

## Série N : 01 (Cinétique chimique)

Prof : LABIADH Houcine

## Exercice I :

On se propose d'étudier la cinétique d'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  modélisée par l'équation suivante :  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

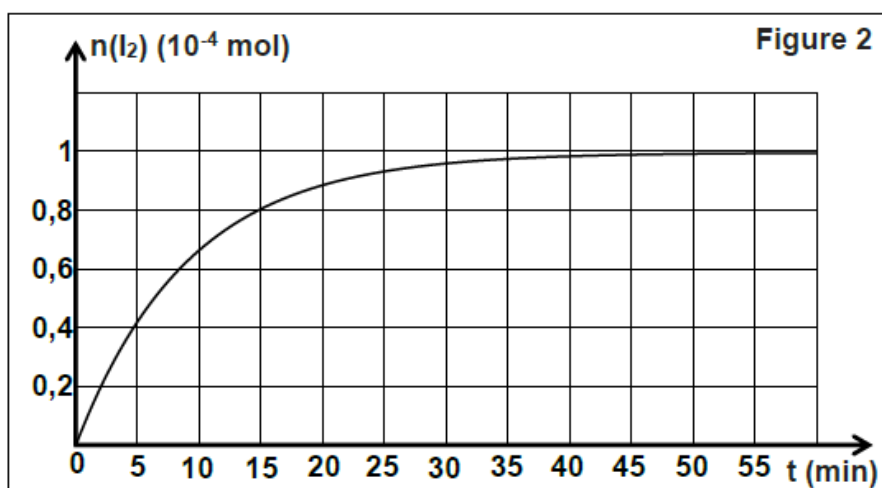
Dans un bécher, on mélange à l'instant  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec un volume  $V_2 = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) de peroxodisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1- Déterminer les quantités initiales des ions  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$  dans le mélange, notées respectivement  $n_{01}$  et  $n_{02}$ .
- 2- a- Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.  
b- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.  
c- En déduire la valeur de l'avancement maximal  $x_m$  de la réaction.
- 3- Les résultats expérimentaux ont permis de tracer la courbe d'évolution de la quantité de diiode  $I_2$  en fonction du temps. On obtient la courbe  $n(I_2) = f(t)$  de la figure 2 de la page 5/5.  
a- Déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.  
b- Calculer le taux d'avancement final de la réaction  $\tau_f$ . En déduire que la réaction est totale.
- 4- Pour déterminer la quantité de matière de diiode formée, notée  $n_1(I_2)$ , on dose à l'instant de date  $t_1$ , un volume  $V_p = 4 \text{ mL}$  de mélange par une solution ( $S$ ) de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration molaire  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équation chimique qui symbolise la réaction de dosage est :  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

A l'équivalence le volume de thiosulfate versé est  $V_0 = 1,6 \text{ mL}$ .

- a- Etablir l'expression de la quantité de matière de diiode formée suivante :  $n(I_2) = 5 C_0 V_0$
- b- Déterminer la quantité de diiode formée  $n_1(I_2)$  à l'instant  $t_1$ .
- c- En déduire la valeur de l'instant  $t_1$ .



**Exercice II:**

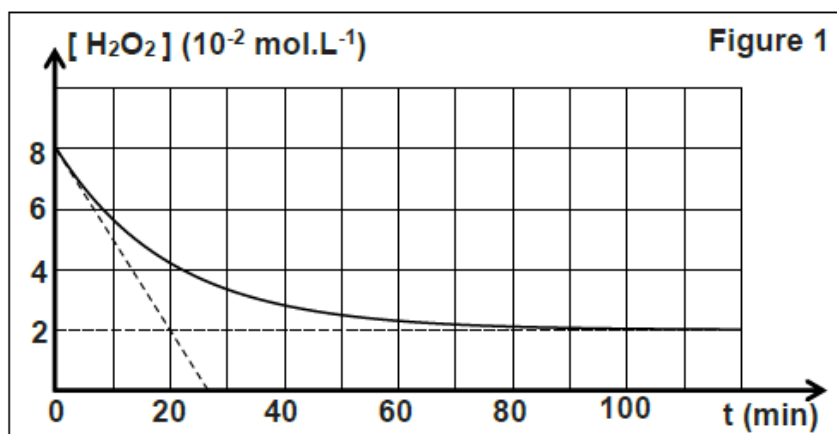
L'oxydation des ions iodure  $I^-$  par l'eau oxygénée  $H_2O_2$ , en milieu acide, est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



