

**Exercice n°1 :** On mélange à  $t=0$ , dans un erlenmeyer, un volume  $V_1=100\text{mL}$  d'une solution de peroxydisulfate de potassium ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) de concentration  $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 100\text{mL}$  de solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Il se produit la réaction lente et totale d'équation :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ .

Le mélange réactionnel est ensuite réparti dans dix béchers, à raison d'un volume  $V = 20\text{mL}$  par bécher, afin de suivre expérimentalement l'évolution temporelle de ces dix systèmes chimiques identiques.

A l'instant  $t=3\text{min}$ , on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon au premier bécher et on dose le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La réaction du dosage est rapide et totale et d'équation :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ .

On note  $V_E$  le volume de thiosulfate versé pour atteindre l'équivalence.

Toutes les 3 min, on renouvelle l'opération précédente, successivement sur le deuxième bécher, puis sur le troisième, etc....

1/ a- Calculer les quantités de matières initiales  $n_{1b}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  et  $n_{2b}(\text{I}^-)$  des réactifs introduits dans un bécher.

b- Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal  $x_{mb}$  relative au contenu d'un bécher.

c- Préciser le rôle d'empois d'amidon dans le dosage.

2/ a- Exprimer la concentration de diiode  $[\text{I}_2]_b(t)$  formé dans chaque bécher, à l'instant  $t$ , en fonction de  $C$ ,  $V_E$  et  $V$ .

b- Calculer  $V_E$  à l'instant  $t_1$ , sachant qu'à cet instant la concentration de diiode formé dans le bécher correspondant est  $[\text{I}_2]_b(t_1)=15\text{mmol.L}^{-1}$ .

3/ Le graphique ci-contre représente l'évolution temporelle de l'avancement  $x$  de la réaction qui se produit dans un bécher.

a- Montrer que  $t_1 = 15 \text{ min}$ .

b- Définir puis déterminer le temps de demi-réaction.

4/ a- Définir la vitesse moyenne d'une réaction.

b- Calculer la vitesse moyenne de la réaction étudiée entre les instants  $t=0$  et  $t=t_1$ .

5/ On reprend l'expérience précédente à la même température, mais en utilisant, une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration  $C'_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Préciser, en justifiant, si les grandeurs suivantes (augmentent, diminuent ou ne changent pas) par rapport à l'expérience initiale :

- l'avancement maximal de la réaction ;
- le temps de demi-réaction ;
- la vitesse initiale de la réaction.

**Exercice n°2:** L'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en milieu acide, est une réaction lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Dans un bécher, on mélange, à l'instant  $t=0$ , un volume  $V_1=100\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $\text{S}_1$ ) d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_1$ , avec un volume  $V_2=100\text{mL}$  d'une solution aqueuse ( $\text{S}_2$ ) d'iodure de potassium  $\text{KI}$  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.

La courbe de la figure -1- représente l'évolution de l'avancement volumique en fonction du temps  $y=f(t)$ .

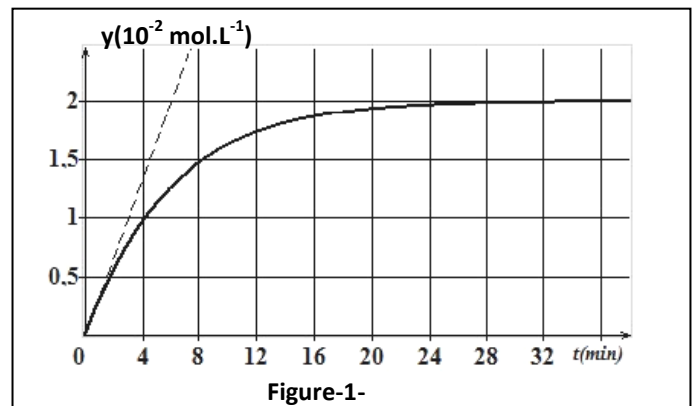
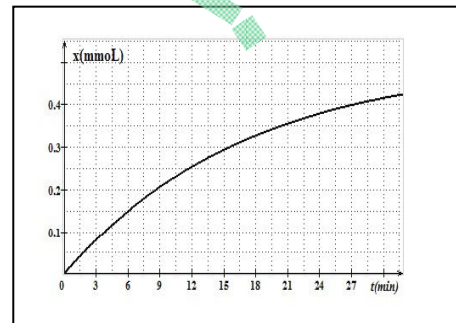


Figure-1-

1/ Les concentrations initiales des réactifs  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}^-$  sont notés respectivement  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  et  $[\text{I}^-]_0$ .

a- Calculer  $[\text{I}^-]_0$ .

b- Exprimer  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  en fonction de  $C_1$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .

c- Dresser le tableau descriptif du système chimique faisant intervenir l'avancement volumique  $y$ .

