

### Exercice 1 :

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale.

L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par une méthode qui consiste à déterminer la concentration en diiode.

### 1. Étude théorique de la réaction

1.1. Donner la définition d'un oxydant, et celle d'un réducteur.

1.2. Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations correspondantes.

### 2. Suivi de la réaction

À la date  $t = 0$  s, on mélange 20 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8 mL d'eau et 2 mL d'eau oxygénée à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On détermine la concentration  $[\text{I}_2]$  du diiode formé :

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	$\infty$
$[\text{I}_2]$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	0	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

2.1. Le mélange initial est-il stœchiométrique ?

2.2. Établir le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation).

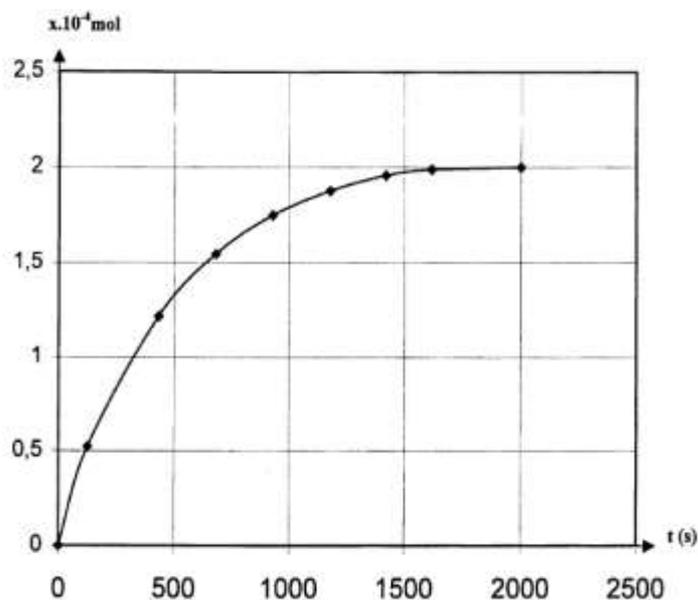
2.3. Établir la relation entre  $[\text{I}_2]$  et l'avancement  $x$  de la transformation.

2.4. Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée.

### 3. Exploitation des résultats

La courbe représente les variations de l'avancement  $x$  de la transformation en fonction du temps.

3.1. Donner la composition du mélange réactionnel pour  $t = 300$  s.



3.2. Comment varie la vitesse volumique de réaction ? Justifier. Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation ?

3.3. Donner la définition du temps de demi-réaction, puis le déterminer.

## Exercice 2 :

Oxydation lente de  $I^-$  par  $S_2O_8^{2-}$  (réaction 1). Dosage rapide de  $I_2$  formé par  $S_2O_3^{2-}$  (réaction 2).

### 1- Equation de la réaction 1

A l'instant  $t = 0$ , on réalise le mélange M de  $V = 100$  mL de solution S de peroxydisulfate d'ammonium ( $C = 0,12 \text{ mole.L}^{-1}$ ) et  $V' = 100$  mL de solution S' d'iodure de potassium ( $C' = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Une oxydation lente de  $I^-$  par  $S_2O_8^{2-}$  se produit. Elle met en jeu les couples d'oxydoréduction suivants :  $S_2O_8^{2-}(\text{aq}) / SO_4^{2-}(\text{aq})$  et  $I_2(\text{aq}) / I^-(\text{aq})$ .

Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes et l'équation (1) de la réaction.

### 2- Etat initial et état final

a) Déterminer les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'état initial.

En déduire, à la date  $t = 0$ , la concentration molaire en ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$ , notée  $[S_2O_8^{2-}]_0$ , et en ions iodure  $I^-$ , notée  $[I^-]_0$  dans le mélange réalisé ?

b) Décrire l'évolution du système chimique à l'aide d'un tableau d'avancement. On appellera  $x(t)$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ . En déduire les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'état final.

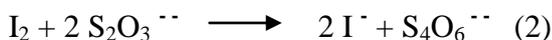
### 3- Dosage du diiode formé à différentes dates

On prélève, à différentes dates  $t$ , des volumes  $V_1 = 10$  mL du mélange M, que l'on refroidit dans l'eau glacée.

a) Pourquoi prend-on la précaution de refroidir le prélèvement ?

b) Dans chaque prélèvement on dose le diiode  $I_2$  formé par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'empois d'amidon.

La réaction de dosage, rapide et totale est la suivante :



Dans le tableau ci-dessous, on a noté les différentes valeurs  $V_2$  du volume de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage des différents prélèvements :

t ( min )	0	4,5	8	16	20	25	30	36	44	54	69
$V_2$ ( mL )	0	1,8	2,4	4	4,8	5,6	6,1	6,9	7,4	8,4	9,2
$[ I_2 ]$ (mmol .L <sup>-1</sup> )	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Pourquoi dose-t-on le diiode  $I_2$  formé en présence d'empois d'amidon ?

c) Exprimer la relation entre la quantité de matière de diiode  $n(I_2)$ , présent dans le prélèvement, et la quantité de matière d'ions thiosulfate  $n(S_2O_3^{2-})$  nécessaire à ce dosage.

