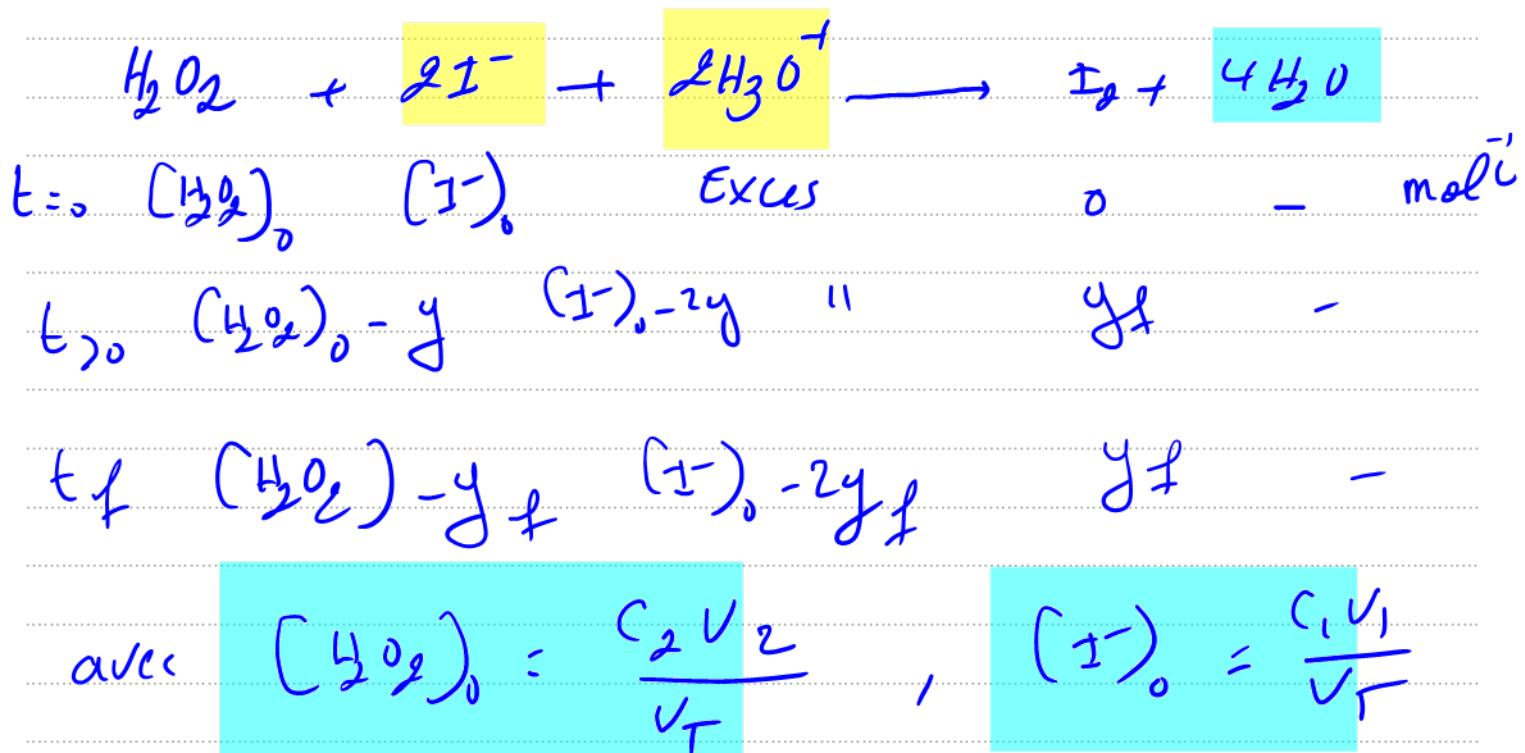


## Exercice 1:



1)

- a) Dresser le tableau d'avancement volumique du système chimique.



⑤  $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} \Leftrightarrow c_2 = \frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_0 V_f}{V_2}$

$$c_2 = \frac{8 \cdot 10^{-2} \times 200 \text{ l}}{80 \text{ ml}} = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$$

⑥ réaction est totale et  $(\text{H}_2\text{O}_2)_f \neq 0$   
 donc  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas limitant  $\Leftrightarrow$

