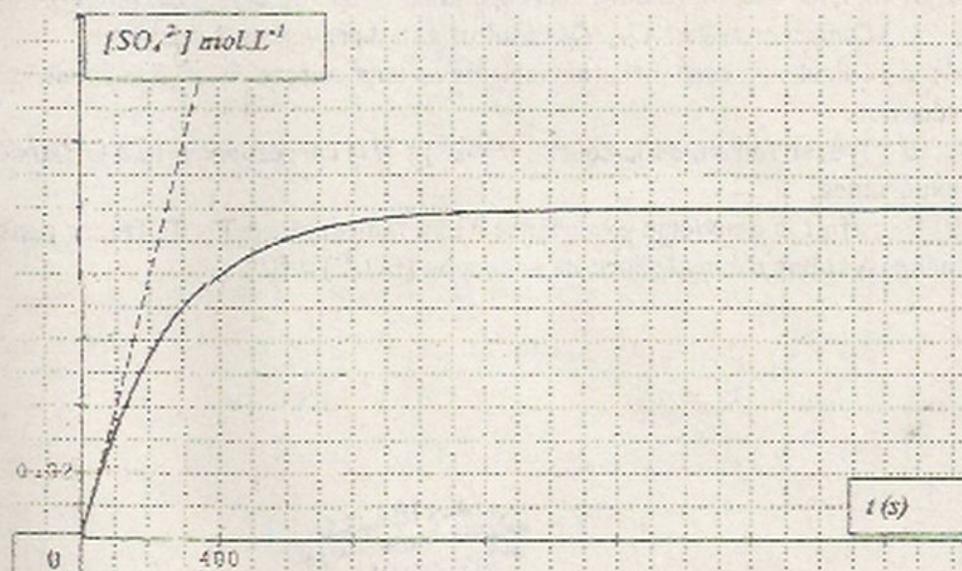


Pour étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ , on réalise les expériences suivantes :

Expérience 1:

A la date  $t = 0$  et à une température  $T$ , on mélange une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium  $KI$  de volume  $V_1 = 15 \text{ mL}$  et de concentration  $C_1 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une solution ( $S_2$ ) de peroxodisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de volume  $V_2 = 25 \text{ mL}$  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  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .
  - d) Montrer que  $S_2O_8^{2-}$  est le réactif limitant.
  - e) Déterminer la quantité de matière initiale  $n_0(S_2O_8^{2-})$  des ions peroxodisulfate. En déduire que  $C_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 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  $t_0 = 0s$ .

Expérience 2:

On prépare à la température  $T$ , un mélange contenant :

- \*  $V_1 = 15$  mL de la solution d'iode 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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $C_0 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

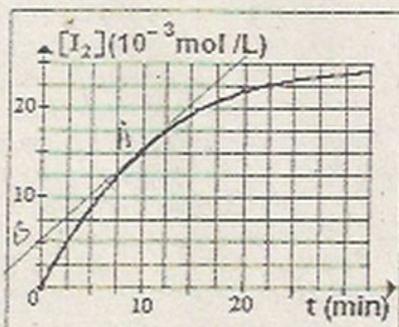
A la date  $t_0 = 0$ s, on ajoute au mélange un volume  $V_2 = 25$  mL de la solution de peroxydisulfate de potassium  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration  $C_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On constate l'apparition d'une coloration bleue à l'instant de date  $t_1 = 600$  s.

- 1) Ecrire l'équation de la transformation entre les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et le diiode  $\text{I}_2$  supposée rapide et totale.
- 2) Comparer qualitativement les vitesses initiales de la réaction d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  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  $\text{I}^-$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $[\text{SO}_4^{2-}] = f(t)$ .

**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  $\text{I}_2$ .

- 1) Quels sont les couples rédox mis en jeu ? Écrire l'équation de la réaction qui s'est passée.
- 2) A l'instant  $t$ , on prend un prélèvement du mélange de volume  $V_p = 10 \text{ mL}$ , on lui ajoute de l'eau glacée et on dose  $\text{I}_2$  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) Écrire 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  $\text{FeSO}_4$ .
  - 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 ?



