

**EXERCICE N°1**

Dans un récipient, on introduit :

- Un volume  $V_1 = 15 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - Un volume  $V_0 = 2 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_0$ ) de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$ , de concentration molaire  $C_0 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$
  - un volume  $V_3 = 3 \text{ mL}$  d'empois d'amidon.

Puis on ajoute un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'iodure de potassium  $KI$  de concentration molaire  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et on déclenche immédiatement un chronomètre (c'est l'instant  $t = 0 \text{ min}$ ), on remarque qu'à l'instant de date  $t_1 = 10 \text{ s}$  une couleur bleue nuit apparaît.

**1- Etude Experimental**

- a- A quoi est due la couleur prise par le mélange ?
- b- Pourquoi l'apparition de la couleur bleue nuit n'était pas instantanée ?
- c- Ecrire l'équation de la réaction des ions iodures et des ions peroxydisulfate. ( $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ), ( $I_2/I^-$ )
- d- Dresser son tableau d'avancement.

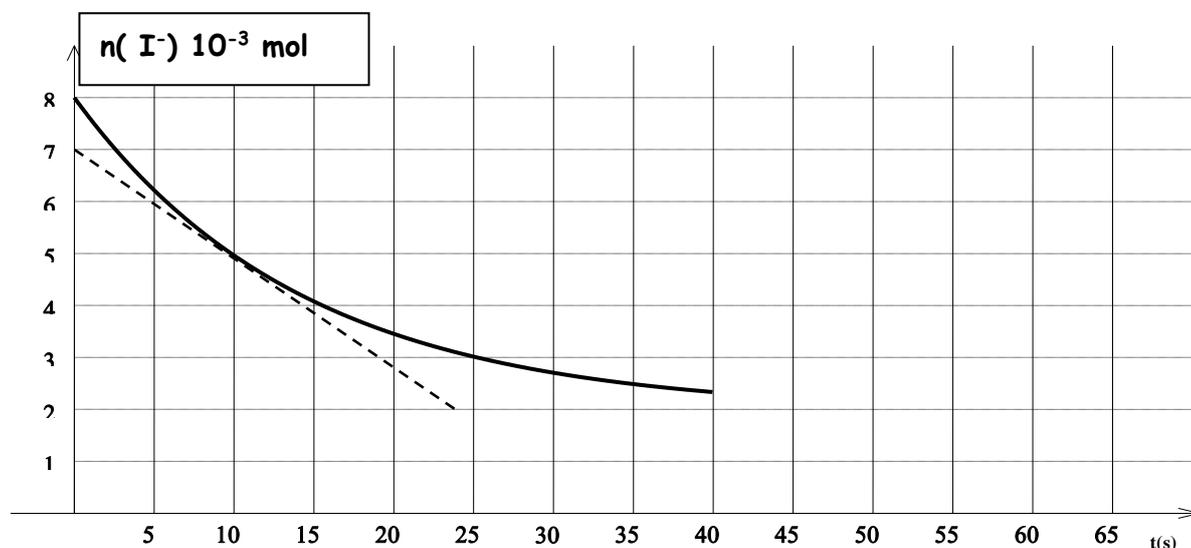
**2- Etude théorique**

La réaction de dosage, rapide et totale, est  $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

Déterminer la concentration molaire des ions iodures à l'instant  $t_1$ .

- 3- Lorsque la couleur bleue nuit a apparu on a ajouté immédiatement un autre volume  $V_0 = 2 \text{ mL}$  de la solution ( $S_0$ ), sans arrêter le chronomètre, on remarque qu'à nouveau la couleur bleue nuit réapparaît à l'instant  $t_2 = 65 \text{ s}$ .

