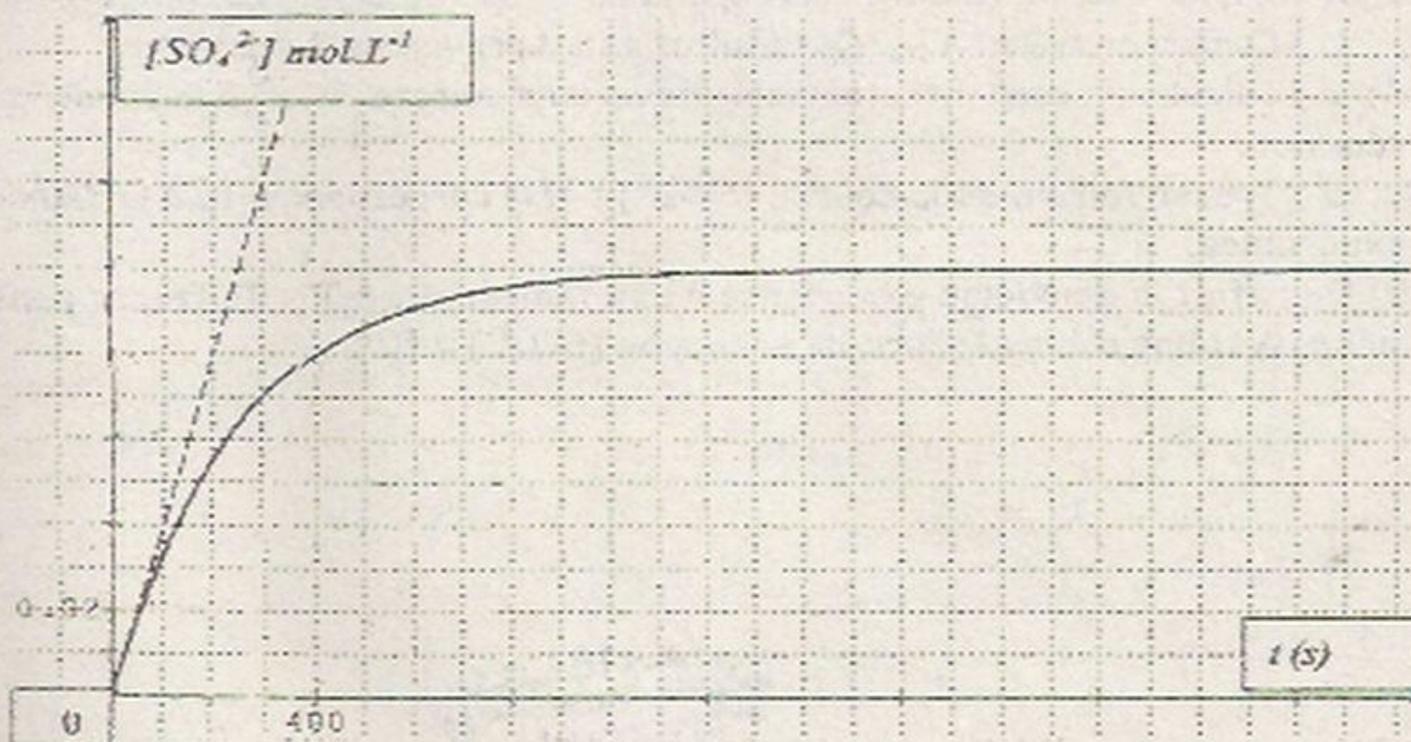


Pour étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure I⁻ par les ions peroxydisulfate S₂O₈²⁻, on réalise les expériences suivantes :

Expérience 1:

A la date $t = 0$ et à une température T , on mélange une solution (S₁) d'iodure de potassium KI de volume $V_1 = 15$ mL et de concentration $C_1 = 0,8$ mol.L⁻¹ avec une solution (S₂) de peroxydisulfate de potassium K₂S₂O₈ de volume $V_2 = 25$ mL et de concentration C_2 .

- 1) Ecrire l'équation de la transformation produite supposée totale et lente.
- 2) Le suivi de cette réaction au cours du temps a permis de tracer la courbe suivante :



- a) Déterminer la quantité de matière initiale $n_0(I^-)$ des ions iodure.
 - b) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système chimique.
 - c) En utilisant la courbe, montrer que l'avancement final x_f de la réaction est égale à $2 \cdot 10^{-3}$ mol.
 - d) Montrer que S₂O₈²⁻ est le réactif limitant.
 - e) Déterminer la quantité de matière initiale $n_0(S_2O_8^{2-})$ des ions peroxydisulfate. En déduire que $C_2 = 8 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- 3) a) Définir la vitesse instantanée d'une réaction.
 - b) Etablir la relation entre la vitesse volumique de la réaction et $d[SO_4^{2-}]/dt$.
 - c) Déterminer cette vitesse à l'instant de date $t_0 = 0$ s.

Expérience 2:

On prépare à la température T , un mélange contenant :

* $V_1 = 15$ mL de la solution d'iodure de potassium KI ($C_1 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$)

* V' = 2 mL d'empois d'amidon

* $V_0 = 8$ mL d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C_0 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$).

A la date $t_0 = 0$ s, on ajoute au mélange un volume $V_2 = 25$ mL de la solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On constate l'apparition d'une coloration bleue à l'instant de date $t_1 = 600$ s.

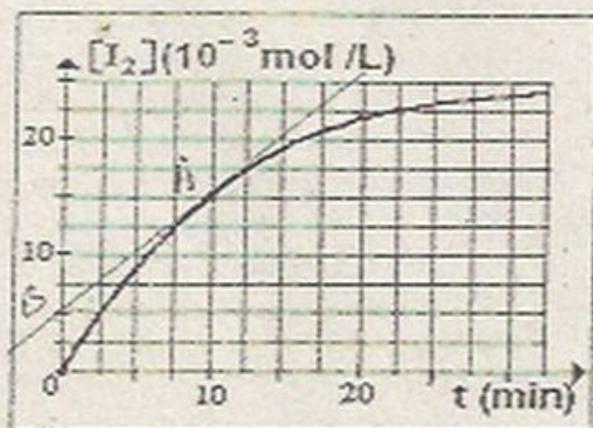
- 1) Ecrire l'équation de la transformation entre les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode I_2 supposée rapide et totale.
- 2) Comparer qualitativement les vitesses initiales de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans les deux expériences. Interpréter la différence entre ces vitesses à l'échelle microscopique.
- 3) a) Calculer l'avancement de la réaction entre I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à l'instant de date t_1 et vérifier que cette date correspond au temps de demi réaction $t'_{1/2}$.
b) Comparer $t_{1/2}$ et $t'_{1/2}$. Ce résultat est-il prévisible ? Justifier.
- 4) a) Calculer la concentration molaire en ions sulfate SO_4^{2-} à la fin de la réaction.
b) Tracer l'allure de la courbe $[\text{SO}_4^{2-}] = f(t)$ correspondante à la deuxième expérience.
- 5) On refait la deuxième expérience à une température $T' < T$. Tracer dans le même système d'axes l'allure de la courbe $[\text{SO}_4^{2-}] = f(t)$.



568

Exercice 1: On mélange à $t = 0$, une solution de KI ($C_1 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ et $V_1 = 20 \text{ mL}$) avec une solution de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($V_2 = 80 \text{ mL}$ et $C_2 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Le mélange devient jaune à cause de la formation du diiode I_2 .

- 1) Quels sont les couples rédox mis en jeu ? Ecrire l'équation de la réaction qui s'est passée.
- 2) A l'instant t , on prend un prélèvement de volume $V_p = 10 \text{ mL}$, on lui ajoute de l'eau glacée et on dose I_2 formé avec une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Soit V le volume de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour le dosage.
 - a) Pourquoi faut-il ajouter de l'eau glacée à chaque prélèvement ?
 - b) Calculer les quantités initiales $n_0(\text{I}^-)$ et $n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ dans le prélèvement. En déduire la molarité de chacun des ions présents dans ce système à cette date $t = 0$.
 - c) Soit x l'avancement de la réaction dans le prélèvement. Dresser le tableau d'évolution du système.
 - d) Ecrire l'équation de la réaction de dosage et exprimer l'avancement x en fonction de C et V . Calculer, pour $V = 7,5 \text{ mL}$, l'avancement volumique y et la molarité de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans le prélèvement.

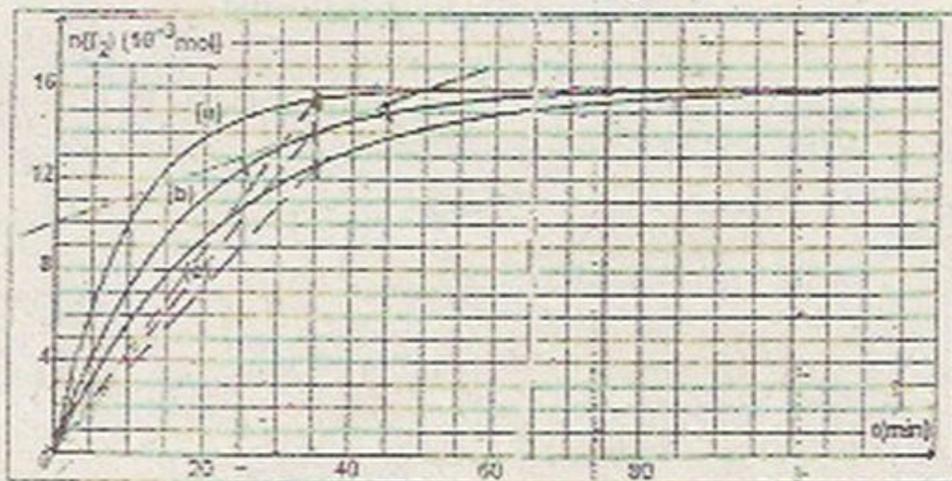


- 3) On donne la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$.
 - a) Déterminer l'avancement x de la réaction aux instants $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 22,5 \text{ min}$ dans le mélange initial préparé (de $V = 100 \text{ mL}$).
 - b) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre t_1 et t_2 .
 - c) Calculer la vitesse volumique de la réaction à la date t_1 .
 - d) Comment varie la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?
- 4) Sachant que cette réaction est totale:
 - a) Quel est l'avancement final de la réaction.
 - b) Donner alors la composition finale du système.
 - c) Déterminer le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction.
- 5) Pour accélérer la réaction, on répète l'expérience en ajoutant dans le mélange initial, à $t = 0$, quelques gouttes d'une solution de FeSO_4 .
 - a) Obtient-on la même composition finale et le même temps $t_{1/2}$?
 - b) Cette catalyse est-elle homogène ? Expliquer le mécanisme de cette catalyse ?