2/ a- En exploitant la courbe de la figure 1, déterminer les concentrations finales  $[\text{I}_2]_f$  et  $[\text{I}^-]_f$ .

b- Justifier que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réactif limitant de la réaction et en déduire la valeur de  $C_1$ .

3/ a- Définir la vitesse volumique instantanée d'une réaction chimique.

b- Déterminer graphiquement la valeur la vitesse volumique de cette réaction à  $t=0$ .

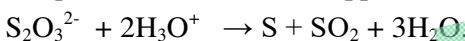
4/ On refait l'expérience précédente mais, en utilisant une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration  $C'_1=0,05\text{mol.L}^{-1}$ . Préciser, en le justifiant :

a- si l'avancement volumique  $y_f$  est modifiée où non. Dans l'affirmative, calculer sa valeur.

b- si la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction, à  $t=0$ , augmente ou diminue

**Exercice n°3 :** On verse un volume  $V_1=40\text{mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration molaire  $C_1$  dans un bécher, auquel on ajoute un volume  $V_2 = 10\text{mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_2=5\text{mol.L}^{-1}$ . Le mélange blanchit progressivement par formation du soufre solide qui cache avec le temps le fond du bécher.

L'équation de la réaction supposée totale s'écrit :

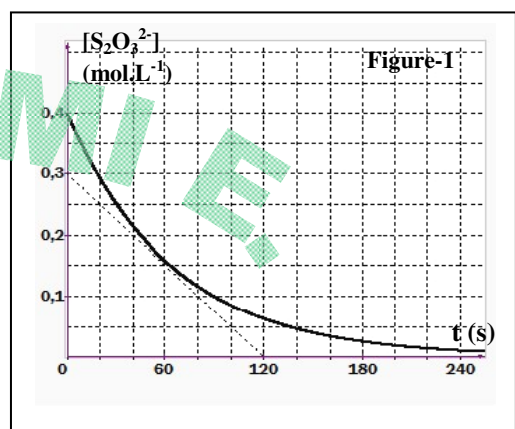


On suit l'évolution temporelle de la réaction en déterminant par une méthode appropriée la concentration des ions thiosulfate  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  dans le mélange. Cette évolution est représentée par la courbe de la figure-1.

1/ a- En exploitant la courbe de la figure-1, déterminer la concentration initiale  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$  et en déduire la valeur de  $C_1$ .

b- Calculer la concentration initiale  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ .

c- Reproduire et compléter le tableau d'avancement volumique  $y$ .



Equation de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$					
Etat	Avancement volumique $y$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Concentration molaire ( $\text{mol.L}^{-1}$ )					
Initial	0						solvant
final	$y$						solvant

2/ a- Définir la vitesse volumique d'une réaction et établir son expression en fonction de  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ .

b- Calculer sa valeur à l'instant  $t=60\text{s}$ .

c- Dire en le justifiant si cette vitesse augmente ou diminue au cours du temps.

3/ A fin d'étudier cette réaction on procède à une série d'expériences.

On verse dans un bécher sous le fond duquel on a tracé une croix noire, un volume  $V_1$  de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1=0,5\text{mol.L}^{-1}$ , puis un volume  $V_2$  d'eau et on déclenche le chronomètre à un instant précis ou on transvase un volume  $V_3$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_2=5\text{mol.L}^{-1}$ .

