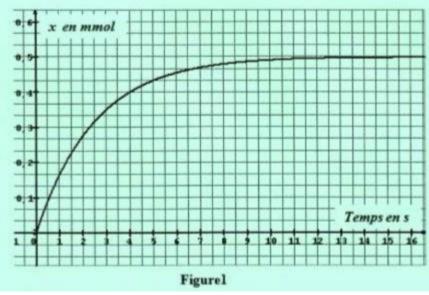
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodure (I') avec les ions fer III (Fe³⁺), modélisée par : $2l^{-}+2Fe^{3+} \Rightarrow 2Fe^{2+}+l_{2}$

Pour cela, on introduit dans un bécher, un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire $C_1 = 0.10$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) de concentration molaire $C_2 = 0.02$ 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 xmax.
- 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 $C = 5,0,10^{-3}$ mol. L^{-1} . A l'équivalence, il y a décoloration complète de la solution.

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

- a- Préciser l'intérêt de l'ajout de l'eau glacée.
- b- Interpréter la décoloration du mélange.
- c- Déterminer la quantité de matière n(I2) 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 de la page 5/6 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 $t_1 = 0$ s et $t_2 = 4$ s.
 - c-Interpréter la variation de la vitesse de la réaction au cours du temps.



Correction

Q	Corrigé				
l-a	les quantités de matière initialement introduites dans le mélange $\mathbf{n}_{o(I)} = C_1 V_1 = 5.10^{-3} \text{ mol}$ $\mathbf{n}_{o(Fe}) = 2C_2 V_2 = 2.10^{-3} \text{ mol}$. Lorsque les réactifs réagissent dans les proportions stœchiométriques $\frac{\mathbf{n}_{(\Gamma)}}{2} = \frac{\mathbf{n}_{(Fe^{3+})}}{2} \Rightarrow \mathbf{n}_{(\Gamma)} = \mathbf{n}_{(Fe^{3+})} \text{ or } \mathbf{n}_{o(Fe}^{3+})$ est inférieure à $\mathbf{n}_{o(I)}$ Fe ³⁺ est le réactif limitant.				
1-b	b. l'équation de la réaction est : $2 I + 2 Fe^{3+}$				
1-c	$n_{o(Fe^{3+})} - 2x_{max} = 0$ $x_{max} = \frac{n_{o(Fe^{3+})}}{2} = 10^{-3} \text{ mol.}$				
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 I₂ en ions Γ				
2-с	A l'équivalence $\mathbf{n}_{(12)} = \frac{\mathbf{n}_{(S_2O_3^{2-})}}{2} = \frac{\mathbf{CV}}{2} = 3.10^{-5} \text{mol}$				
2-d	La composition initiale du mélange dans chaque tube est: $\mathbf{n_{o(I)}}_{tube} = 5.10^{-4} \text{ mol}$; $\mathbf{n_{o(Fe}}^{3+}_{)tube} = 2.10^{-4} \text{ mol}$. La composition finale du mélange dans chaque tube est: $\mathbf{n_{(I)}} = 5.10^{-4} - 610^{-5} = 4,410^{-4} \text{ mol}$ $\mathbf{n_{(Fe}}^{3+}) = 210^{-4} - 6.10^{-5} = 1,4.10^{-4} \text{ mol}$; $\mathbf{n_{(Fe}}^{2+}) = 6.10^{-5} \text{ mol}$ et $\mathbf{n_{(I2)}} = 3.10^{-5} \text{ mol}$				
3-a	$\mathbf{n_{(12)f}} = \mathbf{x_f} = 5.10^{-4} \text{ mol} < \mathbf{x_{max}} = 10.10^{-4} \text{ mol.}$ la réaction est donc limitée				
3-b	la vitesse de la réaction : Aux instants $t_1 = 0$ s, $v_1 = 1.82.10^{-4}$ mol.s ⁻¹ et $t_2 = 4$ s, $v_2 = 4.2.10^{-5}$ mol.s ⁻¹ .				
3-с	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.				