Exercice 2: L'oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 en milieu acide est une réaction totale d'équation : $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

On réalise cette expérience trois fois dans des conditions différentes en utilisant un excès de H_3O^+ dans chaque expérience (le volume du mélange est le même). On trace la courbe $n(\text{I}_2) = f(t)$ pour chaque expérience.

Expérience	1	2	3
$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$	n_0	n_0	n_0
$n_0(\text{I}^-)$ en 10^{-3} mol	40	80	80
T en $^\circ\text{C}$	20	40	20



- 1) Préciser si H_3O^+ est un réactif ou un catalyseur ?
- 2) Dresser le tableau d'évolution du système et déterminer l'avancement final x_f de la réaction.
- 3) Quel est le réactif limitant ? Calculer n_0 ?
- 4) Calculer, entre $t = 0$ et $t = 35 \text{ min}$, la vitesse moyenne de la réaction pour chaque courbe ? A quelle expérience correspond chacune des trois courbes a, b, et c ? Justifier.
- 5) Calculer l'avancement et la vitesse de la réaction à $t = 35 \text{ min}$ dans le cas de l'expérience 3.

Exercice 3: On prend plusieurs tubes chacun contenant 10 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 et environ 1 mL d'une solution concentrée de sulfate de fer(II). Il se passe la réaction de transmutation totale suivante : $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. A $t = 0$, chaque tube contient $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de H_2O_2 .

A l'instant t , on prend l'un des tubes et on dose H_2O_2 restant, en milieu acide et en présence d'eau glacée, avec une solution (S) de KMnO_4 de concentration C .

La réaction du dosage est : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$

Soit V le volume de la solution (S) nécessaire pour doser la quantité de H_2O_2 restant à l'instant t .

$t(\text{min})$	0	5	10	20	40
$V(\text{mL})$	16	12,9	10,4	6,9	2,9
$n(\text{H}_2\text{O}_2)$ en 10^{-4} mol					

- 1) a) Pourquoi a-t-on utilisé l'eau glacée ?
b) Quel est le rôle de Fe^{3+} dans cette réaction ?
- 2) a) Quels sont les couples rédox mis en jeu dans cette transmutation? Calculer C de la solution (S)?
b) Compléter le tableau et tracer la courbe $n(H_2O_2) = f(t)$
- 3) Quelle sera la valeur de l'avancement final de la réaction ?
- 4) a) Calculer la vitesse moyenne v_m de la réaction de décomposition de H_2O_2 entre $t_1 = 0$ et $t_2 = 40$ min.
b) Déduire l'instant t_3 à laquelle la vitesse de cette réaction est $v_3 = v_m$.
- 5) Déterminer l'avancement x_2 et la vitesse v_2 de cette réaction à $t_2 = 40$ min.
- 6) A quel instant s'est-il décomposé les $3/4$ de H_2O_2 initial? Quelle est alors la quantité de O_2 dégagée.

Exercice 4 : On fait l'étude cinétique de la réaction lente et totale d'équation :



Pour déterminer la durée t nécessaire à la formation de n mol de I_2 , on ajoute à l'avance dans le milieu réactionnel un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire C .

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ réagit instantanément avec I_2 formé (de couleur jaune) pour régénérer l'ion I^- incolore. Après la durée t , la couleur jaune de I_2 apparaît.

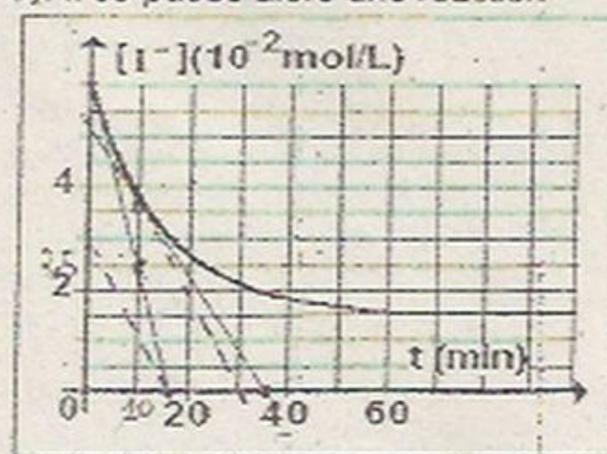
- 1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre $S_2O_3^{2-}$ et I_2 . Calculer la quantité n de I_2 formé pendant la durée t , par la réaction (E), sachant que $V = 2$ mL et $C = 1$ mol.L $^{-1}$.
- 2) On prépare un mélange contenant : 10 mL d'une solution de KI (1M), 2 mL d'une solution de $Na_2S_2O_3$ (1M), et un excès d'une solution acide. (10M)
A l'instant $t = 0$, on ajoute 1 mL d'une solution de H_2O_2 à 9,88 mol.L $^{-1}$.
A l'instant $t_1 = 86$ s, la couleur de I_2 apparaît. On ajoute alors 2 mL de $Na_2S_2O_3$ qui fait disparaître la couleur. Celle-ci réapparaît à l'instant $t_2 = 183$ s. On ajoute alors 2 mL de $Na_2S_2O_3$, etc....
On obtient le tableau de mesures suivant :

t (s)	86	183	293	419	570	755	996	1341	1955
n(10 $^{-3}$ mol)	1	2	3	4	5	6	7	8	9

- a) Tracer, sur papier millimétré, la courbe $n = f(t)$.
- b) Calculer l'avancement x et la vitesse de la réaction (E) étudiée à la date $t = 500$ s.
Comment varie cette vitesse au cours du temps? Quel est le facteur cinétique qui la fait varier ?
- c) Quelle sera la valeur de l'avancement final de la réaction si on continue à ajouter $Na_2S_2O_3$?
- d) Comment varie la valeur de x à l'instant $t_1 = 86$ s, si on a ajouté un catalyseur dans le mélange.

Exercice 5 : On mélange, à $t = 0$, un volume $V_1 = 100$ mL d'une solution de KI de concentration C_1 avec un volume $V_2 = 300$ mL d'une solution de $K_2S_2O_8$ de concentration C_2 . Il se passe alors une réaction lente et totale d'équation: $2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

- 1) On donne la courbe qui représente la variation de la molarité de I^- dans le mélange en fonction du temps.
 - a) Calculer la quantité initiale n_{01} de I^- dans le mélange. Déduire C_1 .
 - b) A-t-on utilisé un excès ou un défaut de I^- ? Justifier la réponse.
 - c) Dresser le tableau d'évolution du système et déterminer l'avancement final x_f de la réaction.
 - d) Calculer la quantité initiale n_{02} de $S_2O_8^{2-}$ dans le mélange. Déduire C_2 .
- 2) A une date T , la moitié de la quantité initiale de $S_2O_8^{2-}$ a réagi.
 - a) Déterminer la composition du mélange à cette date.
Quelle est la valeur de T .
 - b) Calculer la vitesse volumique de la réaction à cette date. Que devient cette vitesse à $t = 70$ min.
 - c) Calculer la vitesse volumique maximale de la réaction. A quelle date cette vitesse est divisée par 2 ?
- 3) On refait la même expérience avec une solution de $K_2S_2O_8$ de concentration $C'_2 = 0,2$ mol.L $^{-1}$.
Préciser les changements observés sur la courbe $[I^-] = f(t)$. Donner l'allure de la nouvelle courbe.



A.S :2018/2019

Série N°2

Niveau :4^{ème} Math & S.expProposé par :
BAHRI MOHAMED

Objet : Notion d'avancement & Cinétique chimique

Exercice N°1 :

On étudie la transformation chimique dont la réaction associée est symbolisée par l'équation chimique : $5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 14 \text{H}_2\text{O}$

On supposera que la transformation chimique est totale.

A la date $t = 0$, on mélange un volume $V_1 = 30 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire C_1 et un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution (S_2) d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration molaire C_2 en présence d'un excès d'ions hydronium H_3O^+ .

1°/ L'évolution des quantités de matière n des réactifs MnO_4^- et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en fonction de l'avancement x de la réaction est donnée par le graphe ci-dessous :

a) Montrer que la courbe (a) correspond au réactif $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et que la courbe (b) correspond au réactif MnO_4^- .

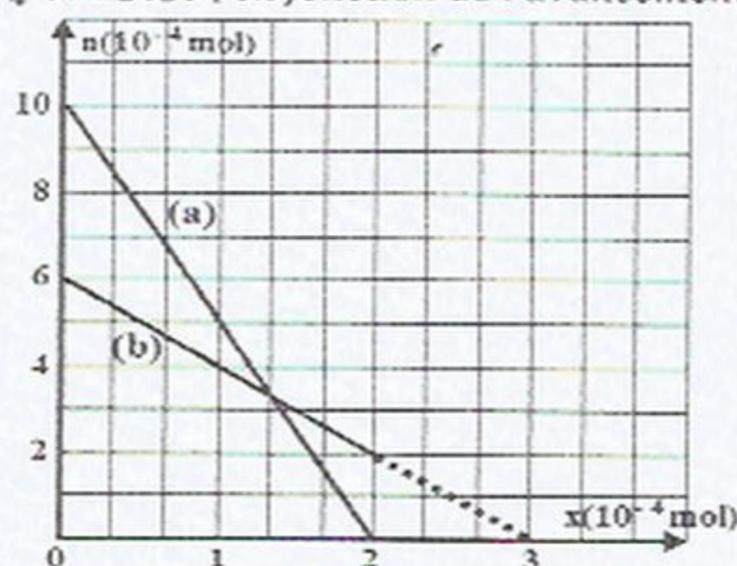
b) Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_1 et C_2 respectivement des solutions (S_1) et (S_2) utilisées.

c) Déduire graphiquement le réactif limitant ainsi que la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

2°/ Dresser le tableau d'avancement de la transformation chimique.

