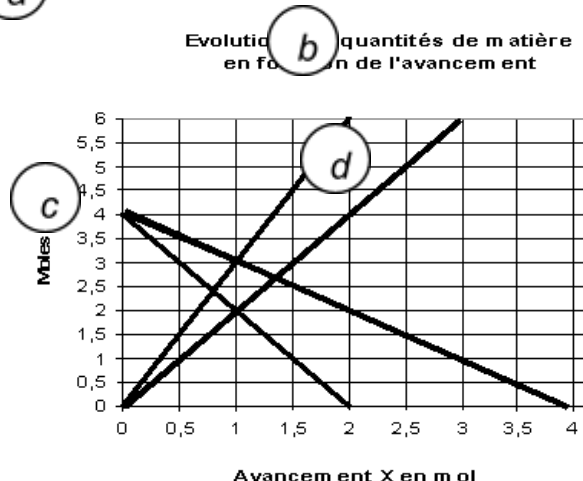


SERIE 1
(Avancement-cinétique chimique)

EX N°1

La réaction entre l'hydrogène sulfureux (H_2S) et le dioxyde de soufre (SO_2) produit du soufre et de l'eau. Ci-dessous le graphique représentant l'évolution théorique des quantités de matière en fonction de l'avancement x .



1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Ecrire le tableau d'avancement de la réaction, on notera n_1 et n_2 les quantités initiales de H_2S et SO_2 .
3. Associer à chacune des courbes a, b, c et d le constituant du mélange réactionnel correspondant. justifier la réponse.
4. Identifier en utilisant le graphe, le réactif limitant.
5. Déterminer la composition molaire du mélange à la fin de la réaction.
6. Déterminer la composition molaire du mélange lorsque la quantité de H_2S est égale à 25% de la quantité de matière totale.

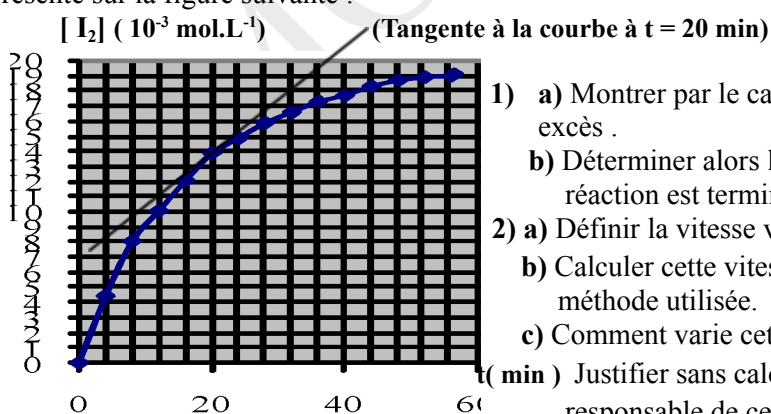
EX N°2

On se propose d'étudier expérimentalement l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par les ions peroxodisulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

L'équation de la réaction est : $2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$.

On dispose d'un premier bécher contenant $v_1 = 400 \text{ mL}$ d'une solution de peroxodisulfate de potassium ($2 \text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de concentration $C_1 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un deuxième bécher contenant $v_2 = 400 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'instant $t = 0 \text{ s}$, on mélange le contenu des deux béchers, on déclenche un chronomètre et par une méthode appropriée, on mesure à différents instants les concentrations en diiode $[\text{I}_2]$. durant toute l'expérience le mélange est maintenu à température constante. On obtient le graphique $[\text{I}_2] = f(t)$ représenté sur la figure suivante :



- 1) a) Montrer par le calcul que les ions iodure sont en excès.
b) Déterminer alors la concentration $[\text{I}_2]_{\text{final}}$ quand la réaction est terminée.
- 2) a) Définir la vitesse volumique de la réaction
b) Calculer cette vitesse à $t = 20 \text{ min}$. Expliquer la méthode utilisée.
c) Comment varie cette vitesse au cours du temps ?
d) A quel instant la vitesse est-elle maximale ? justifier
- 3) Pour mesurer la concentration en diiode $[\text{I}_2]$ à un instant t quelconque, on procède de la façon suivante :
Quelques secondes avant l'instant t , on prélève à l'aide d'une pipette $v = 5 \text{ mL}$ du mélange réactionnel et, à l'instant t , on introduit ce prélèvement dans un bécher contenant de l'eau glacée additionnée en fin de dosage de quelques gouttes d'empois d'amidon. Pour déterminer $[\text{I}_2]$, il suffit

d'ajouter progressivement dans le bécher un volume v' d'une solution titrée contenant des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ à la concentration $c' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à décoloration de l'empois d'amidon. L'équation de la réaction de dosage est : $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2 I^-$

a) Expliquer le rôle de l'eau glacée.