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  $H_2O_2$  de concentration molaire  $C_1$ , avec un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'iodure de potassium  $KI$  de concentration molaire  $C_2$  et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume. Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode  $I_2$  au cours du temps. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de tracer la courbe d'évolution de la concentration molaire de  $H_2O_2$  en fonction du temps. On obtient la courbe  $[H_2O_2] = f(t)$  de la figure 1 de la page 5/5.

Les concentrations initiales des réactifs  $H_2O_2$  et  $I^-$  dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement  $[H_2O_2]_0$  et  $[I^-]_0$ .

- 1- Montrer que les concentrations initiales de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et des ions iodure  $I^-$  dans le mélange, s'expriment par :  $[H_2O_2]_0 = \frac{C_1}{2}$  et  $[I^-]_0 = \frac{C_2}{2}$ .
- 2- Dresser le tableau descriptif, en y, de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.
- 3- En exploitant la courbe de la figure 1 de la page 5/5 :
  - a- Déterminer la concentration initiale de l'eau oxygénée dans le mélange  $[H_2O_2]_0$ .
  - b- En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_1$ .
  - c- Déterminer l'avancement volumique final  $y_f$  de la réaction.
  - d- Justifier que  $I^-$  est un réactif limitant.
  - e- En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_2$ .
- 4- a- Déterminer graphiquement, à l'instant  $t = 0$ , la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction.
- b- Expliquer qualitativement comment évolue cette vitesse au cours du temps et donner le facteur cinétique responsable à cette évolution.

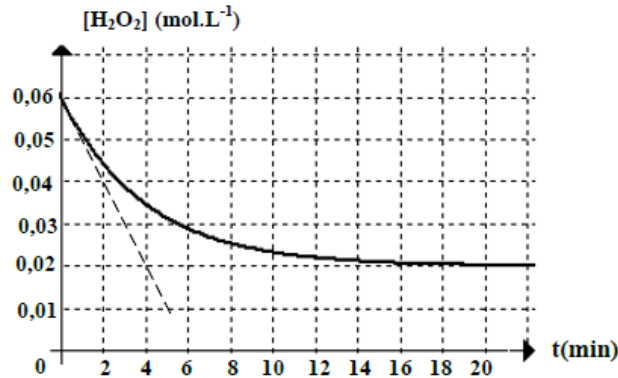


**Exercice III:**

On mélange, à la date  $t = 0s$ , un volume  $V_1 = 20mL$  d'une solution  $S_1$  d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration molaire  $C_1$  et un volume  $V_2 = 20mL$  d'une solution  $S_2$  d'eau oxygénée  $H_2O_2$  acidifiée de concentration molaire  $C_2$ .

La réaction lente et totale qui se produit est d'équation :  $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow 4H_2O + I_2$ .

Pour étudier cette réaction on prépare des prélèvements identiques du mélange de volume  $V_p = 5mL$  chacun et on dose la quantité de  $H_2O_2$  restante dans chaque prélèvement. Les résultats ont permis de tracer le graphe d'évolution de la quantité de matière d'eau oxygénée.