I- est limitant

- Rq  $H_2SO_4 (H_3O^+)$  est un reactif car il est consommé dans la réaction

②

$$(I^-)_f = 0 \text{ ou } (I^-)_f = (I^-)_0 - 2y_f$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (I^-)_0 = 2y_f \\ \text{avec } (H_2O_2)_f = (H_2O_2)_0 - y_f \end{array} \right.$$

$$y_f = (H_2O_2)_0 - (H_2O_2)_f$$

$$= 810^2 - 210^2 = 610^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$(I^-)_0 = 12 \text{ mol}^{-1} = \frac{C_1 V_1}{V_T}$$

$$C_1 = \frac{V_T (I^-)_0}{V_1} = \frac{2610^3}{1000} \cdot 1210^2$$

$$C_1 = 0,24 \text{ mol l}^{-1}$$

2) a) le Temps de la demi réaction noté par  $t_{1/2}$  c'est la date à laquelle l'avancement atteint la moitié de l'avancement final

$$t_{1/2} = \text{---} \quad | \quad x_{1/2} = \frac{x_f}{2} \Rightarrow y_{1/2} = \frac{y_f}{2}$$

b)

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_t = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - y$$

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{t_{1/2}} = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - y_{1/2}$$

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{t_{1/2}} = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - \frac{y_f}{2}$$

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_f = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - y_f$$

$$y_f = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - (\text{H}_2\text{O}_2)_f$$

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{t_{1/2}} = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - \frac{y_f}{2}$$

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{t_{1/2}} = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - \frac{[(\text{H}_2\text{O}_2)_0 - (\text{H}_2\text{O}_2)_f]}{2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - \frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_0}{2} + \frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_f}{2}$$

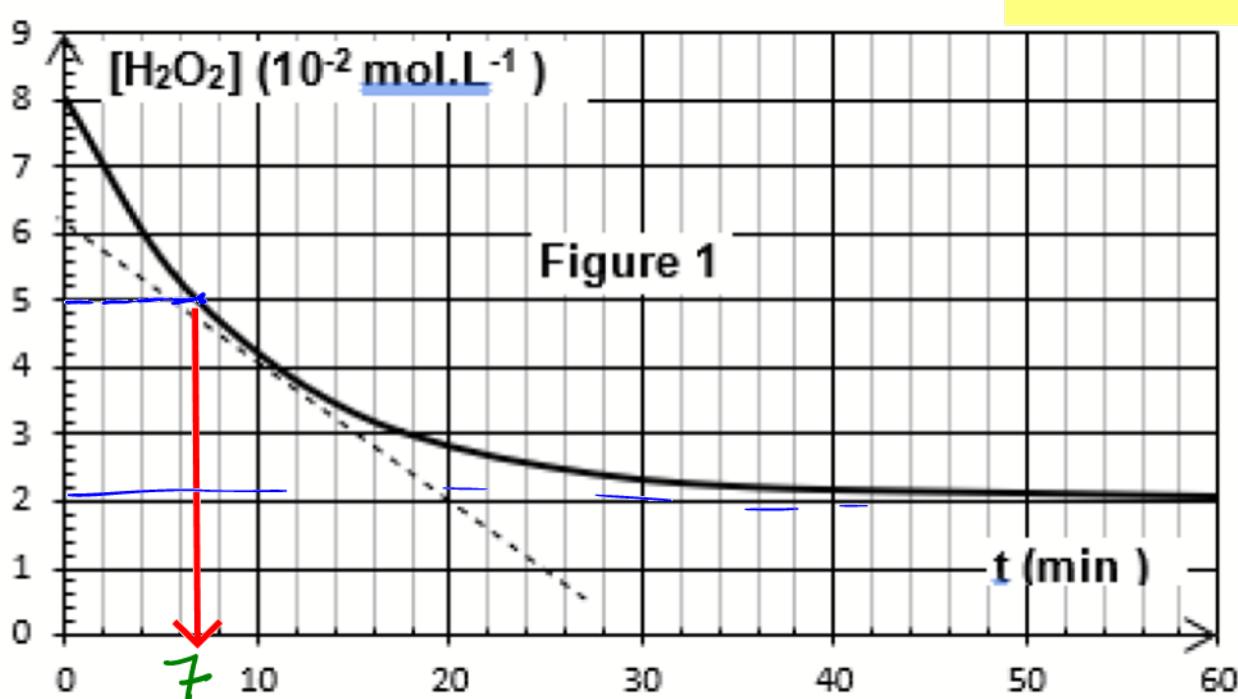
$$= \frac{2([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - (\text{H}_2\text{O}_2)_0 + (\text{H}_2\text{O}_2)_f)}{2}$$

$$= \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{O}_2)_0 + \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{O}_2)_f$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} ((\text{H}_2\text{O}_2)_0 + (\text{H}_2\text{O}_2)_f)$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{8 \times 2^2 + 2 \times 1^2}{2} = 51 \text{ mol.L}^{-1}$$

