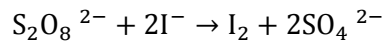


Exercice 1 C2010

L'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante:



Dans un bécher, on mélange, à l'instant $t = 0$ s, un volume $V_1 = 40$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_1 = 0,20$ mol. L^{-1} , avec un volume

$V_2 = 40$ mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2 S_2O_8$ de concentration molaire $C_2 = 0,05$ mol. L^{-1} . Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode I_2 au cours du temps.

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 obtenus pendant les cinquante premières minutes ont permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps : $x = f(t)$. (Fig.1).

a-Montrer, à l'aide du graphique, qu'à l'instant $t_1 = 30$ min, la réaction n'est pas terminée.

b-Donner la composition du système chimique à l'instant $t_1 = 30$ min.

c- Déterminer graphiquement la vitesse de la réaction à l'instant $t = 0$ s.

4/On refait l'expérience mais, en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration molaire $C'_1 = 0,40$ mol. L^{-1} .

Préciser en le justifiant, si les grandeurs suivantes sont modifiées ou non par rapport à l'expérience initiale :

- la vitesse de la réaction à l'instant $t = 0$ s,
- l'avancement maximal de la réaction.

Exercice 2 2009

On mélange une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium $K_2 S_2O_8$ de concentration molaire C_1 et de volume $V_1 = 20$ mL avec une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 0,5$ mol. L^{-1} et de volume $V_2 = 10$ mL. Il se produit alors la réaction totale d'équation: $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$.

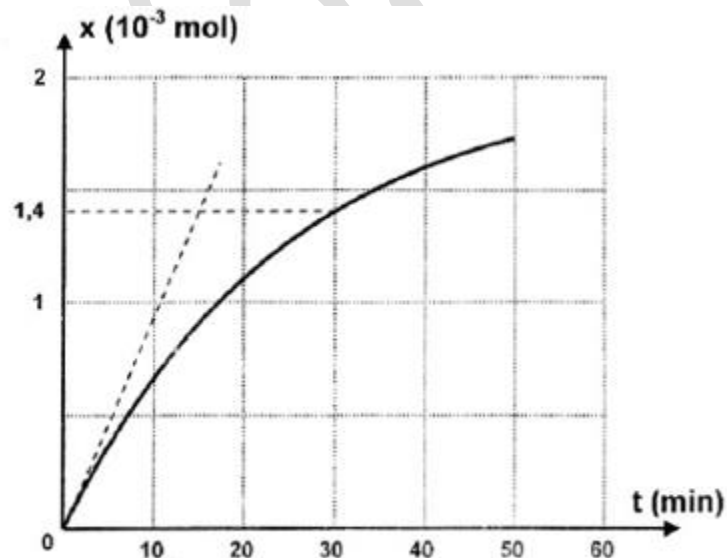


Fig.1

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.

1. Déterminer en quantités de matière, la composition du système à l'état final, en fonction de l'avancement final x_f de la réaction.

2. a) Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final x_f .

b) Montrer que l'iodure de potassium ne peut pas être le réactif limitant.

c) Calculer la concentration C_1 .

3. a) Définir la vitesse de la réaction.

b) Déterminer graphiquement l'instant où cette vitesse est maximale. Calculer cette vitesse.

Exercice 3 P2018

A une température θ donnée, on mélange dans un bécher, à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 150$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium ($K_2 S_2 O_8$) de concentration molaire C_2 . La réaction d'oxydation des ions I^- par les ions $S_2 O_8^{2-}$, qui se produit dans ce mélange homogénéisé, est lente et totale.

Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Par une méthode expérimentale appropriée, on suit :

- l'évolution au cours du temps de l'avancement x de la réaction qui se produit dans le mélange. On obtient la courbe $x = f(t)$ de la figure 1 ;
- l'évolution au cours du temps de la quantité de matière $n(I)$ d'ions I dans le mélange. On obtient la courbe $n(I) = g(t)$ de la figure 2 .

- 1 Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, des ions I^- et des ions $S_2 O_8^{2-}$ dans le mélange à $t = 0$.

