

Facteurs cinétiques

Exercice 1 (Bac 98)

On réalise l'oxydation des ions iodures I⁻ par l'eau oxygénée H₂O₂ en milieu acide selon la réaction totale : $2 I^- + H_2O_2 + 2 H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4 H_2O$.

Trois expériences sont réalisées suivant les différentes conditions expérimentales précisées dans le tableau :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
Quantité de H ₂ O ₂ en 10 ⁻³ mol	x	x	x
Quantité de I ⁻ en 10 ⁻³ mol	40	80	80
Quantité initiale de H ₃ O ⁺	en excès	en excès	en excès
Température du milieu réactionnel en °C	20	40	20

A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation du nombre de moles de diiode formé n_{I₂} en fonction du temps au cours de chacune des trois expériences réalisés. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la figure ci-dessous :

1°) Dire, en le justifiant, si H₃O⁺ joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune ces trois expériences.

2°) Préciser, en le justifiant, la nature du réactif en défaut ; en déduire la valeur de x.

3°) a) Déterminer, à partir du graphe, la vitesse moyenne de la réaction entre les instants t₁ = 0 min et t₂ = 30 min à partir de chacune des trois courbes (a), (b) et (c).

b) Attribuer, en le justifiant, la case qui convient à chacune des lettres a, b et c dans le tableau suivant pour désigner la courbe correspondant à chacune des trois expériences :

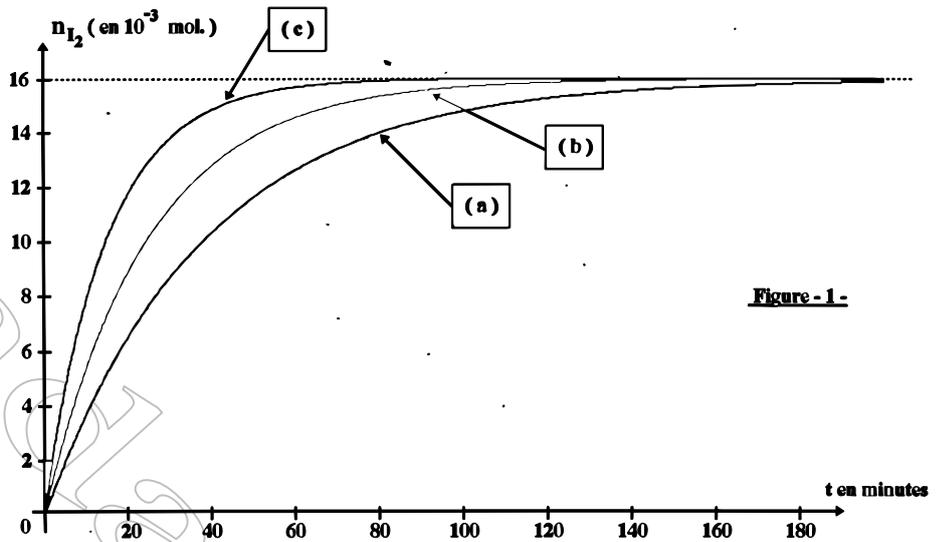


Figure - 1 -

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
La courbe correspondante			

4°) En se plaçant dans les conditions de l'expérience où la réaction est la plus rapide, déterminer la vitesse de la réaction à la date t₃ = 40 min.

Exercice 2(Bac 2001)

L'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate est une réaction lente et totale d'équation :



On mélange 25 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, 5 mL d'une solution très diluée d'empois d'amidon et un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration C. A l'instant $t = 0$, on ajoute au mélange 25 mL d'une solution de peroxodisulfate de potassium de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Le temps Δt au bout duquel apparaît une coloration bleue dans la solution est égal à 21 s. La température du mélange réactionnel est égale à 24°C .

On rappelle que la réaction de dosage de I_2 par les ions thiosulfate est une réaction totale et instantanée d'équation:



1°) a) Montrer que le nombre de moles Δn de peroxodisulfate réduit pendant Δt est égal à $\frac{C.V}{2}$.

Calculer Δn sachant que $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V = 10 \text{ mL}$.

b) Calculer la concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans le mélange à $t = 21 \text{ s}$.

2°) On reprend l'expérience précédente pour une température du mélange égale à 40°C .

Préciser, en le justifiant, si le temps $\Delta t'$ mesuré est inférieur, supérieur ou égal à 21 s.

Exercice 2(D'après Bac 2000)

On étudie, à une température constante de 30°C , la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) (réaction totale) H_2O_2 d'équation :

On dispose de dix erlenmeyers numérotés de 1 à 10 contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée correspondant à $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$.

1°) Ecrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxygène.

2°) On dose la quantité de H_2O_2 restant dans chacun des erlenmeyers, en milieu acide et en présence d'eau glacée; par une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration $c = 6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ceci permet de tracer la courbe 1 relative aux variations du nombre de mole de H_2O_2 restant en fonction du temps.

- a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction. Déterminer l'avancement maximal. Déduire la composition finale dans chaque erlenmeyer.

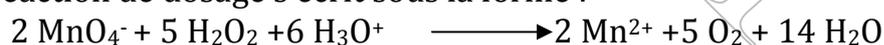
- b- Donner la définition de la vitesse d'une réaction chimique.