$t_{1/2} = 7 \text{ min}$



③ La vitesse Volumique instantanée d'une réaction chimique est la dérivé de l'avancement volumique par rapport au Temps

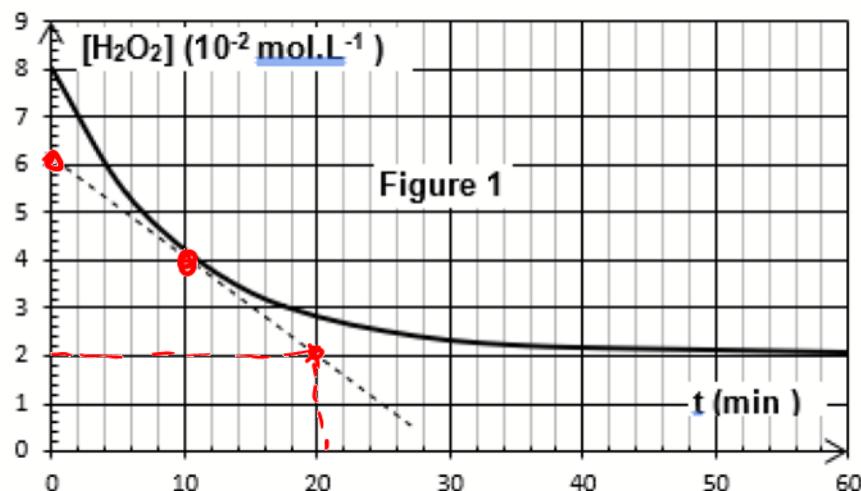
$$V_v = \frac{dy}{dt}$$

$$y = (\text{H}_2\text{O}_2)_0 - (\text{H}_2\text{O}_2)_t$$

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)_t}{dt}$$

$$V_v = - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}_t$$

⑤  $t_1 = 10 \text{ min}$   $V_{v1} = - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}_{t_1}$

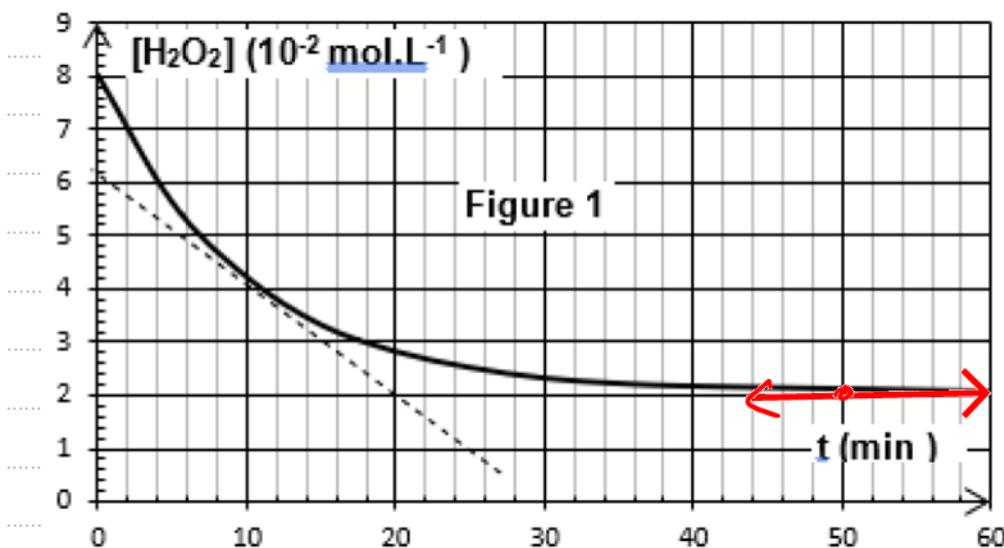


$$= \frac{(2 - 4) \times 10^{-2}}{20 - 10}$$

$$V_{v1} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$V_{v1} = \frac{2 \times 10^{-3}}{60} = 3,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

(C)



$$t > 50 \text{ min} \quad V = 0$$

$V(t_1) > V(t > 50) \Rightarrow V_{\text{tens}} \Rightarrow$

car (réactifs) diminuent

au cours du temps puisque  
la concentration est en fonction

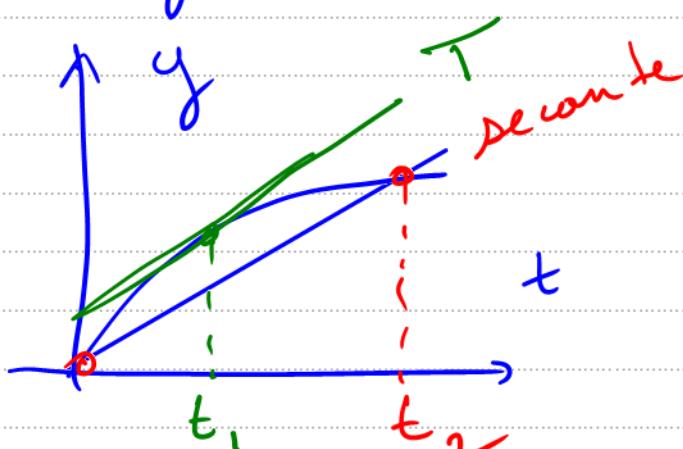
qu'avec le temps.

