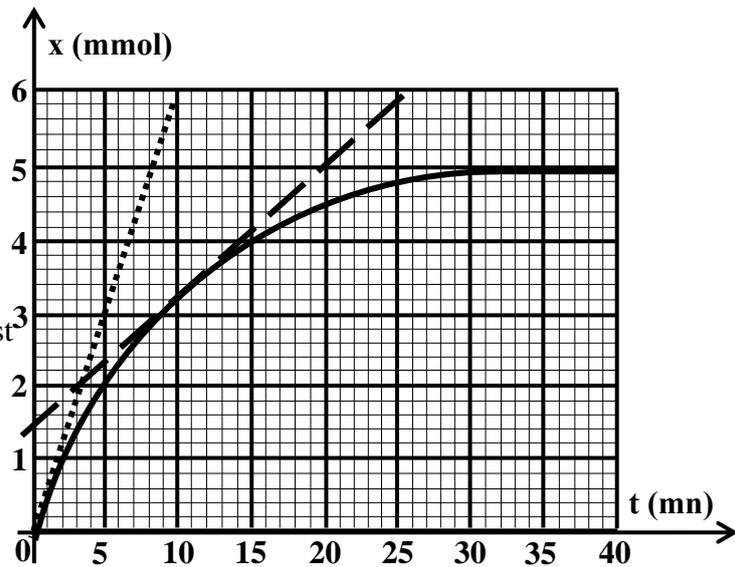


## EXERCICE N°1 :

On considère la réaction d'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$ . Pour cela on mélange un volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  d'une solution KI de concentration molaire  $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'une solution  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'évolution de l'avancement  $x$  de la réaction au cours du temps est donnée par le graphe suivant :

- 1) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 2) Donner les couples redox mis en jeu.
- 3) Déterminer dans les conditions de l'expérience :
  - a- La valeur de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
  - b- La valeur de l'avancement maximal  $x_m$  de la réaction.
  - c- Comparer les valeurs de l'avancement final  $x_f$  et de l'avancement maximal  $x_m$ . La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?
- 4) Définir et déterminer le temps de demi-réaction.
- 5) Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre  $t_1 = 5 \text{ min}$  et  $t_2 = 15 \text{ min}$ .



- 6) a- Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique.
  - b- Déterminer les vitesses instantané  $v_0$  et  $v_3$  respectivement aux instants  $t_0 = 0 \text{ min}$  et  $t_3 = 10 \text{ min}$ .
  - c- Comment évolue la vitesse de la réaction au cours du temps ?
- 7) Donner la composition, en  $\text{mol.L}^{-1}$ , du système à l'instant  $t_4 = 35 \text{ min}$ .

## EXERCICE N°2

On réalise le mélange S, formé par un volume  $V_1=100 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium (KI) acidifiée de concentration molaire  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = V_1$  d'une solution d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) de concentration molaire  $C_2$ . L'équation de la réaction supposée totale entre les ions  $I^-$  et  $H_2O_2$  est  $2 I^- + H_2O_2 + 2 H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4 H_2O$

- 1- Déterminer la quantité de matière initiale de  $I^-$
- 2- Compléter le tableau d'avancement
- 3- La courbe de la figure-1- nous donne l'évolution au cours du temps du nombre de moles de diiode formé dans le mélange réactionnel
  - a- Déterminer les vitesses de la réaction aux instants  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 8 \text{ min}$
  - b- Comparer ces vitesses et conclure
  - c- Quel est le facteur cinétique responsable de la variation de cette vitesse ? Justifier
- 4-a-Montrer que  $H_2O_2$  est le réactif limitant
  - b- En déduire la concentration  $C_2$  de  $H_2O_2$

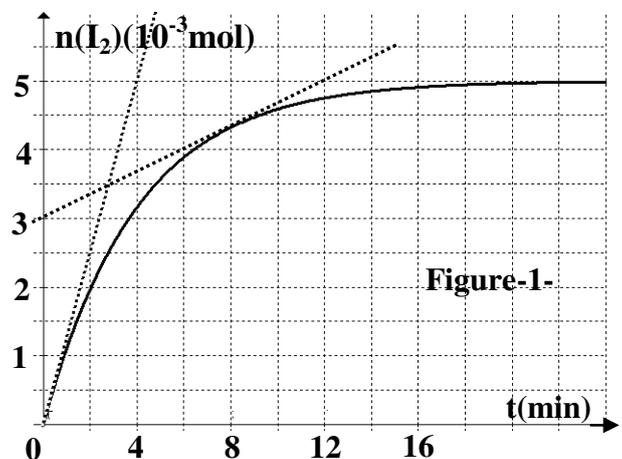
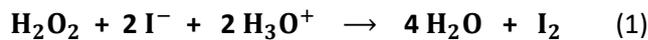


Figure-1-

<b>Equation de la réaction</b>		$2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$			
<b>Etat du mélange</b>	<b>Avancement (mol)</b>	<b>Quantité de matière (mol)</b>			
<b>Initial</b>	<b>0</b>		<b><math>n_0</math></b>	<b>excès</b>	<b>excès</b>
<b>En cours</b>					
<b>Final</b>					

