

exercice: 1

la réaction entre l'aluminium et l'acide chlorhydrique est lente et totale.

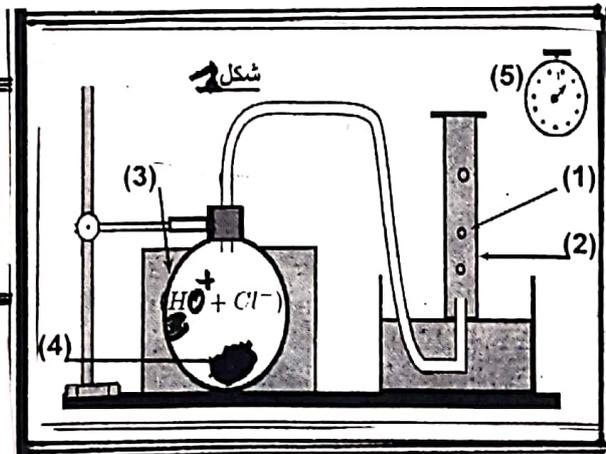
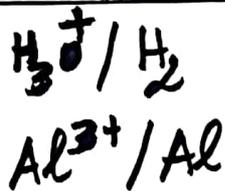
on verse dans un fiole jaugée de volume constant un volume  $V_A = 200\text{ml}$  d'acide chlorhydrique:

$(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$  de concentration  $C_A = 0,6\text{ mol/l}$ . à  $(t=0)$

on met une masse  $m_0 = 1\text{g}$  d'aluminium impure (avec un certain pourcentage d'impuretés)

on suit l'évolution du système chimique par mesure du volume de gaz produit à  $\theta = 37^\circ\text{C}$

et  $P_0 = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$ . en utilisant le dispositif représenté sur la figure - 1 -



$M(\text{Al}) = 27\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

à différents instants, on mesure le volume de gaz dégagé, on obtient le tableau de mesures suivants

t (min)	0	4	8	10	t(∞)
V(H <sub>2</sub> ) ml	0	492	800	840	984



t(∞): très grande durée

- 1/ Etablir l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu.
- 2/ Donner les noms correspondantes aux numéros indiqués sur le dispositif (figure-1)
- 3/ Construire le tableau d'avancement de cette Transformation
- 4/ Etablir l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de  $v(\text{H}_2)$  et  $R, V_A \cdot T$  et  $P_0$ .
- 5/ Soit  $v_{1/2}$  le volume de gaz dégagé à l'instant  $t_{1/2}$  exprimer  $v_{1/2}$  en fonction de  $v_{\max}$  le volume maximale de gaz dégagé en déduire la valeur de  $t_{1/2}$
- 6/ Déterminer l'avancement maximale  $x_{\max}$  et en déduire le réactif limitant.
- 7/ Déterminer la masse d'aluminium pur qui a réagit et en déduire le pourcentage des impuretés
- 8/ on peut suivre cette réaction par la mesure de la conductivité de mélange réactionnel

