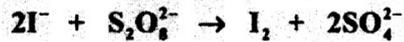


Ex. n°1 : (Principale 2018 Sciences)

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 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 des ions $S_2O_8^{2-}$ 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 .

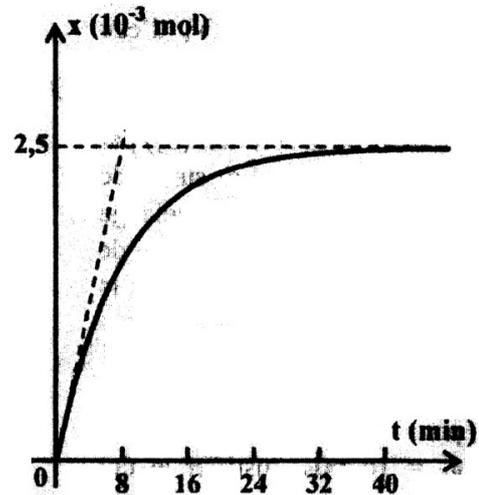


Figure 1

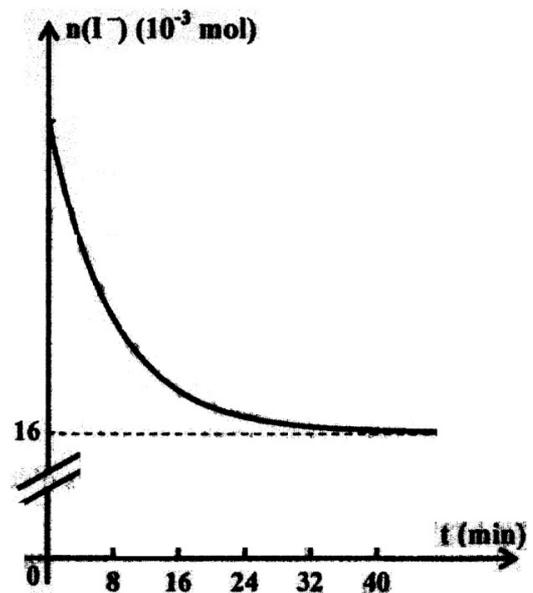


Figure 2

Corrigé

1)

Equation de la réaction		$2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$			
Etat du système	Avancement	Quantités de matière			
$t = 0$	0	n_{01}	n_{02}	0	0
t	x	$n_{01} - 2x$	$n_{02} - x$	x	$2x$
t_{final}	x_f	$n_{01} - 2x_f$	$n_{02} - x_f$	x_f	$2x_f$

2)

a- $x_f = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- D'après la courbe de la figure 2, la quantité de matière finale de I^- n'est pas nulle donc I^- n'est pas le réactif limitant.

b- $n_{02} - x_f = 0 \Rightarrow n_{02} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{01} - 2x_f = 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow n_{01} = 21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3) $C_1 = \frac{n_{01}}{V_1} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$

$C_2 = \frac{n_{02}}{V_2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

4) $v_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 3,125 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$

5)

a- $C_2' = \frac{n_{02}}{V_2} = \frac{n_{01}}{2V_2} = 0,21 \text{ mol.L}^{-1}$

b- $v_0' > v_0$, car la concentration des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ augmente (facteur cinétique)

Ex. n°2 : (Contrôle 2013 Maths)

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodure (I^-) avec les ions fer III (Fe^{3+}), 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 de concentration molaire $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) de concentration molaire $C_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.

1-a- Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits dans le mélange et déduire le réactif limitant.

b- Préciser, en utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, la relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité de diiode formée $n(I_2)$ à un instant t donné.

c- En déduire l'avancement maximal x_{max} .

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 $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équivalence, il y a décoloration complète de la solution.

L'équation de la réaction qui se produit est : $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

a- Préciser l'intérêt de l'ajout de l'eau glacée.

b- Interpréter la décoloration du mélange.

c- Déterminer la quantité de matière $n(I_2)$ formée, sachant que le volume de la solution de thiosulfate ajouté est de 12 mL .

d- En déduire la composition du mélange contenu dans chaque tube à essais à cet instant.

3- La courbe de la figure 1 donne la variation de l'avancement x de la réaction de I^- avec Fe^{3+} , au cours du temps.

a- Justifier, par exploitation de la courbe, s'il s'agit d'une réaction totale ou limitée.

b- Déterminer la vitesse de la réaction aux instants $t_1 = 0 \text{ s}$ et $t_2 = 4 \text{ s}$.

c- Interpréter la variation de la vitesse de la réaction au cours du temps.

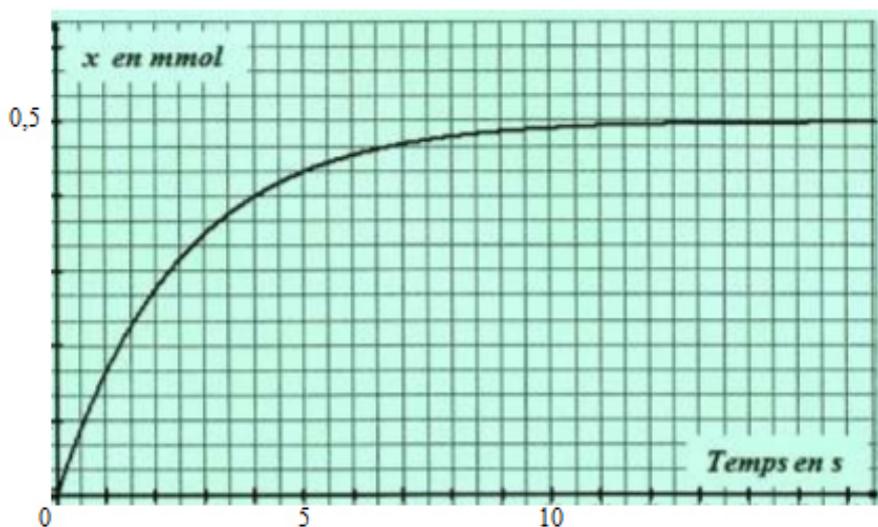


Figure-1

Corrigé

1-a Iodure de potassium : $KI \rightarrow K^+ + I^-$

Sulfate de fer (III) : $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$

les quantités de matière initialement introduites dans le mélange

$$n_{o(I^-)} = C_1 V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{o(Fe^{3+})} = 2C_2 V_2 = 10^{-3} \text{ mol. Lorsque les réactifs réagissent dans les}$$

proportions stœchiométriques $\frac{n_{(I^-)}}{2} = \frac{n_{(Fe^{3+})}}{2} \Rightarrow n_{(I^-)} = n_{(Fe^{3+})}$ OR $n_{o(Fe^{3+})}$ est inférieure à $n_{o(I^-)}$ $\Rightarrow Fe^{3+}$ est le réactif limitant.