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 bilan :

$$H_2O_2 + 2I' + 2H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4H_2O$$

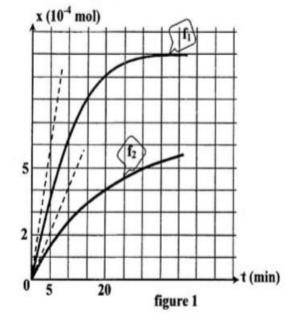
A l'instant t = 0 et à une température de 25 °C, les élèves des groupes (G_a) et (G_b) réalisent respectivement les mélanges (M_a) et (M_b) suivants :

- le mélange (Ma) contient :
- un volume V₁ = 90 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI) de concentration C₁ = 0,1 mol.L⁻¹;
- un volume V₂ = 10 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée (H₂O₂) de concentration C₂ = 0,1 mol.L⁻¹;
- un excès d'une solution de concentration 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique.
- le mélange (Mb) contient :
- un volume V₃ = 50 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI) de concentration C₁ = 0,1 mol.L⁻¹;
- un volume V = 40 mL d'eau distillée :
- un volume V₂ = 10 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée (H₂O₂) de concentration C₂ = 0,1 mol.L⁻¹;
- Un excès d'une solution de concentration 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique.

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 n₀₁ et n₀₂ les nombres de moles, respectivement, de H₂O₂ et de Γ.
- 2- a- Calculer not.
 - 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 (f₁) correspond au groupe (G₂).
- 4- A l'instant t = 40 min, préciser si la réaction est terminée pour chacun des groupes. Justifier la réponse.

On effectue le suivi cinétique d'une transformation lente et supposée totale, mettant en jeu la réaction entre les ions iodure Γ et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{-2}$. Cette réaction chimique est modélisée par

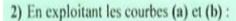
l'équation:
$$21^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

 A l'instant t = 0, on mélange une solution aqueuse (S₁) d'iodure de potassium KI, de volume V et de concentration molaire C₁ avec une solution aqueuse (S₂) de peroxodisulfate de potassium K₂S₂O₈, de même volume V et de concentration molaire C₂.

Par une procédure expérimentale convenable, on suit l'évolution des quantités de matière en ions Γ 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 l' en fonction de l'avancement x.



- a- Justifier que S₂O₈²⁻ est le réactif limitant et déduire l'avancement final x_f de la réaction.
- b- Déduire les quantités de matière initiales des réactifs Γ et $S_2O_8^{2-}$ notées respectivement n_{0_1} et n_{0_2} .
- Sachant que la concentration molaire en ions I à la fin de la réaction est [I]_f = 10⁻² mol.L⁻¹. Déterminer les valeurs de V, C₁ et C₂.
- 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 : $\mathbf{v}(t) = -\frac{1}{2} \frac{d\mathbf{n}(\mathbf{I}^-)}{dt}$.
 - b- Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à l'instant t = 0.

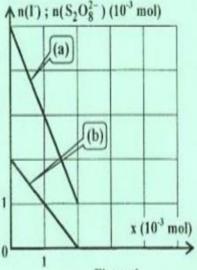
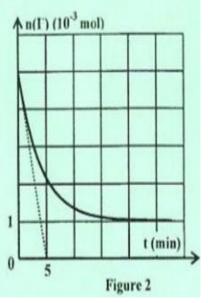


Figure 1





Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon une transformation **totale**, modélisée par la réaction chimique que l'on représente par l'équation suivante: $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$.

Afin d'étudier la cinétique chimique de cette transformation, on prépare, à l'instant t = 0, un mélange réactionnel (S) constitué par un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_1 = 0.5$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire C_2 .

On désignera par V le volume total du mélange (S). On supposera que $V = V_1 + V_2$ et on négligera toute variation de température et de volume au cours de la transformation étudiée.

Par une méthode appropriée, on détermine à différents instants, la concentration molaire $[I_2]$ du diiode formé dans le mélange (S). Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe de la figure 1 traduisant l'évolution temporelle de $[I_2]$. (Δ_1) étant la tangente à la courbe $[I_2] = f(t)$ au point d'abscisse $t_1 = 24$ min.

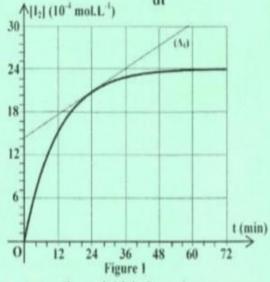
1) Exprimer la vitesse instantanée v(t) de la réaction étudiée en fonction de V_1 , V_2 et $\frac{d[I_2]}{dt}$.

2) En exploitant la courbe de la figure 1:

a- montrer que l'avancement final de la réaction étudiée est égal à $x_f = 48,0.10^{-6}$ mol;

b- justifier que l'ion 1 ne constitue pas le réactif limitant;

- déterminer le temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité initiale du réactif limitant;
- d- déduire la valeur de la concentration molaire C2;
- e- déterminer les valeurs v(t₁) et v(t₂) de la vitesse de la réaction étudiée respectivement à l'instant t₁ = 24 min et à l'instant t₂ = 60 min. Préciser le facteur cinétique responsable de l'écart entre ces deux valeurs.