On regarde par-dessus le bécher et on note la durée nécessaire pour que la croix devienne invisible.

a- Interpréter la durée plus ou moins rapide au bout de laquelle la croix n'est plus visible dans les mélanges (1), (2) et (4) suivants :

Mélange	$V_1$ (mL)	$V_2$ (mL)	$V_3$ (mL)	Durée (s)
(1)	10	40	5	125
(2)	20	30	5	.....
(3)	30	20	5	58
(4)	40	10	5	25

b- Comparer, en le justifiant, la durée au bout de laquelle la croix n'est plus visible dans le mélange (2) avec les durées correspondantes aux autres mélanges.

c- Pour le mélange (4) déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal puis calculer la masse du soufre déposée en fin de réaction.

On donne la masse molaire du soufre  $M(S) = 32\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Exercice n°4:** Au cours d'une séance de TP, deux groupes d'élèves ( $G_a$ ) et ( $G_b$ ) étudient la cinétique de la réaction supposée totale et d'équation bilan :  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

A l'instant  $t=0$  et à une température de  $25^\circ\text{C}$ , les deux groupes ( $G_a$ ) et ( $G_b$ ) réalisent les mélanges suivants :

Le mélange ( $M_a$ ) contient :

- un volume  $V_1=90\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1=0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- un volume  $V_2=10\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_2=0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- un excès d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le mélange ( $M_b$ ) contient :

- un volume  $V_3=50\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1=0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- un volume  $V_2=10\text{ml}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_2=0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- un volume  $V=40\text{mL}$  d'eau distillée ; un excès d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Immédiatement après, chacun des deux groupes effectues, 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  $n_{01}$  et  $n_{02}$  les nombres de moles, respectivement, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{I}^-$ .

2/ a- Calculer  $n_{01}$ .

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.

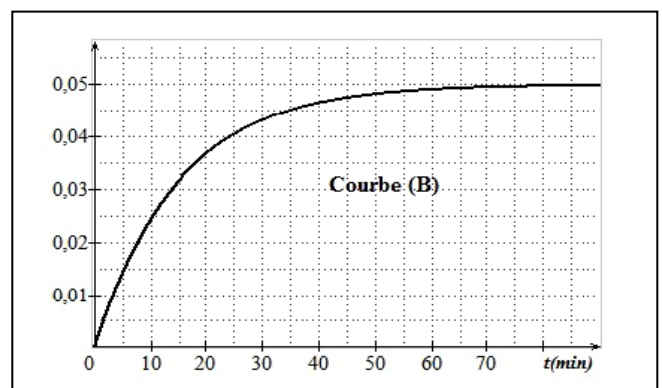
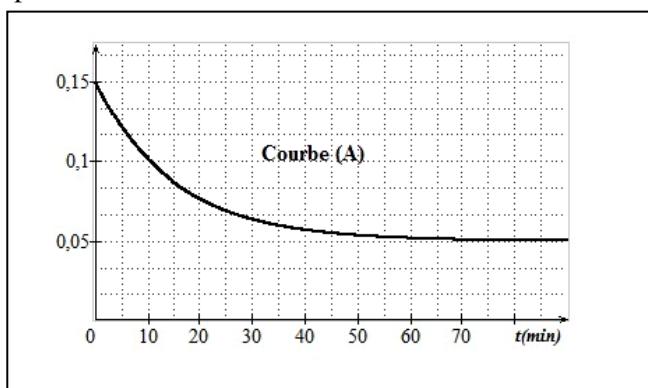
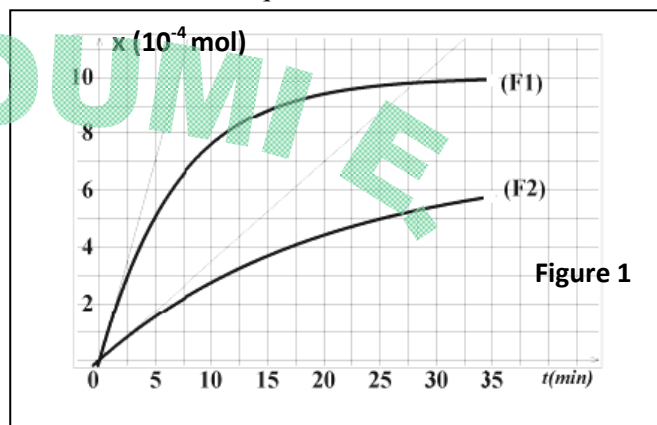
b- Déterminer graphiquement, à l'instant  $t=0$ , la vitesse instantanée de la réaction pour chacun des deux mélanges.

c- Préciser le facteur cinétique qui justifie la disposition relative des deux courbes. En déduire que la courbe ( $F_1$ ) correspond aux groupes ( $G_a$ ).