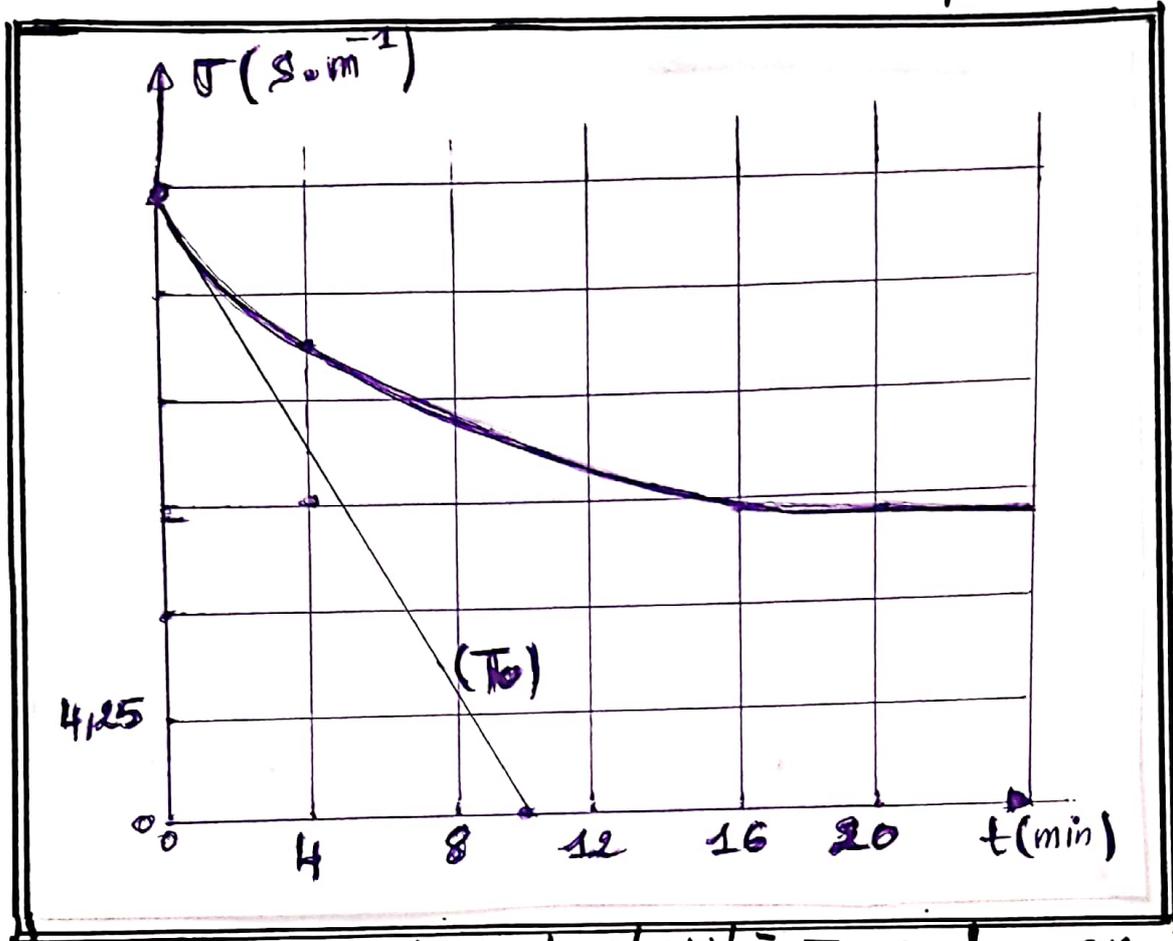
8-1/ montrer que la conductivité s'écrit sous la forme :  $\sigma(t) = 25,56 - 1010x$

on donne :  $\lambda_1 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\lambda_2 = \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\lambda_3 = \lambda_{\text{Al}^{3+}} = 4 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

la courbe ci-dessus représente la variation de la conductivité  $\sigma$  en fonction du temps.



8-2) Exprimer la conductivité  $\sigma_{1/2}$  à  $t_{1/2}$  en fonction de  $\sigma_f$  et  $T_0$ . en déduire la valeur de  $t_{1/2}$

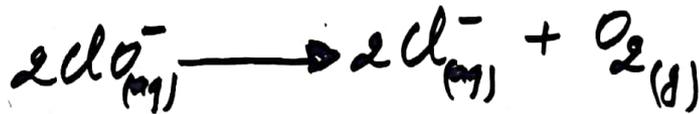
8-3) Déterminer la vitesse volumique de la réaction à  $t=0$

9) Quelle masse  $m'$  d'aluminium pur doit-on ajouter au mélange initiale pour avoir un mélange stœchiométrique.

proposé par: ELBADAOUI

## exercice : 2

L'eau de javel est un détergent il contient des ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$ . L'eau de javel se dissocie spontanément et lentement selon une transformation modélisée par l'équation suivante :



Pour suivre l'évolution de cette transformation on utilise une solution commerciale ( $S_0$ ) la concentration des ions hypochlorite est :

$[\text{ClO}^-]_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . on prélève un volume  $V_0$  de la solution ( $S_0$ ) qu'on dilue 5 fois jusqu'à obtenir un volume  $V = 1 \text{ L}$  d'une solution ( $S$ ).

1/ Déterminer le volume  $V_0$  prélevé.