- d) En déduire, en fonction de  $C_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ , la concentration  $[I_2]$  du diiode contenu dans chaque prélèvement de volume  $V_1$ .
- e) Compléter le tableau proposé ci-dessus.
- 4- Tracer le graphe  $[I_2] = f(t)$  dans l'intervalle  $0 < t < 69$  min.

Peut-on dire qu'à la date  $t = 69$  min la réaction est pratiquement terminée ?

- 5- Définir l'avancement volumique de la réaction. Montrer qu'il est, à chaque instant, égal à la concentration molaire volumique du diiode formé.
- 6- Vitesse volumique de la réaction.
- a) Définir la vitesse volumique de la réaction.
- b) En analysant la courbe  $[I_2] = f(t)$  préciser la façon dont évolue la vitesse volumique de la réaction.
- c) Déterminer cette vitesse à l'instant de date 20 min.
- 7- Définir le temps de demi-réaction  $T_{1/2}$ . Peut-on, avec les mesures faites, le déterminer graphiquement ?
- 8- La réaction de dosage (2) est rapide et totale mais la réaction (1) étudiée est lente, bien que totale, elle aussi.

Quels moyens connaissez-vous pour augmenter la vitesse de la réaction

### Exercice 3 :

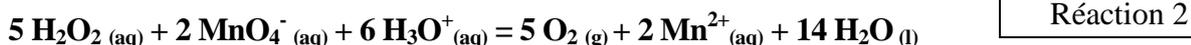
Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) intervient dans deux couples oxydant-réducteur :  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  et  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$ .

Le peroxyde d'hydrogène est capable dans certaines conditions de réagir sur lui-même c'est à dire de se dismuter selon l'équation de réaction suivante :



Cette réaction est lente et totale à température ordinaire mais sa vitesse peut être augmentée en présence d'un catalyseur.

- Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.
  - On réalise le titrage d'un volume  $V_0 = 10,0$  mL de cette solution par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration en soluté  $C_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont  $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)$  et  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$ . Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est  $V_{eq} = 14,6$  mL.
- L'équation de la réaction de titrage est la suivante :



- L'ion permanganate  $MnO_4^-(aq)$  donne une coloration violette aux solutions aqueuses qui le contiennent.  
Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?
  - Quelle relation peut-on écrire entre la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le bécher  $n_0(H_2O_2)$  et la quantité d'ions permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence  $n_{eq}(MnO_4^-)$  ?
  - Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale  $[H_2O_2]_{exp}$  en fonction de  $C_1$ ,  $V_0$  et  $V_{eq}$ .
  - Montrer que l'on a :  $[H_2O_2]_{exp} = 7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - Décrire l'évolution du système chimique à l'aide d'un tableau d'avancement.
3. **Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène**

La dismutation du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente mais qui peut être accélérée en utilisant par exemple des ions fer III ( $Fe^{3+}(aq)$ ) présents dans une solution de chlorure de fer III, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

L'équation de la réaction associée à cette transformation est donnée dans l'introduction (réaction 1).

a). Donner la définition d'un catalyseur.

La transformation étudiée est catalysée par les ions fer III. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. À l'instant  $t = 0$  s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le milieu réactionnel. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[H_2O_2]$ mol.L <sup>-1</sup>	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$

b). Tracer sur la feuille de papier millimétré l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.

Échelles :      En abscisses 2 cm pour 5 min  
                    En ordonnées 2 cm pour  $1 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

4. En utilisant le tableau descriptif du système, exprimer l'avancement de la transformation  $x(t)$  en fonction de  $n_t(H_2O_2)$  quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant  $t$  et de  $n_0(H_2O_2)$  quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.

5. La vitesse volumique  $v$  de la transformation chimique est définie comme étant le rapport de la dérivée de l'avancement  $x(t)$  en fonction du temps par le volume  $V$  du système :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$$

En utilisant la relation obtenue à la question 5, montrer que cette vitesse  $v$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

6. En s'aidant de la relation précédente et de la courbe d'évolution de la concentration en eau oxygénée en fonction du temps, indiquer comment évolue la vitesse de la transformation chimique au cours du temps. Expliquer le raisonnement.

7. Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?

8. Donner la définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

9. Montrer que lorsque  $t = t_{1/2}$  alors  $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$  et en déduire graphiquement la valeur de  $t_{1/2}$ .

10. Si la transformation chimique étudiée avait été réalisée à une température plus élevée, comment aurait évolué le temps de demi-réaction ? Justifier.