1-b l'équation de la réaction est : $2 I^- + 2 Fe^{3+} \rightleftharpoons 2 Fe^{2+} + I_2$

t_i	$n_{o(I^-)}$	$n_{o(Fe^{3+})}$	0	0
t	$n_{o(I^-)} - 2x$	$n_{o(Fe^{3+})} - 2x$	$2x$	x
t_f	$n_{o(I^-)} - 2x_f$	$n_{o(Fe^{3+})} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

$$\Rightarrow n_{(I_2)} = x$$

1-c Fe^{3+} est le réactif limitant.

$$\Rightarrow n_{o(Fe^{3+})} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{n_{o(Fe^{3+})}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

2-a l'eau glacée permet de ralentir considérablement la réaction.

2-b La décoloration du mélange est due à la transformation de toute la quantité de I_2 en ions I^-

2-c A l'équivalence $n_{(I_2)} = \frac{n_{(S_2O_3^{2-})}}{2} = \frac{CV}{2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

2-d La composition initiale du mélange dans chaque tube est:

$$n_{o(I^-)_{\text{tube}}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; n_{o(Fe^{3+})_{\text{tube}}} = 10^{-4} \text{ mol.}$$

La composition du mélange dans chaque tube à l'instant t est:

$$n_{(I^-)} = 5 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{(Fe^{3+})} = 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5} = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; n_{(Fe^{2+})} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol et } n_{(I_2)} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

3-a $n_{(I_2)_f} = x_f = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = x_{\max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, la réaction est donc totale

3-b Aux instants : $t_1=0$, $v_1 = (0,366 \cdot 10^{-3} - 0)/(2 - 0) = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\text{Et } t_2 = 4\text{s}, v_2 = (0,4 \cdot 10^{-3} - 0,233 \cdot 10^{-3})/(4 - 0) = 4,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

3-c La vitesse v_2 est inférieure à v_1 à cause de la diminution de la concentration des réactifs (un facteur cinétique) au cours du temps.

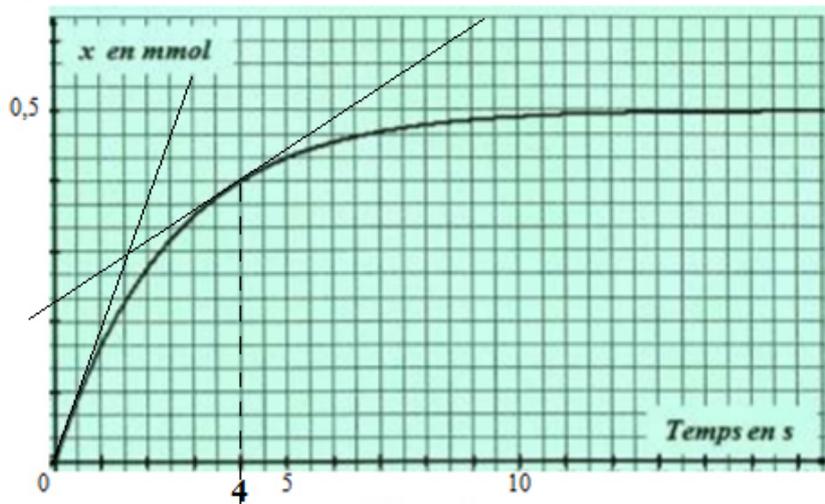
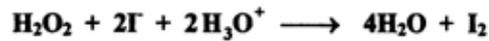


Figure 1



Ex. n° 3: (Principale 2016 Maths)

L'oxydation des ions iodure Γ 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 Γ dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $[\Gamma]_0$.
- a- Calculer $[\Gamma]_0$.
- 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.

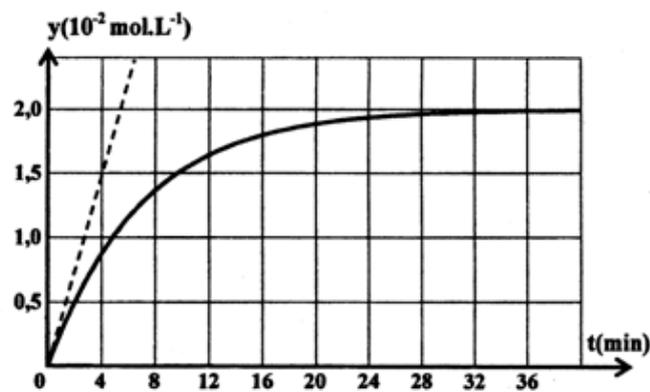


figure 1

- 2- a- En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les concentrations finales $[\text{I}_2]_f$ et $[\Gamma]_f$.
- 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 la vitesse volumique instantanée de la réaction, à l'instant $t = 0$, augmente ou diminue.

Corrigé

$$1) \text{ a- } [\Gamma^-]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} ; [\Gamma^-]_0 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{b- } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

c-

Equation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\Gamma^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$			
Etat du système	avancement	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\Gamma^-]_0$	-	0
Intermédiaire	y	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - y$	$[\Gamma^-]_0 - 2y$	-	y
final	y _f	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - y_f$	$[\Gamma^-]_0 - 2y_f$	-	y _f

$$2) \text{ a- } y_f = [\text{I}_2]_f = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\Gamma^-]_f = [\Gamma^-]_0 - 2y_f = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

b- $[\Gamma^-]_f \neq 0$, la réaction est totale H_2O_2 est le réactif limitant.

$$\text{c- } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - y_f = 0 ; \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = y_f ; \frac{C_1}{2} = y_f ; C_1 = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

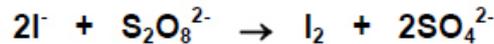
$$3) v = \frac{dy}{dt}, \text{ à } t=0 \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t=0} = 3,75.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

4) a- $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1}{2} = 2,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = \frac{[\Gamma^-]_0}{2}$; le mélange est réalisé dans les proportions stœchiométriques, y_f est modifié ; y_f = 2,5 10⁻² mol.L⁻¹

b- La vitesse à t=0 augmente car la concentration initiale du réactif H_2O_2 a augmenté.

Ex. n°4 : (Contrôle 2020 sciences)

On étudie la transformation lente et supposée totale de la réduction des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ par les ions iodures I^- modélisée par l'équation suivante :



À une température θ_1 adéquate, on réalise les deux expériences suivantes :

Expérience 1 :

À l'instant $t = 0$, on mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) de peroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) de concentration molaire $C_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire $C_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Par une méthode appropriée, on suit l'évolution au cours du temps de la quantité de matière de diiode I_2 formée. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe $x = f(t)$, donnée par la figure 1, représentant l'évolution de l'avancement x de la réaction au cours du temps.