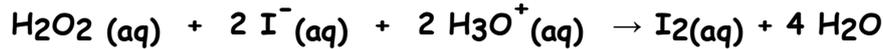
- a- Le volume de thiosulfate de sodium versé dans le mélange est  $2V_0$  et pourtant l'instant  $t_2 > 2t_1$ . Expliquer.
  - b- La réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxydisulfate a-t-elle atteint son état final à l'instant  $t_2$ ? justifier la réponse.
- 4- on calcule la quantité de matière des ions iodures restants lors de la réaction entre  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$ , ce qui nous a permis de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière des ions iodures au cours du temps (figure 1)



- a- Définir puis calculer la **vitesse moyenne** de la réaction entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ .
- b- Définir puis trouver la **vitesse instantanée** de la réaction à l'instant  $t_1$ .
- c- déduire la vitesse volumique de la réaction à cet instant.
- d- A quelle instant  $t_3$  la vitesse de la réaction est  $v(t_3) = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$
- e- Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

## EXERCICE N°2

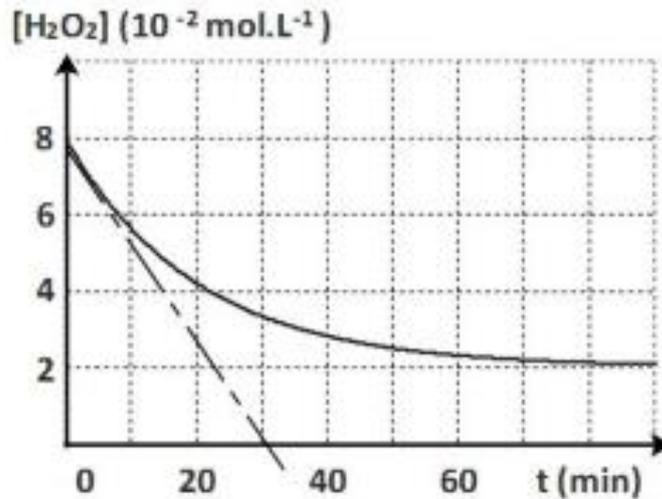
L'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) réagit avec les ions iodures  $\text{I}^-$  suivant la réaction lente et totale d'équation :



A  $t=0$  on mélange, à une température  $\theta$  constante, les solutions aqueuses suivantes :

- une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium (KI) de concentration  $C_1$  et de volume  $V_1=100 \text{ mL}$  ;
- une solution ( $S_2$ ) d'eau oxygénée de concentration molaire  $C_2$  et de volume  $V_2=80 \text{ mL}$  ;
- une solution d'acide sulfurique de volume  $V_3 =20 \text{ mL}$  (L'acide sulfurique est en excès).

Pour étudier la cinétique de cette réaction on dose la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restante par une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide de concentration molaire  $C=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $V$  : le volume de la solution de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour obtenir l'équivalence, L'équation de la réaction de dosage rapide et totale s'écrit :



- 1) Préciser, en le justifiant, le rôle (catalyseur ou réactif) des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour la réaction (I).
- 2) Montrer que les concentrations initiales des ions iodure et de l'eau oxygénée dans le mélange, s'expriment

$$\text{respectivement par : } [\text{I}^-]_0 = \frac{C_1}{2} \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{2C_2}{5}$$

- 3) Dresser en avancement volumique  $y$ , le tableau descriptif de l'évolution de la réaction (I).
- 4) a) Définir la vitesse volumique instantané  $V_v(t)$  de la réaction puis calculer sa valeur maximale.

b) Expliquer qualitativement comment évolue la vitesse de la réaction au cours du temps ?

