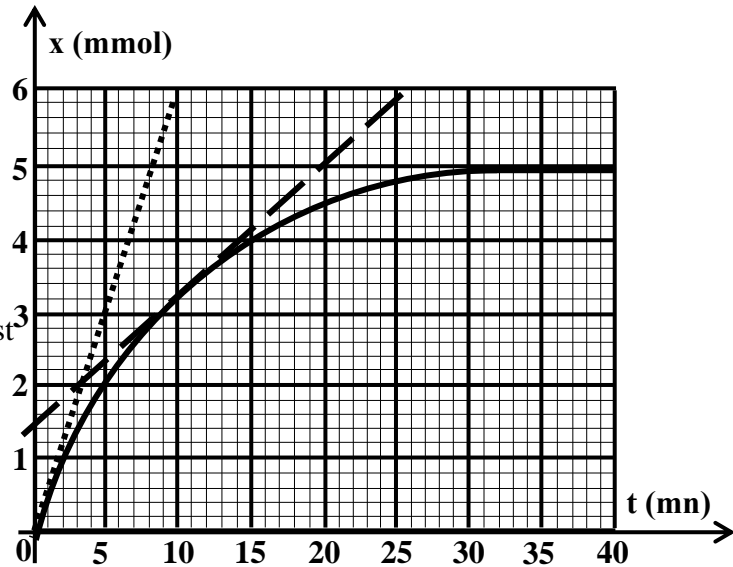


EXERCICE N°1 :

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 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

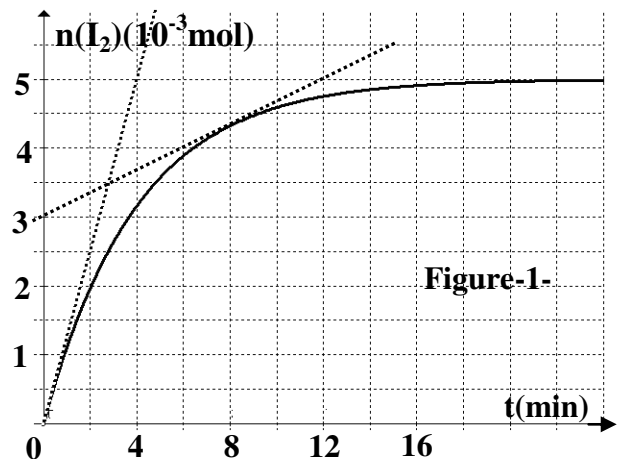
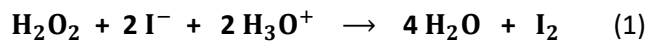


Figure-1-

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

EXERCICE N°3 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée H_2O_2 et les ions iodures I^- apportés par une solution d'iodure de potassium **KI**. L'équation de cette réaction est :

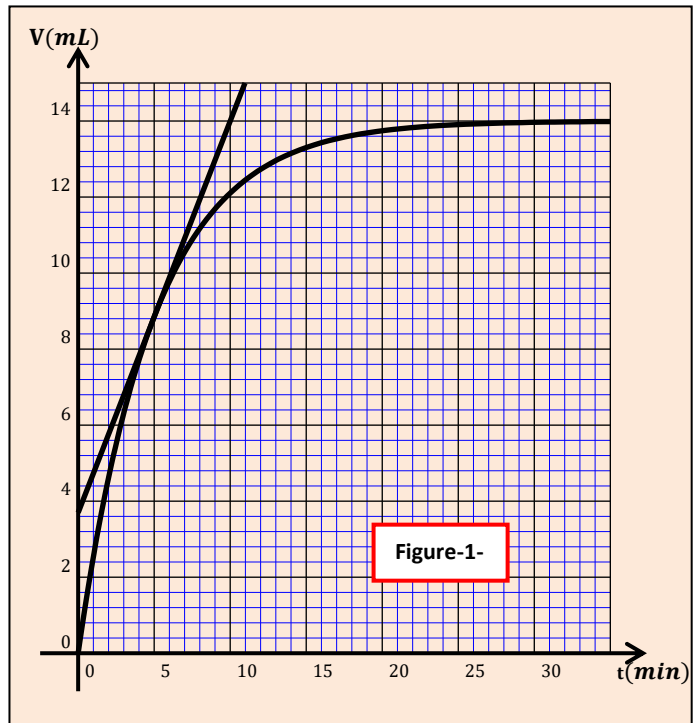


On opère à volume et température constante. A l'instant de date $t = 0$, on mélange un volume