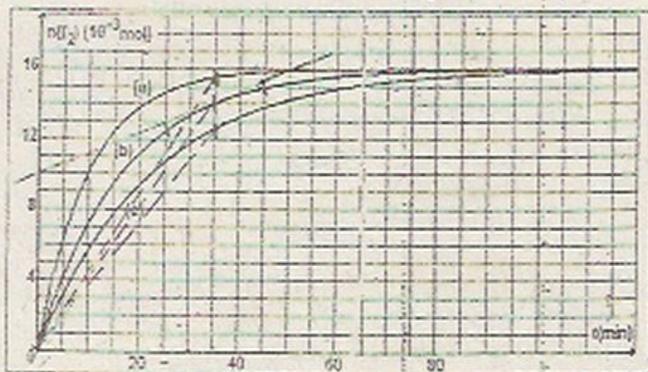
مكتبة 18 جانفي  
مدار جليل العربي دار النشر  
تلفون الهاتف 455 740 92

**Exercice 2 :** L'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide est une réaction totale



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

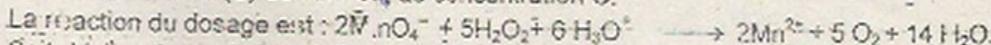
Expérience	1	2	3
$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n_0$	$n_0$	$n_0$
$n_0(\text{I}^-)$ en $10^{-3} \text{ mol}$	40	80	80
$T$ en $^\circ\text{C}$	20	40	20



- 1) Préciser si  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $10 \text{ mL}$  d'une solution d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  et environ  $1 \text{ mL}$  d'une solution concentrée de sulfate de fer(II). Il se passe la réaction de transmutation totale suivante :  $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . À  $t = 0$ , chaque tube contient  $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

À l'instant  $t$ , on prend l'un des tubes et on dose  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant, en milieu acide et en présence d'eau glacée, avec une solution (S) de  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $C$ .

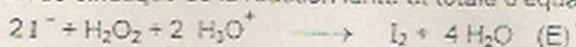


Soit  $V$  le volume de la solution (S) nécessaire pour doser la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant à l'instant  $t$ .

$t(\text{min})$	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 $10^{-2} \text{ mol}$					

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

- 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 $^{-1}$ .
- 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.
  - 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....

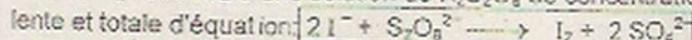
On obtient le tableau de mesures suivant :

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

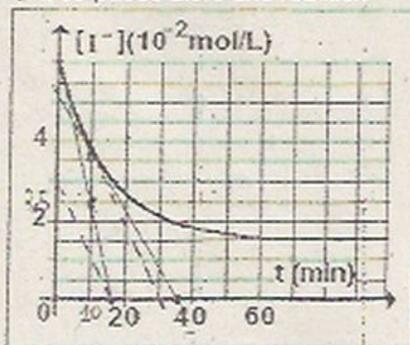
- Tracer, sur papier millimétré, la courbe  $n = f(t)$ .
- Calculer l'avancement  $x$  et la vitesse de la réaction (E) étudiée à la date  $t = 500$  s. Comment varie cette vitesse au cours du temps? Quel est le facteur cinétique qui la fait varier ?
- Quelle sera la valeur de l'avancement final de la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

مسئله 18 جافى  
موضوع كيمياء التوازن  
2017/10/588  
معلمة

**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 :



- On donne la courbe qui représente la variation de la molarité de  $I^-$  dans le mélange en fonction du temps.
  - Calculer la quantité initiale  $n_{01}$  de  $I^-$  dans le mélange. Déduire  $C_1$ .
  - A-t-on utilisé un excès ou un défaut de  $I^-$ ? Justifier la réponse.
  - Dresser le tableau d'évolution du système et déterminer l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
  - Calculer la quantité initiale  $n_{02}$  de  $S_2O_8^{2-}$  dans le mélange. Déduire  $C_2$ .
- A une date  $t$ , la moitié de la quantité initiale de  $S_2O_8^{2-}$  a réagi.
  - Déterminer la composition du mélange à cette date. Quelle est la valeur de  $I^-$ .
  - Calculer la vitesse volumique de la réaction à cette date. Que devient cette vitesse à  $t = 70$  min.
  - Calculer la vitesse volumique maximale de la réaction. A quelle date cette vitesse est divisée par 2 ?
- 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<sup>ème</sup> Math & S.expProposé par :  
BAHRI MOHAMED

Objet : Notion d'avancement &amp; Cinétique chimique

Exercice N°1:

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

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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

1°/ L'évolution des quantités de matière  $n$  des réactifs  $\text{MnO}_4^-$  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  $\text{MnO}_4^-$ .