4/ Préciser, en le justifiant, si la réaction est terminée pour chacun des groupes à  $t=35\text{min}$ .

**Exercice n°5:** On mélange à  $t=0\text{s}$ , un volume  $V_1=100\text{mL}$  d'une solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) de concentration molaire  $C_1$ , un volume  $V_2=100\text{mL}$  d'une solution d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration  $C_2$  et quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique concentrée afin d'avoir excès d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le mélange réactionnel. Il se produit la réaction totale d'équation :  $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

Les courbes A et B représentent respectivement les concentrations molaires  $[\text{I}^-]$  et  $[\text{I}_2]$  en fonction du temps exprimés en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



1/ a- Justifier que cette réaction est une réaction lente.

b- Etablir le tableau d'évolution du système en fonction de l'avancement volumique  $y$ .

c- Préciser le réactif limitant et en déduire la valeur de l'avancement volumique final  $y_f$ .

2/ a- Montrer que l'avancement final  $x_f$  de cette réaction vaut  $10^{-2}$  mol.

b- Déterminer les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$ .

3/ a- Définir la vitesse volumique moyenne d'une réaction chimique.

b- Déterminer la valeur de la vitesse volumique moyenne de cette réaction entre les instants  $t=0$ s et  $t=t_{1/2}$  où  $t_{1/2}$  représente le temps de demi réaction.

**Exercice n°6 :** L'équation de la réaction qui se produit est :  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ .

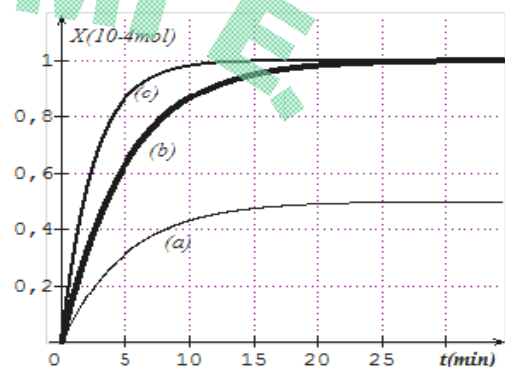
On dispose d'une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1=0,1\text{mol.L}^{-1}$  et d'une solution ( $S_2$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration  $C_2=5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ .

Quatre groupes d'élèves  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  et  $G_4$  réalisent séparément des expériences dans différentes conditions. Pour cela chaque groupe mélange au même instant, pris comme origine du temps, un volume  $V_1$  de ( $S_1$ ) et un volume  $V_2$  de ( $S_2$ ) et complète par l'eau distillée pour obtenir un mélange de volume final  $V=100\text{mL}$ .

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  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$  d'obtenir les courbes de la figure 1.

Groupe	$G_1$	$G_2$	$G_3$	$G_4$
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	20	20	60	20
Volume $V_1$ en (mL)	20	10	20	20
Volume $V_2$ en (mL)	20	10	20	20
Volume d'eau ajouté en (mL)	60	80	60	60
Présence des ions $\text{Fe}^{2+}$	non	non	non	oui



1/ On s'intéresse à l'expérience réalisée par le groupe  $G_1$ .

a- Déterminer à l'instant  $t=0$ , les nombres de moles  $n_{01}$  de  $I^-$  et  $n_{02}$  de  $S_2O_8^{2-}$ .

b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système et préciser le réactif limitant.

c- Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction.

2/ a- Préciser, en le justifiant, les facteurs cinétiques mis en jeu au cours des expériences réalisées par les groupes  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ .

b- Attribuer à chaque groupe la courbe correspondante à son expérience. Justifier la réponse.

c- Montrer que la réaction étudiée est totale.

3/ L'une des deux réactions réalisées par l'un des groupes  $G_1$  ou  $G_4$  atteint l'état d'équilibre plus rapidement que l'autre.

a- Donner le rôle joué par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  au niveau de la cinétique de la réaction.

b- En le justifiant, préciser parmi  $G_1$  ou  $G_4$  le groupe qui atteint son état final le plus rapidement.