$$V = - \frac{d[C(H_2O_2)]}{dt}$$

Il oppose de la pente à la tangente à  
la courbe → au cours du  
temps

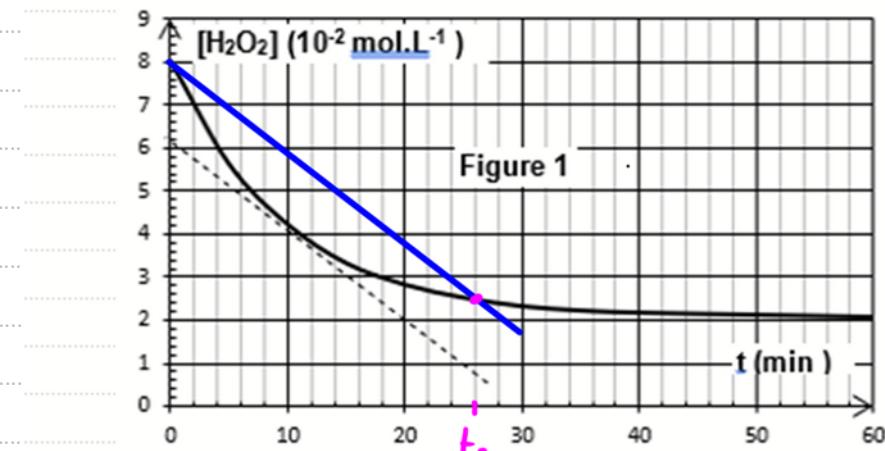
$\hookrightarrow$  Vectors  $\rightarrow$

- d) Déterminer l'instant  $t_2$  pour lequel la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les instants  $t_0 = 0$  et  $t_2$  est égale à la vitesse volumique de la réaction à  $t_1 = 10$  min.



on doit translater le Target  
à  $f = f_1$  parallèlement à la  
courbe jusqu'à obtenir  
le second // passant par

les pts d'abscises  $t=0$  et  $t_2$



Graphiquement:  $t_2 \approx 26 \text{ min}$

$$\textcircled{4} \quad C'_1 = 2C_1$$

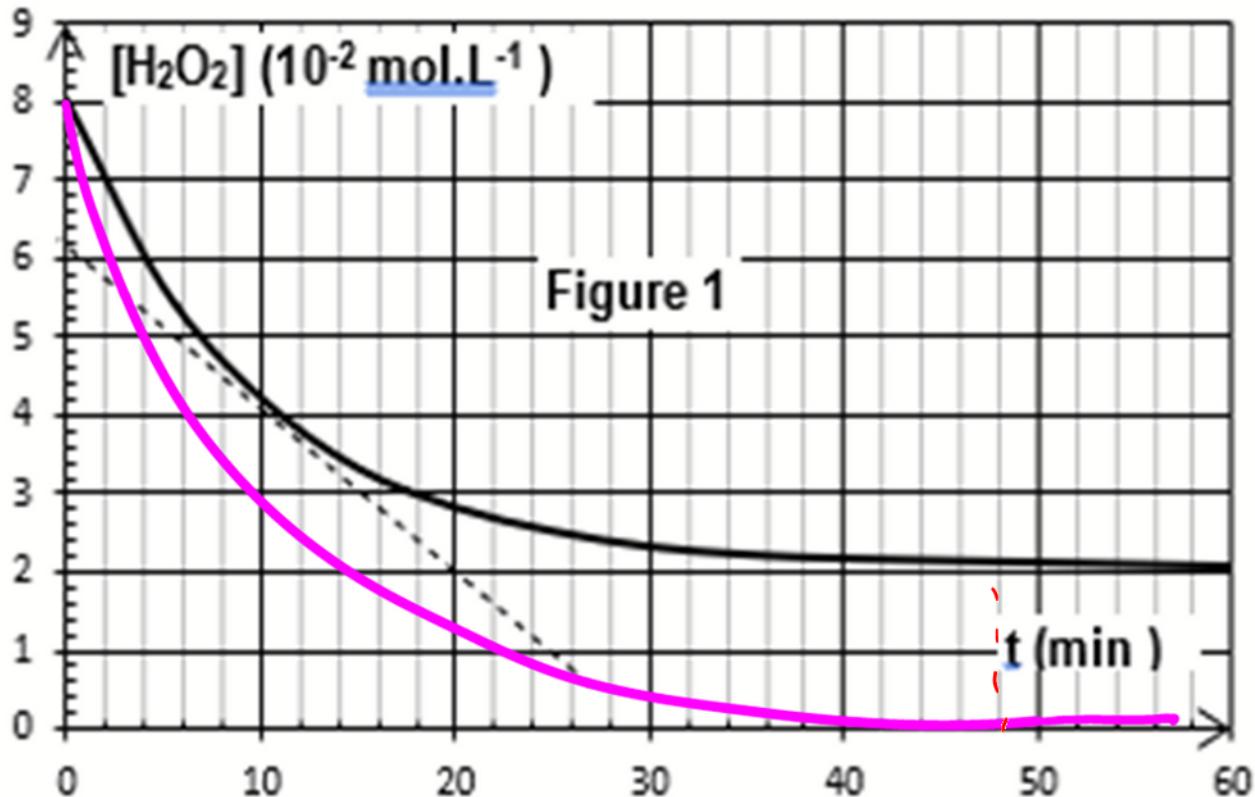
$$\frac{(I^-)_0'}{2} = \frac{C'_1 V_1}{eVt} = \frac{2C_1 V_1}{eVt} = (I^-)_0 = 12 \mu\text{mol L}^{-1}$$