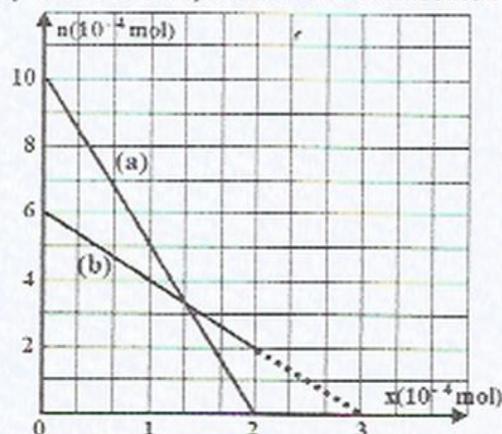
b) Déterminer les valeurs des concentrations molaires  $C_1$  et  $C_2$  respectivement des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) utilisées.

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:  $aA + bB \rightarrow cC$ . La transformation considérée est supposée totale.

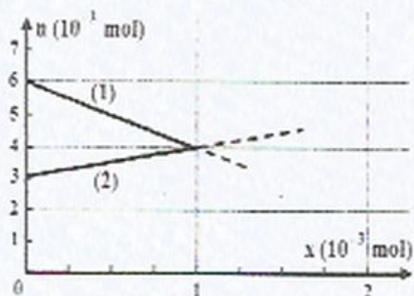
Un système chimique, siège de cette transformation, contient initialement  $n_0(A)$  moles de A,  $n_0(B)$  moles de B et  $n_0(C)$  moles de C.

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  $t_{1/2}$ , on constate que:  $n_{t_{1/2}}(A) = n_{t_{1/2}}(C) = 4 \cdot n_{t_{1/2}}(B)$ .



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

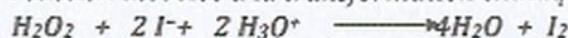
b) Préciser l'influence sur le temps de demi réaction :

- 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  $t = 10$  min.

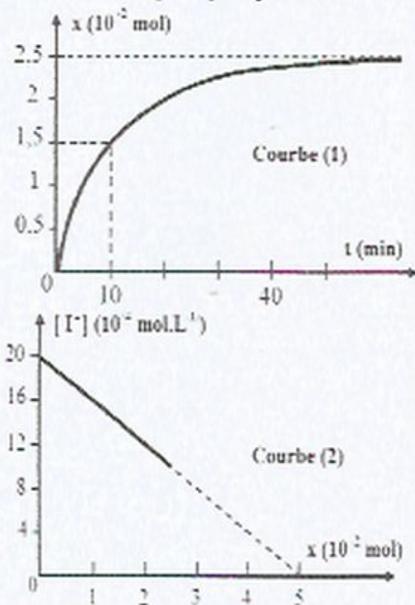
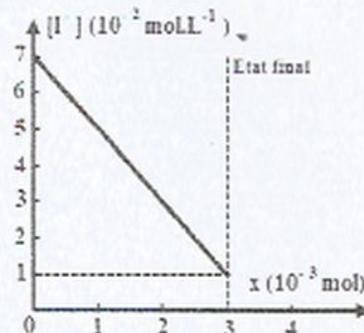
**Exercice N°5**

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  $n_{0,I^-}$  et  $n_{0,S_2O_8^{2-}}$ .

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

$C_1 = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  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:  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

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.

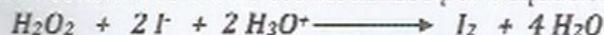
3°/ a) Déterminer graphiquement la valeur du temps de demi réaction  $T_{1/2}$ .