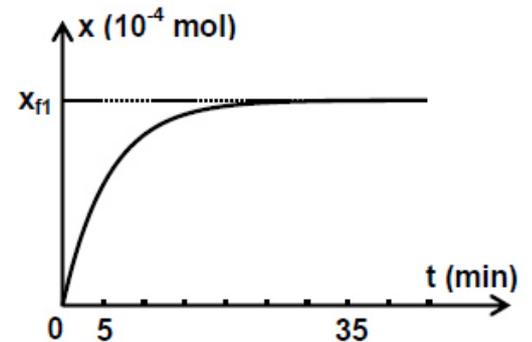


Figure 1

- 1) Dresser le tableau descriptif en avancement x , relatif à la réaction étudiée.
- 2) Préciser en le justifiant, le réactif limitant. En déduire la valeur de l'avancement final x_{f1} .
- 3) Déterminer la valeur de la vitesse moyenne v_{m1} de la réaction étudiée pendant la durée $\Delta t_1 = 30 \text{ min}$ mesurée à partir de l'instant $t = 0$.

Expérience 2 :

Dans trois béchers identiques (B_1), (B_2) et (B_3), on prépare trois mélanges contenant chacun un volume V_1 de (S_1), un volume V'_2 de (S_2) et un volume V_e d'eau distillée (chaque mélange a un volume total : $V_T = V_1 + V'_2 + V_e = 50 \text{ mL}$). Par une méthode expérimentale convenable, on détermine, pour chacun des mélanges, la durée Δt_i ($i = 1, 2, 3$) nécessaire à la formation de la même quantité de matière finale de I_2 obtenue dans l'expérience 1.

La durée Δt_i est mesurée à partir de l'instant auquel le mélange est réalisé. Pour chaque mélange, les volumes et la durée correspondants sont reportés dans le tableau ci-contre.

Bécher	(B_1)	(B_2)	(B_3)
V_1 (mL)	10	10	10
V'_2 (mL)	40	30	20
V_e (mL)	0	10	20
$\Delta t_{i(i=1,2,3)}$ (min)	Δt_1	Δt_2	Δt_3

On désigne par :

- v_{m2} , la vitesse moyenne de la réaction étudiée dans le bécher (B_2) pendant Δt_2 ;
 - v_{m3} , la vitesse moyenne de la réaction étudiée dans le bécher (B_3) pendant Δt_3 .
- 1) Justifier que dans les trois béchers, l'avancement final x_f de la réaction étudiée est égal à x_{f1} .
 - 2) Indiquer pourquoi ajoute-on de l'eau distillée dans les béchers (B_2) et (B_3).
 - 3) a- Justifier que $v_{m1} > v_{m2} > v_{m3}$.
b- En déduire une comparaison entre Δt_1 , Δt_2 et Δt_3 .

Corrigé

1)

		Equation de la réaction			
		$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$			
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
initial	0	C_2V_2	C_1V_1	0	0
intermédiaire	x	$C_2V_2 - 2x$	$C_1V_1 - x$	x	2x
final	x_f	$C_2V_2 - 2x_f$	$C_1V_1 - x_f$	x_f	$2x_f$

$$2) \frac{n_0(I^-)}{2} = \frac{C_2V_2}{2} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = C_1V_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_0(S_2O_8^{2-}) < \frac{n_0(I^-)}{2} \Rightarrow S_2O_8^{2-} \text{ est le réactif limitant}$$

$$C_1V_1 - x_f = 0 \Rightarrow x_f = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3)

$$v_{m1} = \frac{x_f}{\Delta t_1} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

Expérience 2 :1) $S_2O_8^{2-}$ reste toujours le réactif limitant .2) L'ajout de l'eau permet de maintenir le volume total V_T constant $\Rightarrow [S_2O_8^{2-}]_i$ constante alors que $[I^-]_i$ diminue

3) a-

$$[I^-]_{i1} > [I^-]_{i2} > [I^-]_{i3}$$

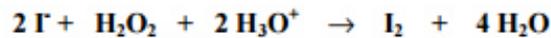
$[I^-]$ qui est un facteur cinétique diminue de B_1 à $B_3 \Rightarrow v_m$ diminue $\Rightarrow v_{m1} > v_{m2} > v_{m3}$.

$$b- \frac{x_f}{\Delta t_1} > \frac{x_f}{\Delta t_2} > \frac{x_f}{\Delta t_3} \Rightarrow \Delta t_3 > \Delta t_2 > \Delta t_1$$



Ex. n°5 : (Principale 1998 Maths-Sciences)

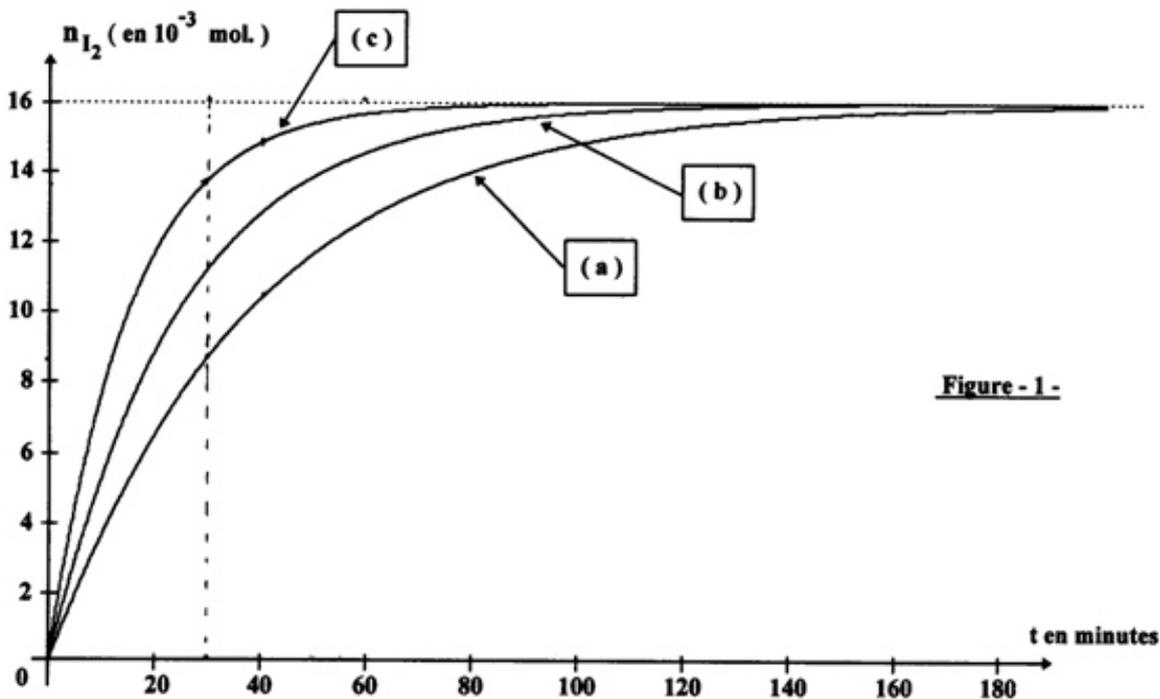
On réalise l'oxydation des ions iodures Γ^- par l'eau oxygénée H_2O_2 en milieu acide selon la réaction totale d'équation :



Trois expériences sont réalisées suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau en utilisant le même volume du mélange réactionnel

Numéro de l'expérience	1	2	3
Quantité initiale de H_2O_2 en 10^{-3} mol.	n_0	n_0	n_0
Quantité initiale de Γ^- en 10^{-3} mol.	40	80	80
Quantité initiale de H_3O^+	En excès	En excès	En excès
Température du milieu réactionnel en $^\circ\text{C}$	20	40	20

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation du nombre de moles de diiode formé n_{I_2} en fonction du temps t au cours de chacune des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure-1.