- 1)
  - a) Déterminer la quantité de matière initiale  $n_0$  ( $H_2O_2$ ) présente dans le volume  $V_p = 5mL$ .
  - b) Déduire la quantité de matière initiale totale  $n_{0T}$  ( $H_2O_2$ ) présente dans le volume  $V_T = 40mL$ .
  - c) Déduire la concentration molaire  $C_2$  de la solution  $S_2$  d'eau oxygénée  $H_2O_2$ .
- 2)
  - a) Compléter le tableau descriptif d'évolution du système des quantités de matière présentes dans le volume  $V_p = 5mL$ .
  - b) En utilisant le graphe, montrer que  $H_2O_2$  est le réactif en excès.
  - c) Déduire l'avancement final  $x_f$  de cette réaction.
  - d) Déterminer le nombre initial total d'ion iodure  $n_{0T}$  ( $I^-$ ) dans le mélange.
  - e) En déduire la concentration molaire  $C_1$ .
- 3)
  - a) Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction et calculer sa valeur maximale.
  - b) Cette vitesse va-t-elle diminuer ou augmenter à un instant  $t' > t$ . Justifier.
  - c) Quel facteur cinétique est responsable à cette variation.
  - d) Déterminer graphiquement l'instant  $t_3$  pour la quelle la vitesse volumique à l'instant  $t_3$  est égale à la vitesse volumique moyenne entre les instants :  $t_1 = 0s$  et  $t_2 = 18min$ .
- 4)
  - a) Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
  - b) Déterminer graphiquement sa valeur.

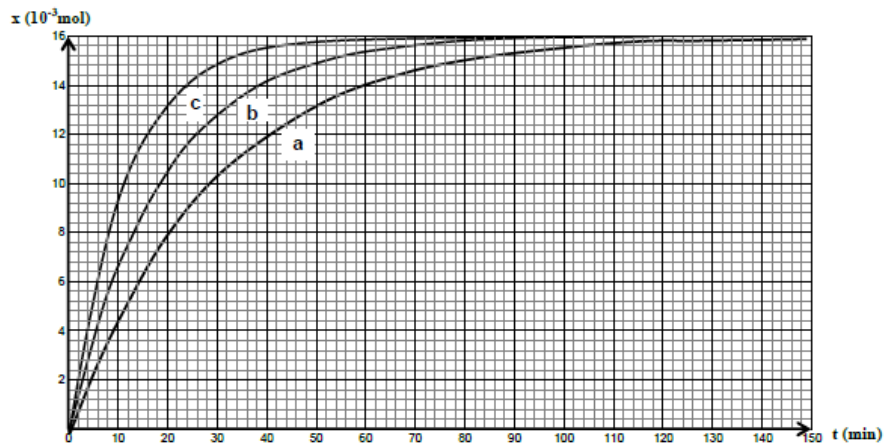
**Expérience n°2 :**

On refait l'oxydation des ions iodures  $I^-$  par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  en milieu acide. Trois expériences sont réalisées suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau suivant :

Le volume du mélange réactionnel est le même pour les trois expériences.

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
Quantité initiale de $H_2O_2$ en $10^{-3}$ mol	n	n	n
Quantité initiale de $I^-$ en $10^{-3}$ mol	40	80	80
Quantité initiale de $H_3O^+$	en excès	en excès	en excès
Température du milieu réactionnel en $^{\circ}C$	20	40	20

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation de l'avancement de la réaction en fonction du temps au cours de chacune des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe suivant.



- 1) Préciser les facteurs cinétiques mis en jeu dans ces expériences ?
- 2)
  - a) Définir un catalyseur.
  - b) Indiquer, en le justifiant, si  $H_3O^+$  joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune des trois expériences.
- 3)
  - a) Montrer que  $I^-$  ne peut pas être le réactif limitant ; en déduire la valeur de  $n$ .
  - b) Attribuer, chacune des courbes **a**, **b** et **c**, respectivement à chacune des trois : expériences 1 ; 2 ; et 3.