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:



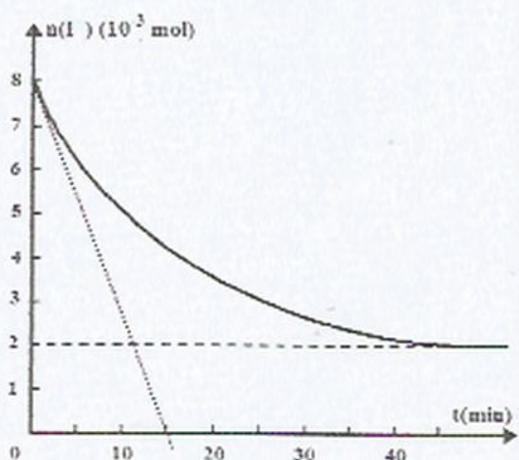
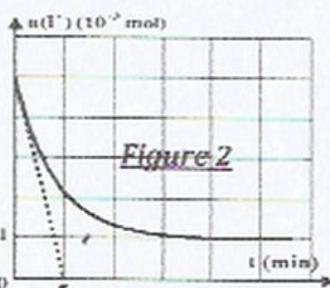
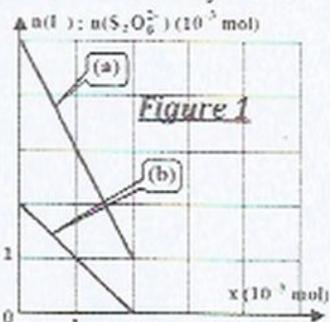
On prépare à  $t = 0$ , un mélange réactionnel contenant ( $n_1$ ) moles d'iodure de potassium (KI) et ( $n_2$ ) moles d'eau oxygénée et de l'acide sulfurique en excès.

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<sup>-</sup>) 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<sup>-</sup>) 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 ( $T_2$ ). Justifier.

#### Exercice N°8:

On étudie la cinétique de la réaction entre les ions iodure I<sup>-</sup> et l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 S<sub>1</sub> d'eau oxygénée de concentration  $C_1 = 0,046 \text{ mol.L}^{-1}$  avec 100 mL d'une solution S<sub>2</sub> d'iodure de potassium (K<sup>+</sup> + I<sup>-</sup>) de concentration  $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  et 20 mL de solution d'acide sulfurique ( $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) 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 ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) 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  $t = 0$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est en défaut.

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

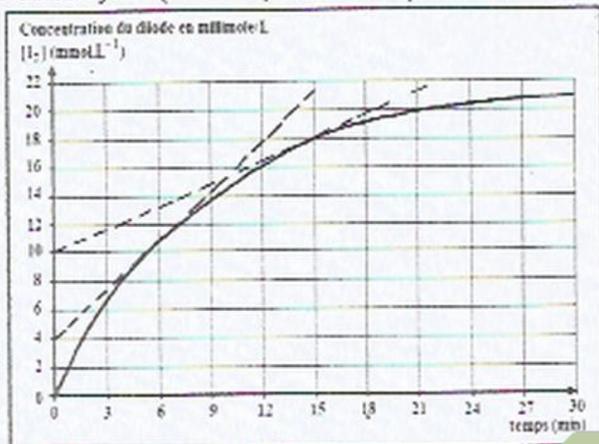
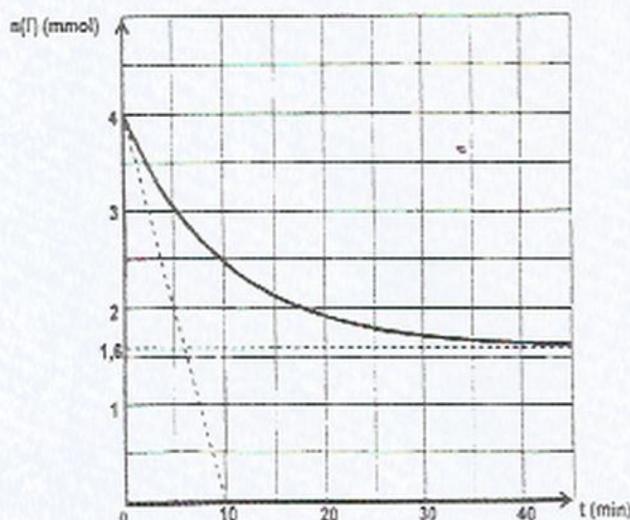
3°/ Ecrire l'équation du titrage du diiode par les ions thiosulfate (Les couples mis en jeu sont: I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> et S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

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 [I<sub>2</sub>] 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.