- 1) Dire, en le justifiant, si H_3O^+ joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune des trois expériences.
- 2) Préciser, en le justifiant, la nature du réactif en défaut ; en déduire la valeur de x .
- 3) a- Déterminer, à partir du graphe, la vitesse moyenne d'apparition du diiode entre les instants $t_1 = 0$ min et $t_2 = 30$ min à partir de chacune des trois courbes (a), (b) et (c).
b- Attribuer, en le justifiant, la case qui convient à chacune des lettres a, b et c dans le tableau suivant pour désigner la courbe correspondant à chacune des trois expériences :

Numéro de l'expérience	1	2	3
La courbe correspondante			

- 4) En se plaçant dans les conditions de l'expérience où la réaction est la plus rapide, déterminer la vitesse de la réaction à la date $t_3 = 40$ min.

Corrigé

- 1) H_3O^+ joue le rôle de réactif car il est consommé au cours de la réaction chimique.
 2) H_2O_2 est le réactif en défaut car la quantité finale de I_2 formé n'a pas été modifiée quand on a augmenté la quantité de I^- dans les expériences (2) et (3).

$$n(H_2O_2)_f = n_o - x_f = 0 \quad \text{d'où : } n_o = x_f = n_{I_2 \text{ final}} = 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

- 3) a- La vitesse moyenne d'apparition du diiode entre t_1 et t_2 est donnée par

$$v_{\text{moy}} = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{n(I_2)(t_2) - n(I_2)(t_1)}{t_2 - t_1}$$

$$v_{\text{moy}}(a) = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}, \quad v_{\text{moy}}(b) = 3,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}, \quad v_{\text{moy}}(c) = 4,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

b-

Pour les expériences (1) et (3), on a utilisé la même concentration de H_2O_2 et la même température mais pour l'expérience (3) la concentration du réactif I^- est plus grande, donc elle est plus rapide.
 Pour les expériences (2) et (3), on a utilisé la même concentration des réactifs I^- et H_2O_2 mais pour l'expérience (2) la température est plus élevée donc elle est plus rapide.

Comme on a : $v_{\text{moy}}(a) < v_{\text{moy}}(b) < v_{\text{moy}}(c)$, on obtient le tableau suivant :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
La courbe correspondante	(a)	(c)	(b)

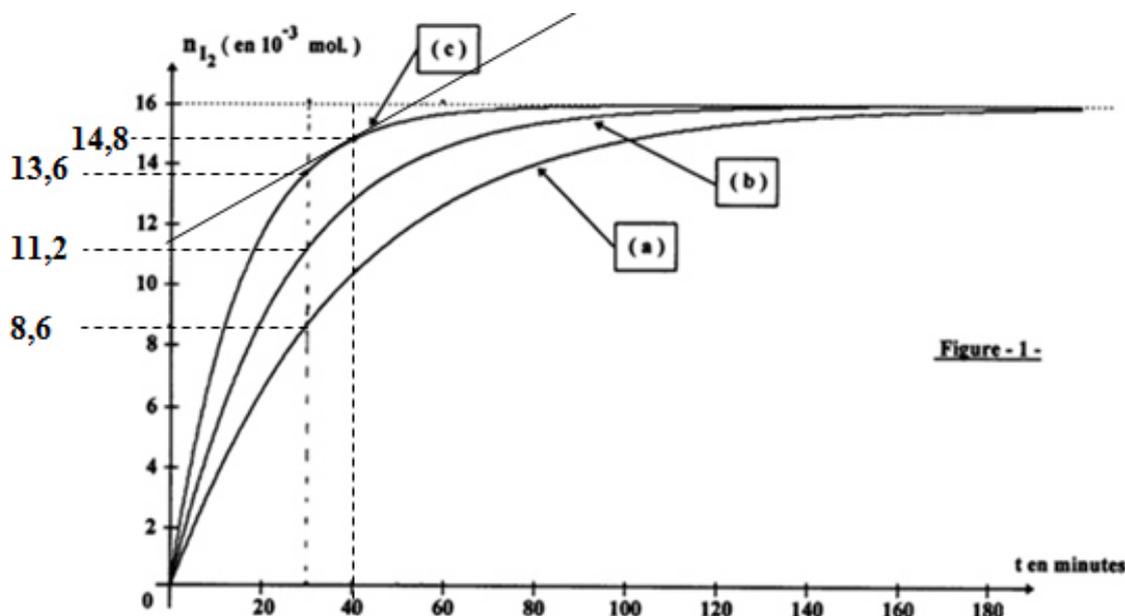
$$4) \quad v(I_2) = \frac{dx}{dt} = \frac{dn(I_2)}{dt}$$

sa valeur pour l'expérience n° 2, est donné par la pente de la tangente à la courbe (c) à l'instant t_3 .

$$v(I_2) = (14,8 - 11,4) \cdot 10^{-3} / (40 - 0) = 8,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

Remarque : Souvent même si une justification n'est pas exigée explicitement, toute réponse non justifiée est toujours de nature gratuite et non valide donc sans valeur scientifique.

On revient ensuite à la détermination graphique de la pente d'une tangente à une courbe avec les unités adéquates. La précision du résultat obtenu exige un tracé soigné. On tolère cependant lors des corrections des écarts qui vont jusqu'à 10% et plus.



Ex. n°6 : (Contrôle 2018 Maths)

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:

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

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.

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

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

- Montrer que la vitesse de la réaction chimique étudiée peut se mettre sous la forme : $v(t) = - \frac{1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt}$.
- Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à l'instant $t = 0$.