**BON TRAVAIL**

**CINETIQUE**  
« **CORRECTION** »

**Exercice 1 :**

**1. Étude théorique de la réaction**

**1.1.** Un **oxydant** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.  
Un **réducteur** est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

**1.2.** Couple  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  réduction de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$   
Couple  $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$  oxydation des ions iodure  $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$

**2. Suivi de la réaction**

**2.1.**  $n_1 = n(\text{I}^-)_i = C_1 \times V_1 = 0,10 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \text{ mmol}$   
 $n_2 = n(\text{H}_2\text{O}_2)_i = C_2 \times V_2 = 0,10 \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,20 \text{ mmol}$

D'après l'équation de la réaction, les réactifs sont en proportions stœchiométriques si  $\frac{n_{(\text{I}^-)_i}}{2} = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_i}$ , or ici

$n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_i} = \frac{n_{(\text{I}^-)_i}}{10}$ , les réactifs ne **sont pas** dans les conditions **stœchiométriques**

**2.2.**

Équation	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+	$2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	=	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	+	$4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
État initial	$n_2$		$n_1$		Excès		0		beaucoup
État intermédiaire	$n_2 - x$		$n_1 - 2x$		Excès		$x$		beaucoup
État final	$n_2 - x_f$		$n_1 - 2x_f$		Excès		$x_f$		beaucoup
$t = 300 \text{ s}$ (en mmol)	$n_2 - x(300) =$ $0,20 - 0,09 =$ <b>0,11</b>		$n_1 - 2x(300) =$ $2,0 - 2 \times 0,09 =$ <b>1,8</b>		Excès		$x(300) = 0,09$		beaucoup

**2.3.**  $[\text{I}_{2(\text{aq})}] = \frac{x}{V_T}$  avec  $V_T = 20,0 + 8,0 + 2,0 = 30 \text{ mL}$

**2.4.** Si le diiode est le réactif limitant alors  $n_1 - 2x_{\text{max}} = 0$ , soit  $x_{\text{max}} = \frac{n_1}{2} = 1,0 \text{ mmol}$

Si l'eau oxygénée est le réactif limitant alors  $n_2 - x_{\text{max}} = 0$ , soit  $x_{\text{max}} = n_2 = \mathbf{0,20 \text{ mmol}}$

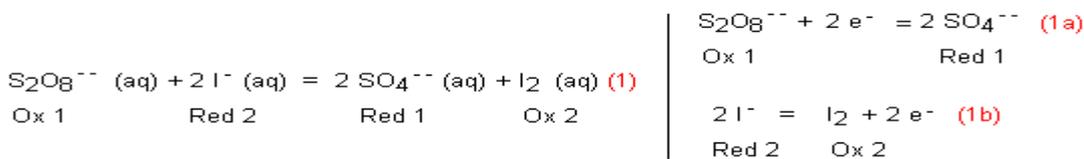
Le réactif limitant est l'eau oxygénée car elle conduit à la valeur de  $x_{\text{max}}$  la plus faible.

$[\text{I}_{2(\text{aq})}]_{\text{th}} = \frac{x_{\text{max}}}{V_T} = \frac{0,20}{30} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = \mathbf{6,7 \text{ mmol.L}^{-1}}$  lorsque la transformation est terminée.

**Exercice 2 :**

**• 1- Equation de la réaction**

L'équation de la réaction d'oxydoréduction (1) est la somme des deux équations de demi-réaction (1a) et (1b) :



Rappelons qu'un réducteur donne des électrons et qu'un oxydant les reçoit. Ici, les ions iodures  $\text{I}^-$ , réducteurs, donnent des électrons aux ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , oxydants.

La réaction (1) se déroule lentement. On va étudier son évolution en dosant le diiode formé à différentes dates.

## • 2- Etat initial et état final

a) Déterminons les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'état initial.

A la date  $t = 0$ , la quantité de matière d'ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est :

$$N(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 = C \times V = 0,12 \times 0,1 = 0,012 \text{ mol} \quad \text{(3)}$$

Le mélange M a un volume  $V + V' = 0,100 + 0,100 = 0,200 \text{ L}$  (4)

On en déduit la concentration molaire initiale (à la date  $t = 0$ ) en ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = N(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 / (V + V')$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,012 / 0,20 = 0,060 \text{ mol / L} \quad \text{(5)}$$

A cette date  $t = 0$ , la quantité de matière d'ions iodure  $\text{I}^-$  est :

$$N(\text{I}^-)_0 = C' \times V' = 0,20 \times 0,100 = 0,020 \text{ mol} \quad \text{(6)}$$

Le mélange M a un volume  $V + V' = 0,20 \text{ L}$

On en déduit la concentration molaire initiale (à la date  $t = 0$ ) en ions iodure  $\text{I}^-$  :

$$[\text{I}^-]_0 = N(\text{I}^-)_0 / (V + V')$$

$$[\text{I}^-]_0 = 0,020 / 0,20 = 0,100 \text{ mol / L} \quad \text{(7)}$$

b) Etablissons le tableau d'avancement décrivant la composition du système. On appelle  $x(t)$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ .

- Dans l'état intermédiaire, il apparaît  $x$  mol de diiode et  $2x$  mol d'ions sulfate.

Il reste alors  $(0,012 - x)$  mol d'ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $(0,020 - 2x)$  mol d'ions  $\text{I}^-$ .