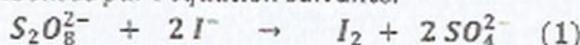
d) Sur la même courbe figure 1, tracer l'allure de la courbe  $[I_2] = f(t)$  dans chacune des expériences suivantes:

❖ 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 versé 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  $t_{1/2}$ .

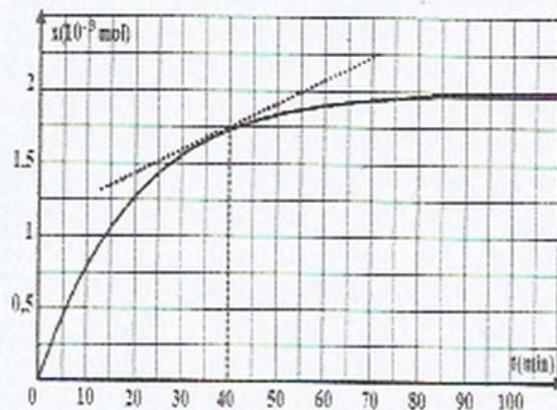
4°/ a) Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $t = 40 \text{ min}$ .

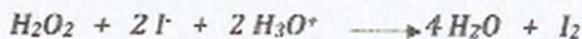
b) Cette vitesse va-t-elle diminuer ou augmenter à un instant  $t'$  tel que  $t' > t$ ? Justifier la réponse à partir de l'allure de la courbe.

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_1$ , avec un volume  $V_2 = 100\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'iodure de potassium  $\text{KI}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}^-$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\theta$  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 ( $\text{KI}$ ) 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  $\text{I}^-$  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  $\text{I}^-$  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  $\text{I}^-$  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  $\text{I}^-$  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  $C_2$ .

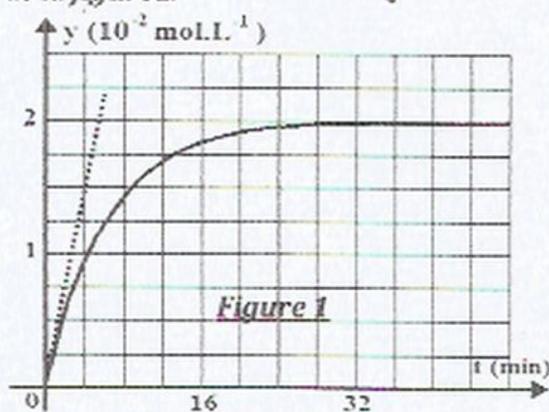


Figure 1

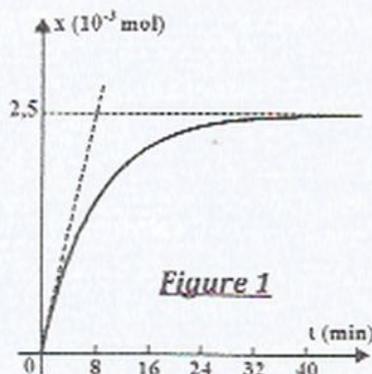


Figure 1

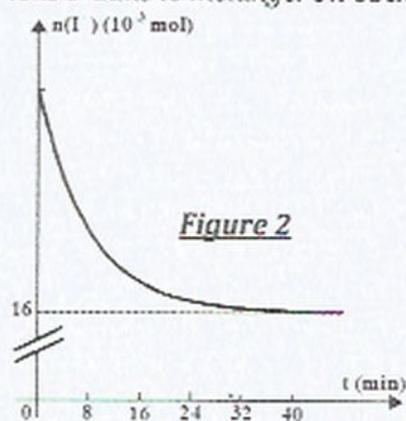


Figure 2

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  $C_2$ .