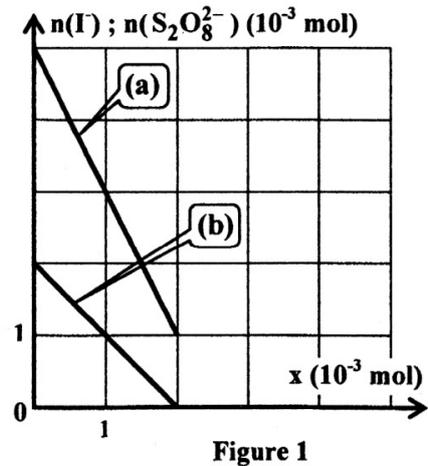


Figure 1

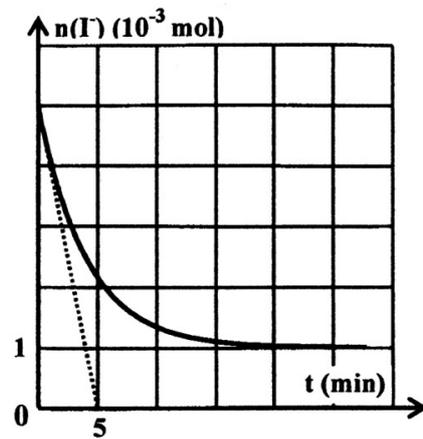


Figure 2

Corrigé

1) a-

Équation chimique		$2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0	C_1V	C_2V	0	0
intermédiaire	x	$C_1V - 2x$	$C_2V - x$	x	2x
final	x_f	$C_1V - 2x_f$	$C_2V - x_f$	x_f	$2x_f$

b- La courbe (a) correspond à l'évolution de la quantité de matière des ions I^- . En effet, la décroissance de I^- est deux fois plus grande que celle de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

2) a- La courbe (b) montre qu'à l'état final l'avancement final x_f est égale à la quantité de matière initiale des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est le réactif limitant. $x_f = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.

b- $n_{0_1} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{0_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.

3) $[\text{I}^-]_f = \frac{n_{0_1} - 2x_f}{2V} \Rightarrow V = \frac{n_{0_1} - 2x_f}{2[\text{I}^-]_f} = 50 \text{ mL}$.

$C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4) a- $v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(C_1V - n(\text{I}^-))}{dt}$. Soit $v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dn(\text{I}^-)}{dt}$.

b- $\frac{dn(\text{I}^-)}{dt}$ est la pente de la tangente à la courbe $n(\text{I}^-) = f(t)$ à $t = 0$.

$v(0) = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$.

Ex. n°7 : (Principale 2005 Maths-Sciences)

L'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ est une réaction totale et lente d'équation bilan :



le diiode I_2 est de couleur jaune - brunâtre .

Expérience n°1 : On dispose de deux bêchers (A) et (B) correspondant à la description de la figure - 2 - :

A une date $t = 0$ on mélange les contenus des deux bêchers.

1 - Le mélange réactionnel prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée au cours du temps.

Préciser, en le justifiant, lequel des deux caractères de la réaction (1), lente ou totale, est confirmée par cette observation ?

2 - **Détermination de la quantité de diiode formée à différentes dates t** :

On effectue régulièrement, à partir du mélange réactionnel, un prélèvement de 10 mL auquel on ajoute de l'eau glacée puis on y détermine la quantité de diiode formée à l'aide d'un dosage approprié . Ceci permet de tracer la courbe $[I^-] = f(t)$ représentée sur la figure - 3 - de la page - 5/5 - à remplir par le candidat et à remettre avec la copie .

a - Préciser si t correspond à :

- la date à laquelle est effectuée la dilution du prélèvement avec de l'eau glacée
- la date à laquelle l'équivalence est atteinte au cours du dosage .

b - L'un des deux réactifs est en défaut . Dédurre, à partir du graphe, s'il s'agit de I^- ou de $S_2O_8^{2-}$.

c - Déterminer, en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la vitesse volumique de la réaction à la date $t = 0$.

La méthode utilisée sera indiquée sur la courbe de la figure - 3 - .

Expérience n°2

On refait l'expérience précédente en procédant de la manière suivante :

au contenu du bêcher (A), on commence par ajouter 1,652g de cristaux d'iodure de potassium KI que l'on dissout jusqu'à obtenir une solution limpide et homogène ; et à une date $t = 0$, on mélange les contenus des deux bêchers . On suppose que la dissolution des cristaux n'a pas entraîné un changement du volume dans le bêcher (A) qui reste égal à 100 mL .

3 - Dans le cadre de l'expérience n°2 , il est question de tracer la courbe $[I^-] = f(t)$ sur la figure - 3 - à remplir par le candidat et à remettre avec la copie .

Pour cela il est demandé au candidat :

- d'effectuer les calculs nécessaires
- de comparer, en le justifiant, les vitesses initiales de la réaction dans les deux expériences et d'en déduire un tracé approximatif de la tangente (T_2) à la courbe $[I^-] = f(t)$ à la date $t = 0$
- de tracer la courbe .

On donne les masses molaires atomiques suivantes : $M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(I) = 126,1 \text{ g.mol}^{-1}$

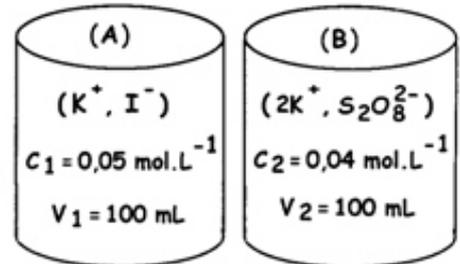


figure - 2 -

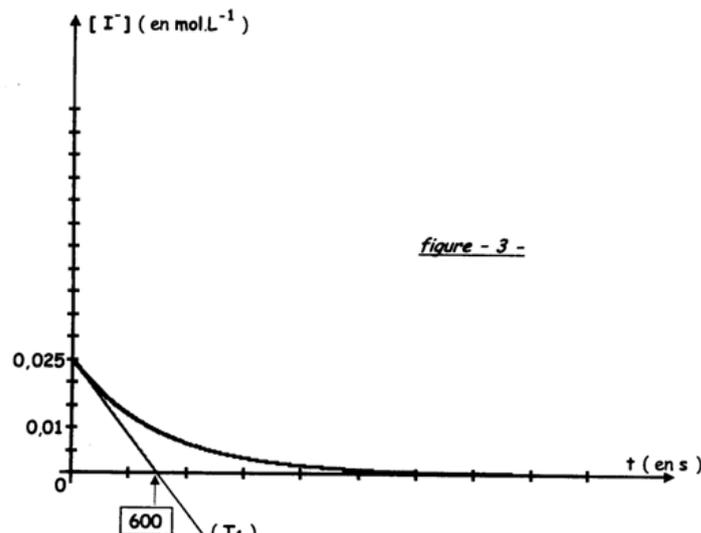


figure - 3 -

Corrigé

1/ La coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée au cours du temps confirme le caractère lent de la réaction (1).