3°/ a) Quelle devrait être la valeur de C_2 de la concentration molaire de la solution (S_2) d'acide oxalique pour que le mélange soit stœchiométrique ?

b) Calculer alors la nouvelle valeur x_f de l'avancement final de la réaction.

Exercice N°2 :

On considère la transformation chimique dont la réaction associée est symbolisée par l'équation chimique: $aA + bB \longrightarrow cC$. La transformation considérée est supposée totale.

Un système chimique, siège de cette transformation, contient initialement $n_0(A)$ moles de A, $n_0(B)$ moles de B et $n_0(C)$ moles de C.

Le graphe ci-contre représente les variations, en fonction de l'avancement de la réaction x , des quantités de matière des espèces A et C.

1°/ a) Justifier que la courbe (1) correspond au réactif A et la courbe (2) correspond au produit C.

b) Déduire graphiquement les valeurs de $n_0(A)$ et $n_0(C)$.

2°/ A l'instant de date égale au temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$, on constate que: $n_{t_{\frac{1}{2}}}(A) = n_{t_{\frac{1}{2}}}(C) = 4 \cdot n_{t_{\frac{1}{2}}}(B)$.

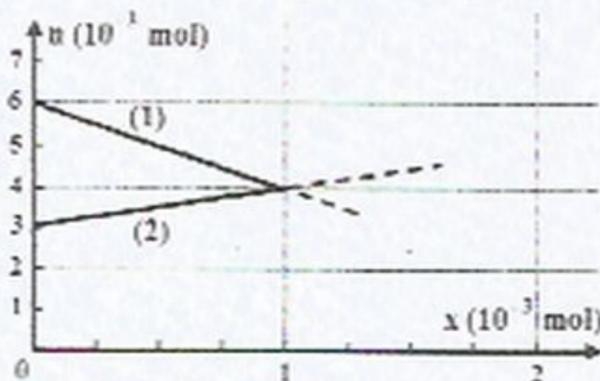
a) Déterminer graphiquement la valeur de $x(t_{\frac{1}{2}})$. Sachant que $x(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{x_f}{2}$ où x_f est l'avancement final de la réaction, déduire la valeur de l'avancement maximal x_{\max} de la réaction.

b) Montrer, d'après le graphe, que $a = 2$ et $c = 1$.

c) Justifier que A ne peut pas être le réactif limitant.

3°/ Montrer que $b = 1$ et que $n_0(B) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

4°/ Dresser le tableau d'avancement de la réaction étudiée.



Exercice N°3:

On étudie la transformation chimique dont la réaction associée est symbolisée par l'équation chimique: $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

Cette transformation chimique est lente et totale.

Un mélange réactionnel contient initialement $n_0(I^-)$ moles d'ions iodure I^- et $n_0(S_2O_8^{2-})$ moles d'ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. Le volume du mélange réactionnel est V .

Le graphe ci-dessous représente les variations de la concentration molaire des ions iodure en fonction de l'avancement x de la réaction.

1°/ a) Justifier, d'après le graphe, que l'ion iodure n'est pas le réactif limitant.

b) Préciser la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

c) Montrer que le volume du mélange réactionnel est $V = 0,1 L$.

d) Calculer alors les valeurs de quantités de matière initiales $n_0(I^-)$ et $n_0(S_2O_8^{2-})$ des réactifs.

2°/ Soit $t_{1/2}$ le temps de demi réaction.

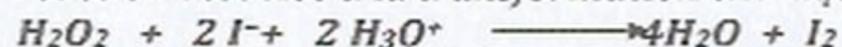
a) Déterminer la composition molaire du mélange réactionnel à l'instant $t_{1/2}$.

b) Préciser l'influence sur le temps de demi réaction :

- d'une élévation de température du mélange réactionnel initial.
- d'une dilution du mélange réactionnel initial.

Exercice N°4:

On se propose d'étudier l'évolution, au cours du temps, de l'oxydation des ions iodures (I^-) par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu acide (excès d'ions H_3O^+). L'équation chimique qui symbolise la réaction associée à la transformation chimique étudiée est:



Le volume du milieu réactionnel est $V = 0,5 L$.

La courbe (1) représente la variation de l'avancement x de la réaction au cours du temps.

La courbe (2) représente la variation de la molarité $[I^-]$ des ions iodure en fonction de l'avancement x de la réaction.

1°/ D'après les courbes (1) et (2) :

a) Déterminer la quantité de matière initiale $n_0(I^-)$ d'ions iodure utilisée.

b) Quelle est la valeur de l'avancement final x_f de la réaction?

c) Montrer que (I^-) n'est pas le réactif limitant.

2°/ a) Calculer la quantité de matière initiale $n_0(H_2O_2)$ de peroxyde d'hydrogène utilisée.

b) Déterminer la molarité $[H_2O_2]$ du peroxyde d'hydrogène à l'instant $t = 10 \text{ min}$.

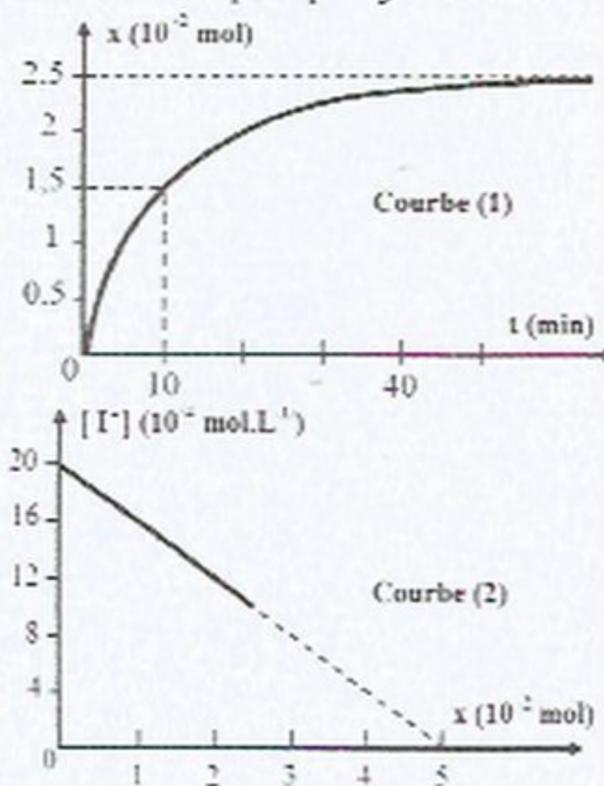
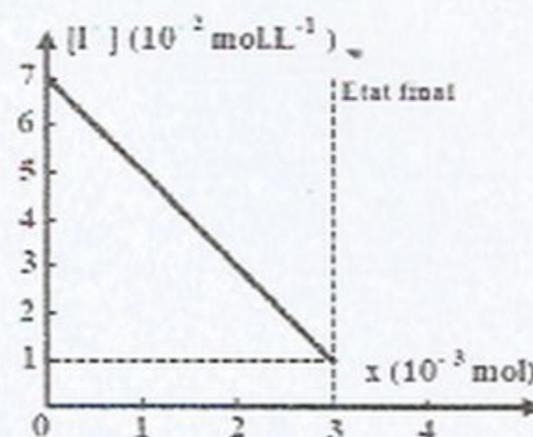
Exercice N°5

On effectue le suivi cinétique d'une transformation lente et supposée totale, mettant en jeu la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. Cette réaction chimique est modélisée par l'équation: $2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

1°/ A l'instant $t = 0$, on mélange une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI , de volume V et de concentration molaire C_1 avec une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$, de même volume V et de concentration molaire C_2 . Par une procédure expérimentale convenable, on suit l'évolution des quantités de matière en ions I^- et en ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction de l'avancement x de la réaction.

Les résultats expérimentaux ont permis de tracer les courbes (a) et (b) de la figure 1.

a) Dresser le tableau descriptif d'avancement x de la réaction chimique.



b) Montrer que la courbe (a) correspond à l'évolution de la quantité de matière en ions I^- en fonction de l'avancement x .

2°/ En exploitant les courbes (a) et (b) :

a) Justifier que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant et déduire l'avancement final x_f de la réaction.

b) Déduire les quantités de matière initiales des réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$ notées respectivement n_{01} et n_{02} .

3°/ Sachant que la concentration molaire en ions I^- à la fin de la réaction est $[I^-]_f = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer les valeurs de V, C_1 et C_2 .

4°/ A l'aide d'un dispositif approprié, on trace la courbe de la figure 2 qui représente l'évolution de la quantité de matière $n(I^-)$ au cours du temps.

a) Montrer que la vitesse de la réaction chimique étudiée peut se mettre sous la forme : $v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$

b) Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à l'instant $t = 0$.

Exercice N°6:

On mélange un volume V_1 d'une solution (S_1) d'iodure de potassium de concentration molaire

$C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume V_2 d'une solution (S_2) de peroxydisulfate de sodium de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation qui symbolise la réaction chimique associée à la transformation qui a lieu est: $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \longrightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$

Le graphe ci-contre représente l'évolution au cours du temps du nombre de moles $n(I^-)$ d'ions iodure I^- en fonction du temps:

1°/ a) L'ion iodure I^- est-il le réactif limitant ? Justifier.

b) Quel est le nombre de moles initial $n_0(I^-)$ d'ions iodure.

En déduire la valeur du volume V_1 de la solution (S_1).

c) Calculer la valeur de l'avancement final de la réaction x_f .

d) Déterminer le nombre de moles initial $n_0(S_2O_8^{2-})$ d'ions peroxydisulfate.

En déduire la valeur du volume V_2 de la solution (S_2).

2°/ a) La vitesse de réaction est définie par: $v(t) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_t$

Montrer qu'elle peut s'écrire: $v(t) = -\frac{1}{2} \left(\frac{dn(I^-)}{dt}\right)_t$

b) Calculer la valeur initiale $v(0)$ de la vitesse de réaction.

c) Comment varie la vitesse de réaction au cours du temps ? Interpréter cette variation.

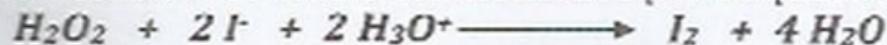
3°/ a) Déterminer graphiquement la valeur du temps de demi réaction $T_{1/2}$.

b) En présence d'ions Fe^{2+} , on obtient $T_{1/2} = 5 \text{ min}$. Expliquer alors le rôle joué par les ions Fe^{2+} .

c) Comment varie $T_{1/2}$ si on augmente la température du milieu réactionnel ? Justifier la réponse.