$V_1 = 50\text{mL}$ d'eau oxygénée H_2O_2 acidifiée (H_3O^+ et H_2O sont en excès) de concentration molaire $C_1 = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50\text{mL}$ d'iodure de potassium **KI** de concentration molaire $C_2 = 0,2 \text{mol.L}^{-1}$.

La réaction sera suivie par dosage du diode 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 $C = 4 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$.

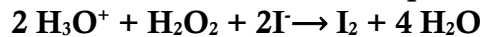
On notera V le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence pour le dosage de chaque prélèvement. L'équation de la réaction de dosage est : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
 Les résultats obtenus ont permis de tracer 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 H_2O_2 et 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 H_2O_2 présente dans le mélange à un instant t est donnée par la relation : $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = (28 - 2.V) \cdot 10^{-4}$ (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 θ .

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 :

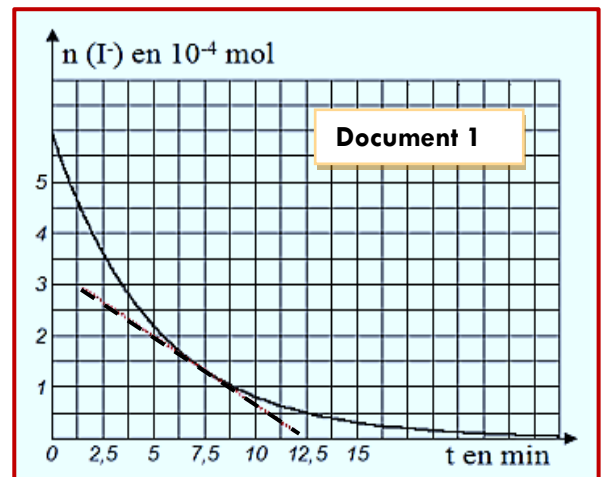
- Quel caractère de la réaction étudiée peut-on tirer à partir du tableau ci-dessus? Justifier
 - Préciser le rôle de l'eau glacée ajoutée au moment du dosage. En déduire les facteurs cinétiques mis en jeu.
- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système contenu dans l'un des erlenmeyers.
 - Déterminer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

- Par exploitation de la courbe de **document 1**, retrouver la valeur de C_1
- Définir la vitesse v d'une réaction chimique.
 - Calculer sa valeur v_0 à la date $t_0 = 7,5 \text{ min}$
 - A quelle date cette vitesse est maximale? Justifier la réponse.
- On désigne par v_{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 : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

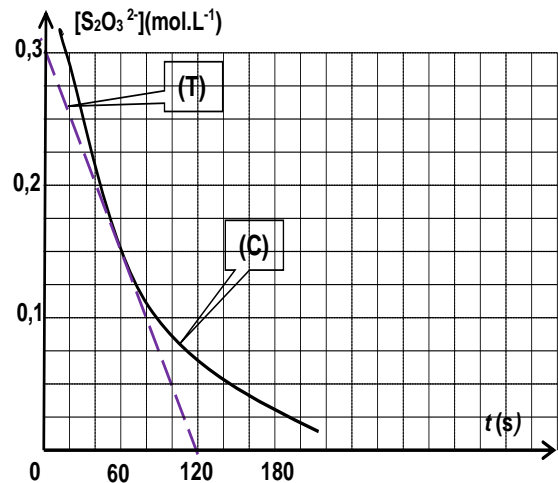
On suit l'évolution temporelle de la réaction en déterminant, par une méthode appropriée, la concentration des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ dans le mélange. Cette évolution est représentée par la courbe (C) de la figure 1.

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

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

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 ⁻¹)				
		Initial	0			
Intermédiaire	y					solvant
Final	y _f					solvant