Donner le facteur cinétique responsable à cette évolution.

c) A quelle instant  $t_1$  la vitesse de la réaction est  $v(t_1) = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}$

- 5) En exploitant la courbe, déterminer les valeurs des concentrations molaires  $C_1$  et  $C_2$

6) a- Donner un schéma annoté du dispositif de dosage

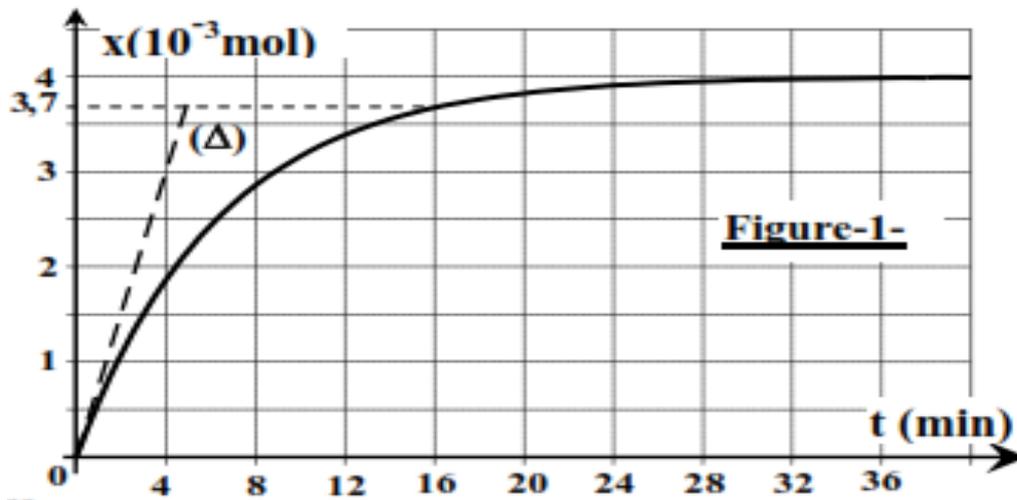
b- En utilisant le graphe de la figure 1 et l'équation de la réaction de dosage, déterminer Le volume de de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour obtenir l'équivalence a  $t= 20\text{min}$

## EXERCICE N°3

L'oxydation des ions iodures  $I^-$  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 :  $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4H_2O$

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  $x$  de la réaction en fonction du temps. On obtient la courbe  $x=f(t)$  de la figure(1).



1) Compléter le tableau suivant décrivant l'évolution du système.

Equation de la réaction		$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4H_2O$				
Etat de système	Avancement $x(\text{mol})$	Quantité de matière(en mol)				
$t_{(\text{initial})}$	$\theta$	$C_1V_1$	.....	En excès	.....	Solvant en excès
$t$ (en cours)	.....	.....	.....		.....	
$t_{(\text{final})}$	.....	.....	.....		.....	

2) a- Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.

b- Montrer que dans ce mélange, l'eau oxygénée constitue le réactif limitant.

c- Calculer la concentration  $C_1$ .

3) a- Définir la vitesse instantanée de la réaction.

b- Calculer sa valeur à la date  $t=0$ .

c- Indiquer qualitativement comment évolue la vitesse de la réaction au cours du temps.

Quel facteur cinétique responsable à cette variation.

4) Calculer la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les dates  $t_0=0$  et  $t_1=16\text{min}$ .

5) 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 final  $x_f$  est modifié ou non. Dans l'affirmative, calculer sa nouvelle valeur ;

b- Si la valeur de la vitesse de la réaction, à l'instant  $t=0$ , augmente ou diminue.

## EXERCICE N°4

On prépare, dans un bécher, un volume  $V_1 = 25 \text{ mL}$  d'une solution  $S_1$ , d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1$  et dans un autre bécher, on place un volume  $V_2 = 25 \text{ mL}$  d'une solution  $S_2$  d'eau oxygénée acidifiée de concentration  $C_2$ .