Exercice N°7:

L'eau oxygénée (H_2O_2) peut réagir lentement avec les ions iodures (I^-) en milieu acide à la température (T_1). La réaction considérée totale est modélisée par l'équation:



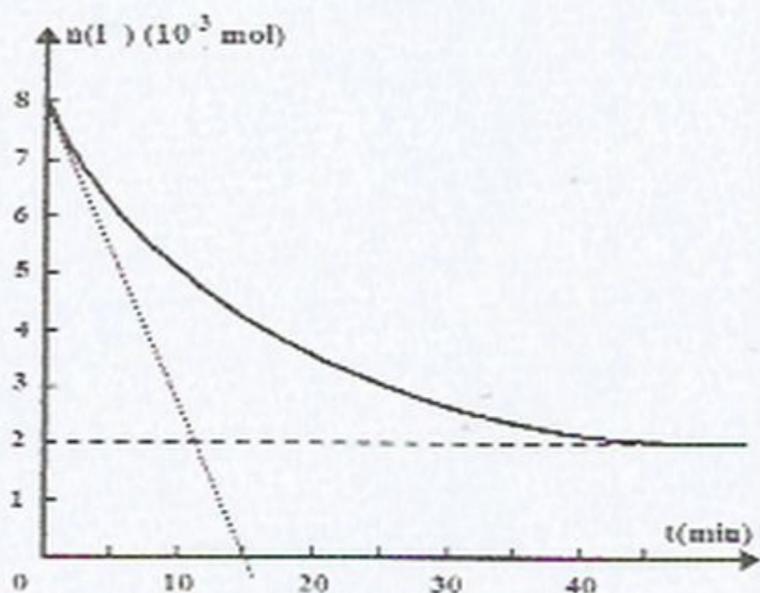
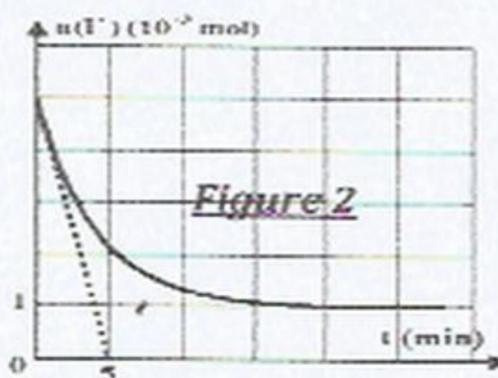
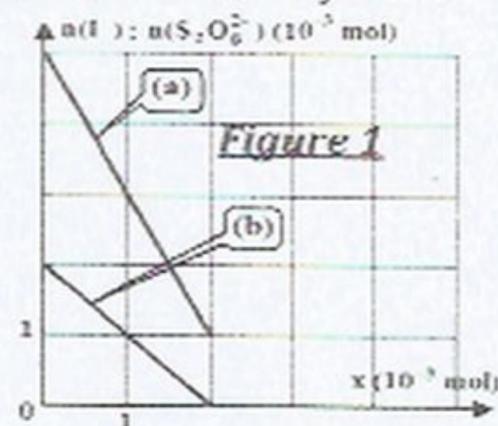
On prépare à $t = 0$, un mélange réactionnel contenant (n_1) moles d'iodure de potassium (KI) et (n_2) moles d'eau oxygénée et de l'acide sulfurique en excès.

1°/ a) Définir un catalyseur et préciser le rôle de l'acide sulfurique.

b) Préciser les couples mis en jeu et écrire les deux demi-équations.

c) Dresser le tableau descriptif de l'évolution de la réaction.

d) Définir une réaction lente et expliquer comment peut-on prouver par observation que la réaction des ions iodures avec l'eau oxygénée est lente.



e) Exprimer l'avancement de la réaction en fonction du nombre de mole de (I⁻) à l'instant (t).

2°/ a) Comment peut-on suivre expérimentalement l'évolution de la réaction?

b) Faire un schéma annoté du montage permettant ce suivi.

c) Ecrire la réaction correspondante en précisant ses caractères.

3°/ A partir de ce suivi on a pu tracer la courbe qui traduit la variation du nombre de mole des ions iodures (I⁻) en fonction du temps (figure ci-dessous).

a) Préciser le réactif limitant. Déduire les valeurs de n_1, n_2 et l'avancement final x_f de la réaction.

b) Déterminer la composition du système à l'instant $t = 10$ min.

c) Définir le temps de la demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur.

d) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t = 0$ et $t = 10$ min.

e) Définir la vitesse de la réaction. Calculer sa valeur maximale.

f) Comment évolue cette vitesse en fonction du temps. Expliquer.

4°/ Tracer l'allure de la courbe si on élève la température du système à la température (T₂). Justifier.

Exercice N°8:

On étudie la cinétique de la réaction entre les ions iodure I⁻ et l'eau oxygénée H₂O₂ en milieu acide. Cette réaction est lente. Son équation est la suivante:



À l'instant $t = 0$ min, on mélange dans un bécher 100 mL d'une solution S₁ d'eau oxygénée de concentration $C_1 = 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 100 mL d'une solution S₂ d'iodure de potassium (K⁺ + I⁻) de concentration $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL de solution d'acide sulfurique (2H₃O⁺ + SO₄²⁻) de concentration $C_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour avoir 10 échantillons identiques du mélange réactionnel initial, on répartit celui-ci dans 10 béchers à raison de $V = 22 \text{ mL}$ par bécher.

À l'instant $t = 3$ min, on ajoute rapidement de la glace au premier bécher et on titre le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium (2Na⁺ + S₂O₃²⁻) de concentration $C' = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon. On note V' le volume de thiosulfate versé à l'équivalence.

Toutes les 3 min, on renouvelle l'opération précédente successivement sur le deuxième puis le troisième bécher, etc ...

1°/ Montrer que dans le mélange de départ à la date $t = 0$, H₂O₂ est en défaut.

2°/ Pourquoi ajoute-t-on rapidement de la glace, à l'instant t, dans chaque bécher ?

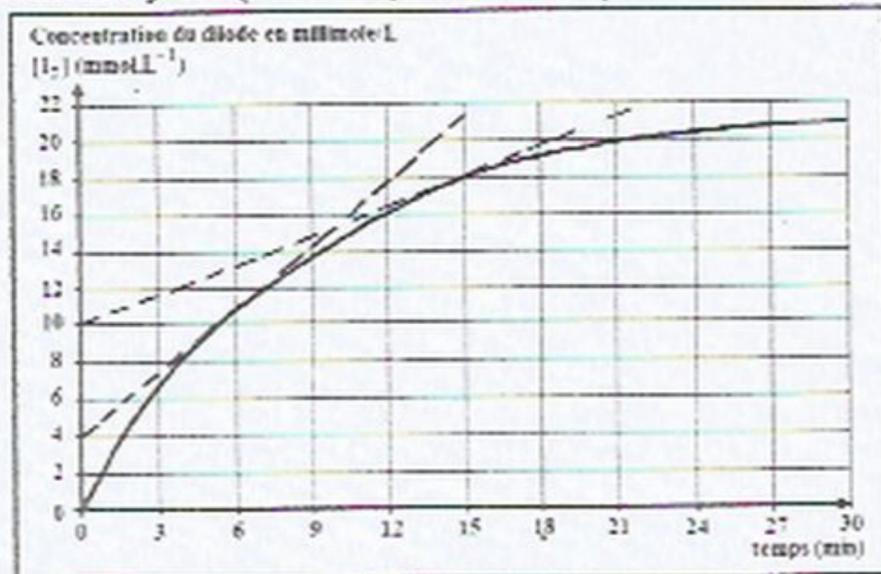
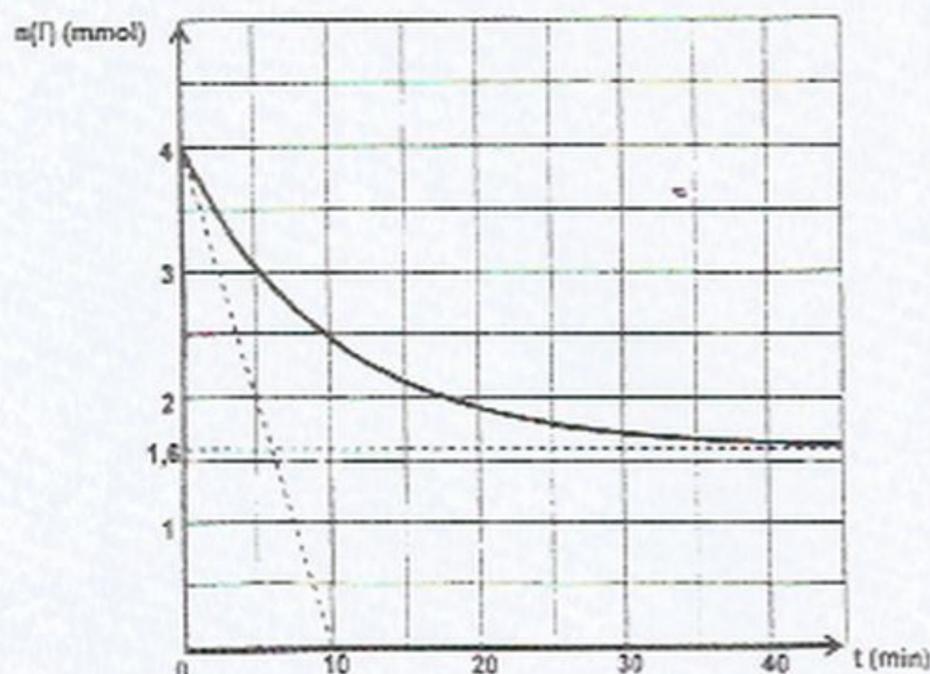
3°/ Ecrire l'équation du titrage du diiode par les ions thiosulfate (Les couples mis en jeu sont: I₂/I⁻ et S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻).

4°/ Montrer que la concentration du diiode apparu dans un bécher à l'instant t est égale à :

$$[\text{I}_2] = \frac{1}{2} C' \cdot \frac{V'}{V}$$

5°/ dresser le tableau d'avancement de l'annexe et calculer la valeur de la concentration [I₂] en diiode à la fin de la réaction.

