

## Corrigés des exercices

### Exercice 1 :

1- Quantité de matière initiale :

$$n_i(H_3O^+) = C \cdot V = 0,8 \times 75,0 \times 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,6 \text{ mmol}$$

$$n_i(Z) = \frac{m}{M} = \frac{0,6}{65,4} = 9,17 \times 10^{-3} \text{ mol} = 9,2 \text{ mmol}$$

2-

Equation de la réaction		$Z_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Z^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + H_2O_{(l)}$					
Etat du système	avancement	Quantités de matière en (mmol)					
initial	0	$n_i(Z) = 9,2$	$n_i(H_3O^+) = 0,6$	--	0	0	excès
Au cours	$x$	$9,2 - x$	$0,6 - 2x$	--	$x$	$x$	excès
final	$x_m$	$9,2 - x_m$	$0,6 - 2x_m$	--	$x_m$	$x_m$	excès

$$\frac{n_i(Z)}{1} = 9,2 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad \frac{n_i(H_3O^+)}{2} = \frac{0,6}{2} = 0,3 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_i(H_3O^+)}{2} < n_i(Z)$$

Le réactif limitant est  $H_3O^+$  et l'avancement maximal est  $x_m = 0,3 \text{ mmol}$

3- L'expression de l'avancement :

L'équation d'état de gaz parfait :  $P_{H_2} \cdot V = n(H_2) \cdot R \cdot T$

D'après la tableau d'avancement :  $n(H_2) = x$

A l'instant  $t = 0$  La pression à l'intérieur du ballon est :  $P = P_0$

A l'instant  $t$  :  $P = P_{H_2} + P_0 \Rightarrow P_{H_2} = P - P_0 = P$

$$P_{H_2} \cdot V = x \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V = x \cdot R \cdot T$$

$$x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (1)$$

4- Montrons la relation demandée :

A la fin de la réaction on a :  $x = x_m$  et  $P_m = P_m - P_0$

$$x_m = \frac{P_m \cdot V}{R \cdot T} \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{x}{x_m} = \frac{\frac{P \cdot V}{R \cdot T}}{\frac{P_m \cdot V}{R \cdot T}} = \frac{P}{P_m}$$

$$x = \frac{P}{P_m} \cdot x_m$$

5- La détermination du temps de demi-réaction :

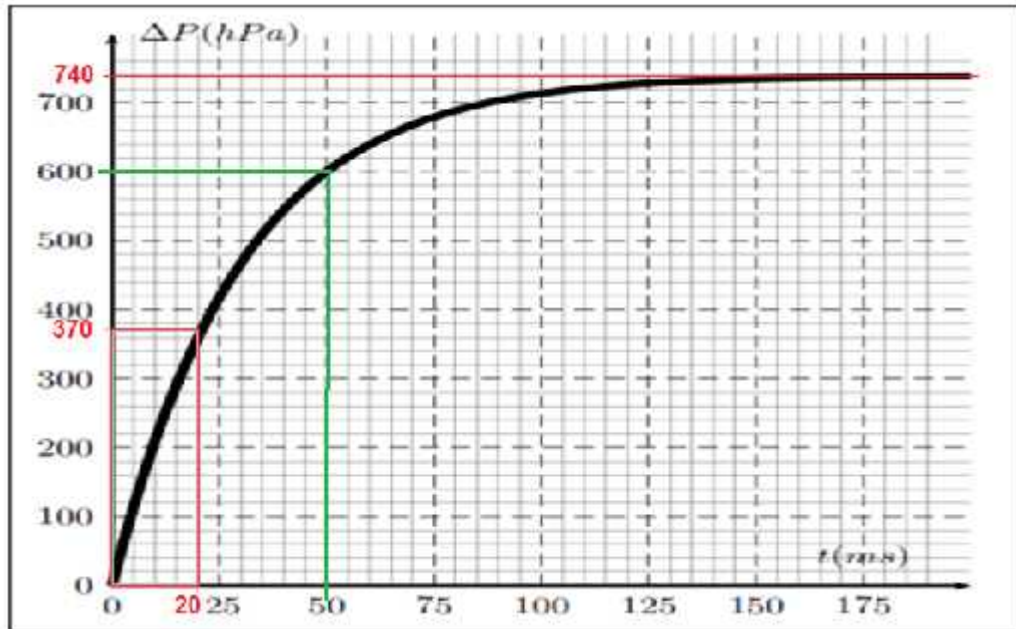
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_m}{2}$$

$$x(t_{1/2}) = \frac{P(t_{1/2})}{P_m} \cdot x_m$$

$$P(t_{1/2}) = \frac{P_m}{x_m} x(t_{1/2})$$

$$P(t_{1/2}) = \frac{P_m}{x_m} \cdot \frac{x_m}{2} = \frac{P_m}{2} = \frac{740}{2} = 370 \text{ hPa}$$