97274010

3) On refait l'expérience à la même température mais, en ajoutant au mélange initial (S) quelques gouttes d'une solution aqueuse de sulfate de fer(II) jouant le rôle de catalyseur, sans changement appréciable du volume V. Indiquer si à la suite de cet ajout, les grandeurs: x_f et v(t₁) évoquées respectivement aux questions 2)a- et 2)e- restent inchangées ou subissent une augmentation ou une diminution. Justifier.

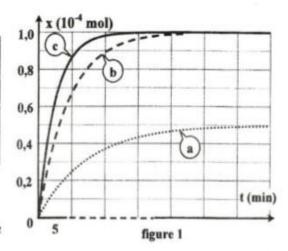
Au cours d'une séance de travaux pratiques, on étudie expérimentalement l'évolution de la réaction entre les ions iodure Γ et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ qui mène à la formation de diiode I_2 et des ions sulfat SO_4^{2-} . L'équation de la réaction qui se produit est : $S_2O_8^{2-} + 2\Gamma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

On dispose d'une solution (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0.1$ mol.L⁻¹ et d'un solution (S_2) de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5.10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Quatre groupes d'élèves G_1 , G_2 , G_3 et G_4 réalisent séparément des expériences dans différente conditions. Pour cela, chaque groupe mélange au même instant, pris comme origine du temps, un volum V_1 de (S_1) avec un volume V_2 de (S_2) et complète par de l'eau distillée pour obtenir un mélange d volume final V = 100 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 G₁, G₂ et G₃ d'obtenir les courbes de la figure 1.

Groupe	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄
Volume de (S1) en mL	20	10	20	20
Volume de (S2) 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 G₁.
 - a- Déterminer, à l'instant t = 0, les nombres de moles n_{01} de Γ et n_{02} de $S_2O_8^{2-}$.
 - b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique et déterminer le réactif limitant.
 - c- Déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction.
- a- Préciser les facteurs cinétiques mis en jeu au cours des expériences réalisées par les groupes G₁, G₂ et G₃.
 - b- Attribuer à chaque groupe la courbe correspondant à son expérience. Justifier la réponse.
 - c- Montrer que la réaction étudiée est pratiquement totale.
- L'une des réactions réalisées par l'un des groupes G₁ ou G₄, atteint l'état d'équilibre plus rapidement que l'autre.
 - a- Donner le rôle joué par les ions Fe2+ au niveau de la cinétique de la réaction.
 - b- En justifiant la réponse, préciser parmi G₁ ou G₄, le groupe dont la réaction atteint son état final plus rapidement.

Q	Corrigé $\mathbf{n_{01}} = C_1$. $V_1 = 2.10^{-3}$ mol $\mathbf{n_{02}} = C_2$. $V_2 = 1.10^{-4}$ mol						
1-a-							
	Equation d	e la réaction	S2O82-	+ 2Γ →	I ₂ +	2SO42	
1-b-	Etat	x (mol)	Quantité de matière (mol)				
	initial	0	10-4	20.10-4	0	0	
	final	X _f	10 ⁻⁴ - x _f	20.10 ⁻⁴ - 2 x _f	Xf	2x _f	
	$\frac{\mathbf{n}_{oi}}{2} > \mathbf{n}_{02}$ Le réactif limitant est $\mathbf{S}_2 \mathbf{O_8}^2$.						
1-c-	x _{max} = 10 ⁻⁴ mol.						

Q	Corrigé				
2-a-	Les facteurs cinétiques mis enjeu : concentration des réactifs et température.				
	La courbe (c) \Rightarrow G ₃ car celui-ci travaille à température supérieure à celle à laquelle travaille G_1 .				
2-b-	La courbe (b) \Rightarrow G ₁ car celui-ci travaille à une concentration supérieure à celle avec laquelle travaille G ₂ .				
	La courbe (a) \Rightarrow G ₂ car celui-ci travaille à une concentration inférieure à celles avec lesquelles travaillent les autres groupes.				
2-c-	$x_f = 10^4 \text{ mol} = x_{max}$ (ou $\tau_f = 1$) donc la réaction est totale.				
3-a-	Fe ²⁺ joue le rôle de catalyseur .				
3-b-	G1 et G4 travaillent à la même température et à la même				

L'oxydation des ions iodure \(\Gamma\) par l'eau oxygénée \(\textbf{H}_2O_2\), en milieu acide, est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :

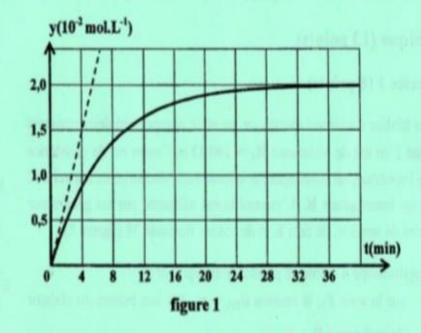
$$H_2O_2 + 2\Gamma + 2H_1O^+ \longrightarrow 4H_2O + I_2$$

Dans un bécher, on mélange à l'instant t = 0, un volume $V_1 = 100$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_1 , avec un volume $V_2 = 100$ mL d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,1$ 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 H₂O₂ et Γ dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement [H₂O₂]₀ et [Γ]₀.
 - a- Calculer [T]o.
 - b-Exprimer [H₂O₂]₀ en fonction de C₁, V₁ et V₂.
 - c- Dresser le tableau descriptif, en y, de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

Ilyess ben jamaa



- 2- a- En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les concentrations finales [I₂]_f et [Γ]_f.
 - b- Justifier que H2O2 est le réactif limitant de la réaction.
 - e- En déduire la valeur de la concentration C₁.
- 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 mol.L⁻¹. Préciser, en le justifiant :
 - a- si l'avancement volumique final yf 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.

DAULTING A

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

$$\mathbf{b} - [\mathbf{H}_2 \mathbf{O}_2]_0 = \frac{\mathbf{C}_1 \mathbf{V}_1}{\mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2}$$

C-

Equation de la réacti	$\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}_{2}$ +	2I +	$2H_3O^+ \longrightarrow$	$4H_2O$	+	\mathbf{I}_2	
Etat du système	avancement	Concentration en mol.L-1					
Initial	0	$[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0$	[I.] ⁰		-		0
Intermédiaire	у	$[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_{0} - \mathbf{y}$	$[I^{-}]_{0} - 2$	y	*		y
final	yf	$[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 - \mathbf{y}_f$	$[\Gamma]_0 - 2$	y_f			yf

2)
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{v}_{\epsilon} = [\mathbf{I}_{2}]_{\epsilon} = 2.10^{-2} \, \text{mol.} \mathbf{L}^{-1}$$

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

b- $\begin{bmatrix} \mathbf{I}^- \end{bmatrix}_f \neq \mathbf{0}$, la réaction est totale H_2O_2 est le réactif limitant.

$$c\text{-}[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_0 - \mathbf{y}_f = 0 \hspace*{0.3cm} ; \hspace*{0.3cm} \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2} = \mathbf{y}_f \hspace*{0.3cm} ; \hspace*{0.3cm} \frac{C_1}{2} = \mathbf{y}_f \hspace*{0.3cm} ; \hspace*{0.3cm} C_1 = 4.10^{-2} \hspace*{0.3cm} \text{mol.} L^{-1}$$

3)
$$v = \frac{dy}{dt}$$
, $\dot{a} t=0$ $\frac{dy}{dt}$)_{t=0} = 3,75.10⁻³ mol.L⁻¹.min⁻¹

4)
$$a-[H_2O_2]_0' = \frac{C_1'V_1}{V_1+V_2} = \frac{C_1'}{2} = 2,5.10^{-2} \text{mol.L}^{-1} = \frac{[I_0^-]}{2}$$
; le mélange est réalisé dans les proportions

stæchiométriques, yf est modifié ; $y_f = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

b-La vitesse à t=0 augmente car la concentration initiale du réactif H2O2 a augmenté.

97274010

<mark>Exercice nº</mark>7

A une température θ donnée, on mélange dans un bécher, à l'instant t = 0, un volume $V_1 = 150$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxodisulfate de potassium $(K_2S_2O_8)$ de concentration molaire C_2 .

La réaction d'oxydation des ions \(\Gamma\) 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 :

$$2I^{-} + S_{2}O_{3}^{2-} \rightarrow I_{2} + 2SO_{4}^{2-}$$

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.
- Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction étudiée. On notera n₀₁ et n₀₂ les nombres de moles, respectivement, des ions I et des ions S₂O₈²⁻ 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 not et noz.
- 3) Déduire les valeurs des concentrations C1 et C2.
- Déterminer la valeur v₀ de la vitesse instantanée de la réaction à t = 0.
- 5) On reprend l'expérience précédente en modifiant uniquement la concentration de la solution (S₂) qui devient C₂, de façon que le mélange à t = 0 soit réalisé dans les proportions stœchiométriques.
 - a- Déterminer la valeur de C2.
 - b- Préciser, en le justifiant, si la nouvelle valeur v₀ de la vitesse instantanée de la réaction à t = 0, est supérieure, inferieure ou égale à v₀.