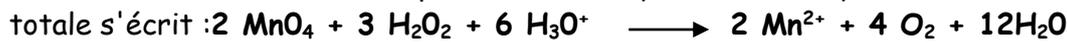
A la date  $t = 0 \text{ s}$ , on mélange les contenus des 2 béchers et on agite, la réaction lente et totale qui se produit



1- a- Donner la définition d'une réaction totale.

b - Dresser le tableau d'avancement de la réaction en considérant que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont en excès,

2- Pour étudier la cinétique de cette réaction on prépare des prélèvements identiques de volume  $V_0 = 5 \text{ mL}$  chacun et on dose la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restante dans chaque prélèvement par une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide de concentration molaire  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $V$  : le volume de la solution de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour obtenir l'équivalence, L'équation de la réaction de dosage rapide et totale s'écrit :

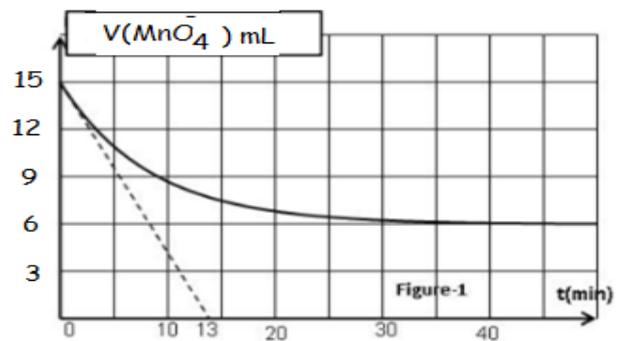


Les résultats de dosage ont permis de tracer le graphe d'évolution du volume de la solution de ( $\text{KMnO}_4$ ) ajoutée à l'équivalence (voir figure-1).

a - Donner un schéma annoté du dispositif de dosage.

b - Prélèver du graphe la quantité de matière initiale et finale de l'eau oxygénée

c - Deducire la valeur de l'avancement finale  $x_f$   
Préciser le réactif limitant.



d - Calculer alors  $C_1$  et  $C_2$

Deducire la concentration molaire de l'eau oxygénée et des ions iodures dans le mélange.

2- a- Définir la vitesse d'une réaction chimique et établir son expression en fonction de  $\frac{dV(\text{MnO}_4)}{dt}$

b- Calculer la vitesse maximale de la réaction.

c- Définir la vitesse volumique moyenne de la réaction et calculer sa valeur entre les instants  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 15 \text{ min}$ .

d - A quelle instant  $t_3$  la vitesse de la réaction est  $v(t_3) = v_{\text{moy}}(t_1, t_2)$

3- On réalise trois expériences suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans Le tableau ci-contre:

A L'aide de moyens appropriés, on suit la variation du nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant en fonction du temps  $t$  au cours de chacune des trois expériences réalisées, Les résultats obtenus sont représentés par Le graphe de la

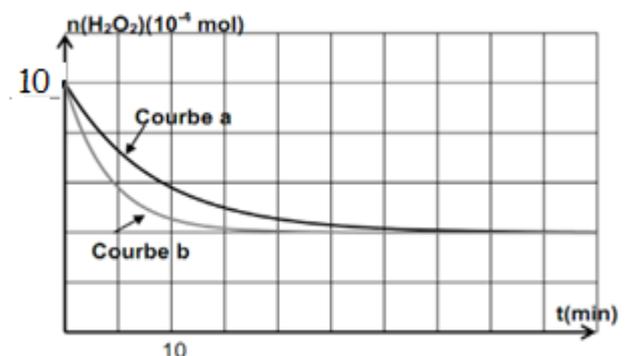
figure- 2-

a- Donner la définition d'un catalyseur.

b- Attribuer, en Le justifiant les courbes (a) et (b) aux expériences correspondantes.

c- Tracer L'allure de la courbe d'évolution de  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$  au cours du temps correspondant à l'expérience restante.

Expérience	1	2	3
$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)(10^{-4} \text{ mol})$	10	10	10
$n_0(\text{I}^-)(10^{-4} \text{ mol})$	5	5	3
$T(^{\circ}\text{C})$	40	40	20
Catalyseur( $\text{Co}^{2+}$ )	sans	avec	sans
$n_0(\text{H}_3\text{O}^+)(10^{-4} \text{ mol})$	excès	excès	excès



*Bon courage et bonne réussite*

## EXERCICE N°4

On veut étudier la cinétique de l'oxydation des ions iodure  $I^-$  par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)  $H_2O_2$ . Cette réaction est **lente et totale**.