Graphiquement on trouve :  $t_{1/2} = 15 \text{ m}$



6- Composition du mélange quand  $P = 600 \text{ hPa}$  :

Quand  $t = 50 \text{ m}$  d'après la courbe on trouve la variation de pression  $P$  est  $600 \text{ hPa}$

$$x = \frac{P}{P_m} \cdot x_m$$

$$x = \frac{600}{740} \times 0,3 = 0,24 \text{ m}$$

$n(Z^-)$	$n(H_3O^+)$	$n(Z^{2+})$	$n(H_2)$	$n(H_2O)$
$9,2 - 0,24$ $= 8,96 \text{ m}$	$0,6 - 2 \times 0,24$ $= 0,07 \text{ m}$	$x = 0,24 \text{ m}$	$x = 0,24 \text{ m}$	En excès

## Exercice 2 :

### 1- Etude théorique de la réaction :

#### 1-1- Définitions :

Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs d'électrons.

Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs d'électrons.

#### 1-2- Les couples redox et les demi-équations :

Couple  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  réduction de l'eau oxygénée  $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

Couple  $I_2(aq) / I^-(aq)$  oxydation des ions iodure  $2I^-(aq) \rightarrow I_2 + 2e^-$

### 2- Suivi de la réaction

#### 2-1- Les réactifs sont-ils dans les conditions stœchiométriques ?

$$n_1 = n_1(I^-) = C_1 \cdot V_1 = 0,10 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \text{ m}$$

$$n_2 = n_1(H_2O_2) = C_2 \cdot V_2 = 0,10 \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,2 \text{ m}$$

D'après l'équation de la réaction, les réactifs sont en proportions stœchiométriques si :

$$\frac{n_1(I^-)}{2} = n_1(H_2O_2) \Rightarrow n_1(H_2O_2) = \frac{n_1(I^-)}{10}$$

Les réactifs ne sont pas dans les conditions stœchiométriques.

## 2-2- Tableau descriptif :

Equation	$H_2O_2(aq) + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 4H_2O(l)$
Etat initial	$n_2$ $n_1$ $e$ $e$ $ès$ 0 $e$ $e$ $ès$
Etat intermédiaire	$n_2 - x$ $n_1 - 2x$ $e$ $e$ $ès$ $x$ $e$ $e$ $ès$
Etat final	$n_2 - x_m$ $n_1 - 2x_m$ $e$ $e$ $ès$ $x_m$ $e$ $e$ $ès$
$t = 300s$ ( $e$ $m$ )	$n_2 - x(300) = 0,20 - 0,09 = 0,11$ $n_2 - 2 \times x(300) = 2,0 - 2 \times 0,09 = 1,8$ $e$ $e$ $ès$ $x(300) = 0,09$ $e$ $e$ $ès$

## 2-3- Relation entre $[I_2]$ et $x$ :

$$[I_2] = \frac{x}{V_T} \quad \text{Avec } V_T = 20,0 + 8,0 + 2,0 = 30 \text{ ml}$$

## 2-4- Détermination de $x_m$ :

Si le diiode est le réactif limitant alors  $n_1 - 2x_m = 0$  soit :  $x_m = \frac{n_1}{2} = 1,0 \text{ ml}$

Si l'eau est le réactif limitant alors  $n_2 - x_m = 0$  soit :  $x_m = n_2 = 0,20 \text{ ml}$

Le réactif limitant est l'eau oxygénée car il donne la valeur de  $x_m$  la plus faible.

$$[I_2]_{th} = \frac{x_m}{V_T} = \frac{0,2}{3} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{Lorsque la transformation est terminée}$$

## 3- Exploitation des résultats

### 3-1- La composition du mélange à $t = 300 \text{ s}$ :

On utilise l'échelle horizontale du document :