Equation :		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$	$+ 2 \text{I}^-(\text{aq})$	$=$	$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$+ \text{I}_2(\text{aq})$
Etat initial (mol)	avancement : 0	0,012	0,020		0	0
Etat intermédiaire (mol)	avancement : $x$	$0,012 - x$	$0,020 - 2x$		$2x$	$x$
Etat final (mol)	avancement : $x_{\text{max}}$	$0,012 - x_{\text{max}}$	$0,020 - 2x_{\text{max}}$		$2x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

- Dans l'état final, le réactif limitant a disparu, cela se produit :

soit pour  $0,012 - x = 0$  qui équivaut à  $x = 0,012$  mol

soit pour  $0,020 - 2x = 0$  qui équivaut à  $x = 0,010$  mol

La bonne solution est  $x = 0,010$  mol. L'autre solution rendrait négative la quantité finale d'ions iodure I<sup>-</sup>

$$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol (8)}$$

Il est alors aisé de préciser l'état final :

$$x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol (8)}$$

$$N(\text{I}^-)_{\text{final}} = 0 \text{ mol (9) - Le réactif limitant est l'ion iodure I}^-.$$

$$N(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{final}} = 0,012 - x_{\text{max}} = 0,002 \text{ mol (10)}$$

$$N(\text{SO}_4^{2-})_{\text{final}} = 2x_{\text{max}} = 0,020 \text{ mol (11)}$$

$$N(\text{I}_2)_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol (12)}$$

Equation :		$2\text{I}^- (\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$			
Etat initial (mol)	avancement : 0	0,020	0,012	0	0
Etat intermédiaire (mol)	avancement : x	$0,020 - 2x$	$0,012 - x$	x	2x
Etat final (mol)	avancement : $x_{\text{max}}$ $x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol}$	0	0,002	0,010	0,020

### • 3- Dosage du diiode formé à différentes dates

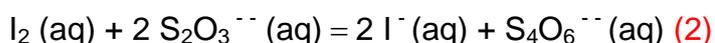
a) Expliquons la raison pour laquelle on prend la précaution de refroidir le prélèvement

La température est un facteur cinétique, un refroidissement brutal du prélèvement (trempe) permet de bloquer la réaction d'oxydoréduction (1) et d'effectuer, grâce à la réaction (2), le dosage rapide du diiode I<sub>2</sub> par l'ion thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> :

$\text{I}_2 (\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) = 2\text{I}^- (\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq})$  (2) (réaction de dosage rapide et totale de I<sub>2</sub> dans chaque prélèvement)

b) Expliquons la raison pour laquelle on dose le diiode I<sub>2</sub> formé en présence d'empois d'amidon.

En présence d'empois d'amidon le diiode prend une couleur bleue intense. La disparition de cette couleur permet de déterminer le point d'équivalence de la réaction de dosage :



c) Exprimons la relation entre la quantité de matière de diiode N(I<sub>2</sub>), présent dans le prélèvement, et la quantité de matière d'ions thiosulfate N(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) nécessaire à ce dosage.

La quantité de matière N ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) nécessaire pour doser N ( $\text{I}_2$ ) mole de  $\text{I}_2$  est telle que, à l'équivalence :

$$(13) \quad N(\text{I}_2) / 1 = N(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 \text{ d'après les coefficients de } (2) \quad 1 \text{ I}_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{ I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$

d) Calculons la concentration  $[\text{I}_2]$  du diiode contenu dans chaque prélèvement de volume  $V_1$ , en fonction de  $C_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ ,

La relation (13) s'écrit :

$$N(\text{I}_2) = 0,5 N(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,5 \times C_2 \times V_2$$

La concentration en diiode du prélèvement est donc :

$$[\text{I}_2] = N(\text{I}_2) / V_1$$

$$[\text{I}_2] = 0,5 \times C_2 \times V_2 / V_1$$

$$[\text{I}_2] = 0,5 \times 0,10 \times V_2 / 0,010$$

$$[\text{I}_2] = 5 \times V_2 \quad (14)$$

e) Complétons le tableau d'évolution du système proposé par l'énoncé.

t ( min )	0	4,5	8	16	20	25	30	36	44	54	69
$V_2$ ( mL )	0	1,8	2,4	4,0	4,8	5,6	6,1	6,9	7,4	8,4	9,2
(14) $5 \times V_2 = [\text{I}_2]$ ( mmol / L )	0	9,0	12	20	24	28	30,5	34,5	37	42	46

Les concentrations sont, ici, exprimées en mmol / L.