$$(H_2O_2) = 8 \mu\text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{(I^-)_0'}{2} > \frac{(H_2O_2)}{2} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} H_2O_2 \text{ est} \\ \text{limitant} \end{array} \right\}$$

$(I^-)$  est en faible quantité  $\Rightarrow$

la réaction devient plus rapide

II

1)  $\text{Fe}^{2+}$  n'est pas consommé dans la réaction donc il joue le rôle d'un catalyseur qui accélère la réaction

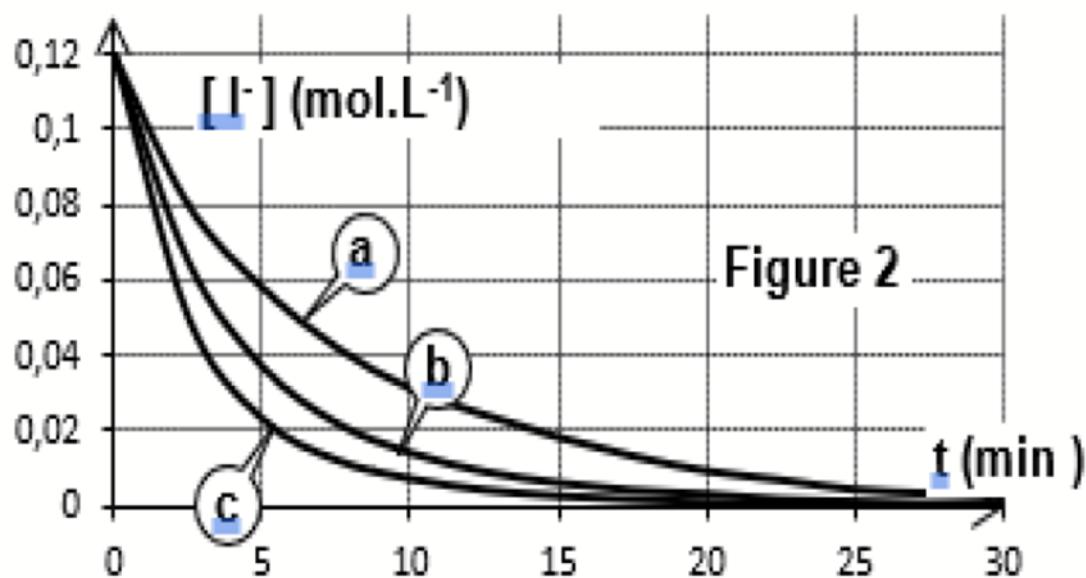
Expérience	1	2	3
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$C_2$	$2C_2$	$C_2$
$[\text{I}^-]_0$	$C_1$	$C_1$	$C_1$
Température °C	20	40	20
Présence d'ions $\text{Fe}^{2+}$	Oui	Oui	Non

Les facteurs cinétiques mis en jeu sont  $T$ , catalyseur et Concentration des réactifs