6°/ Les variations de la concentration en diiode en fonction du temps t sont représentées sur la courbe de la figure suivante.



a) Donner la formule littérale de la vitesse volumique de la réaction $v_v(t)$ en fonction de l'avancement x , puis en fonction de la concentration en diiode effectivement présent en solution.

b) Déterminer graphiquement la vitesse $v_v(t)$ aux instants $t_1 = 6 \text{ min}$ et $t_2 = 15 \text{ min}$ en justifiant la méthode utilisée.

c) Comment évolue la vitesse $v_v(t)$ au cours du temps? Justifier la réponse.

d) Sur la même courbe figure 1, tracer l'allure de la courbe $[I_2] = f(t)$ dans chacune des expériences suivantes:

❖ Première expérience: On dilue le mélange de départ.

❖ Deuxième expérience : On augmente la température du milieu réactionnel.

Exercice N°9:

A] L'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante:



Dans un bécher, on mélange, à $t = 0$ un volume $V_1 = 40 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange réactionnel prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée au cours du temps.

1°/ a) Préciser les deux couples redox mise en jeu.

b) A quoi correspond la coloration jaune brunâtre prise par le mélange.

c) Comment cette observation nous amène-t-elle à conclure que la transformation étudiée est lente.

2°/ Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.

B] Détermination de la quantité de diiode I_2 formée à différentes dates t :

On effectue régulièrement, à partir du mélange réactionnel, un prélèvement de volume $V_p = 10 \text{ mL}$, auquel on ajoute de l'eau glacée puis on dose immédiatement le diiode I_2 contenu dans la solution obtenue, par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, on note V le volume versée à l'équivalence.

1°/ Représenter le dispositif qui a permis de réaliser ce dosage.

2°/ a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage, sachant que les couples redox mis en jeu ont I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.

b) Comment peut-on détecter l'équivalence au cours de ce dosage.

c) Exprimer l'avancement x de la réaction (1) en fonction de V .

3°/ Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement x de la réaction (1) en fonction du temps: $x = f(t)$.

a) L'un des prélèvements est dosé à l'instant $t = 20 \text{ min}$. Quel est le volume V de thiosulfate de sodium utilisé lors de ce dosage.

b) Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.

c) Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur.

d) Déterminer la molarité $[I^-]$ des ions iodure à l'instant $t_{1/2}$.

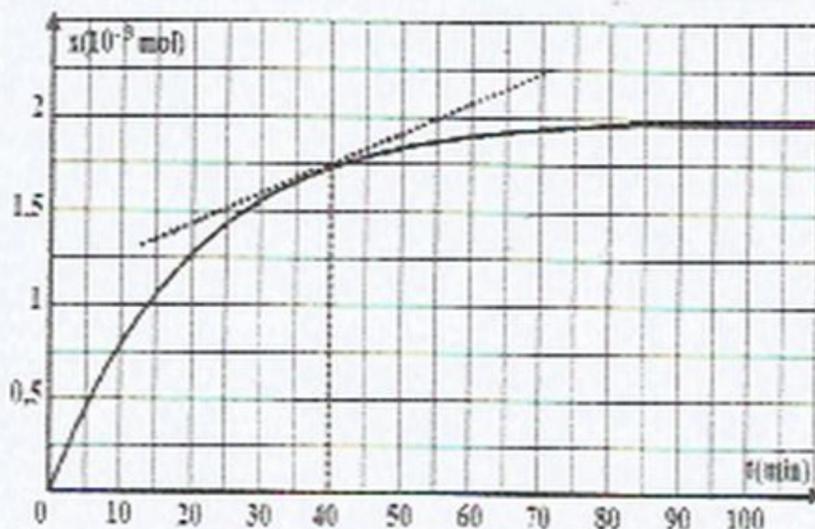
4°/ a) Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t = 40 \text{ min}$.

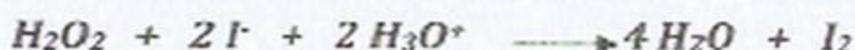
b) Cette vitesse va-t-elle diminuer ou augmenter à un instant t' tel que $t' > t$? Justifier la réponse à partir de l'allure de la courbe.

5°/ Indiquer deux facteurs cinétiques pouvant augmenter la vitesse de la réaction.

Exercice N°10:

L'oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 , en milieu acide, est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante:





Dans un bécher, on mélange à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 100\text{mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_1 , avec un volume $V_2 = 100\text{mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume.

Par une méthode expérimentale convenable, on suit l'évolution de l'avancement volumique y de la réaction en fonction du temps. On obtient la courbe $y = f(t)$ de la figure 1.

1°/ Les concentrations initiales des réactifs H_2O_2 et I^- dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $[\text{I}^-]_0$.

a) Calculer $[\text{I}^-]_0$.

b) Exprimer $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ en fonction de C_1 , V_1 et V_2 .

c) Dresser le tableau descriptif, en y , de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

2°/ a) En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les concentrations finales $[\text{I}_2]_f$ et $[\text{I}^-]_f$.

b) Justifier que H_2O_2 est le réactif limitant de la réaction.

c) En déduire la valeur de la concentration C_1 .

3°/ Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0$, la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction.

4°/ On refait l'expérience précédente mais, en utilisant une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration $C'_1 = 0,05\text{ mol.L}^{-1}$. Préciser en le justifiant:

a) Si l'avancement volumique final y_f est modifié ou non. Dans l'affirmative, calculer sa nouvelle valeur;

b) Si la valeur de vitesse volumique instantanée de la réaction, l'instant $t = 0$, augmente ou diminue.

Exercice N°11:

A une température θ donnée, on mélange dans un bécher, à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 150\text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2 = 50\text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) de concentration molaire C_2 . La réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, qui se produit dans ce mélange homogénéisé, est lente et totale.

Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante:



Par une méthode expérimentale appropriée, on suit:

- l'évolution au cours du temps de l'avancement x de la réaction qui se produit dans le mélange. On obtient la courbe $x = f(t)$ de la figure 1;

- l'évolution au cours du temps de la quantité de matière $n(\text{I}^-)$ d'ions I^- dans le mélange. On obtient la courbe $n(\text{I}^-) = g(t)$ de la figure 2.

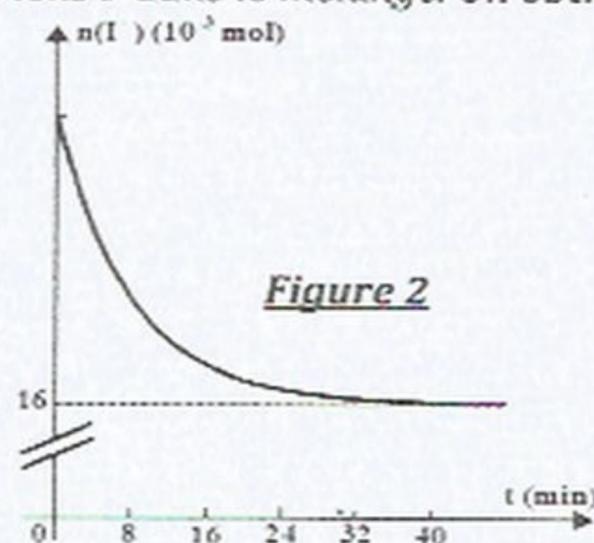
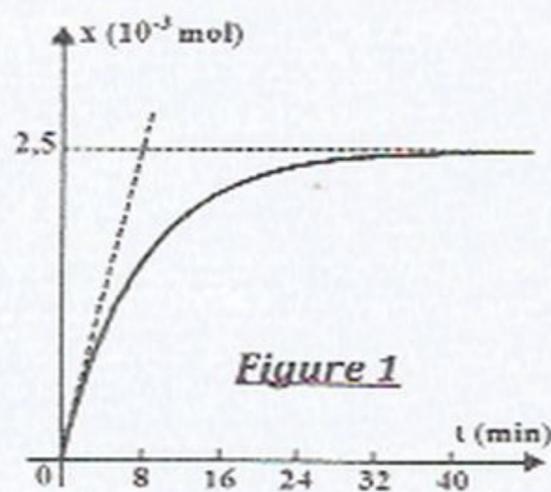
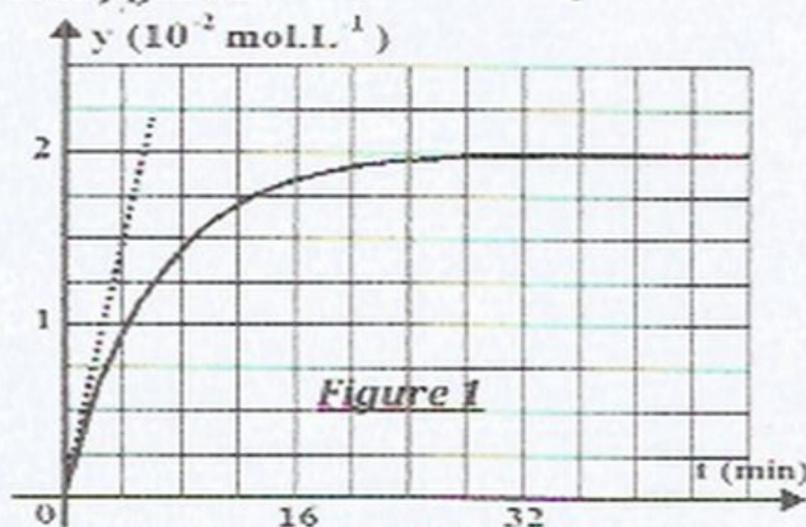
1°/ Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, des ions I^- et des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans le mélange à $t = 0$.

2°/ a) En exploitant les deux courbes:

- déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction;
- justifier que I^- n'est pas le réactif limitant.

b) Déduire les valeurs de n_{01} et n_{02} .

3°/ Déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .



4°/ Déterminer la valeur v_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$.

5°/ On reprend l'expérience précédente en modifiant uniquement la concentration de la solution (S_2) qui devient C_2 , de façon que le mélange à $t = 0$ soit réalisé dans les proportions stœchiométriques.

a) Déterminer la valeur de C_2 .

b) Préciser, en le justifiant, si la nouvelle valeur v_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$, est supérieure, inférieure ou égale à v_0 .