Equation de la réaction		$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \longrightarrow 4H_2O + I_2$					
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)					
Initial	0			excès			
Intermédiaire	x			excès			
Final	$x_F$			excès			

**Exercice IV:**

On prépare à  $t=0s$ , un système chimique formé par deux solutions aqueuses :

- Une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1 = 0,10 mol.L^{-1}$  et de volume  $V_1 = 100mL$ .
- Une solution ( $S_2$ ) de Sulfate de Fer III  $Fe_2(SO_4)_3$  de concentration  $C_2$  et de volume  $V_2 = 100mL$ .

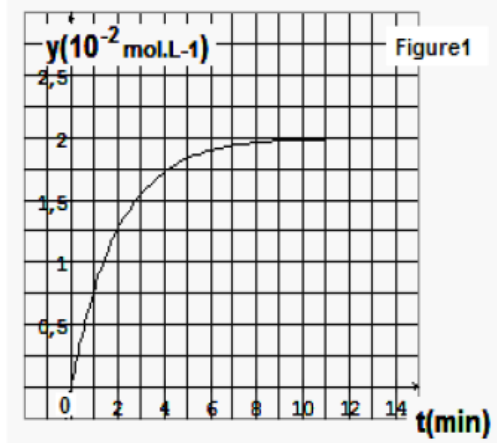


- 1) a- Calculer la concentration initiale  $[I^-]_i$  du réactif  $I^-$  dans le mélange réactionnel.

b- Reproduire et compléter sur votre copie le tableau ci-dessous, tableau descriptif en avancement volumique  $y$ , de l'évolution du système relatif à la réaction étudiée.

Equation de la réaction	$2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$				
		Concentration molaire ( en $mol.L^{-1}$ )			
Etat initial	0	$[I^-]_i$	$[Fe^{3+}]_i$	0	0
Etat intermédiaire	y				
Etat final	$y_f$				

- 2) 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 figure1.



- a- Déterminer la concentration finale  $[I^-]_f$  du réactif  $I^-$  dans le mélange réactionnel.  
 b- En déduire le réactif limitant cette transformation.  
 c- En déduire la valeur de  $C_2$ .
- 3) On refait l'expérience précédente, à l'instant  $t=0s$ , en utilisant une solution aqueuse d'iodure de potassium KI 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.  
 b) Si la valeur de la vitesse instantanée de la réaction augmente ou diminue.

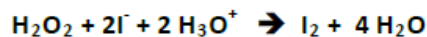
### Exercice V:

Pour étudier, à une température  $T_1$  constante, la cinétique de la réaction totale entre l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et les ions iodure  $I^-$  en milieu acide, on prépare deux solutions :

- ( $S_1$ ) : Solution incolore d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  et de concentration  $C_1 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  acidifiée par une solution d'acide sulfurique en excès.
- ( $S_2$ ) : Solution d'iodure de potassium (KI) de volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  et de concentration  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A  $t = 0$  on mélange les deux solutions.

L'équation bilan de cette réaction est :