Déterminer sa valeur

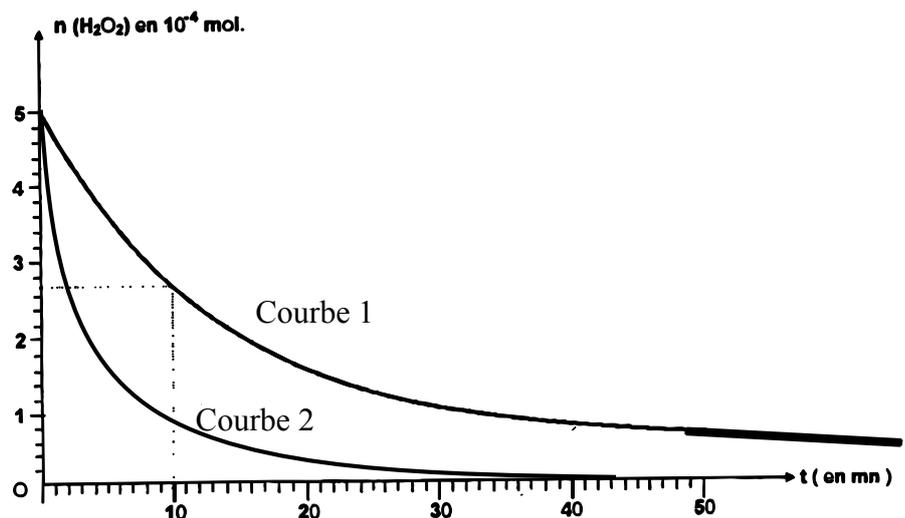
en utilisant le graphe à l'instant $t_1 = 10 \text{ mn}$. Indiquer sur la figure la méthode utilisée.

c- Comment varie cette vitesse au cours du temps? Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation?

3°) L'équation de la réaction de dosage s'écrit sous la forme :



Déterminer la valeur du volume V_1 de la solution de permanganate de potassium nécessaire au dosage de la quantité restante de H_2O_2 à $t_1 = 10 \text{ mn}$.



4°) On refait l'expérience précédente et à l'instant $t = 0$, correspondant au déclenchement du chronomètre, on introduit simultanément dans chacun des dix erlenmeyers environ 1 mL d'une solution de sulfate de fer (III) concentrée puis on réalise les dosages, ceci a permis de tracer la courbe 2. Préciser le rôle joué par les ions de fer (III) dans la réaction de décomposition de H_2O_2 . Justifier la réponse.

5°) Dans une troisième expérience on ajoute à la quantité précédente existante dans chaque erlenmeyer $2 \cdot 10^{-4}$ mol d'eau oxygénée. Représenter sur le même graphe l'allure de la courbe de $n(H_2O_2) = f(t)$ obtenu au cours de cette troisième expérience.

Exercice 3

Lorsqu'on met en présence des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et des ions iodure I^- , il se produit une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle du diiode apparaît. Cette réaction totale est lente.

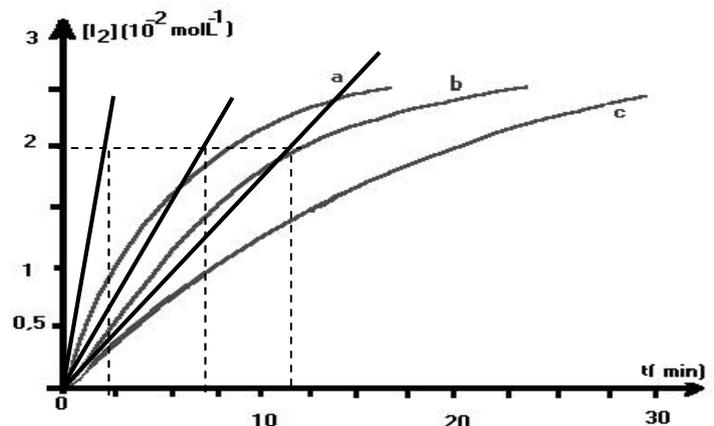
A l'instant $t=0$, on mélange 15 cm^3 de solution d'iodure de potassium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 cm^3 de solution de peroxydisulfate de potassium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On réalise 3 expériences:

Expérience 1 : à la température constante et égale à θ_1 , on suit par dosage de prélèvements, l'évolution de la concentration molaire $[I_2]$ de diiode formé.

Expérience 2 : On réalise la même expérience mais à une température $\theta_2 > \theta_1$.

Expérience 3 : à la température constante et égale à θ_1 , et en présence de quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer III on dose le diiode formé au cours du temps.

On donne les courbes représentant les variations de $[I_2]$ en fonction du temps pour les trois expériences 1, 2 et 3.



1-Ecrire l'équation bilan de la réaction

sachant qu'elle fait intervenir les couples $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et I_2/I^- .

2- Les solutions des réactifs sont incolores. La coloration des solutions contenant le diiode varie du jaune au brun selon leur concentration. Proposer une méthode de dosage du diiode formé (réactifs, indicateurs de fin de réaction, verrerie...)

3-a) Donner la définition d'un catalyseur de réaction.

b) Quels sont les facteurs cinétiques pouvant modifier la vitesse d'une réaction.

c) Calculer les concentrations molaires initiales des ions iodure et peroxydisulfate dans chaque mélange.

d) Déterminer graphiquement la vitesse de formation du diiode à l'instant $t=0$ min pour les trois expériences réalisées. Peut-on attribuer à chaque expérience la courbe correspondante ?

e) Tracer sur le graphique les prolongements des trois courbes ébauchées en justifiant leurs limites.

4-Sachant que le temps de demi-réaction à la température θ_2 est égale au tiers de celui réalisé à la température θ_1 , attribuer aux trois courbes leur numéro d'expériences.