Exercice N°12:

On étudie l'évolution, en fonction du temps, de la transformation chimique qui a lieu dans un mélange constitué initialement d'un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration molaire C_1 , d'un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentration molaire C_2 et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Le volume du mélange réactionnel est considéré $V = 100 \text{ mL}$.

L'équation chimique représentant la réaction totale qui a lieu est :



On donne ci-dessous la courbe d'évolution au cours du temps de la molarité $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ de l'acide oxalique (courbe (I)) et celle du volume V_g du dioxyde de carbone CO_2 dégagé (courbe (II)).

1°/ a) Les ions H_3O^+ jouent-ils le rôle de réactif ou de catalyseur. Justifier.

b) Les ions H_3O^+ étant en excès, justifier que l'ion dichromate est le réactif limitant.

2°/ a) Déterminer graphiquement, à partir de la courbe (II), la valeur de l'avancement final x_f de la réaction. On rappelle que le volume molaire est $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Préciser la valeur du temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$.

c) Calculer les valeurs des concentrations molaires C_1 et C_2 .

d) Déterminer la molarité $[\text{Cr}^{3+}]_f$ des ions chrome dans le mélange à l'état final.

3°/ a) Soit $v(t)$ la vitesse de réaction à l'instant t . Montrer que: $v(t) = \frac{1}{6 \cdot V_M} \cdot \left(\frac{dV_g}{dt}\right)_t$

Déterminer graphiquement la valeur V_0 de la vitesse de la réaction à l'instant $t = 0$.

b) En supposant qu'entre l'instant $t = 0$ et l'instant $t = 1 \text{ min}$, la vitesse de la réaction reste pratiquement constante et égale à V_0 , calculer la quantité de matière $n(1)$ de CO_2 formée à l'instant $t = 1 \text{ min}$.

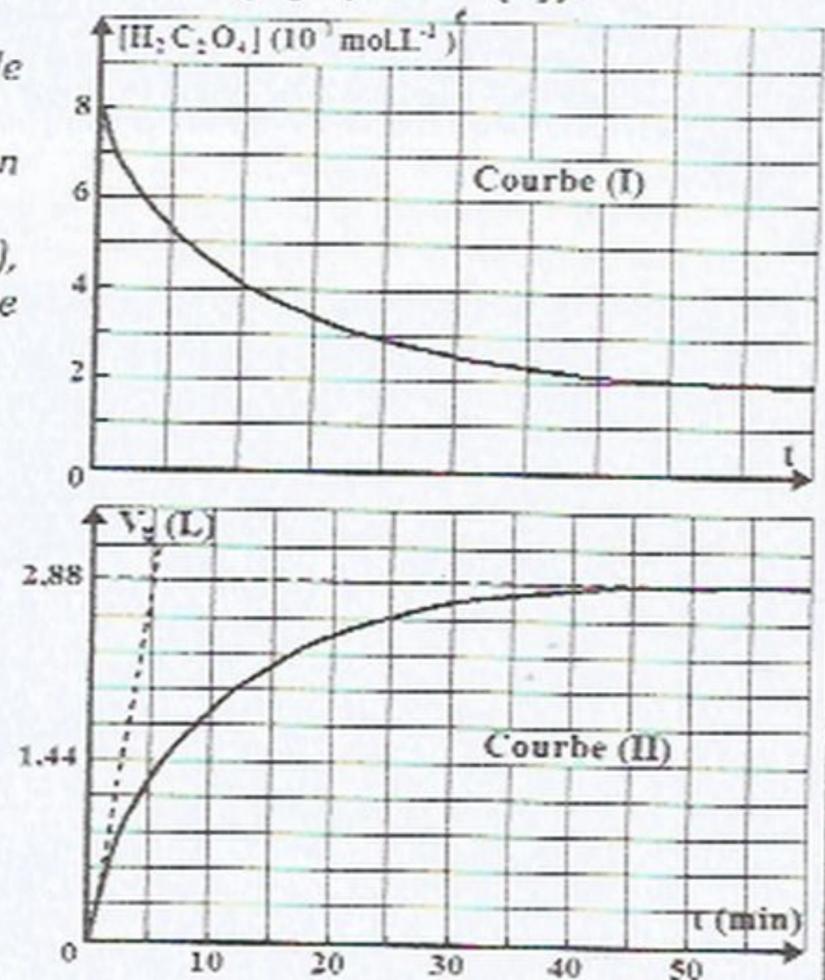
4°/ a) Montrer que la vitesse volumique de réaction peut s'écrire: $v_v(t) = -\frac{1}{3} \left(\frac{d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{dt}\right)_t$

b) Soit $Y_0(t) = a \cdot t + b$ l'équation de la tangente à la courbe (I), au point d'abscisse $t = 0$. Déterminer les valeurs de a et de b .

Exercice N°13:

I] L'oxydation en milieu acide des ions iodures I^- par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est réaction lente et totale. Son équation est: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

À une température $\theta = 20^\circ\text{C}$ et à un instant de date $t = 0$, on constitue un mélange réactionnel de volume $V = 200 \text{ mL}$ composé par un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration molaire c_1 , d'un volume $V_2 = 80 \text{ mL}$ d'une solution (S_2) de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire c_2 et d'un volume $V_3 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique (l'acide sulfurique est en excès).



À différents instants de dates t , on prélève un volume $V_0 = 10\text{mL}$ du mélange auquel on ajoute 40mL d'eau distillée glacée et quelques gouttes d'empois d'amidon; on procède ensuite à un dosage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c = 0,5\text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de dosage est: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Les résultats ont permis de tracer la courbe donnant la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ (voir figure 1).

1°/ Pourquoi ajoute-t-on à l'échantillon prélevé:

a) de l'eau glacée?

b) l'empois d'amidon ?

2°/ Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction lente.

3°/ a) Calculer la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les instants de dates $t_1 = 10\text{ min}$ et $t_2 = 40\text{ min}$.

b) Déterminer la vitesse volumique v_{V_1} de la réaction à l'instant de date $t_1 = 10\text{ min}$.

c) Déterminer la date t'_2 de l'instant où la vitesse volumique moyenne entre $t_0 = 0$ et t'_2 est égale à la vitesse volumique à l'instant de date t_1 .

d) Calculer la vitesse v_1 de la réaction dans l'échantillon à l'instant de date $t_1 = 10\text{ min}$.

4°/ a) Comment appelle-t-on la méthode permettant l'étude de la cinétique de la réaction sans partitionner le mélange réactionnel en échantillons?

b) Montrer que dans ce cas la vitesse instantanée V de la réaction est 20 fois plus grande que la vitesse v dans un échantillon au même instant.

5°/ a) En utilisant la courbe, déterminer la concentration initiale $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ dans le mélange. En déduire la concentration c_2 de la solution d'eau oxygénée utilisée.

b) Montrer que I^- est le réactif limitant.

c) Calculer la valeur de l'avancement volumique maximal y_{max} .

d) Calculer c_1 .

6°/ Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour cette transformation.

7°/ Calculer le volume V_R de solution de thiosulfate de sodium versé pour réduire le diiode I_2 formé à l'instant de date $t_{1/2}$.

II] On réalise en milieu acide l'oxydation des ions iodure I^- par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans trois conditions expérimentales différentes indiquées dans le tableau ci-dessous:

Expérience	(1)	(2)	(3)
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,08	0,16	0,08
$[\text{I}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,12	0,12	0,12
θ (°C)	20	40	20
Présence initiale du catalyseur Fe^{2+}	Oui	Oui	Non

Le graphe de la figure 2 représente la courbe de la concentration $[\text{I}^-] = f(t)$.

1°/ Définir le rôle joué par les ions Fe^{2+} .

2°/ Attribuer chaque courbe à l'expérience qui correspond. Justifier brièvement.

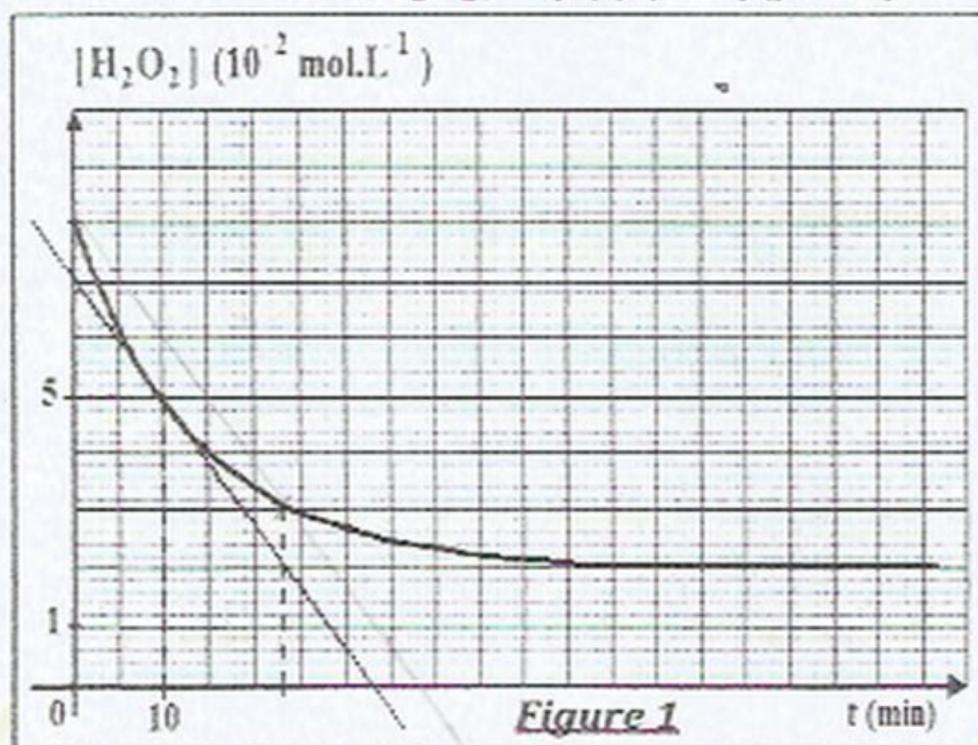


Figure 1

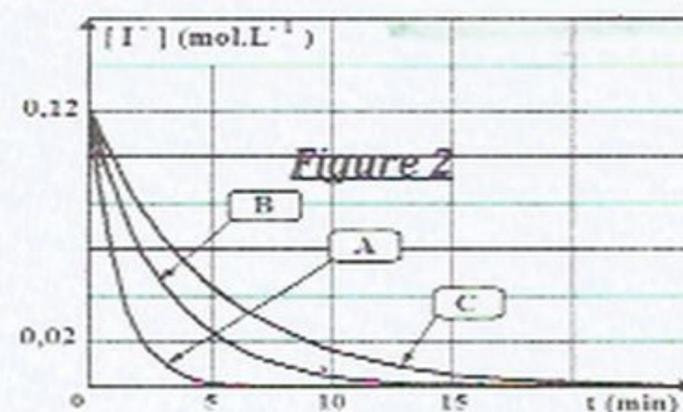


Figure 2

Série chimie	Cinétique chimique	Prof : KEDIDI
201.../201...	Vitesse d'une réaction chimique	Classe : 4 Math

Exercice N°1 :

Dans un bécher on verse un volume $V_1 = 50\text{mL}$ d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration molaire C_1 . A l'instant $t = 0$, on ajoute un volume $V_2 = 50\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_2 . On agite pour homogénéiser la solution obtenue puis on dose à différents instants le diiode I_2 formé.