**Remarque :** Pour l'autre réactif, l'ion peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , on peut écrire ([voir le tableau d'avancement](#)) :

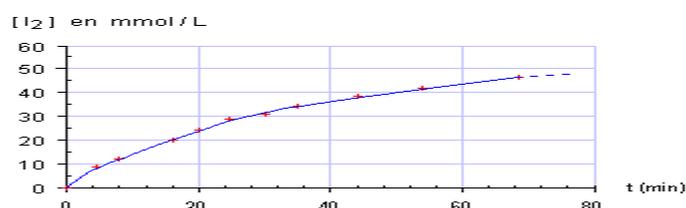
$$N(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_t = 0,012 - x$$

$$N(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_t = N(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 - N(\text{I}_2)$$

En divisant par le volume du mélange ( $V_m = V + V' = 0,100 + 0,100 = 0,200$  L) on obtient les concentrations molaires volumiques :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2] \quad (15)$$

• 4- Traçons le graphe  $[\text{I}_2] = f(t)$  dans l'intervalle  $0 < t < 69$  min.



- Peut-on dire qu'à la date  $t = 69$  min la réaction est pratiquement terminée ?

Nous avons déterminé  $N(I_2)_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol}$ . On en déduit :

$$[I_2]_{\text{final}} = N(I_2)_{\text{final}} / (V + V') = x_{\text{max}} / (V + V') = (0,010 / 0,200) \text{ mol / L}$$

$$[I_2]_{\text{final}} = 0,05 \text{ mol / L} = 50 \text{ mmol / L} \quad (16)$$

La courbe ci-dessus montre que pour  $t = 69$  min, on a  $[I_2]_{t=69 \text{ min}} = 46 \text{ mmol / L}$ .

La réaction (1) est presque terminée.

• **5-Avancement volumique de la réaction.**

- L'**avancement** de la réaction est noté  $x$ .

D'après le [tableau d'avancement](#), on voit qu'à chaque instant  $x = N(I_2)$  en mol.

- L'**avancement volumique** de la réaction est, par définition :

$$x / (V + V') = N(I_2) / (V + V')$$

$$x / (V + V') = [I_2] \quad (17)$$

L'**avancement volumique** de la réaction. est donc, à chaque instant, égal à la concentration molaire volumique du diiode formé.

$$x / (V + V') = x / 0,200 = 5x = [I_2] \text{ en mol / L} \quad (18)$$

• **6- Vitesse volumique de la réaction.**

**a)** Définissons la vitesse volumique de la réaction à la date  $t$ .

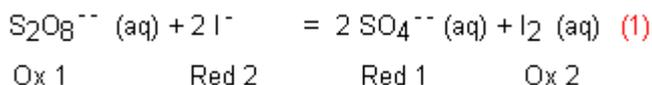
Par définition : La vitesse volumique  $v(t)$ , à la date  $t$ , d'une réaction se déroulant à volume  $(V + V')$  constant est la valeur, à cette date  $t$ , de la dérivée par rapport au temps de l'avancement volumique  $x / (V + V')$  de la réaction :

$$v(t) = \left[ \frac{d\left(\frac{x}{V + V'}\right)}{dt} \right]_t \quad (19)$$

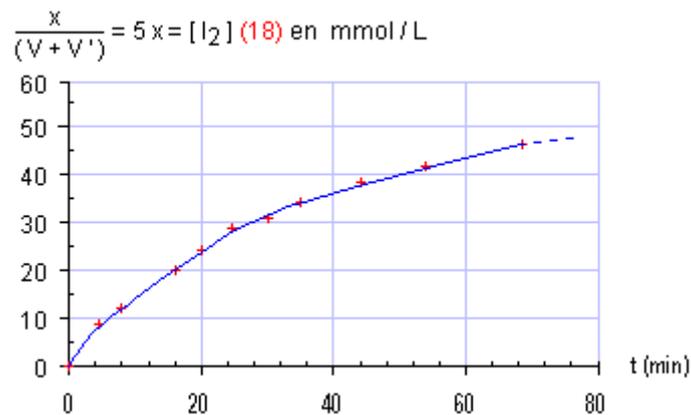
La relation (17)  $x / (V + V') = [I_2]$  permet d'écrire (19) sous la forme :

$$v(t) = \left[ \frac{d[I_2]}{dt} \right]_t \quad (20)$$

**b)** En analysant la courbe  $[I_2] = f(t)$  précisons la façon dont évolue la vitesse volumique de la réaction :



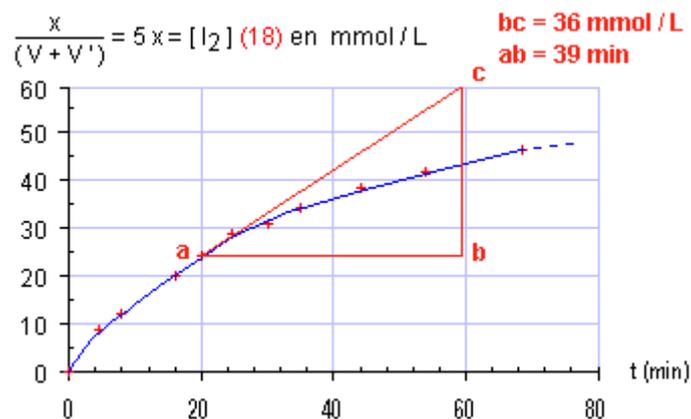
Cette vitesse volumique égale à  $v(t) = \left[ \frac{d[I_2]}{dt} \right]_{t(20)}$  est, à chaque instant  $t$ , représentée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $[I_2] = f(t)$  au point d'abscisse  $t$ .