• l'augmentation de la Température, la Concentration et l'addition d'un Catalyseur fait accélérer la réaction chimique  
en passant de l'exp (1) à l'exp (2)  
on a éliminer le catalyseur  
 $\Rightarrow$  la réaction plus rapide dans  
(1) que dans (3)  $\rightarrow$  les courbes qui correspondent (1) est

Si l'on au dessous de la courbe qui correspond à l'exp (3)  
et en passant de l'exp (1) à l'exp (2)  
on a  $\nearrow T$ , et  $\nearrow (H_2O)_0$

donc réaction plus rapide donc  
 l'exp (2)  $\rightarrow$  courbe est sortie  
 au dessous de la courbe de  
 l'exp (1)



Exp (2)  $\rightarrow$  Courbe (C)

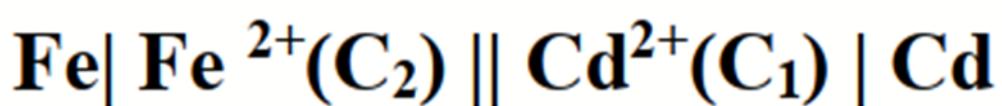
Exp (1)  $\rightarrow$  " b

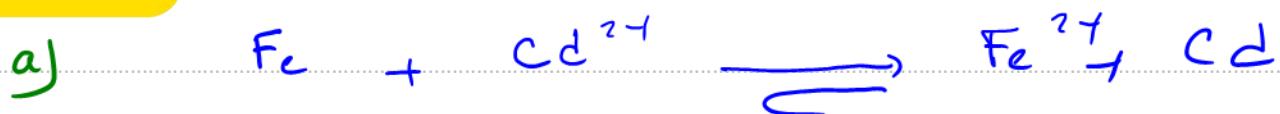
Exp (3)  $\rightarrow$  " a

Exercice 2 :



1)





b)  $E = E^\circ - 0,03 \log \frac{C(\text{Fe}^{2+})}{(C \text{Cd}^{2+})}$

$$E = E^\circ - 0,03 \log \frac{c_2}{c_1}$$

$$E_i = E^\circ - 0,03 \log \frac{c_1}{c_2}$$

$$E^\circ = E_i + 0,03 \log 2$$

$$E^\circ = 0,031 + 0,03 \log 2$$

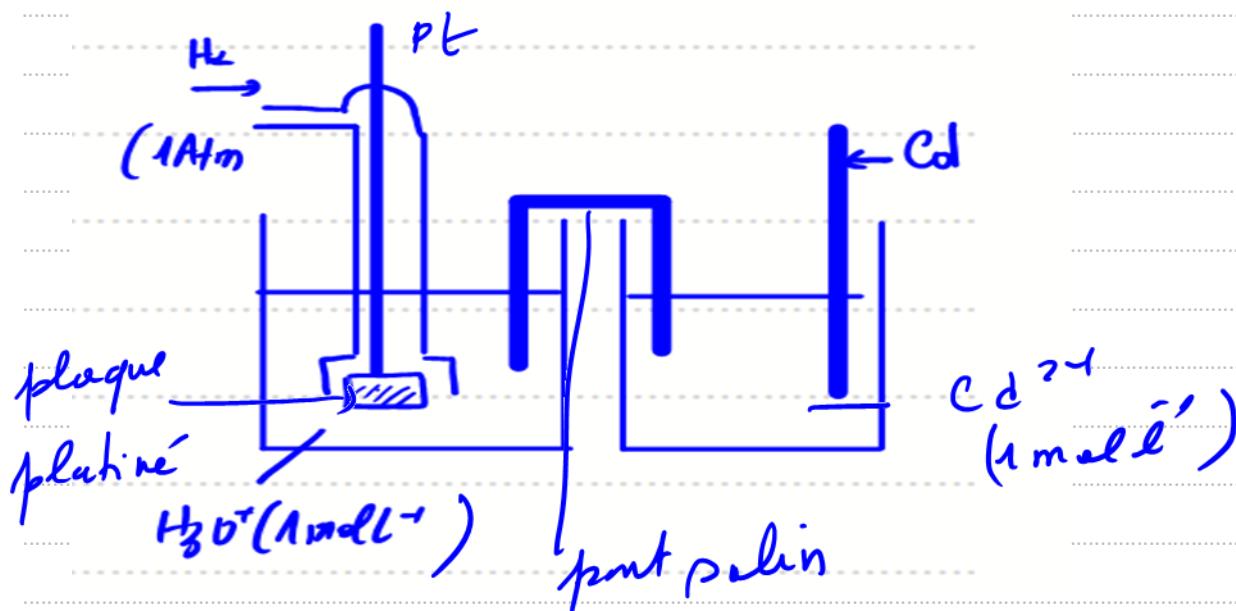
$$E^\circ = 0,04 \text{ V} \rightarrow E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = E^\circ + E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ$$

$$= E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ$$

$$= 0,04 - 0,04$$

$$= -0,04 \text{ V}$$

- c) Donner le schéma annoté d'une pile électrochimique (Px) qui permet la mesure du potentiel standard d'électrode  $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$  du couple  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ .



①

$$\left\{ \begin{array}{l} E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0,44V \\ E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} : -0,444V \end{array} \right.$$

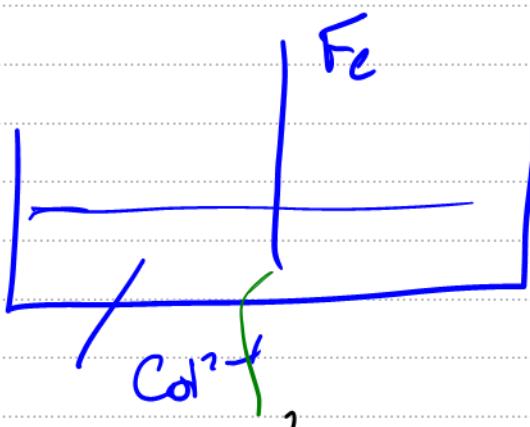
$$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} < E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} \Rightarrow$$

le couple  $Fe^{2+}/Fe$  a la puissance réductrice  
 $Cd^{2+}/Cd$  .. " oxydant

$Cd^{2+}$  oxydant plus fort que  $Fe^{2+}$

Fe réducteur // qu Cd

②

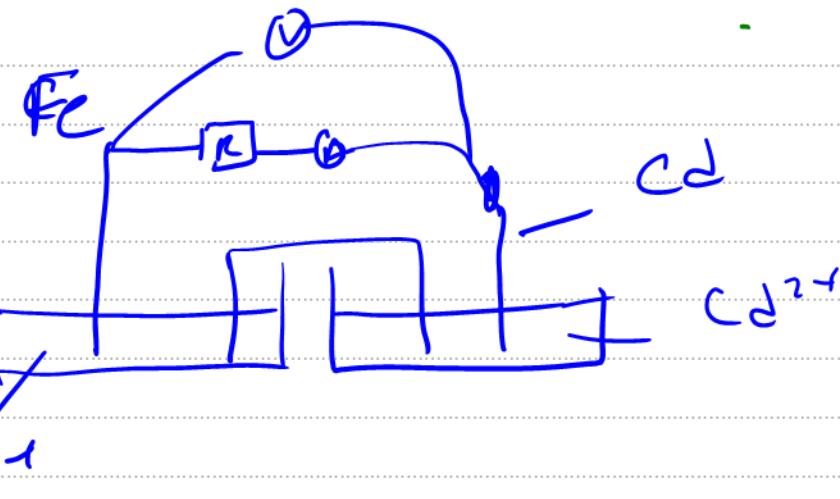


Fe plus réducteur qu Cd

alors Fe s'oxyde en  $Fe^{2+}$  par l'oxydant fort  $Cd^{2+}$   $\Rightarrow$  il

ya un dépôt de Cd sur la lame  
 $\downarrow$  fer

(3)



$$E^\circ > 0 \Leftrightarrow E = V_{ba} - V_{bg} = V_{b\text{Cd}} - V_{b\text{Fe}} > 0$$

$\text{Cd} \rightarrow b \oplus$  reduction

$\text{Fe} \rightarrow b \ominus$  oxydation

\* electrode  $\downarrow$  de Fe oxydation



\* electrode  $\downarrow$  de Cd reduction



c)  $E = E^\circ - 0,03 \log \Pi$

au d'équilibre  $\Pi = K$  et  $E = 0$

$$E^\circ - 0,03 \log K = 0$$

$$\log K = \frac{E^\circ}{0,03} \Rightarrow$$

$$K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}}$$

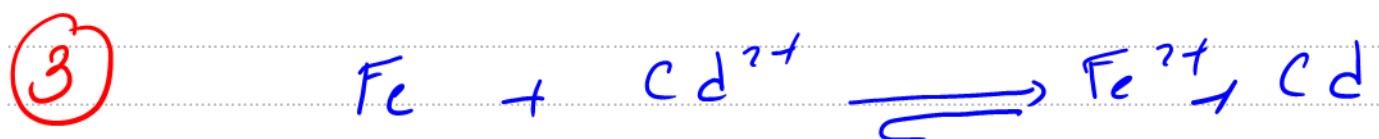
$$K = \frac{0,04}{0,03} = \mu^{4/3} = 21,54$$