2/ a) t correspond à la date à laquelle est effectuée la dilution du prélèvement avec de l'eau glacée car la réaction est pratiquement bloquée à cet instant.

b) Le réactif en défaut est I⁻. En effet d'après le graphe, le réactif I⁻ est totalement consommé en fin de réaction.

c) La vitesse volumique de la réaction est définie par : $v_v(t) = v(t)/V_S = (dx/dt)/V_S = dy/dt$;

or on a : $[I^-] = [I^-]_i - 2y$; d'où : $d[I^-]/dt = -2dy/dt = -2 v_v(t)$.

$$\text{Soit : } v_v(0) = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[I^-]}{dt} \right) (0) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{0 - 0,025}{600 - 0} = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

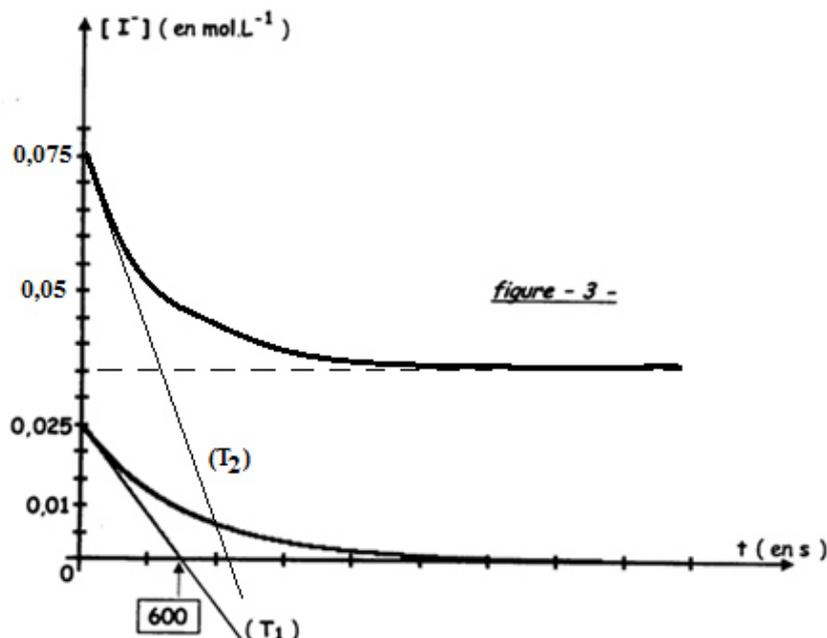
3/ Pour l'expérience (1), on a : $[S_2O_8^{2-}]_{i1} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et : $[I^-]_{i1} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{Pour l'expérience (2), on a : } [S_2O_8^{2-}]_{i2} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et : } [I^-]_{i2} = \frac{C_1 V_1 + \frac{m(KI)}{M(KI)}}{V_1 + V_2} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'expérience (2), à $t=0$, est plus rapide que l'expérience (1) puis la concentration du réactif I⁻ est plus grande pour l'expérience (2).

* $\frac{1}{2} [I^-]_{i2} > [S_2O_8^{2-}]_{i2}$; donc $S_2O_8^{2-}$ devient le réactif limitant et par suite :

$$[I^-]_{f2} = [I^-]_{i2} - 2y_{f2} = [I^-]_{i2} - 2[S_2O_8^{2-}]_{i2} = 7,5 \cdot 10^{-2} - 2 \times 2 \cdot 10^{-2} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$



Ex. n°8 : (Principale 2014 Maths)

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on étudie expérimentalement l'évolution de la réaction entre les ions iodure Γ et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ qui mène à la formation de diiode I_2 et des ions sulfate SO_4^{2-} . L'équation de la réaction qui se produit est : $S_2O_8^{2-} + 2 \Gamma \rightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$.

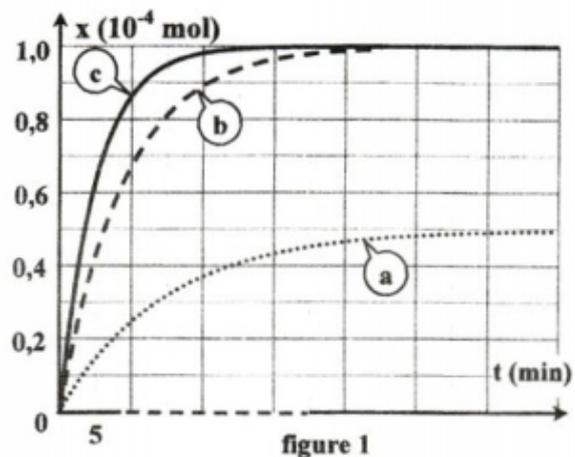
On dispose d'une solution (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quatre groupes d'élèves G_1 , G_2 , G_3 et G_4 réalisent séparément des expériences dans différentes conditions. Pour cela, chaque groupe mélange au même instant, pris comme origine du temps, un volume V_1 de (S_1) avec un volume V_2 de (S_2) et complète par de l'eau distillée pour obtenir un mélange de volume final $V = 100 \text{ mL}$.

Le tableau ci-après récapitule les conditions dans lesquelles sont réalisées les quatre expériences.

Le suivi de l'évolution de l'avancement x de cette réaction au cours du temps, a permis aux groupes G_1 , G_2 et G_3 d'obtenir les courbes de la figure 1.

Groupe	G_1	G_2	G_3	G_4
Volume de (S_1) en mL	20	10	20	20
Volume de (S_2) en mL	20	10	20	20
Volume d'eau ajouté en mL	60	80	60	60
Présence des ions Fe^{2+}	non	non	non	oui
Température en °C	20	20	60	20



- On s'intéresse à l'expérience réalisée par le groupe G_1 .
 - Déterminer, à l'instant $t = 0$, les nombres de moles n_{01} de Γ et n_{02} de $S_2O_8^{2-}$.
 - Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique et déterminer le réactif limitant.
 - Déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction.
- Préciser les facteurs cinétiques mis en jeu au cours des expériences réalisées par les groupes G_1 , G_2 et G_3 .
 - Attribuer à chaque groupe la courbe correspondant à son expérience. Justifier la réponse.
 - Montrer que la réaction étudiée est pratiquement totale.
- L'une des réactions réalisées par l'un des groupes G_1 ou G_4 , atteint l'état d'équilibre plus rapidement que l'autre.
 - Donner le rôle joué par les ions Fe^{2+} au niveau de la cinétique de la réaction.
 - En justifiant la réponse, préciser parmi G_1 ou G_4 , le groupe dont la réaction atteint son état final plus rapidement.

Corrigé

1-a- $n_{01} = C_1 \cdot V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n_{02} = C_2 \cdot V_2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Equation de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$			
Etat	x (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	10^{-4}	$20 \cdot 10^{-4}$	0	0
final	x_f	$10^{-4} - x_f$	$20 \cdot 10^{-4} - 2x_f$	x_f	$2x_f$

$\frac{n_{01}}{2} > n_{02}$ Le réactif limitant est $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

1-c- $x_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ mol}$.

2-a- Les facteurs cinétiques mis en jeu : **concentration des réactifs et température.**

2-b- G_1 et G_3 travaillent à mêmes concentrations, donc ils trouvent la même valeur de x_f .
 D'autre par G_3 travaille à température supérieure à celle à laquelle travaille G_1
 donc la réaction de G_3 est plus rapide que celle de G_1 .