2/ on verse un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution ( $S$ ) à l'instant ( $t_0 = 0$ ) dans un ballon de volume  $V_S = 250 \text{ mL}$  qu'on bouche après avec un dispositif adapté. on mesure la pression du gaz formé. on considère que la pression de l'air dans le ballon à  $t=0$  est  $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  et on admet que la température reste constante à  $T = 293 \text{ K}$ .

on donne la constante des gaz parfaits :

$$R = 8,314 \text{ (SI)}$$

Ecrire les deux demi-équations de la réaction.

3/ la courbe ci-après représente la variation de l'avancement  $x$  en fonction du temps.

3-1/ Etablir le tableau d'avancement de la réaction.

3-2 / exprimer l'avancement de la réaction en fonction de  $P(t)$  (Pression mesurée) et les autres données.

3-3 / montrer que la Pression mesurée à  $t_{1/2}$  est donnée par la relation :

$$P_{1/2} = \frac{P_f + P_0}{2}$$

où  $P_f$  : la pression finale à la fin de la réaction

2-4/ Tracer l'allure de  $P = f(t)$  en précisant  $t_{1/2}$ .

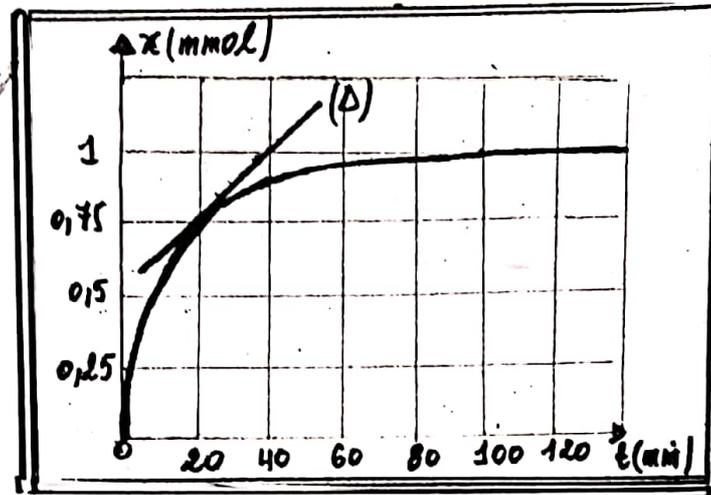
3/ calculer la vitesse <sup>volumique</sup> de la réaction à  $(t=0)$ .

4/ Déterminer graphiquement la valeur de  $t_{1/2}$

5/ montrer que l'eau javel est dissocié totalement au cours de cette réaction.

6/ Calculer la pression finale dans le ballon à la fin de la réaction.

7/ Déterminer l'instant où la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  représente 17,5 % de la concentration initiale des ions  $\text{ClO}^-$  de la solution ( $S_0$ ).

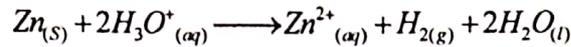


proposé par: ELBADAOUJ.A

**EX: 3**

**Partie 2 : Etude cinétique de la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc (2,25 points)**

L'équation de la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc s'écrit :



La réaction entre le zinc et les ions oxonium est supposée totale.

A  $t=0$ , on introduit dans un ballon de volume  $V=1\text{L}$ , une masse  $m=0,6\text{g}$  de poudre de zinc et un volume  $V_0=70\text{mL}$  d'une solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4\text{mol/L}$ .