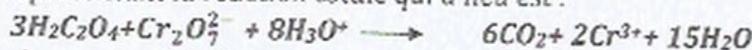
b) Préciser, en le justifiant, si la nouvelle valeur  $v_0$  de la vitesse instantanée de la réaction à  $t = 0$ , est supérieure, inférieure ou égale à  $v_0$ .

### 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  $\text{CO}_2$  dégagé (courbe (II)).

1°/ a) Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  jouent-ils le rôle de réactif ou de catalyseur. Justifier.

b) Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $t_{1/2}$ .

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 :

$$v(t) = \frac{1}{6V_M} \left( \frac{dV_g}{dt} \right)_t$$

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  $n(t)$  de  $\text{CO}_2$  formée à l'instant

$t = 1 \text{ min}$ .

$t = 1 \text{ min}$ .

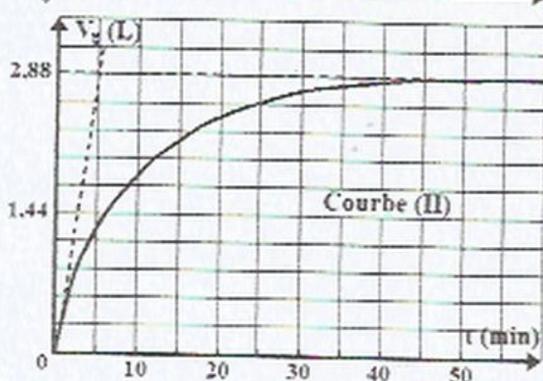
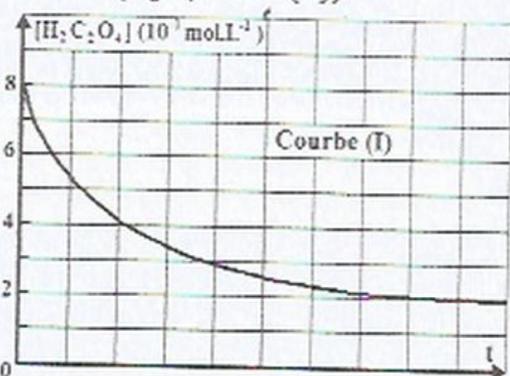
4°/ a) Montrer que la vitesse volumique de réaction peut s'écrire :  $v_p(t) = -\frac{1}{3} \left( \frac{d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{dt} \right)_t$

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  $\text{I}^-$  par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{KI}$  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  $40\text{mL}$  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  $\text{I}^-$  est le réactif limitant.

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

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  $\text{I}_2$  formé à l'instant de date  $t_{1/2}$ .

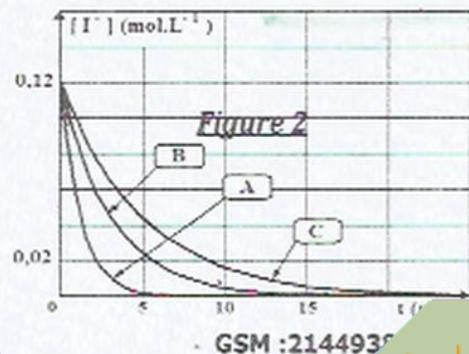
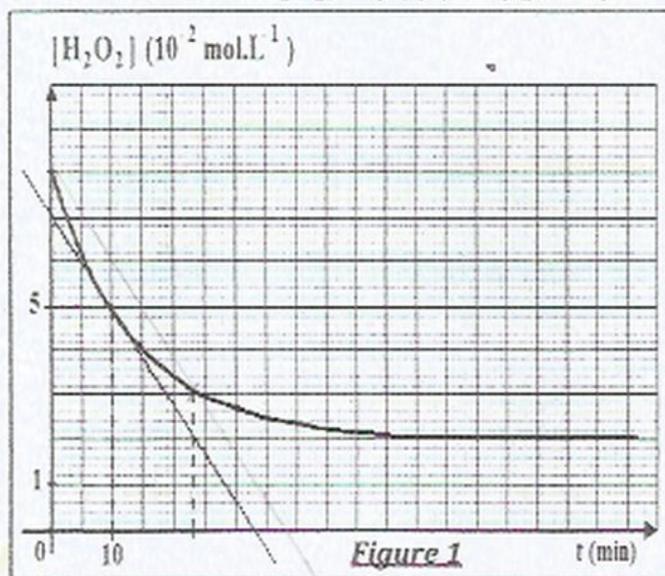
II) On réalise en milieu acide l'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans trois conditions expérimentales différentes indiquées dans le tableau ci-dessous:

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

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



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 peroxodisulfate 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  $\text{KI}$  de concentration molaire  $C_2$ . On agite pour homogénéiser la solution obtenue puis on dose à différents instants le diiode  $\text{I}_2$  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  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

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	32	46,4	54,4	62,4	77,2	83,2	88,2	90	93,4	97,2	98,2
$[\text{I}^-]$	250	242	238	231,5	216,8	204,8	188,8	151,4	148,4	145,9	145	143,3	141,4	140,9
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	50	42	38	31,5	26,8	22,8	17,6	11,4	13,6	15,9	15	13,6	11,4	10,9

- 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- Dédire les vitesses volumiques moyennes d'apparition des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et de disparition des ions  $\text{I}^-$  entre les mêmes instants.

### Exercice N°2 :

L'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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 ( $\text{S}_1$ ) d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_1$ , avec un volume  $V_2 = 100\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $\text{S}_2$ ) d'iodure de potassium  $\text{KI}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}^-$  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.

#### Exercice N°3 :

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



- 1) 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.

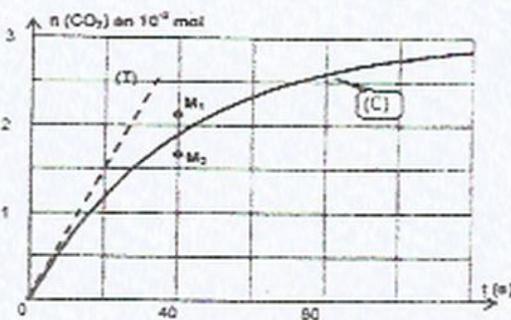


Figure-2-

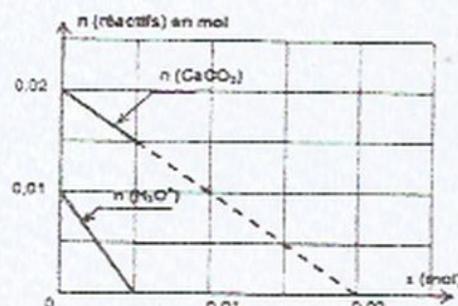


Figure-1-

- 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.
- 2) 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

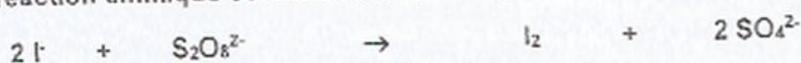
$n(CO_2)$  est la quantité de matière du dioxyde de carbone, présent à un instant  $t$ .

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

- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse maximale  $v_{01}$  de la réaction.
  - 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  $t = 0$ .