La courbe (c) $\Rightarrow G_3$ et La courbe (b) $\Rightarrow G_1$.

Par suite : La courbe (a) $\Rightarrow G_2$

2-c- $x_f = 10^{-4} \text{ mol} = x_{\text{max}}$ (ou $\tau_f = 1$) donc la réaction est totale.

3-a- Fe^{2+} joue le rôle de **catalyseur**.

3-b- G_1 et G_4 travaillent à la même température et à la même concentration mais G_4 utilise en plus le catalyseur $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow$ Pour le groupe G_4 , la réaction atteint plus rapidement l'état final.

Ex. n°9 : (Bac Blanc)

1/ On considère la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$.

Pour étudier la cinétique de cette transformation, on dose la quantité de diiode I_2 formé, à différentes dates t , par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

a) Donner l'équation chimique qui symbolise la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate. Citer ses caractères.

b) Donner l'équation chimique qui symbolise la réaction de dosage. Citer ses caractères.

2/ A l'instant $t = 0$, on mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration C_1 , et un volume $V_2 = 5,0$ mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium de concentration C_2 .

A des instants de date t , on prélève à chaque fois un volume $V_p = 2,0$ mL du mélange réactionnel obtenu, on ajoute au prélèvement quelques gouttes d'empois d'amidon et on dilue ce prélèvement en lui ajoutant un volume $V' = 30,0$ mL d'eau distillée. On effectue immédiatement le dosage du diiode contenu dans la solution obtenue, à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, de concentration $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

On note V_3 le volume versé à l'équivalence.

a) Pourquoi dilue-t-on chaque prélèvement ? Pour avoir le même résultat, peut-on utiliser une autre méthode ?

b) Préciser le rôle joué par l'empois d'amidon.

3/ Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
V_3 (mL)	8,0	12,0	14,0	15,2	15,6	16,0	16,0	16,0

On note : - $n(I_2)$ la quantité de diiode dans l'échantillon dosé;

- $n'(I_2)$ la quantité de diiode dans le mélange réactionnel total.

a) Montrer que $n'(I_2)$ est lié à V_3 par la relation : $n'(I_2) = \frac{1}{32} V_3$, avec V_3 en L et $n'(I_2)$ en mol.

b) Tracer la courbe donnant la variation de $n'(I_2)$ en fonction du temps.

Prendre comme échelle : 1 cm pour $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol et 2 cm pour 5 min.

c) Sachant que le mélange réactionnel est stoechiométrique, déterminer les valeurs de C_1 et C_2 .

4/ a) Définir la vitesse instantanée de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate.

b) Déterminer l'instant t_0 pour lequel, la vitesse instantanée de la réaction est égale à $2 \cdot 10^{-5}$ mol.min⁻¹.

Corrigé

1/ a) $2 I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$. C'est une réaction spontanée, lente et totale.

b) $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$. Cette réaction est spontanée, rapide et totale.

2/ a) On dilue chaque prélèvement afin de freiner l'évolution de la réaction puisque les concentrations des réactifs diminuent et par la suite la vitesse de réaction diminue.

On peut atteindre le même résultat par refroidissement brusque de chaque prélèvement juste avant de passer au dosage du diiode qu'il contient.

b) L'empois d'amidon joue le rôle d'indicateur coloré de diiode. A l'équivalence, la couleur bleue que prend la solution de diiode en présence d'empois d'amidon disparaît.

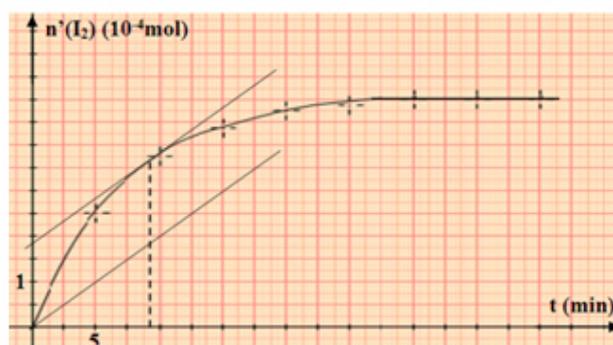
3/ a) Au cours du dosage d'un prélèvement de volume $V_p = 2,0$ mL et à l'équivalence,

on a : $n(I_2)_{\text{dosé}} = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}} = \frac{C_3 V_3}{2}$; or, on a : $[I_2] = \frac{n'(I_2)}{V_1 + V_2} = \frac{n(I_2)}{V_p}$; d'où :

$$n'(I_2) = \frac{V_1 + V_2}{V_p} n(I_2) = \frac{V_1 + V_2}{V_p} \frac{C_3 V_3}{2} = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \frac{5 \cdot 10^{-3} V_3}{2} = 3,125 \cdot 10^{-2} V_3 = \frac{1}{32} V_3 ; \text{ avec } n'(I_2) \text{ en mol et } V_3 \text{ en L.}$$

b)

t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
V_3 (mL)	8,0	12,0	14,0	15,2	15,6	16,0	16,0	16,0
$n'(I_2)(10^{-4} \text{ mol})$	2,50	3,75	4,37	4,75	4,87	5,00	5,00	5,00



c) Tableau descriptif d'évolution du système siège de l'oxydation des ions iodure.

Equation chimique		$2 I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$			
Etat	Avancement	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
intermédiaire	x	$C_1 V_1 - 2x$	$C_2 V_2 - x$	x	2x
final	x_f	$C_1 V_1 - 2x_f$	$C_2 V_2 - x_f$	x_f	$2x_f$

D'après le graphe, on a : $x_f = 5 \cdot 10^{-4}$ mol. Comme le mélange réactionnel est stoechiométrique, à l'état final, on a :

$$C_1 V_1 - 2x_f = 0 \text{ et } C_2 V_2 - x_f = 0. \text{ D'où } C_2 = \frac{x_f}{V_2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_1 = \frac{2x_f}{V_1} = \frac{2 \times 5 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

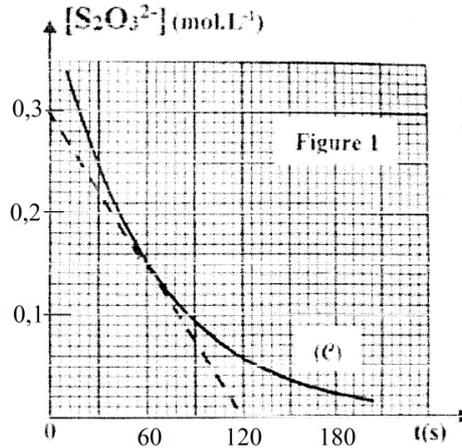
4/ a) La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de cette réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 . Soit : $v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_1}$.

b) $v(t_0) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.min}^{-1}$ est numériquement égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse $t = t_0$, donc cette tangente à la courbe est parallèle à la droite linéaire d'équation : $n'(I_2) = 2 \cdot 10^{-5} t$, avec t en min et $n'(I_2)$ en mol. Graphiquement, on trouve : $t_0 = 9$ min.