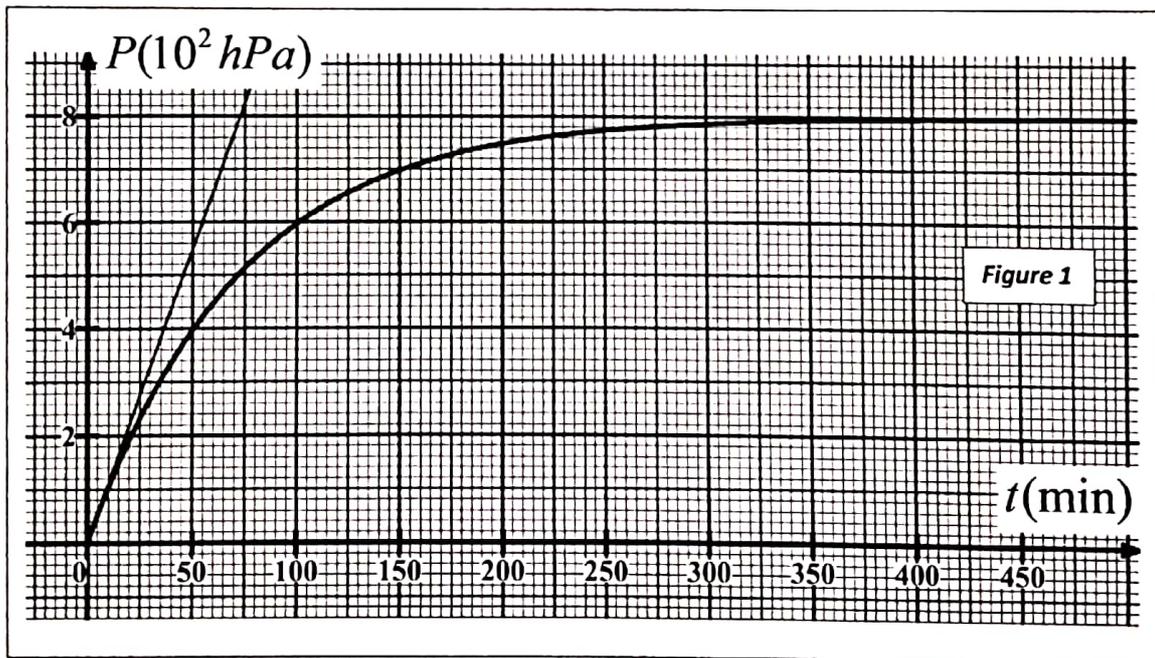
Le déroulement de cette réaction est suivi par mesure de la pression instantanée  $P(t)$  du gaz dihydrogène  $\text{H}_2$  dégagé à l'aide d'un capteur manométrique différentiel.

La courbe de la figure (1) représente les variations de la pression  $P(t)$  du gaz dihydrogène en fonction du temps.

**Donnée :**

$M(\text{Zn})=65,4\text{g/mol}$ .

Le gaz dihydrogène  $\text{H}_2$  est assimilé à un gaz parfait.



1. Calculer les quantités de matières initiales des réactifs. (0.5)
2. Montrer que l'avancement de la réaction à un instant de date  $t$  s'écrit : (0.5)

$$x(t) = x_{\max} \cdot \frac{P(t)}{P_{\max}}$$

$x_{\max}$  est l'avancement maximale de la réaction.  $P_{\max}$  est la pression du gaz à l'état final.

3. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction. (0.5)
4. Calculer la valeur de la vitesse volumique de la réaction à la date  $t=0$ . (0.25)
5. A quelle date la concentration des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue de 49,12% de sa valeur initiale. (0.5)

07-72-96-61-01

ex-4-

### Partie I (3,5pts) : Cinétique de la réaction entre l'aluminium et les ions $H_3O^+$

Le but de cet exercice est le suivi cinétique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'aluminium solide.

On met dans un bécher une masse  $m = 540\text{mg}$  d'aluminium, et à un instant  $t = 0\text{s}$ ,

on verse un volume  $V = 200\text{mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique

( $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ) de concentration  $C$ .

En utilisant le dispositif expérimental de la figure 1

On modélise la réaction qui se produit par l'équation suivante :

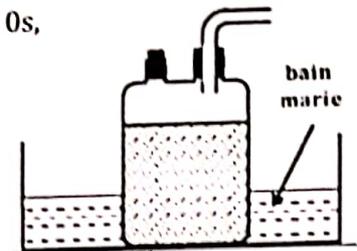
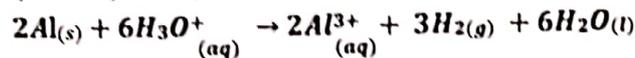


Figure 1

Une méthode expérimentale a permis de tracer la courbe représentant les variations du rapport  $y = \frac{[Al^{3+}]}{[H_3O^+]}$  en fonction du temps (Figure 2).

On donne :  $M(Al) = 27\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1- En se basant sur le tableau d'avancement, (0,5pt)

établir l'expression de  $y$  en fonction de  $C, V$  et  $x$  avec  $x$  l'avancement de la réaction à un instant  $t$

2- En exploitant le graphe, déterminer:

2.1- Le réactif limitant. (0,5pt)

2.2- La valeur de la concentration  $C$ . (0,5pt)

2.3- Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . (0,5pt)

3- Montrer que l'expression de la vitesse volumique de la réaction peut s'écrire sous la

forme :  $v = \frac{c}{2 \cdot (1+3y)^2} \frac{dy}{dt}$  (0,75pt)

Calculer la valeur de la vitesse à l'instant  $t_{1/2}$ .