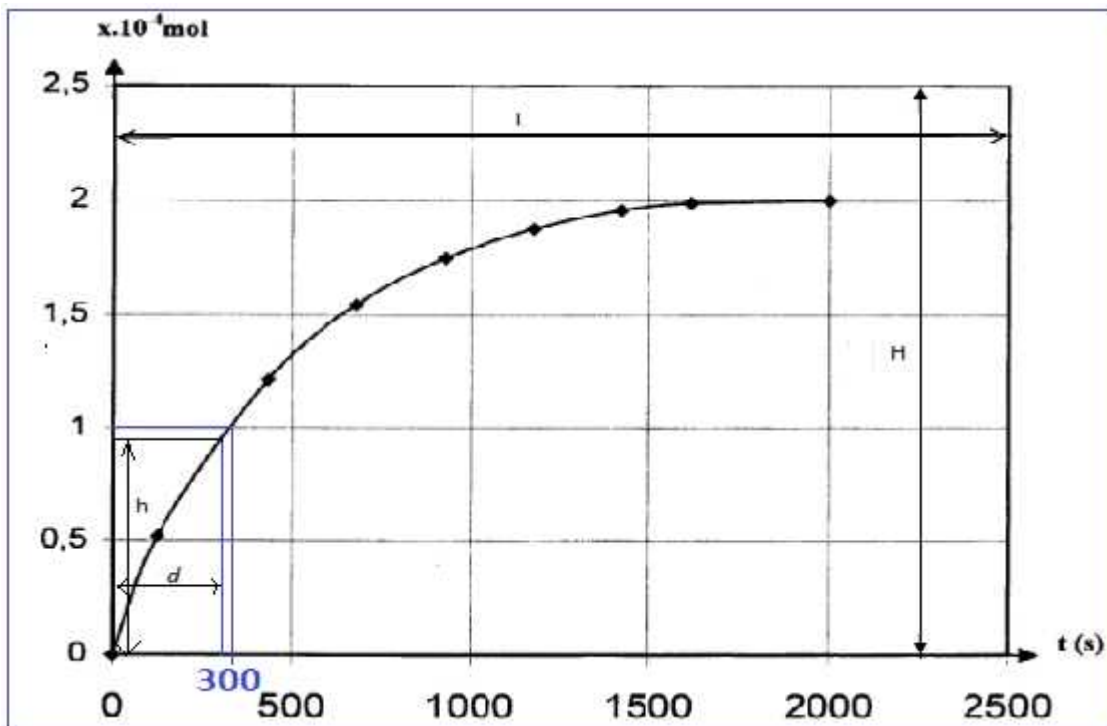
$$\begin{cases} 2500 \text{ s} \rightarrow L = 14,8 \text{ cm} \\ 300 \text{ s} \rightarrow d \text{ cm} \end{cases} \Rightarrow d = \frac{14,8 \times 300}{2500} = 1,8 \text{ cm}$$

On trace un segment de  $d = 1,8 \text{ cm}$  pour repérer  $t = 300 \text{ s}$

On utilise l'échelle verticale du document :

$$\begin{cases} 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow H = 11,3 \text{ cm} \\ x(300) \rightarrow h = 4,2 \text{ cm} \end{cases} \Rightarrow x = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \times 4,2}{11,3} = 0,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,093 \text{ ml}$$

Soit  $x(300) = 0,09 \text{ ml}$



Composition :

Equation	$H_2O_2(a) + 2I_{(a)}^- + 2H_3O_{(a)}^+ \rightarrow I_{2(a)} + 4H_2O_{(l)}$				
Etat initial	$n_2$	$n_1$	e e. ès	0	e e. ès
Etat intermédiaire	$n_2 - x$	$n_1 - 2x$	e e. ès	$x$	e e. ès
$t = 300s$ (e m )	$n_2 - x(300) =$ $0,20 - 0,09 = 0,11$	$n_1 - 2 \times x(300) =$ $2,0 - 2 \times 0,09 = 1,02$	e e. ès	$x(300) =$ $0,09$	e e. ès

3-2- L'expression de la vitesse de la réaction est :  $= \frac{1}{V} \cdot \frac{d}{dt}$

Où  $\frac{d}{dt}$  représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $x = f(t)$  à la date  $t$ , on voit sur la courbe que cette valeur diminue au cours du temps. La vitesse de la réaction diminue au cours du temps. Le facteur cinétique responsable de cette diminution est la concentration des réactifs (qui diminue au cours du temps).

3-3- Définition du temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est la durée pour laquelle l'avancement vaut  $\frac{x_f}{2}$ .