Cette vitesse positive est donc d'abord relativement importante à la date  $t = 0$ , puis elle décroît lentement lorsque le temps s'écoule. Cela est normal car la concentration des deux réactifs diminue constamment.

**c)** Déterminons cette vitesse volumique à l'instant de date 20 min (question à la limite du programme).

**Propriété :** La vitesse volumique  $v(t_1)$ , à la date  $t_1$ , d'une réaction se déroulant à volume  $(V + V')$  constant est égale au coefficient directeur  $\frac{bc}{ab}$  de la tangente à la courbe  $x / (V + V') = f(t)$  au point d'abscisse  $t_1$



A la date  $t_1 = 20 \text{ min}$ , on aura donc :

$$v(20 \text{ min}) = \frac{bc}{ab} = 36 / 39 = 0,92 \text{ mol} / (\text{L} \cdot \text{min})$$

$$v(20 \text{ min}) = 9,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ (21)}$$

• **7-** Définissons le temps de demi-réaction  $T_{1/2}$ .

Le **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

Nous avons vu que  $x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol}$ .

A la date  $T_{1/2}$ , on doit avoir  $x(T_{1/2}) = 0,01 / 2 = 0,005 \text{ mol}$ .

A la même date, on doit avoir un avancement volumique :

$$x(T_{1/2}) / (V + V') = 0,005 / 0,200 = 0,025 \text{ mol / L} = 25 \text{ mmol / L}$$

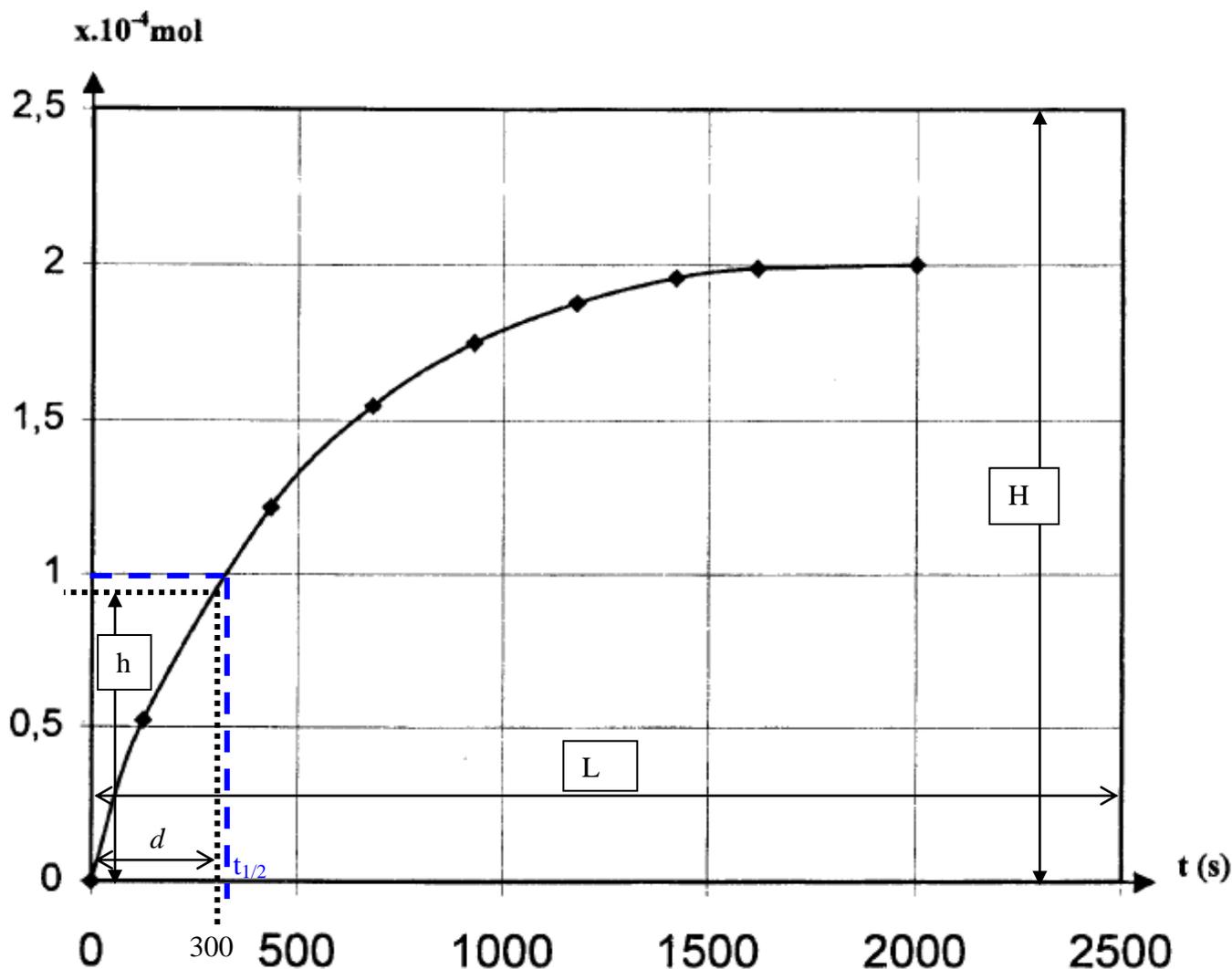
- Le [graphe ci-dessus](#), pour une ordonnée de 25 mmol / L donne un temps de demi-réaction :