- 1) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système en utilisant l'avancement volumique y .
- 2) Compléter le tableau ci-dessous. Les concentrations sont exprimées en mmol.L^{-1} .

t(min)	0	2	3,5	5	8	10	13	20	25	30	35	40	50	60
$[\text{I}_2]$	0	8	12	16,5	23,2	27,2	31,2	38,6	41,6	44,1	45	46,7	48,6	49,1
$[\text{SO}_4^{2-}]$	0	16	24	33	46,4	54,4	62,4	77,2	83,2	88,2	90	93,4	97,2	98,2
$[\text{I}^-]$	250	242	234	227,5	216,8	212,8	208,8	191,4	188,4	185,9	185	183,3	181,4	180,9
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	50	42	34	27,5	16,8	12,8	6,4	1,4	0,4	0,1	0	0	0	0

- 3) a- Tracer sur le même p.m $[\text{I}_2] = f(t)$, $[\text{SO}_4^{2-}] = f(t)$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)$.
Echelle : $1\text{cm} \rightarrow 5\text{min}$
 $1\text{cm} \rightarrow 10\text{mmol.L}^{-1}$
b- Tracer sur un autre p.m $[\text{I}^-] = f(t)$.
Echelle : $1\text{cm} \rightarrow 5\text{min}$
 $1\text{cm} \rightarrow 25\text{mmol.L}^{-1}$
- 4) Interpréter les graphes obtenus.
- 5) Conclure.
- 6) Déterminer les valeurs de C_1 et C_2 .
- 7) a- Déterminer la vitesse volumique moyenne de la réaction entre l'instant $t_1 = 10\text{min}$ et $t_2 = 20\text{min}$.
b- Déduire les vitesses volumiques moyennes d'apparition des ions SO_4^{2-} et de disparition des ions I^- entre les mêmes instants.

Exercice N°2 :

L'oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 , en milieu acide, est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Dans un bécher, on mélange à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 100\text{mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_1 , avec un volume $V_2 = 100\text{mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ et quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume. Par une méthode expérimentale convenable, on suit l'évolution de l'avancement volumique y de la réaction en fonction du temps. On obtient la courbe $y = f(t)$ de la figure 1.

1- Les concentrations initiales des réactifs H_2O_2 et I^- dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $[\text{I}^-]_0$.

a- Calculer $[\text{I}^-]_0$.

b- Exprimer $[H_2O_2]_0$ en fonction de C_1 , V_1 et V_2 .

c- Dresser le tableau descriptif, en y , de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

2- a- En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les concentrations finales $[I_2]_f$ et $[I^-]_f$.

b- Justifier que H_2O_2 est le réactif limitant.

c- En déduire la valeur de la concentration C_1 .

3- Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0$, la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction.

4- On refait l'expérience précédente mais, en utilisant une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration $C'_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Préciser, en le justifiant :

- si l'avancement volumique final y_f est modifié ou non. Dans l'affirmative, calculer sa nouvelle valeur.
- Si la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction, à l'instant $t = 0$, augmente ou diminue.

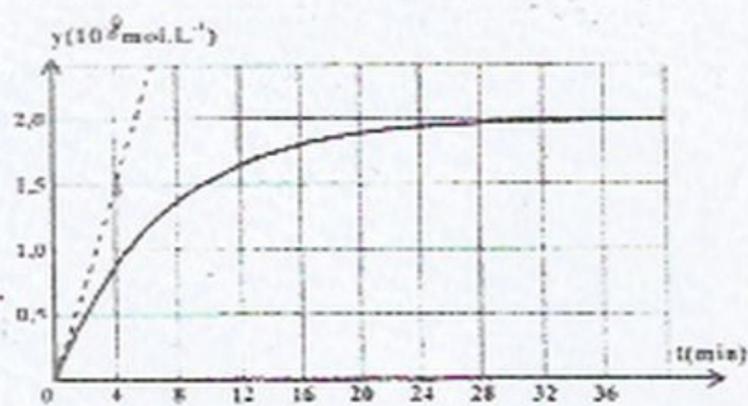


figure 1

Exercice N°3 :

Le carbonate de calcium solide $CaCO_3$, réagit avec une solution d'acide chlorhydrique, suivant la transformation symbolisée par l'équation :



- Les courbes de la figure 1 représentent l'évolution des quantités de matière des réactifs, à la température T_1 , en fonction de l'avancement x de la réaction.

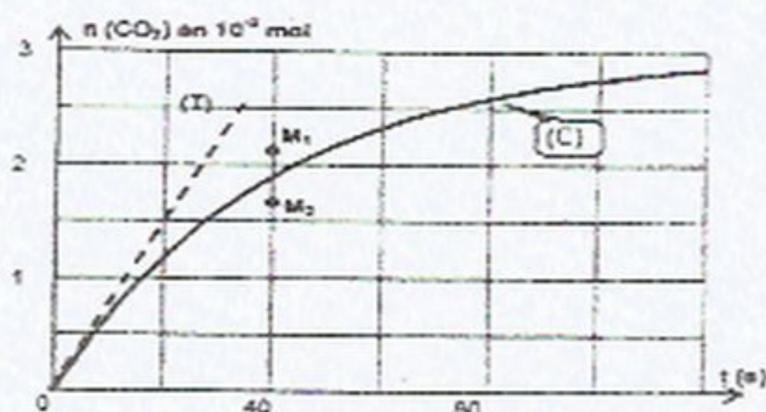


Figure-2-

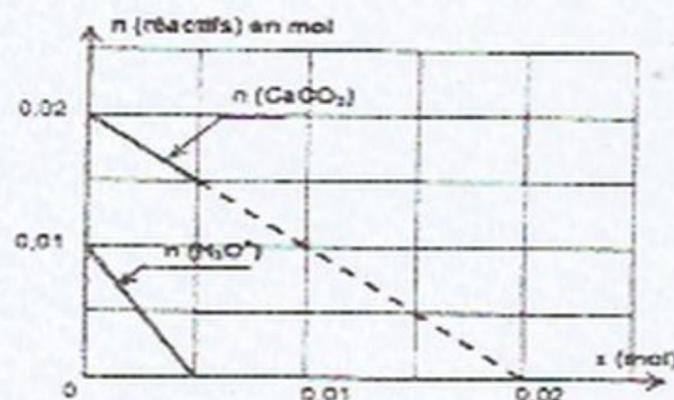


Figure-1-

- Définir l'avancement d'une réaction chimique.
 - A l'aide de ces deux courbes, déterminer le réactif limitant et l'avancement final x_f de la réaction.
- a- Dresser le tableau descriptif, en x , de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

b-Montrer que la vitesse de cette réaction peut s'écrire $v(t) = \frac{dn(CO_2)}{dt}$ où

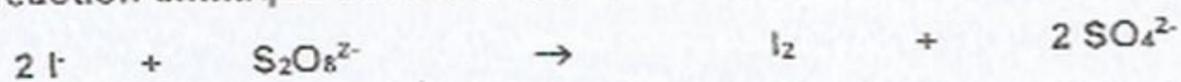
$n(CO_2)$ est la quantité de matière du dioxyde de carbone, présent à un instant t .

- La courbe (C) de la figure 2 représente l'évolution temporelle de la quantité de matière de CO_2 .

- a- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse maximale v_{01} de la réaction.
 - b- Préciser comment varie cette vitesse au cours du temps ; indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation.
- 4) On refait cette expérience à une température $T_2 > T_1$, préciser, en le justifiant, si la nouvelle courbe (C') équivalente à (C) passerait par le point M_1 ou M_2 .

Exercice N°4 :

On effectue le suivi cinétique d'une transformation lente et supposée totale, mettant en jeu la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. Cette réaction chimique est modélisée par l'équation :



- 1) A l'instant $t = 0$, on mélange une solution (S_1) d'iodure de potassium KI, de volume V et de concentration molaire C_1 avec une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$, de même volume V et de concentration molaire C_2 . Par une procédure expérimentale convenable, on suit l'évolution des quantités de matière en ions I^- et en ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction de l'avancement x de la réaction. Les résultats expérimentaux ont permis de tracer les courbes (a) et (b) de la figure 1.

- a- Dresser le tableau descriptif d'avancement x de la réaction.

b- Montrer que la courbe (a) correspond à l'évolution de la quantité de matière en ions I^- en fonction de l'avancement x .

- 2) En exploitant les courbes (a) et (b) :

- a- Justifier que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant et déduire l'avancement final x_f de la réaction.

- b- Déduire les quantités de matière initiales des réactifs I^- et $S_2O_8^{2-}$ notées respectivement n_{01} et n_{02} .

- 3) Sachant que la concentration molaire en ions I^- à la fin de la réaction est $[I^-]_f = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer les valeurs de V , C_1 et C_2 .

- 4) A l'aide d'un dispositif approprié, on trace la courbe de la figure 2 qui représente l'évolution de la quantité de matière $n(I^-)$ au cours du temps.

- a- Montrer que la vitesse de la réaction chimique étudiée peut se mettre sous la forme :

$$v(t) = - \frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$$

- b- Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à l'instant $t = 0$.