Ex. n°10 : (Concours réorientation 2017 Tunis)

On verse un volume $V_1 = 40$ mL d'une solution (S_1) de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire $C_1 = 0,50$ mol.L⁻¹ dans un bécher, auquel on ajoute un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution (S_2) d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 5,00$ mol.L⁻¹. Le mélange blanchit progressivement par formation du soufre solide qui cache avec le temps le fond du récipient. L'équation de la réaction supposée totale s'écrit : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

On suit l'évolution temporelle de la réaction en déterminant par une méthode appropriée, la concentration des ions thiosulfate dans le mélange. Cette évolution temporelle est représentée par la courbe (C) sur la figure 1.



- 1/ a) Préciser les couples redox mis en jeu.
- b) Calculer la concentration initiale dans le mélange en ions thiosulfate et celle en ions hydronium.
- c) Dresser le tableau d'évolution de la réaction en fonction de l'avancement volumique de la réaction.
- 2/ a) Justifier que la réaction étudiée est lente.
- b) Définir la vitesse volumique de la réaction et établir son expression en fonction de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.
- c) Calculer sa valeur à l'instant de date $t_1 = 60$ s.
- d) Dire, en le justifiant, si cette vitesse augmente ou diminue au cours du temps.
- 3/ Afin d'étudier cette réaction, on procède à une série d'expériences. On verse dans un bécher, sous le fond duquel on a tracé une croix noire, un volume V_1 de la solution (S_1), puis un volume V_3 d'eau et on déclenche un chronomètre à l'instant précis où on transvase un volume V_2 de la solution (S_2). On regarde par-dessus le bécher et on note la durée nécessaire pour que la croix devienne invisible.

a) Commenter, la durée plus ou moins rapide au bout de laquelle la croix devient invisible pour les mélanges (1), (3) et (4) suivants :

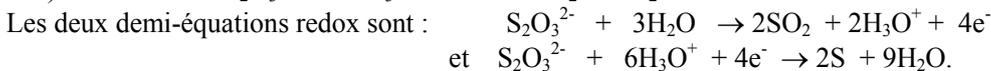
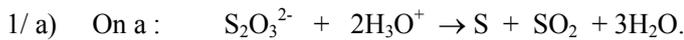
Mélange	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)	Durée (s)
(1)	10	5	40	125
(2)	20	5	30	t_2
(3)	30	5	20	58
(4)	40	5	10	25

b) Comparer, en le justifiant, la durée t_2 au bout de laquelle la croix n'est plus visible dans le mélange (2), avec les durées correspondantes aux autres mélanges.

c) Pour le mélange (4) :

- c1- déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal de la réaction.
- c2- calculer la masse du soufre déposée à la fin de la réaction.

Donnée : $M(\text{S}) = 32$ g.mol⁻¹.

CorrigéLes couples redox mis en jeu sont : $S_2O_3^{2-} / S$ et $SO_2 / S_2O_3^{2-}$.

b) $[S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,5 \times 40 \cdot 10^{-3}}{(40 + 10) \cdot 10^{-3}} = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$

et $[H_3O^+]_0 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{(40 + 10) \cdot 10^{-3}} = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

c)

Equation de la réaction		$S_2O_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow S + SO_2 + 3H_2O$				
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)				
Initial	0	0,4	1	0	0	Large excès
Intermédiaire	y	0,4 - y	1 - 2y	y	y	Large excès
final	y _f	0,4 - y _f	1 - 2y _f	y _f	y _f	Large excès

2/ a) La réaction est lente car elle se produit progressivement au cours du temps.

b) La vitesse volumique $v_v(t)$ de la réaction est égale au quotient de la vitesse $v(t)$ de la réaction par le volume V_s de la solution : $v_v(t) = \frac{v(t)}{V_s} = \frac{1}{V_s} \frac{dx}{dt}$ avec x l'avancement de la réaction ; or V_s est constant d'où : $v_v(t) = \frac{dy}{dt}$.

On a : $[S_2O_3^{2-}] = [S_2O_3^{2-}]_0 - y$ d'où : $\frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} = - \frac{dy}{dt}$; soit : $v_v(t) = \frac{dy}{dt} = - \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt}$.

c) $v_v(t_1) = - \left(\frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} \right) (t_1) = - \frac{0 - 0,3}{120 - 0} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

d) La vitesse volumique de la réaction diminue au cours du temps car la concentration des réactifs, qui est un facteur cinétique, diminue au cours du temps.

3/ a) $[S_2O_3^{2-}]_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2 + V_3}$ et $[H_3O^+]_0 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2 + V_3}$.

Mélange	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	V ₃ (mL)	Durée (s)	[H ₃ O ⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S ₂ O ₃ ²⁻] ₀ (mol.L ⁻¹)
(1)	10	5	40	125	0,4545	0,0909
(2)	20	5	30	t ₂	0,4545	0,1818
(3)	30	5	20	58	0,4545	0,2727
(4)	40	5	10	25	0,4545	0,3636

Toutes les expériences sont réalisées à la même température sans ajout d'un catalyseur.

La concentration du réactif H_3O^+ , qui est un facteur cinétique, du mélange (3) est plus grande que celle du mélange (1), donc la réaction dans le mélange (3) est plus rapide que celle du mélange (1) et par suite : $t_3 < t_1$.La concentration du réactif H_3O^+ du mélange (3) est plus faible que celle du mélange (4), donc la réaction dans le mélange (3) est moins rapide que celle du mélange (4) et par suite : $t_3 > t_4$.D'où : $t_4 < t_3 < t_1$.b) La concentration du réactif $S_2O_3^{2-}$ du mélange (2) est plus grande que celle du mélange (1), du mélange (3) est plus grande que celle du mélange (2) et du mélange (4) est plus grande que celle du mélange (3) donc la réaction dans le mélange (4) est plus rapide que celle du mélange (3), dans le mélange (3) est plus rapide que celle du mélange (2) et dans le mélange (2) est plus rapide que celle du mélange (1) et par suite. D'où : $t_4 < t_3 < t_2 < t_1$.c) c1- Pour le mélange (2), on a : $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,4545 \text{ mol.L}^{-1} > \frac{1}{2} [H_3O^+]_0 = 0,0909 \text{ mol.L}^{-1}$; H_3O^+ est le réactif limitant

de la réaction : $x_{\max} = y_{\max} \cdot V_s = \frac{1}{2} [H_3O^+]_0 \cdot (V_1 + V_2 + V_3) = \frac{1}{2} 0,1818 \times 55 \cdot 10^{-3} = 0,005 \text{ mol}$.

c2- $m(S)_f = x_f \cdot M(S) = x_{\max} \cdot M(S) = 0,005 \times 32 = 0,16 \text{ g}$