### EXERCICE N°3 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les ions iodures  $\text{I}^-$  apportés par une solution d'iodure de potassium **KI**. L'équation de cette réaction est :

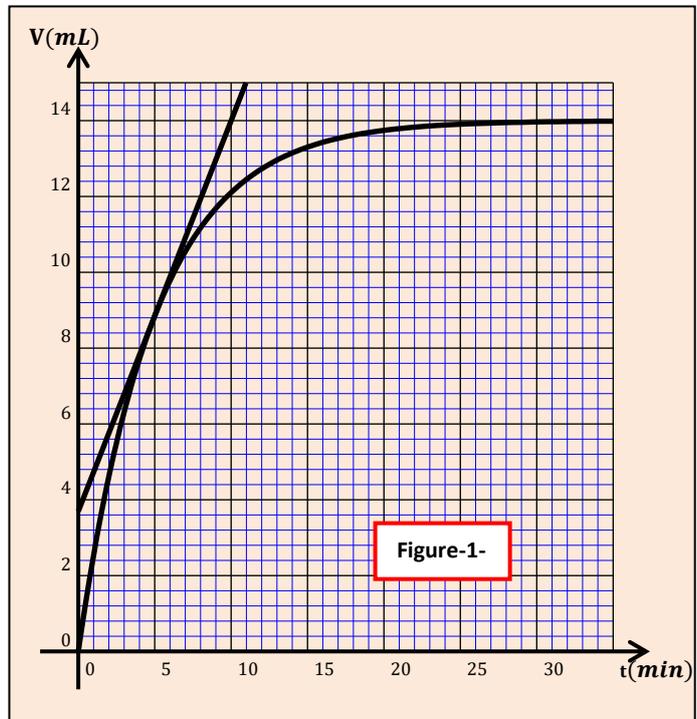


On opère à volume et température constante. A l'instant de date  $t = 0$ , on mélange un volume

$V_1 = 50\text{mL}$  d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  acidifiée ( $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont en excès) de concentration molaire  $C_1 = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 50\text{mL}$  d'iodure de potassium **KI** de concentration molaire  $C_2 = 0,2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La réaction sera suivie par dosage du diode  $\text{I}_2$  formé dans des prélèvements de volume  $V_p = 10\text{mL}$  avec une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration molaire  $C = 4 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On notera  $V$  le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence pour le dosage de chaque prélèvement. L'équation de la réaction de dosage est :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$   
Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la figure-1- qui représente l'évolution du volume  $V$  de thiosulfate de sodium en fonction de temps.



① a) Calculer les quantités de matière initiales  $n_{01}$  et  $n_{02}$  respectivement de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}^-$  dans chaque prélèvement.

b) Dresser le tableau d'avancement de la réaction (1) étudiée.

c) Déterminer le réactif limitant.

② a) Montrer que la quantité de matière de  $\text{H}_2\text{O}_2$  présente dans le mélange à un instant  $t$  est donnée par la relation :  $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = (28 - 2 \cdot V) \cdot 10^{-4}$  (en mol) ;  $V$  en mL

b) En déduire que cette réaction est totale.

③ a) Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique.

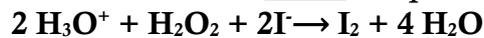
b) Montrer que la vitesse  $\mathcal{V}$  de la réaction peut s'écrire sous la forme :  $\mathcal{V} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{dV}{dt}$

c) Calculer la vitesse de la réaction à l'instant  $t_1 = 5 \text{min}$ .

d) On considère la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant  $t_0 = 0$  et l'instant  $t_2$ . Déterminer  $t_2$  pour lequel la valeur de la vitesse instantanée de la réaction à l'instant  $t_1$  est égale à la valeur de cette vitesse moyenne.

## EXERCICE N°4 :

On se propose d'étudier la cinétique chimique de l'oxydation des ions iodures  $I^-$  par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  en milieu acide selon la réaction totale d'équation :



On prépare quatre erlenmeyers notés (A), (B), (C) et (D) contenant chacun un volume  $V_1 = 60 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) d'iodure de potassium **KI** acidifiée de concentration molaire  $C_1$  pris à une température constante  $\theta$ .