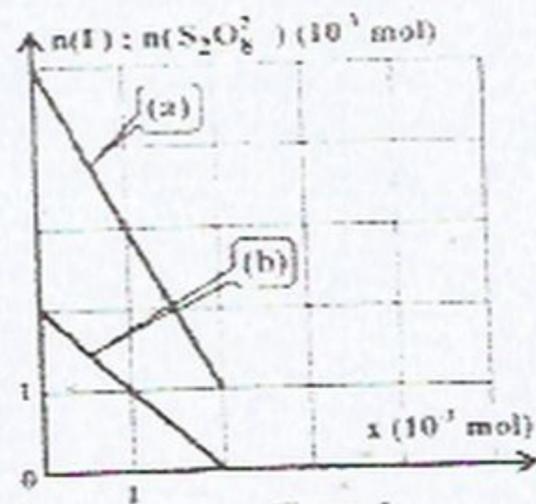


Figure 1

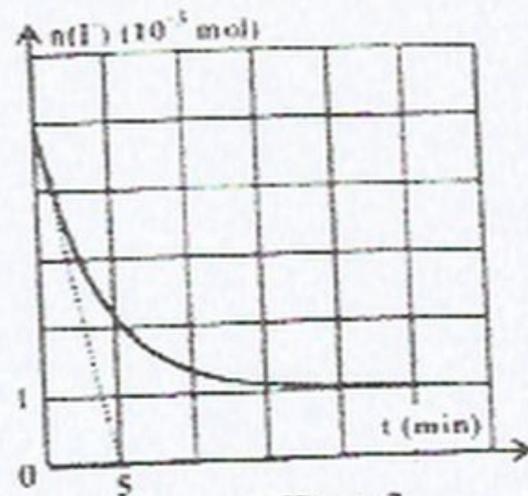


Figure 2

Exercice N°5 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodure I⁻ avec les ions fer III (Fe³⁺), modélisée par : $2I^- + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$

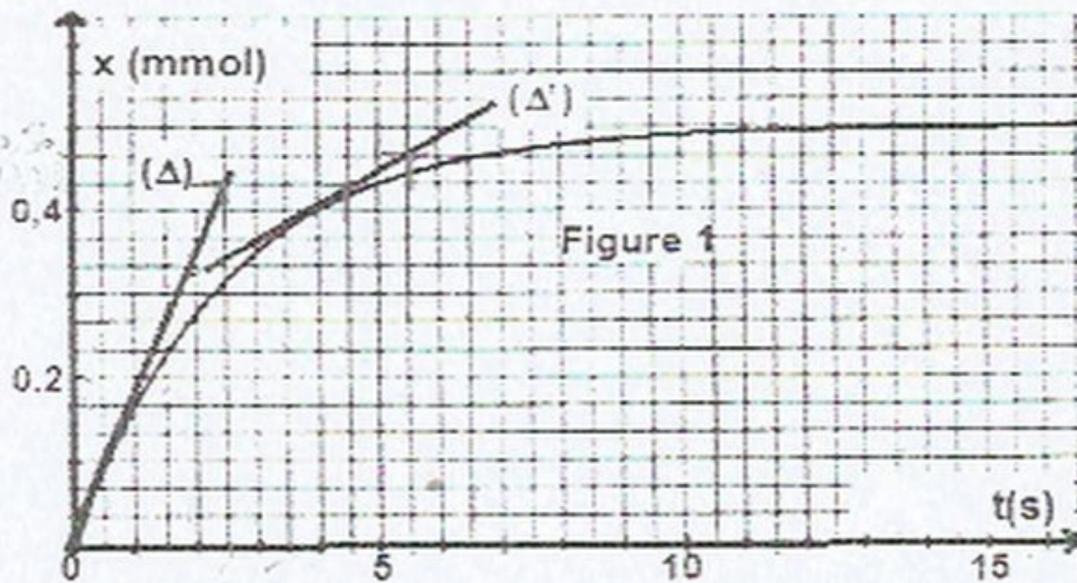
Pour cela, on introduit dans un bécher, un volume $V_1 = 50\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_1 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50\text{mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) de concentration molaire $C_2 = 0,02\text{mol.L}^{-1}$.

1)

- Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits dans le mélange et déduire le réactif limitant.
- Dresser le tableau descriptif d'avancement x de la réaction.
- Préciser la relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité de matière de diiode formée $n(I_2)$ à un instant t donné.
- En déduire l'avancement maximal x_{max} . *($x_{\text{max}} = 0,1 \text{ mol}$)* *($x = n I_2$)*

2) Le mélange obtenu, après homogénéisation, est équitablement réparti sur dix tubes à essais. A un instant t donné, on ajoute de l'eau glacée au contenu de l'un des tubes à essais et on le dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire $C = 5 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. A l'équivalence, il y a décoloration complète de la solution. L'équation de la réaction qui se produit est : $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

- Préciser l'intérêt de l'ajout de l'eau glacée.
 - Interpréter la décoloration du mélange.
 - Déterminer la quantité de matière $n(I_2)$ formée, sachant que le volume de la solution de thiosulfate ajouté est 12mL .
 - En déduire la composition du mélange contenu dans chaque tube à essais à cet instant.
- 3) La courbe de la figure 1 donne l'évolution de l'avancement x de la réaction de I⁻ avec Fe³⁺ au cours du temps. (Δ) et (Δ') sont les tangentes à la courbe respectivement aux instants $t_1 = 0\text{s}$ et $t_2 = 4\text{s}$.



- Justifier, par exploitation de la courbe, s'il s'agit d'une réaction totale ou limitée.
- Déterminer les vitesses de la réaction aux instants $t_1 = 0\text{s}$ et $t_2 = 4\text{s}$.
- Interpréter la variation de la vitesse de la réaction au cours du temps.



Exercice N°6 :

Au cours d'une séance de travaux pratiques, deux groupes d'élèves (G_a) et (G_b) étudient la cinétique de la réaction supposée totale et d'équation :

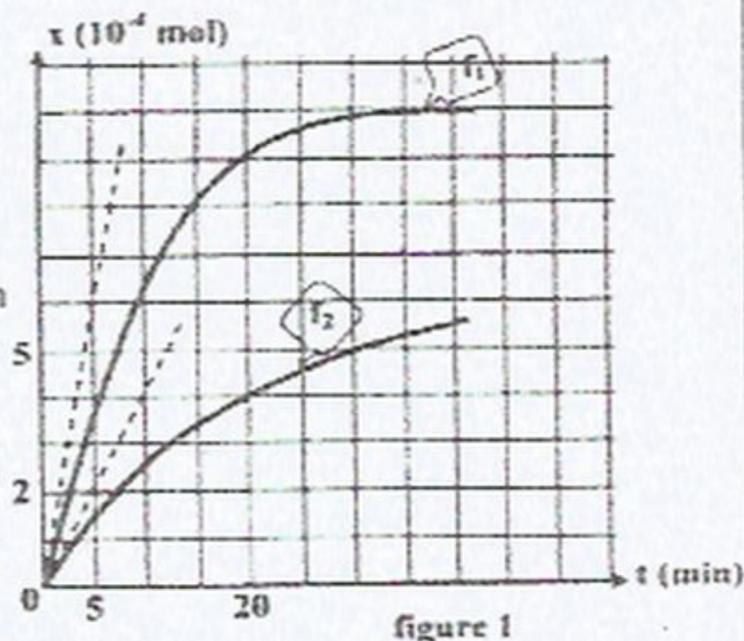


A l'instant $t = 0$ et à une température de 25°C , les élèves des groupes (G_a) et (G_b) réalisent respectivement les mélanges (M_a) et (M_b) suivants :

- Le mélange (M_a) contient :
 - Un volume $V_1 = 90\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.
 - Un volume $V_2 = 10\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.
 - Un excès d'une solution de concentration 1mol.L^{-1} d'acide sulfurique.
- Le mélange (M_b) contient :
 - Un volume $V_3 = 50\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.
 - Un volume $V_2 = 10\text{mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$.
 - Un excès d'une solution de concentration 1mol.L^{-1} d'acide sulfurique.
 - Un volume $V = 40\text{mL}$ d'eau distillée.

Immédiatement après, chacun des groupes effectue, par une méthode appropriée, le suivi de l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps. Ils obtiennent les courbes (f_1) et (f_2) de la figure 1.

- 1- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, de H_2O_2 et de I^- .
- 2- a- Calculer n_{01} .
b- Vérifier que, dans les deux mélanges (M_a) et (M_b), l'eau oxygénée est le réactif limitant de la réaction.
- 3- a- Définir la vitesse instantanée de la réaction.
b- Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0$, la valeur de la vitesse instantanée de la réaction étudiée pour chacun des deux mélanges.
c- Préciser le facteur cinétique qui justifie la disposition relative des deux courbes. En déduire que la courbe (f_1) correspond au groupe (G_a).
- 4- A l'instant $t = 40\text{min}$, préciser si la réaction est terminée pour chacun des groupes. Justifier la réponse.



Exercice N°7 :

A une température θ donnée, on mélange dans un bécher, à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 150\text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2 = 50\text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire C_2 . La réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions $S_2O_8^{2-}$, qui se produit dans ce mélange homogénéisé, est lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Par une méthode expérimentale appropriée, on suit :

- L'évolution au cours du temps de l'avancement x de la réaction qui se produit dans le mélange. On obtient la courbe $x = f(t)$ de la figure 1.
 - L'évolution au cours du temps de la quantité de matière $n(I^-)$ d'ions I^- dans le mélange. On obtient la courbe $n(I^-) = g(t)$ de la figure 2.
- 1) Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, des ions I^- et $S_2O_8^{2-}$ dans le mélange à $t = 0$.
 - 2) a- En exploitant les deux courbes :
 - déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.
 - justifier que I^- n'est pas le réactif limitant.b- Déduire les valeurs de n_{01} et n_{02} .
 - 3) Déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .
 - 4) Déterminer la valeur v_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$.
 - 5) On reprend l'expérience précédente en modifiant uniquement la concentration de la solution (S_2) qui devient C'_2 , de façon que le mélange à $t = 0$ soit réalisé dans les proportions stœchiométriques.
 - a- Déterminer la valeur de C'_2 .
 - b- Préciser, en le justifiant, si la nouvelle valeur v'_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$, est supérieure, inférieure ou égale à v_0 .