I-On donne les couples :  $H_2O_2 / H_2O$  et  $I_2 / I^-$  :

L'équation bilan de la réaction étudiée est :  $H_2O_2 + 2 H_3O^+ + 2 I^- \rightarrow 4 H_2O + I_2$

Ecrire les demi équations correspondant aux couples oxydo-réducteurs mis en jeu.

I- On réalise le mélange en solution aqueuse ci-dessous (l'eau oxygénée est introduite à la date  $t = 0$ ) :

	$H_3O^+$	$I^-$	$H_2O_2$
	$C_1=1 \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2= 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_3 =7,8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
mélange (b)	10 mL	18 mL	2 mL

1- Le mélange réactionnel brunit peu à peu.

a - Quelle est l'espèce chimique responsable de cette coloration ?

b - Préciser le rôle de l'acide sulfurique ajouté au mélange.

2- On suit l'évolution du mélange réactionnel ci-dessus

A partir des résultats expérimentaux, on peut en déduire le graphe  $[I_2] = f(t)$

a - Définir la vitesse instantanée de de la réaction.

b - Déterminer graphiquement sa valeur à la date

$t_1 = 0$  et à la date  $t_2= 7.5 \text{ mn}$ . Justifier la variation de cette vitesse au cours du temps.

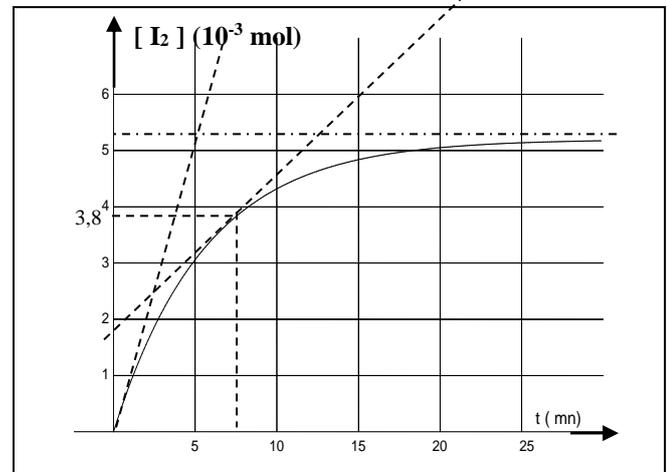
3- Calculer en  $\text{mol.L}^{-1}$  les concentrations molaires en eau oxygénée et en ions iodure dans le mélange réactionnel à la date  $t = 0$ . On admettra que les ions  $H_3O^+$  sont introduits en excès.

4 - a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du Système chimique. En déduire le réactif limitant.

b- Calculer l'avancement final  $x_f$  de cette réaction.

c- Calculer la concentration en diiode formé quand la réaction est terminée. Vérifier cette valeur sur la courbe  $[I_2] = f(t)$ . La réaction est-elle terminée ?

d- Déterminer le temps de demi réaction  $t_{1/2}$



5-On recommence l'expérience avec le mélange suivant :

	$H_3O^+$	$I^-$	$H_2O_2$	eau distillée
	$C_1=1 \text{ mol.L}^{-1}$	$C_2= 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_3 =7,8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	
mélange (b)	10 mL	10 mL	2 mL	8 mL

a- A la date  $t = 0$ , la vitesse de formation du diiode dans le mélange (b) elle : plus petite, égale ou plus grande que la vitesse de formation du diiode dans le mélange(a) ? Justifier.

b - A la date  $t$  infinie, la concentration en diiode formé dans le mélange (b) est-elle : plus petite, égale ou plus grande que la concentration en diiode formé dans le mélange (a) ? Justifier

*Bon courage et bonne réussite*