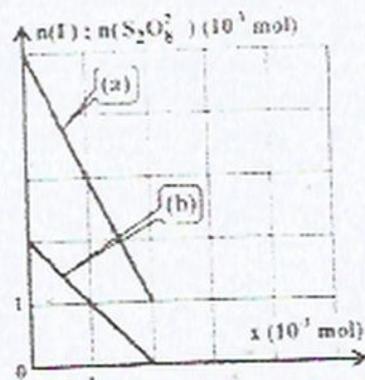


Figure 1

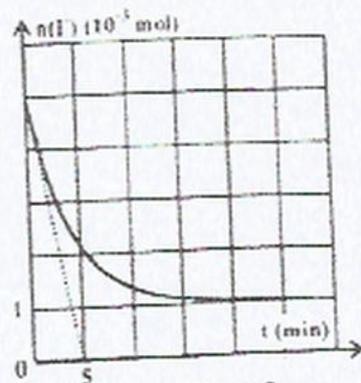


Figure 2

### Exercice N°5 :

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

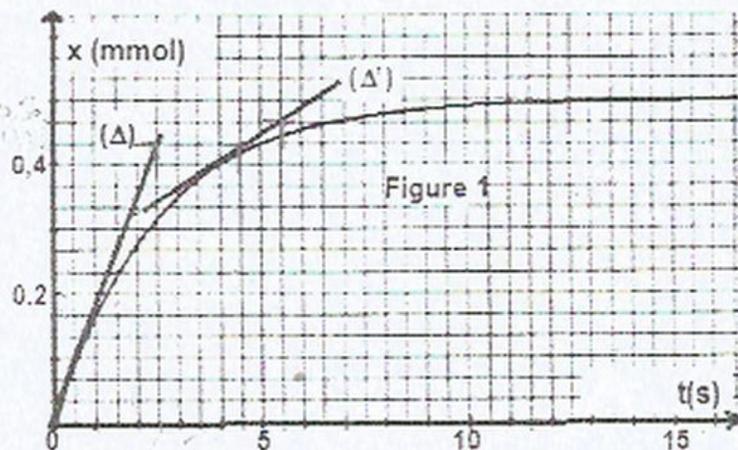
Pour cela, on introduit dans un bécher, un volume  $V_1 = 50\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 50\text{mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) de concentration molaire  $C_2 = 0,02\text{mol.L}^{-1}$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

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  $x_{\text{max}}$ . *( $x_{\text{max}} = 0,1\text{mol}$ )* *( $x = 0,1\text{I}_2$ )*

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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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 :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2I^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

- 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  $12\text{mL}$ .
  - 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<sup>-</sup> avec Fe<sup>3+</sup> au cours du temps. ( $\Delta$ ) et ( $\Delta'$ ) 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 :

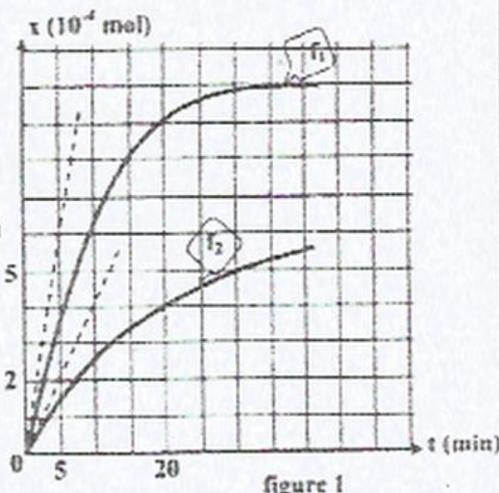


A l'instant  $t = 0$  et à une température de  $25^\circ\text{C}$ , les élèves des groupes ( $G_a$ ) et ( $G_b$ ) réalisent respectivement les mélanges ( $M_a$ ) et ( $M_b$ ) suivants :

- 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ .
  - Un excès d'une solution de concentration  $1\text{mol.L}^{-1}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_2 = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ .
  - Un excès d'une solution de concentration  $1\text{mol.L}^{-1}$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{I}^-$ .
- 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  $\theta$  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  $v_0$ .

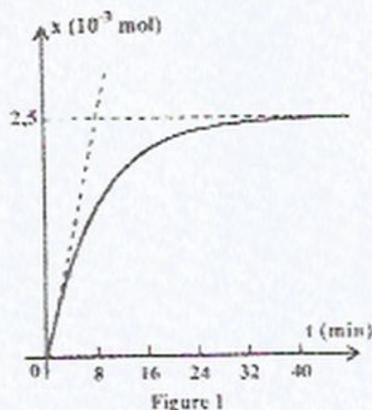


Figure 1

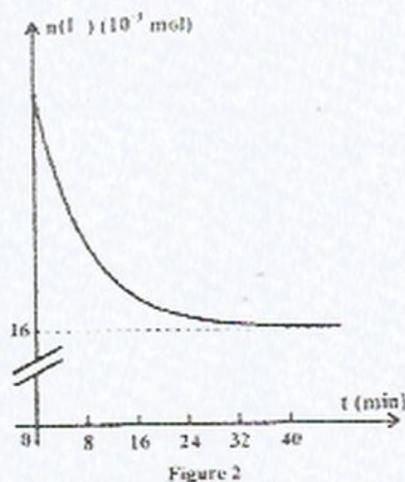


Figure 2