$$T_{1/2} = 22 \text{ min (22)}$$

• 8- La réaction de dosage (2) est rapide et totale mais la réaction (1) étudiée est lente, bien que totale, elle aussi.

Pour **augmenter la vitesse** de la réaction (1) on peut accroître la température, utiliser un catalyseur ou augmenter la concentration des réactifs. Ce sont les 3 principaux facteurs cinétiques

### 3. Exploitation des résultats



3.1. *Méthode*: On utilise l'échelle horizontale du document:

2500 s représentées par  $L = 14,8 \text{ cm}$   
300 s représentées par  $d \text{ cm}$

$$d = \frac{14,8 \times 300}{2500} = 1,8 \text{ cm.} \quad \text{On trace un segment de } d = 1,8 \text{ cm pour repérer } t = 300 \text{ s.}$$

On utilise la courbe pour trouver  $x(300s)$ .

On utilise l'échelle verticale:  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$  représentée par  $H = 11,3 \text{ cm}$

$x(300) \text{ mol}$  représentée par  $h = 4,2 \text{ cm}$

$$\text{soit } x(300) = \frac{2,5 \times 10^{-4} \times 4,2}{11,3} = 0,93 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,093 \text{ mmol. Vu le manque de précision, on décide de ne}$$

conserver qu'un seul chiffre significatif soit  $x(300) = 0,09 \text{ mmol}$

Pour la composition voir tableau 2.2.

**3.2.**  $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$  où  $\frac{dx}{dt}$  représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $x = f(t)$  à la date  $t$ , on voit

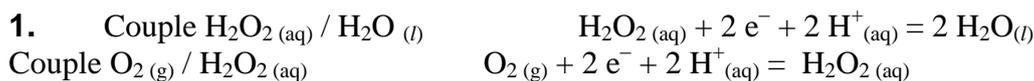
sur la courbe que cette valeur **diminue** au cours du temps. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps. Le facteur cinétique responsable de cette diminution est la **concentration des réactifs** (qui diminue au cours du temps).

**3.3.** Le temps de demi-réaction est la durée pour laquelle l'avancement vaut  $x_f / 2$ .

Sur le graphique, on lit  $t_{1/2}$  pour  $x = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{2}$ .

Voir courbe:  $t_{1/2} = 3.10^2 \text{ s}$  (1 seul chiffre significatif, lecture peu précise)

### Exercice 3 :



2.

a). Avant l'équivalence,  $\text{MnO}_4^-$  est réactif limitant, la solution est incolore. À l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. Juste au-delà de l'équivalence, les ions permanganate constituent le réactif en excès. Ils donnent une coloration violette au milieu réactionnel, ce qui permet de repérer l'équivalence.

b). À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit d'après

l'équation chimique : 
$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

c). 
$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} \cdot V_0}{5} = \frac{C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{5 \cdot C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2 \cdot V_0}$$

d). 
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{5 \times 2,0 \times 10^{-1} \times 14,6}{2 \times 10,0} = \frac{10 \times 10^{-1} \times 14,6}{20,0} = \frac{1 \times 10^{-1} \times 14,6}{2} = 7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