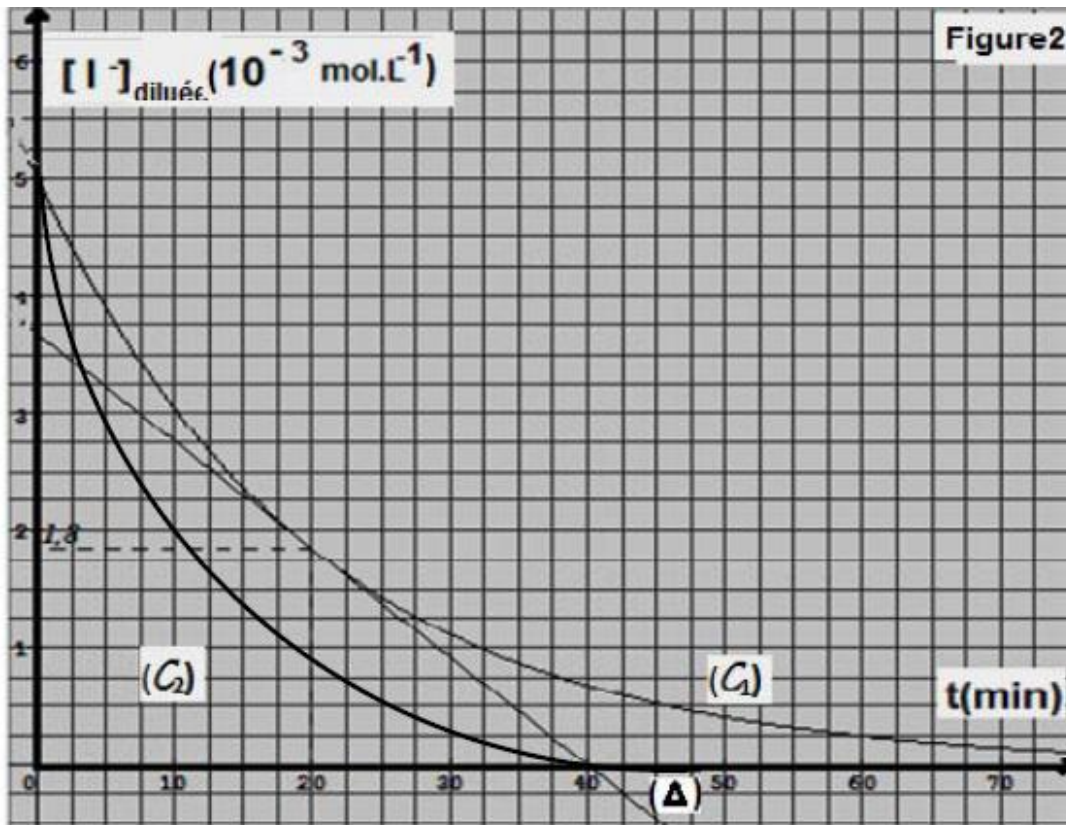
- 1) En s'aidant d'un tableau d'avancement, exprimer en fonction de la quantité de matière d'ion iodure  $n(I^-)$ , l'avancement  $x(t)$ .
- 2) Définir la vitesse volumique instantanée d'une réaction chimique.
- 3) A différentes dates  $t$ , on effectue régulièrement à partir du mélange réactionnel un prélèvement de volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  au quel on ajoute  $V_e = 40 \text{ mL}$  de l'eau glacée, puis on détermine la quantité de diiode formée par dosage approprié. Ceci permet de tracer la courbe ( $\mathcal{C}_1$ ) ( $[I^-]_{\text{diluée}} = f(t)$ ). (Voir figure2 de l'annexe à remettre avec la copie)
  - a- On ajoute de l'eau glacée avant le dosage pour ralentir fortement la réaction. Expliquer à l'échelle microscopique ce résultat. ?
  - b- Justifier graphiquement, que la vitesse volumique de la réaction diminue au cours du temps.
- 4) a- Sachant que les constituants du système chimique constituent une seule phase et que la transformation se fait à volume constant. Montrer que l'expression de cette vitesse en fonction de la concentration des ions  $I^-$  peut s'écrire :

$$v_V(t) = - \frac{(V_0 + V_e)}{2V_0} \frac{d[I^-]_{\text{diluée}}}{dt}$$



b-Calculer numériquement la valeur de la vitesse volumique de la réaction à la date  $t_1 = 20\text{min}$ .

- 5) Dans les mêmes conditions expérimentales, on prépare un deuxième système identique au premier, mais à une température  $T_2 \neq T_1$ . On obtient la courbe  $(C_2)$ .
- a- Justifier graphiquement, que la température est un facteur cinétique.
- b- En déduire si la température  $T_2$  est inférieure ou supérieure à  $T_1$ .



(Δ) : la tangente à la courbe  $(C_1)$  au point d'abscisse  $t_1=20\text{min}$