Sur le graphe, on lit  $t_{1/2}$  pour  $x(t_{1/2}) = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}$

Détermination de  $t_{1/2}$  (voir courbe) :  $t_{1/2} = 300 \text{ s}$

### Exercice 3 :

1- Calcul de densité :

$$d = \frac{M(C_2)}{29} \Rightarrow d = \frac{12 + 16 \times 2}{29} = 1,52$$

2- Détermination des quantités de matière :

$$n_i(H_3O^+) = C \cdot V_s \Rightarrow n_i(H_3O^+) = 0,1 \times 0,1 = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_i(CO_2) = \frac{m}{M(CO_2)} \Rightarrow n_i(CO_2) = \frac{2}{40 + 12 + 16 \times 3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3- Tableau descriptif de l'évolution du système :

Equation de la réaction		$CO_{2(g)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow C^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$					
Etat du système	avancement	Quantités de matière en (mol)					
initial	0	$2 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	--	0	0	excès
Au cours	$x$	$2 \cdot 10^{-2} - x$	$10^{-2} - 2x$	--	$x$	$x$	excès
final	$x_m$	$2 \cdot 10^{-2} - x_m$	$10^{-2} - 2x_m$	--	$x_m$	$x_m$	excès

Si  $CO_2$  est le réactif limitant :  $2 \cdot 10^{-2} - x_m = 0 \Rightarrow x_m = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Si  $H_3O^+$  est le réactif limitant :  $10^{-2} - 2x_m = 0 \Rightarrow x_m = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Donc le réactif limitant est  $H_3O^+$  et l'avancement maximal est  $x_m = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

4-1- Expression de l'avancement  $x$  :

D'après l'équation de la réaction le seul gaz dégagé est le dioxyde de carbone  $CO_2$  d'après le tableau d'avancement  $n(CO_2) = x$

L'équation d'état des gaz parfait s'écrit :  $P(CO_2) \cdot V_{CO_2} = n(CO_2) \cdot R \cdot T$

On a:  $P(C_2) = P_{at} \Rightarrow P_{at} \cdot V_{CO_2} = x \cdot R \cdot T$

$$x = \frac{P_{at} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T}$$

A.N : à  $t = 0$  on a d'après le tableau :  $V_{CO_2} = 29 \text{ m} = 29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

$$x = \frac{P_{at} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot (\theta + 273)}$$

$$x = \frac{1,020 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times (25 + 273)} \Rightarrow x = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

4-2- Le volume maximum  $V_{CO_2m}$  :

A la fin de la réaction on a :  $x = x_m = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  et d'après le tableau d'avancement :  $V_{CO_2m} = x_m$

on remplace dans la relation (1) on obtient :

$$P_{at} \cdot V_{CO_2m} = x_m \cdot R \cdot T \Rightarrow V_{CO_2m} = \frac{x_m \cdot R \cdot T}{P_{at}}$$

$$V_{CO_2m} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times (25 + 273)}{1,020 \cdot 10^5} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_{CO_2m} = 121 \text{ m}$$

5-1- Expression de la vitesse volumique :

$$= \frac{1}{V_s} \cdot \frac{d}{dt}$$

$\frac{d}{dt}$  : le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant la fonction  $x=f(t)$ .

Ce coefficient directeur diminue progressivement au cours du temps, donc la vitesse volumique diminue au cours du temps.

5-2- Expression de la vitesse en fonction des données :

$$= \frac{1}{V_s} \cdot \frac{d}{dt}$$

$$P_{at} \cdot V_{CO_2} = x \cdot R \cdot T \quad (1) \Rightarrow x = \frac{P_{at} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T}$$

Par dérivation :  $\frac{d}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{P_{at} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T} \right) = \frac{P_{at}}{R \cdot T} \times \frac{dV_{CO_2}}{dt}$  puisque  $P_{at} = c_1$  et  $R = c_1$  et  $T = c_1$ .

L'expression de la vitesse s'écrit :