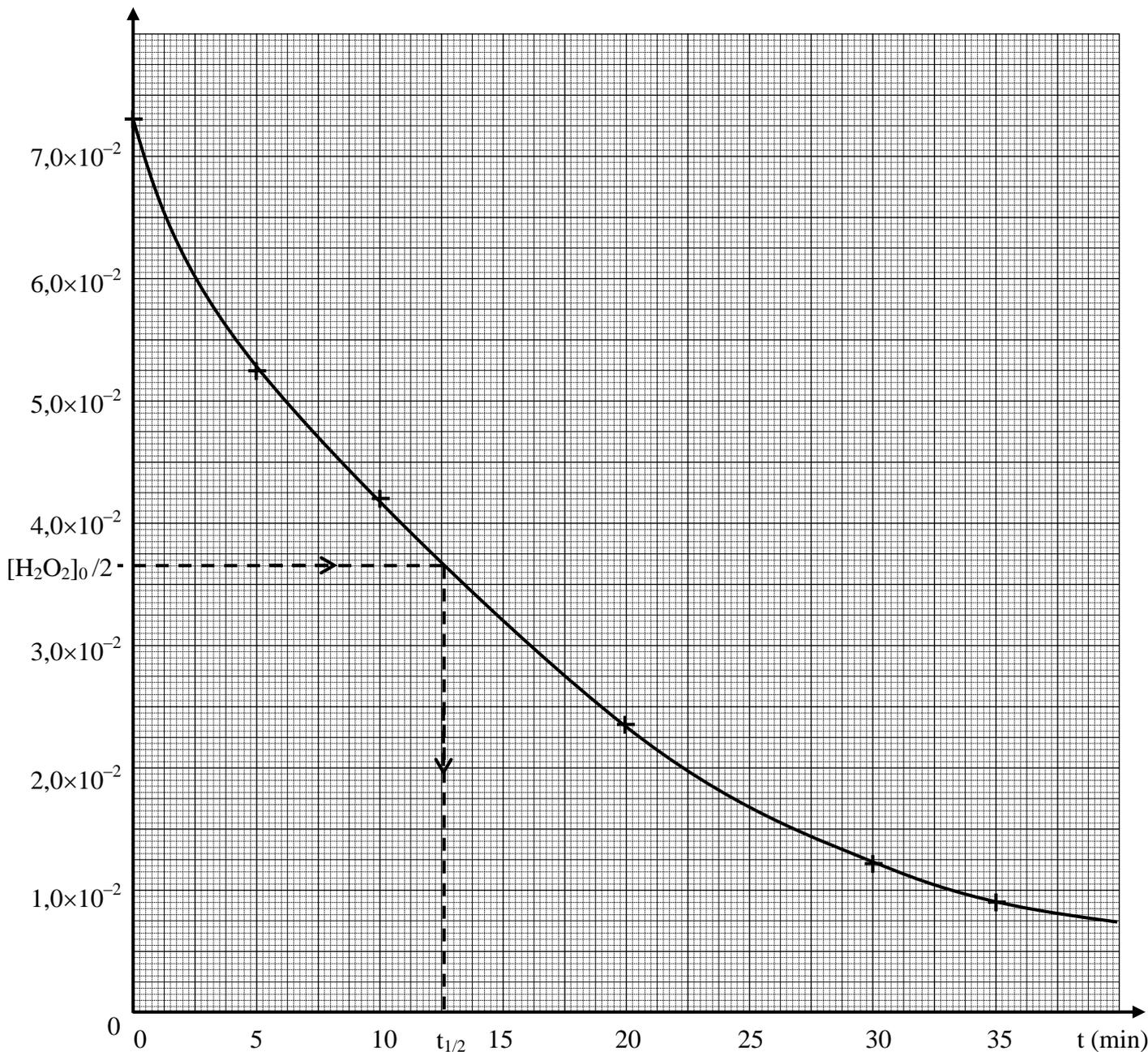
e).

Équation chimique		$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	$X = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		$n_0(\text{O}_2) = 0$
État en cours de transformation	$X(t)$			
État final	$X_{\text{max}}$			

### 3. Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

- a). Un catalyseur est une espèce chimique qui, par sa présence dans le milieu réactionnel, augmente la vitesse d'une transformation chimique spontanée et se retrouve inaltérée, du point de vue chimique, à la fin de la transformation.
- b).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$  (mol.L<sup>-1</sup>)



4.  $n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t)$  donc  $x(t) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$ .

5.  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$  soit  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\left(\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}\right)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2])}{2dt}$

Comme  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  est constante, on obtient  $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ .

6.  $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$  représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de  $[H_2O_2]$  en fonction du temps.

À la date  $t = 0$  min, ce coefficient directeur est très négatif, la courbe décroît rapidement. Alors la vitesse volumique de la transformation est la plus élevée.

Puis au cours du temps, la tangente à la courbe est de moins en moins inclinée, la vitesse diminue.

7. La concentration en réactifs est un facteur cinétique. Au début, la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée, la vitesse volumique de la transformation est grande. Au fur et à mesure de la consommation du peroxyde d'hydrogène, sa concentration diminue et donc la vitesse diminue.

8. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$ .

9. En considérant la transformation totale,  $x_f = x_{\max}$  et le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé donc  $n_0(H_2O_2) - 2 x_{\max} = 0$ , alors  $x_{\max} = \frac{n_0(H_2O_2)}{2}$

D'après la question 4., on a  $n_t(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 x(t)$

$$\text{soit } n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 x(t_{1/2}) = n_0(H_2O_2) - 2 \frac{x_{\max}}{2} = n_0(H_2O_2) - \frac{n_0(H_2O_2)}{2} = \frac{n_0(H_2O_2)}{2}$$

$$\text{finalement } \boxed{[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}}$$

Graphiquement, on détermine l'abscisse du point d'ordonnée  $[H_2O_2] = \frac{7,30 \times 10^{-2}}{2} = 3,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (soit 7,30 cm). On trouve  $t_{1/2}$  compris entre 12 et 13 minutes.

10. La température est un facteur cinétique, une température plus élevée aurait augmenté la vitesse volumique de la transformation. La concentration initiale étant restée la même,  $[H_2O_2]$  aurait diminué plus rapidement et le temps de demi-réaction serait plus court.