### Expérience n 1 : Détermination de la concentration $C_1$

A l'instant  $t = 0$ , on introduit simultanément dans chacun des erlenmeyers (A), (B) et (C) un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de concentration molaire  $C_2$ . A des dates précises, on ajoute de l'eau glacée aux contenus des erlenmeyers (A), (B) et (C) puis on dose la quantité de diiode  $I_2$  formé par une solution aqueuse ( $S_0$ ) de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration molaire  $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les volumes  $V_{\text{équi}}$  de la solution ( $S_0$ ) ajoutés à l'équivalence sont consignés dans le tableau suivant:

Erlenmeyer	(A)	(B)	(C)
Date (min)	3,5	39	50
$V_{\text{équi}}$ (mL)	6	12	12

La réaction de dosage totale et rapide, est modélisée par l'équation bilan :

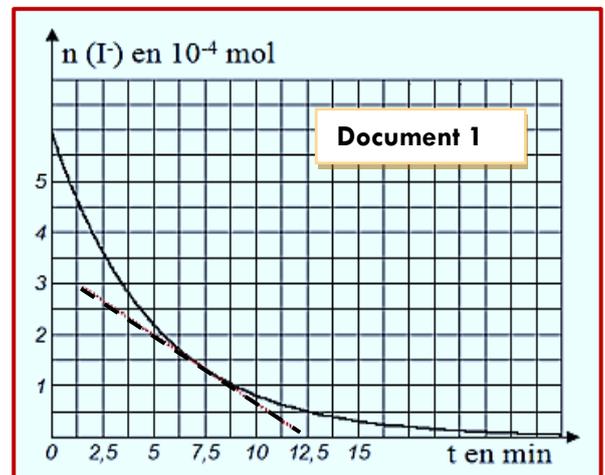
- 1) a- Quel caractère de la réaction étudiée peut-on tirer à partir du tableau ci-dessus? Justifier  
 b- Préciser le rôle de l'eau glacée ajoutée au moment du dosage. En déduire les facteurs cinétiques mis en jeu.
- 2) a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système contenu dans l'un des erlenmeyers.  
 b- Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction. Justifier la réponse.
- 3) A l'instant de date  $t_1 = 3,5 \text{ min}$ , la quantité de  $H_2O_2$  présent dans l'erlenmeyer (A) est  $n_1 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   
 a- Montrer que  $C_2 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$   
 b- Préciser le réactif limitant dans l'erlenmeyer (A). En déduire la valeur de  $C_1$ .

### Expérience n 2 : Calcul de la vitesse de réaction.

On suit au cours du temps la variation de la quantité des ions iodure  $I^-$  dans l'erlenmeyer (D).

On obtient la courbe du **document 1**

- 1- Par exploitation de la courbe de **document 1**, retrouver la valeur de  $C_1$
- 2- a- Définir la vitesse  $v$  d'une réaction chimique.  
 b- Calculer sa valeur  $v_0$  à la date  $t_0 = 7,5 \text{ min}$   
 c- A quelle date cette vitesse est maximale? Justifier la réponse.
- 3- On désigne par  $v_{\text{moy}}$  la vitesse moyenne de la réaction entre les dates  $2,5 \text{ min}$  et  $t_2$ . Déterminer graphiquement l'instant  $t_2$  pour lequel  $v = v_0$  (décrire la méthode utilisée)



## EXERCICE N°5 :

On verse un volume  $V_1 = 40\text{mL}$  d'une solution ( $S_1$ ) de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration molaire  $C_1 = 0,5\text{mol. L}^{-1}$  dans un bécher, auquel on ajoute un volume  $V_2 = 10\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_2 = 5\text{mol. L}^{-1}$ .

Le mélange blanchit progressivement par formation du soufre solide qui cache avec le temps le fond de récipient. L'équation de la réaction supposée totale est :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

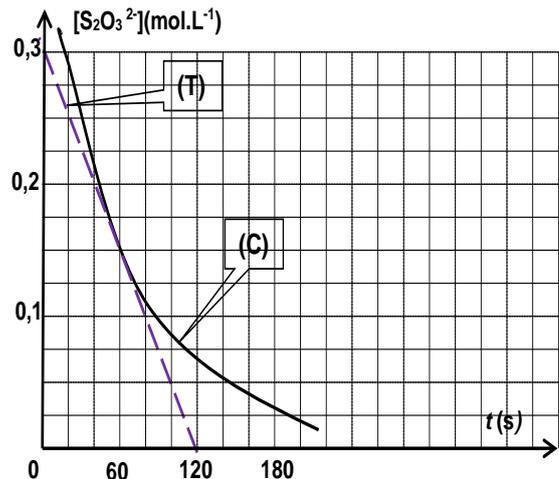
On suit l'évolution temporelle de la réaction en déterminant, par une méthode appropriée, la concentration des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dans le mélange. Cette évolution est représentée par la courbe (C) de la figure 1.

- 1) Calculer la concentration initiale, dans le mélange, en ion thiosulfate  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$  et en ions hydronium  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$
- 2) Compléter le tableau d'évolution de la réaction en fonction de l'avancement volumique  $y$
- 3) Justifier que la réaction étudiée est lente.
- 4)

- a) Montrer que la vitesse de la réaction étudiée peut

$$\text{s'écrire : } v = -(V_1 + V_2) \frac{d([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])}{dt}.$$

Calculer sa valeur à l'instant de date  $t = 60\text{s}$ .



(T) : la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t=60\text{s}$

- b) Expliquer l'évolution de cette vitesse au cours du temps en précisant le facteur cinétique influant.

Equation de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$				
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )				
		Initial	0			
Intermédiaire	$y$					solvant
Final	$y_f$					solvant