$$[I_2] = \frac{c' \cdot v'}{2v}$$

b) Montrer qu'à l'instant t , on a

c) En déduire le volume v' de solution de thiosulfate de sodium qu'il a fallu verser pour obtenir la décoloration de l'empois d'amidon lors du prélèvement de l'instant $t = 12 \text{ min}$.

4) On répète l'expérience précédente mais en effectuant le mélange suivant :

- $v_1 = 400 \text{ mL}$ de la solution de $(2 K^+ + S_2O_8^{2-})$ de concentration $C_1 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

- $v_2 = 300 \text{ mL}$ de la solution de $(K^+ + I^-)$ de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

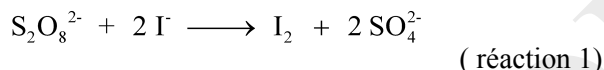
- $v_e = 100 \text{ mL}$ d'eau.

a) Calculer les concentrations des ions iodures $[I^-]$ et peroxydisulfates $[S_2O_8^{2-}]$ initiales dans ce nouveau mélange.

b) Représenter sur un même graphe l'allure des courbes d'évolution de $[I_2] = f(t)$ pour les deux expériences. On précisera en particulier la limite des deux courbes.

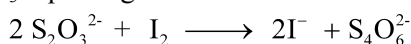
EX N°3

On étudie la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxydisulfate suivant l'équation suivante :



cette transformation lente produit du diiode, dont la présence sera décelée par la coloration bleue de l'empois d'amidon servant d'indicateur.

Dans le milieu réactionnel, en plus des ions précités, existent en quantité connue et limitée, des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ qui réagissent avec le diiode au fur et à mesure de sa formation, suivant l'équation :



La transformation associée est totale et rapide. Elle régénère les ions I^- .

On réalise l'expérience suivante :

Dans un bécher, on verse :

- un volume $V_T = 1,00 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de thiosulfate de potassium (T), de concentration de soluté apporté $C_T = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Deux gouttes d'empois d'amidon ;
- Une solution aqueuse d'iodure de potassium (apportant des ions iodures en excès) pour obtenir en tout 160 mL de solution ;

A la date $t = 0$, on ajoute 40 mL de solution de peroxydisulfate de potassium de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A la date $t_1 = 52 \text{ s}$, l'empois d'amidon se colore en bleu.

Très rapidement, on ajoute à nouveau un volume $V_T = 1,00 \text{ mL}$ de solution T. la coloration bleue disparaît alors et à la date $t_2 = 115 \text{ s}$, elle réapparaît. Et ainsi de suite

On note p , un entier égale au nombre d'ajout du volume V_T et t l'instant de l'apparition ou de la réapparition de la coloration bleue de l'empois d'amidon. On dresse alors le tableau suivant :

p	1	2	3	4	5	6	7
$t(s)$	52	115	188	275	398	550	817
$n I_2 (10^{-4} \text{ mol})$							

1. a- Montrer que la quantité de diiode formé par la réaction 1 aux instants t figurant dans le tableau est égale à $nI_2 = p \cdot C_T \cdot V_T / 2$

b- Compléter le tableau précédent puis tracer la courbe $nI_2 = f(t)$.

2. a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction 1, en faisant abstraction de la réaction 2.

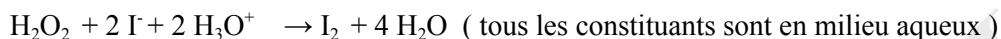
b- Définir la vitesse de la réaction et donner son expression en fonction de nI_2 .

c- Calculer cette vitesse à l'instant $t = 100 \text{ s}$ puis à l'instant $t = 500 \text{ s}$.

- d- Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Expliquer cette évolution ?
3. Déterminer la quantité de diiode $n_{I_2(\infty)}$ susceptible d'apparaître à la fin de la réaction puis utiliser cette valeur pour compléter le tracé de la courbe de la première question .
4. On appelle temps de demi-réaction qu'on note $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne la moitié de sa valeur final .
- Déterminer graphiquement $t_{1/2}$.