4- Donner la composition molaire du mélange lorsque  $y = 0,5$ . (0,75pt)

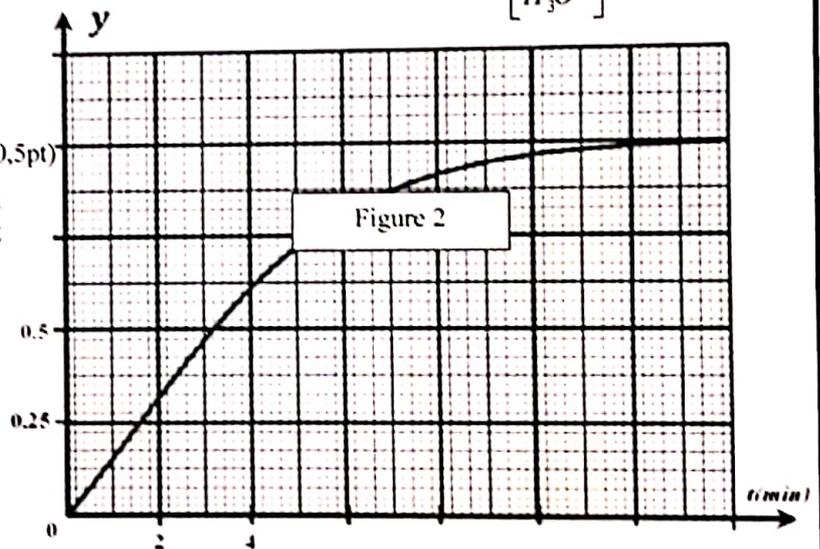


Figure 2

proposé par: ELBADAOUI.A

**ex:5****Chimie : 7pts**

En phase gazeuse, le méthoxyméthane,  $CH_3OCH_3$ , se décompose à la température  $504^{\circ}C$ , suivant une réaction d'équation chimique :  $CH_3OCH_{3(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CH_2O_{(g)}$

La cinétique chimique de cette transformation a été étudiée en introduisant dans un récipient de volume  $V = 0,5L$  préalablement vidé, une quantité de matière  $n_0$  de méthoxyméthane et en mesurant à température constante, la pression  $P(t)$  dans le récipient en fonction du temps. On a obtenu les résultats suivants :

t (min)	0,00	5,00	9,00	15,0	20,5	25,0	32,5	38,0	46,0	70,0	96,0	130	150
P(t) (kPa)	32,9	36,2	38,6	41,6	44,6	46,1	48,4	49,9	52,0	55,8	58,0	60,6	61,7

**Données :** On considère que tous les gaz sont parfaits.

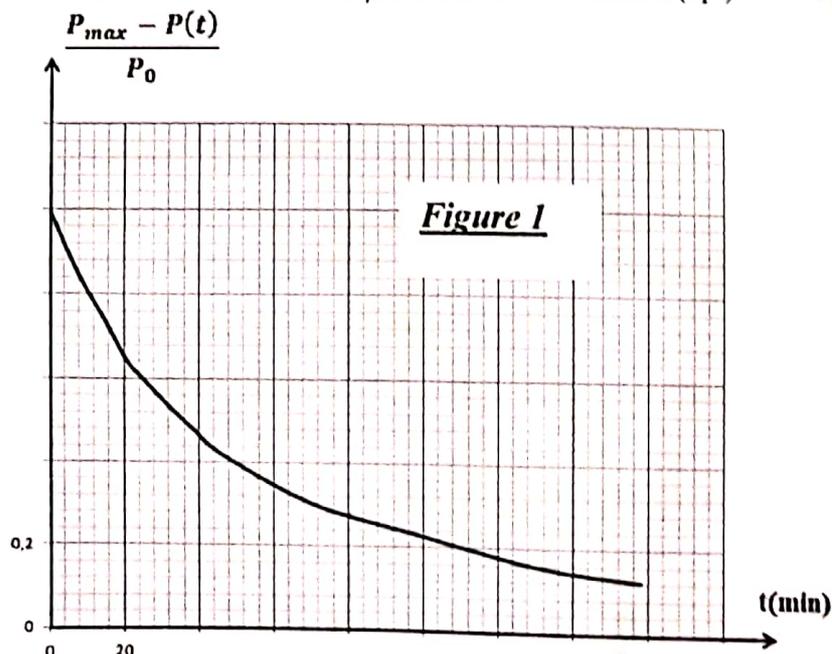
et on donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

- Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique, et montrer que l'avancement maximal est  $x_{max} \approx 2,55 \cdot 10^{-3} mol$ . (1 pt)
- Exprimer la quantité de matière gazeuse totale  $n_t$ , à un instant donné, en fonction de  $n_0$  et de l'avancement  $x$  de la transformation. (0,75 pt)
- Exprimer à l'instant  $t$  la pression  $P(t)$  dans le récipient en fonction de  $n_0$ ,  $x$ ,  $R$ ,  $V$  et la température absolue  $T$ . (0,75 pt)
- En déduire l'expression de la pression maximale  $P_{max}$  dans le récipient en fonction de  $n_0$ ,  $R$ ,  $V$  et la température absolue  $T$ . puis calculer sa valeur. (0,75 pt)
- La figure 1 ci-dessous représente l'évolution du rapport  $\frac{P_{max}-P(t)}{P_0}$  en fonction du temps, tel que  $P_0$  représente la pression initial dans le récipient.

5.1. Montrer que l'avancement  $x$  à l'instant  $t$  est donné par la relation :

$$x = x_{max} \left( 1 - \left( \frac{P_{max}-P(t)}{P_0} \right) \right) \quad (1 \text{ pt})$$

- Définir la vitesse volumique de la transformation. (0,25 pt)
- Calculer la valeur de cette vitesse aux dates  $t = 0$  et  $t = 40min$ . (1 pt)
- Interpréter la variation de vitesse observée. (0,5 pt)
- Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . et calculer sa valeur. (1pt)



**ex:5****Chimie : 7pts**

En phase gazeuse, le méthoxyméthane,  $CH_3OCH_3$ , se décompose à la température  $504^{\circ}C$ , suivant une réaction d'équation chimique :

$$CH_3OCH_{3(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CH_2O_{(g)}$$

La cinétique chimique de cette transformation a été étudiée en introduisant dans un récipient de volume  $V = 0,5L$  préalablement vidé, une quantité de matière  $n_0$  de méthoxyméthane et en mesurant à température constante, la pression  $P(t)$  dans le récipient en fonction du temps. On a obtenu les résultats suivants :

t (min)	0,00	5,00	9,00	15,0	20,5	25,0	32,5	38,0	46,0	70,0	96,0	130	158
P(t)(kPa)	32,9	36,2	38,6	41,6	44,6	46,1	48,4	49,9	52,0	55,8	58,0	60,6	61,7

**Données :** On considère que tous les gaz sont parfaits.

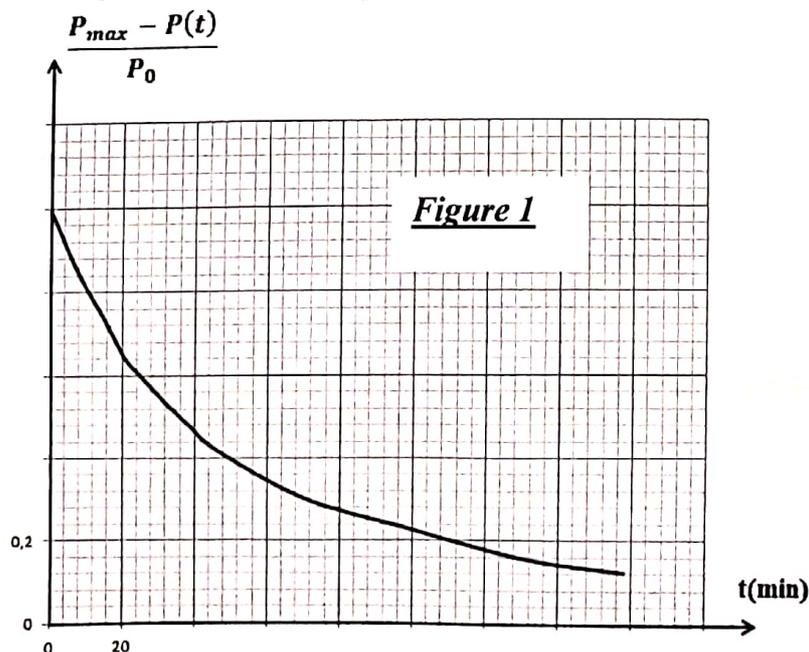
et on donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31J.mol^{-1}.K^{-1}$

- Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique, et montrer que l'avancement maximal est  $x_{max} \approx 2,55.10^{-3}mol$ . (1 pt)
- Exprimer la quantité de matière gazeuse totale  $n_t$ , à un instant donné, en fonction de  $n_0$  et de l'avancement  $x$  de la transformation. (0,75 pt)
- Exprimer à l'instant  $t$  la pression  $P(t)$  dans le récipient en fonction de  $n_0$ ,  $x$ ,  $R$ ,  $V$  et la température absolue  $T$ . (0,75 pt)
- En déduire l'expression de la pression maximale  $P_{max}$  dans le récipient en fonction de  $n_0$ ,  $R$ ,  $V$  et la température absolue  $T$ . puis calculer sa valeur. (0,75 pt)
- La figure 1 ci-dessous représente l'évolution du rapport  $\frac{P_{max}-P(t)}{P_0}$  en fonction du temps, tel que  $P_0$  représente la pression initial dans le récipient.

- Montrer que l'avancement  $x$  à l'instant  $t$  est donné par la relation :

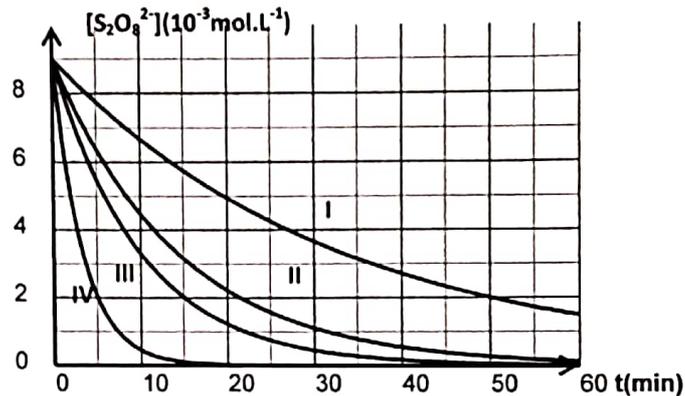
$$x = x_{max} \left( 1 - \left( \frac{P_{max}-P(t)}{P_0} \right) \right) \quad (1 \text{ pt})$$

- Définir la vitesse volumique de la transformation. (0,25 pt)
- Calculer la valeur de cette vitesse aux dates  $t = 0$  et  $= 40min$ . (1 pt)
- Interpréter la variation de vitesse observée. (0,5 pt)
- Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . et calculer sa valeur. (1pt)



**EXERCICE N°6**

On réalise l'oxydation des ions iodure  $I^-$  par des ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  dans quatre expériences notées (a), (b), (c) et (d). Pour chaque expérience on dose le diiode formé à des instants différents par une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $C=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , et on détermine la concentration des ions  $S_2O_8^{2-}$ , on obtient les courbes suivantes :



Les conditions expérimentales sont consignées dans le tableau suivant :

Expérience	Température	$[S_2O_8^{2-}]_0$	$[I^-]_0$	
(a)	30°C	$9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Présence d'ions $Fe^{3+}$
(b)	30°C	$9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	
(c)	30°C	$9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Présence d'ions $Fe^{2+}$
(d)	17°C	$9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	

- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction entre  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$ . Préciser les couples redox mis en jeu.
- 2) Attribuer avec justification la courbe correspondante à chaque expérience.
- 3) On considère l'expérience représenté par la courbe (I).
  - a- Définir la vitesse volumique instantanée de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$ . Déterminer sa valeur à la date  $t_1=20 \text{ min}$ . En déduire la valeur de la vitesse  $V(I)$  à cette date.
  - b- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
  - c- Calculer le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage d'un prélèvement de  $5 \text{ cm}^3$  à la date  $t_2=30 \text{ min}$ .
- 4) Calculer pour l'expérience (c) les concentrations molaires des espèces chimiques présentes à la fin de réaction.

**ELBADAOUI**