$$= \frac{P_{at}}{V_s \cdot R \cdot T} \times \frac{dV_{CO_2}}{dt}$$

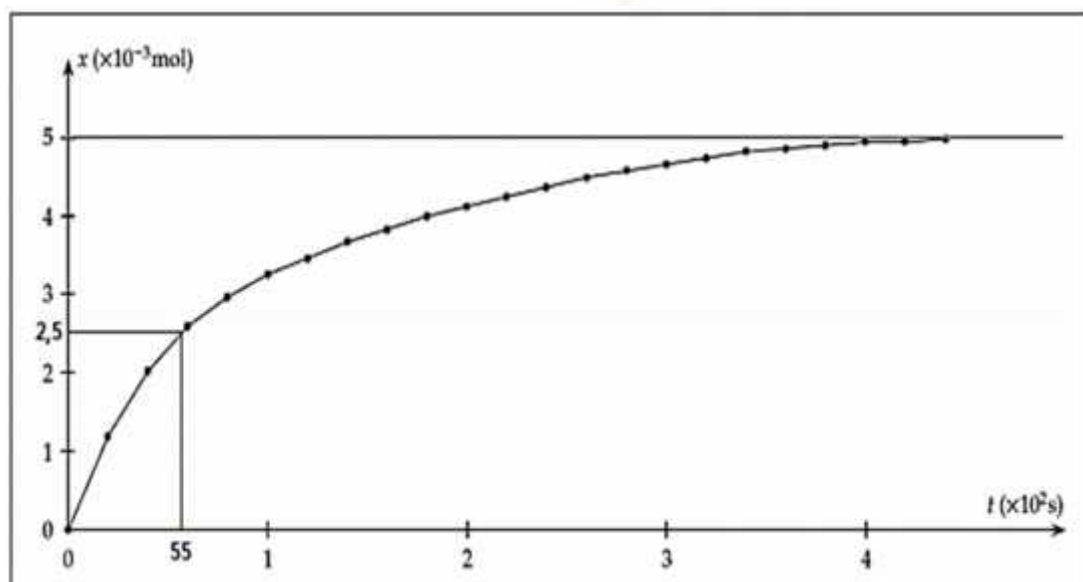
### 5-3- Temps de demi-vie :

Le temps de demi-vie est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de sa valeur final.

$$x_f = x_m = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{x_m}{2} = \frac{5.10^{-3}}{2} = 2.5.10^{-3} \text{ mol}$$

Graphiquement on trouve :  $t_{1/2} = 55 \text{ s}$



### 6- Effet de l'abaissement de la température :

Si la température diminue, la vitesse volumique de la réaction diminue aussi à n'importe quel date conclut  $t = 0$ .

### 7-1- Les ions présents dans la solution sont :

$H_3O^+$ ,  $C^{2+}$  et  $C^-$  ( $H^- e. m$ )

L'ion  $C^-$  est spectateur, sa concentration ne varie pas au cours de la réaction.



### 7-2- Justification :

D'après l'équation de la réaction on constate qu'il y a disparition de deux ions de  $H_3O^+$  alors qu'il y a formation d'un ion  $C^{2+}$ . De plus les ions  $H_3O^+$  ont une conductivité molaire plus grande que celle des ions  $C^{2+}$ , donc la conductivité  $\sigma$  diminue.

### 7-3- Calcul de la conductivité $\sigma$ à $t=0$ :

A  $t=0$  il n'y a pas encore d'ion  $C^{2+}$  :

$$\sigma(0) = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_0 + \lambda_{C^-} \cdot [C^-]_0 = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C^-}) \cdot C$$

$$\sigma(0) = (35,0 + 7,5) \times 10^{-3} \times 0,1 \times 10^3 \Rightarrow \sigma(0) = 4,24 \text{ S.m}^{-1}$$

### 7-4- Montrons la relation de $\sigma$ en fonction de $x$ :

A l'instant  $t$  la conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{C^-} \cdot [C^-] + \lambda_{C^{2+}} \cdot [C^{2+}]$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot \left( C - \frac{2x}{V_s} \right) + \lambda_{C^-} \cdot C + \lambda_{C^{2+}} \cdot \frac{x}{V_s}$$

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C^-}) \cdot C + x \cdot \left( \frac{\lambda_{C^{2+}} - 2 \times \lambda_{H_3O^+}}{V_s} \right)$$

$$\sigma = (35,0 + 7,5) \times 10^{-3} \times 0,1 \times 10^3 + x \cdot \left( \frac{12,0 \times 10^{-3} - 2 \times 35,0 \times 10^{-3}}{0,1 \times 10^{-3}} \right)$$

$$\sigma = 4,25 - 580 x$$

### 7-5- Calcul de $\sigma_m$ :

Dans l'expression précédente on remplace  $x$  par  $x_m$  on obtient :

$$\sigma_m = 4,25 - 580 x_m$$

$$\sigma_m = 4,25 - 580 \times 5 \times 10^{-3} = 1,35 \text{ S.m}^{-1}$$

7-6- Expression de la vitesse volumique :

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{V_s} \cdot \frac{d}{d} \\ \sigma &= 4,25 - 580 x \Rightarrow x = \frac{4,25}{580} + \frac{1}{580} \cdot \sigma \\ \frac{d}{d} &= \frac{d}{d} \left( \frac{4,25}{580} + \frac{1}{580} \cdot \sigma \right) = \frac{1}{580} \cdot \frac{d}{d} \\ &= \frac{1}{580} \cdot \frac{d}{V_s} \end{aligned}$$