EX N°4

On étudie la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodures en présence d'acide sulfurique , transformation considérée comme totale.
L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydo-réduction s'écrit :



A- Suivi de la réaction

A la date $t = 0$ s , on effectue le mélange suivant :

- $v_1 = 20,0$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès.
- $v_e = 8,0$ mL d'eau ;
- $v_2 = 2,0$ mL d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On détermine alors , grâce à une méthode chimique utilisant un blocage cinétique , la concentration $[I_2]$ du diode formé au cours du temps .

t(s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_2]$ (mmol.L ⁻¹)	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

1. Etablir le tableau descriptif de l'évolution du système à t quelconque.
2. Etablir la relation entre $[I_2]$ et l'avancement x de la transformation.
3. Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de $[I_2]$ lorsque la transformation est terminée .
4. Donner , en quelques lignes (sans faire de schéma) , le protocole expérimental de la « méthode chimique utilisant le blocage cinétique » .

B- Exploitation des résultats :

1. Donner la composition du mélange réactionnel (à l'exception de l'eau et du réactif en excès) pour $t = 434$ s.
2. Calculer la vitesse moyenne volumique de la réaction sur les deux premiers intervalles de temps successifs du tableau de mesure. Comment varie cette vitesse ? Quel facteur cinétique est responsable de cette variation si on suppose que la température du milieu reste constante au cours du temps?

EX N°5

Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée H_2O_2 , se décompose lentement en eau et dioxygène selon la réaction :



1. On se propose d'étudier la vitesse volumique de cette réaction

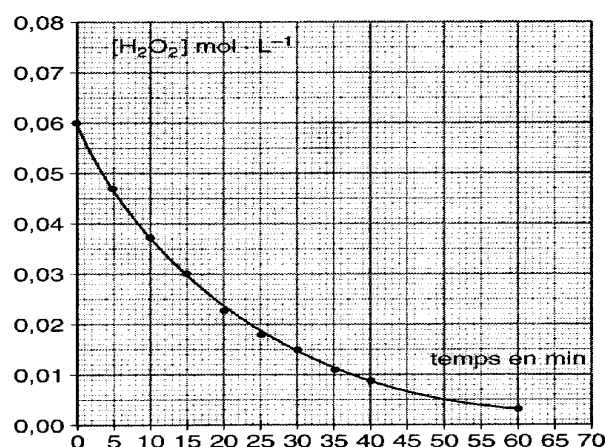
• Expérience 1 :

Pendant toute la durée de cette expérience la température reste égale à 20°C .

La concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène est : $C = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et son volume $V = 200$ mL. On considère que le volume reste constant au cours de la réaction.

La détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2]$ en fonction du temps conduit à la courbe représentée sur la figure ci-après.

a- Définir la vitesse volumique de la réaction.



b- Montrer en utilisant le tableau d'avancement

que cette vitesse peut s'écrire $V = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt}$ où $[H_2O_2]$ est la concentration du peroxyde d'hydrogène à l'instant t.

c- Calculer cette vitesse à $t = 20$ min.

d- En déduire la vitesse de la réaction au même instant.

2. On recommence l'expérience en changeant les conditions expérimentales :

• Expérience 2 :

On reprend l'expérience 1, la température étant à présent de 60 °C.

• Expérience 3 :

On prélève 50 mL de la solution de H_2O_2 de concentration C_0 que l'on introduit rapidement dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète avec l'eau distillée. L'ensemble étant à la température de 20°C.

Représenter sur le même graphique précédent, l'allure de la courbe obtenue pour chacune des expériences 2 et 3.