②  $K = \frac{[Fe^{2+}]_g}{[Cd^{2+}]_g} \Leftrightarrow [Fe^{2+}]_g = K [Cd^{2+}]_g$

$$[Fe^{2+}]_g = 21,54 \times 3,335 \text{ mol}^{-1}$$

$$[Fe^{2+}] = 0,7183 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[Fe^{2+}]_g = 71,83 \text{ mol l}^{-1}$$



$$t=0 \quad - \quad C_1 V_1 \quad C_2 V_2 \quad \text{mol}^{-1}$$

$$t > 0 \quad - \quad C_1 V_1 - x \quad C_2 V_2 + x$$

$$t_f \quad C_1 V_1 - nf \quad C_2 V_2 + nf$$

b)  $[Cd^{2+}]_g = \frac{C_1 V_1 - nf}{V_1}$

$$C_1 V_1 - nf = V_1 [Cd^{2+}]_g$$

$$C_1 V_1 - V_1 [Cd^{2+}]_g = nf$$

$$V_1 \left( C_1 - (C d^{1-t}) \right) = n f$$

$$V_1 = \frac{xf}{C_1 - (C d^{1-t})}$$

$$V_1 = \frac{33,2 \text{ l}^3}{0,2 - 3,331 \text{ l}^2}$$

$$V_1 = 0,12 \text{ l}$$

$$(Fe^{2+})_g = \frac{C_2 V_2 + xf}{V_2} \quad C_2 = 2C_1 \\ = 0,14 \text{ mol/l}$$

$$(Fe^{2+})_g V_2 = C_2 V_2 + xf$$

$$V_2 \left( (Fe^{2+})_g - C_2 \right) = xf$$

$$V_2 = \frac{xf}{(Fe^{2+})_g - C_2} = \frac{33,2 \text{ l}^3}{71,83 \text{ l}^2 - 0,14}$$

$$V_2 = 0,1 \text{ l}$$

(4)

on veut ramener les filts à libérer courant avec un f. en  $\dot{e}' = -0.02V < 0 \leftarrow$   
 il faut déplacer l'équilibre dans le sens inverse  $\Rightarrow \Pi > K$

$$\Pi = \frac{(C_{Fe^{2+}})}{(C_{d^{2+}})}$$

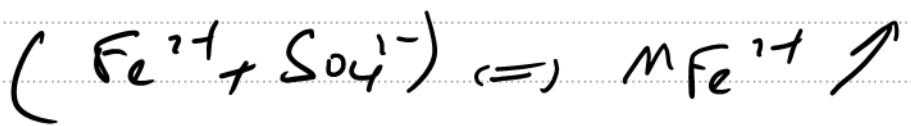
pour  $\uparrow \Pi$  on dit  $\uparrow (Fe^{2+})$   
 on  $\rightarrow (Cd^{2+})$

\* si on a forte NaOH  $\rightarrow$  les ions  $OH^-$

réagit avec  $Fe^{2+}$  selon l'eq:  $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$   
 $\Rightarrow n_{Fe^{2+}} \rightarrow \left(Fe^{2+}\right) \rightarrow \ominus \Pi$

donc opération inconvenable.

\* Si on ajoute une solution de  $\text{FeSO}_4$



$$\Leftrightarrow (\text{Fe}^{2+}) \uparrow \Rightarrow \pi \uparrow \Leftrightarrow$$

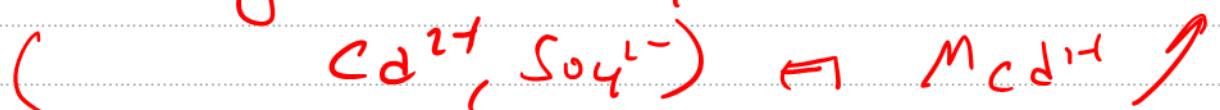
$E < 0$  ( $\Rightarrow$  opérations possibles)

$$E' = E^o - \alpha_1 \rightarrow \not{\pi}$$

$$\log \alpha_1 = \frac{E^o - E'}{\alpha_1 \cdot 3}$$

$$\pi = 10^{\frac{E^o - E'}{\alpha_1 \cdot 3}} = \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Cd}^{2+})}$$

\* Si on ajoute une quantité de  $\text{CdSO}_4$



$$\Leftrightarrow (\text{Cd}^{2+}) \uparrow \Rightarrow \pi \rightarrow$$

$E > 0$  opérations n'ont pas  
convenance