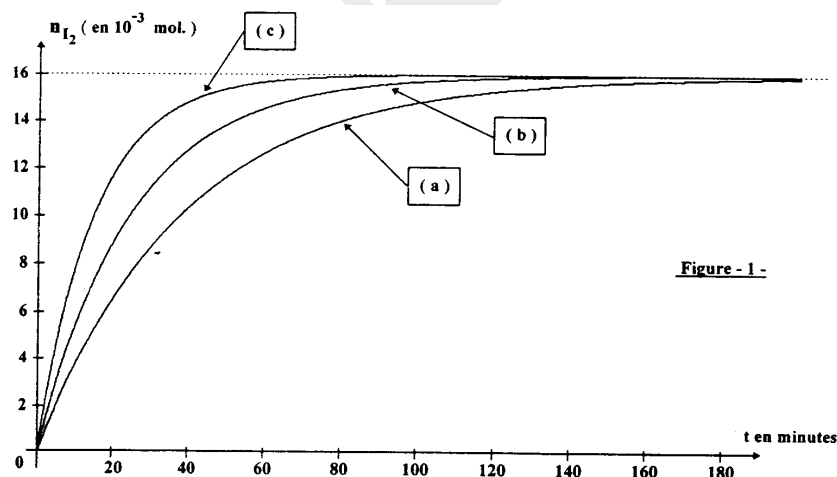
EX N°6

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

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

Numéro de l'expérience	1	2	3
Quantité initiale de H_2O_2 en 10^{-3} mol	n_0	n_0	n_0
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 °C	20	40	20

A l'aide de moyen approprié, on suit la variation du nombre de moles de diiode formé n_{I_2} en fonction du temps t au cours des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe suivant :



1. Dire, en le justifiant, si H_3O^+ joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune des trois expériences.
2. Préciser, en le justifiant, la nature du réactif en défaut ; en déduire la valeur de n_0 .
3. a- Déterminer, à partir du graphe, la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t_1 = 0$ min et $t_2 = 30$ min à partir 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.

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 $t_3 = 40 \text{ min}$.

EX N°7

On étudie en fonction du temps l'évolution d'un mélange de $V_1 = 100 \text{ mL}$ de solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration $C_1 = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $V_2 = 100 \text{ mL}$ de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentration $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les couples rédox intervenant dans cette réaction sont : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$; $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

1) Ecrire l'équation bilan de cette réaction (en faisant apparaître l'ion oxonium H_3O^+)

2) Les réactifs sont-ils dans les proportions stoechiométriques ?

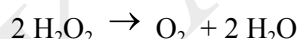
3) La température étant maintenue constante, on suit la concentration des ions Cr^{3+} formés au cours de la réaction :

a- Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction à la date $t = 40 \text{ s}$.

b- Déterminer par le calcul la valeur limite de la concentration des ions Cr^{3+} en mol.L^{-1} .

EX N°8

On étudie , à température constante de 30°C , la cinétique de la réaction lente de décomposition du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) 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 $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de H_2O_2 .

A l'instant $t = 0$, correspondant au déclenchement du chronomètre , on introduit simultanément dans chacun des dix erlenmeyers 1 mL d'une solution de sulfate de fer (III) concentrée , dans le but d'accélérer la réaction .

1- Préciser le rôle joué par les ions fer (III) dans la réaction de décomposition de H_2O_2 . Justifier.

2- On dose la quantité de H_2O_2 restant dans chacun des erlenmeyers . Le dosage a lieu , en milieu acide et en présence d'eau glacée , par une solution de permanganate de potassium (K^+ ; MnO_4^-) de concentration $c = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ceci permet de tracer la courbe $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$

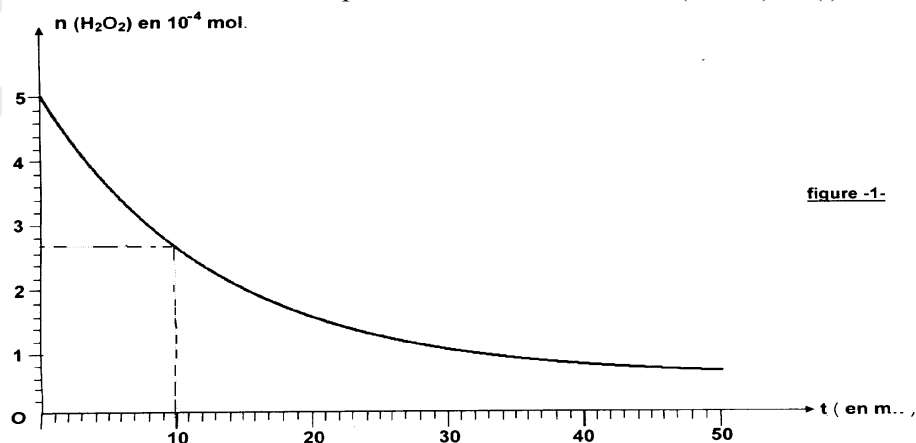
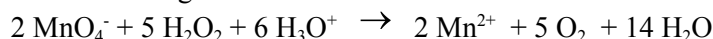


figure -1-

L'équation de la réaction de dosage est :



- a- Rappeler les deux principales caractéristiques que doit posséder une réaction de dosage.
 b- Définir la vitesse v de la réaction se produisant dans chaque erlenmeyer .

$$\frac{dn_{H_2O_2}}{dt}$$

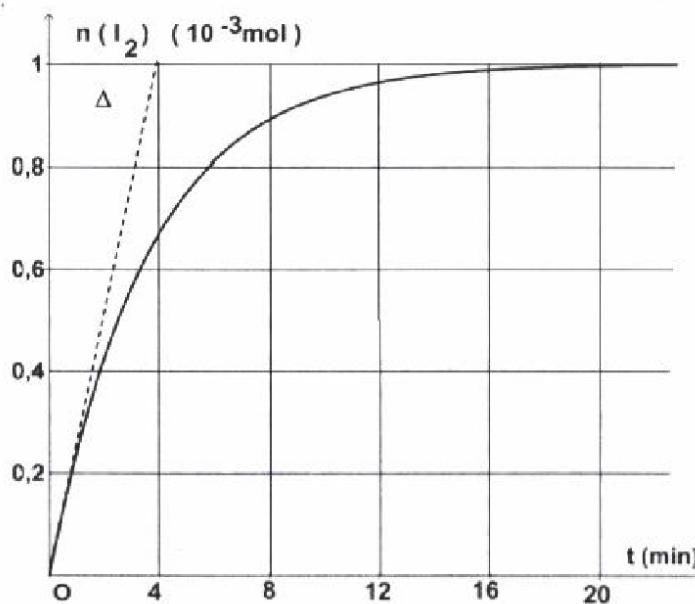
- c- Etablir la relation entre v et $\frac{dn_{H_2O_2}}{dt}$. Déterminer alors , à partir de la courbe , la vitesse de la réaction v à l'instant $t_1 = 10$ min . Expliquer la méthode utilisée
 d- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation ?
 3- 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 $t_1 = 10$ min .
 4- Tracer sur le graphe précédent l'allure de la courbe obtenue si on refait l'expérience à $T > 30^\circ C$.

EX N°9 (bac 2009-principale)

On mélange une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire C_1 et de volume $V_1 = 20$ mL avec une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_2 = 10$ mL. Il se produit alors la réaction totale d'équation : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$.

Dans le but de faire une étude cinétique de cette réaction, on déclenche un chronomètre juste à l'instant où on réalise le mélange et on fait régulièrement des dosages du diiode I_2 formé, ce qui a permis de tracer la courbe de la figure ci-contre.

- Déterminer en quantités de matière, la composition du système à l'état final, en fonction de l'avancement final x_f de la réaction.
- Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final x_f .
 - Montrer que l'iodure de potassium ne peut pas être le réactif limitant.
 - Calculer la concentration C_1 .
- Définir la vitesse de la réaction.
 - Déterminer graphiquement l'instant où cette vitesse est maximale. Calculer cette vitesse.



Δ : tangente à la courbe à $t = 0$

EX N°10

On étudie l'évolution d'un mélange de $v = 50$ mL de solution d'acide éthanedioïque ($H_2C_2O_4$) de concentration $c = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $v = 50$ mL de solution acidifiée de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) de concentration $c' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction totale étudiée est : $Cr_2O_7^{2-} + 3 H_2C_2O_4 + 8 H_3O^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 CO_2 + 15 H_2O$
 la température étant maintenue constante , on suit l'évolution de la concentration $[Cr^{3+}]$ en ions chrome III. On obtient la courbe suivante :

- Dresser le tableau d'avancement complet de la réaction . Les ions H_3O^+ sont en large excès.
- Définir la vitesse V de la réaction.
 - Exprimer cette vitesse en fonction de $[Cr^{3+}]$ et de v .
 - Calculer, en expliquant la méthode utilisée, cette vitesse à $t = 200$ s . Sur le graphe est tracée la tangente à la courbe à $t = 200$ s .
- Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? justifier la réponse.
- on rappelle que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond à l'instant où l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur final. Déterminer $t_{1/2}$.
- Déterminer l'instant où les quantités de $Cr_2O_7^{2-}$ et $H_2C_2O_4$ sont égales.

6) Représenter sur le même graphe l'allure de la courbe obtenue si l'expérience était effectuée à une température plus élevée. on suppose que celle-ci se termine à $t = 300 \text{ s}$.

E.MOKKADDEM