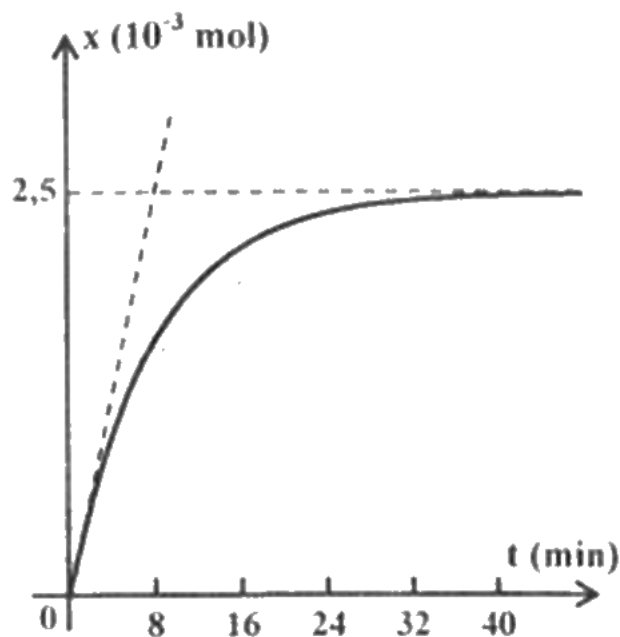
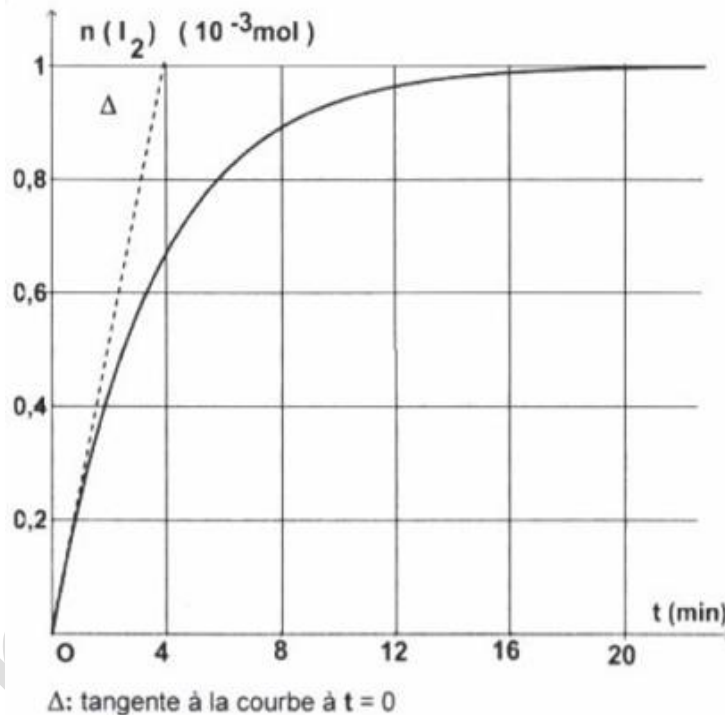
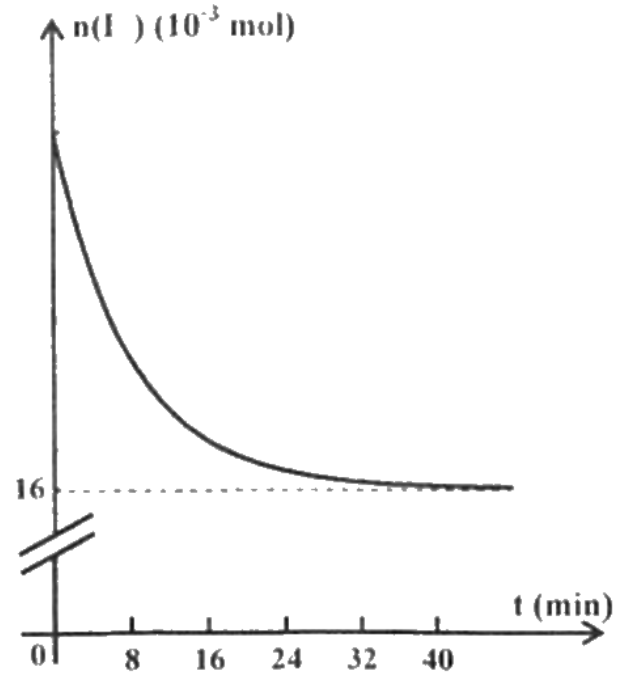


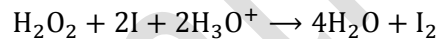
Figure 1

- 2 a- En exploitant les deux courbes:
- déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction ;
 - justifier que I⁻ n'est pas le réactif limitant.
- b- Déduire les valeurs de n_{01} et n_{02} .
- 3 Déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .
- 4 Déterminer la valeur v_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$.
- 5 On reprend l'expérience précédente en modifiant uniquement la concentration de la solution (S_2) qui devient C'_2 , de façon que le mélange à $t = 0$ soit réalisé dans les proportions stœchiométriques.
- a- Déterminer la valeur de C'_2 .
- b- Préciser, en le justifiant, si la nouvelle valeur v'_0 de la vitesse instantanée de la réaction à $t = 0$, est supérieure, inférieure ou égale à v_0 .



Exercice 4

L'oxydation des ions iodure I⁻ par l'eau oxygénée H₂O₂, 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 $V_1 = 100$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'eau oxygénée H₂O₂ de concentration C_1 , avec un volume $V_2 = 100$ mL d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium 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.

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 figure 1.

1- Les concentrations initiales des réactifs H_2O_2 et I^- dans le mélange réactionnel, sont notées 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, en y , de l'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée.

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

b- Justifier que H_2O_2 est le réactif limitant de la réaction.

c- En déduire la valeur de la concentration C_1 .

3- Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0$, la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction.

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

a- si l'avancement volumique final y_f est modifié ou non. Dans l'affirmative, calculer sa nouvelle valeur;

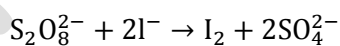
b- si la valeur de la vitesse volumique instantanée de la réaction, à l'instant $t = 0$, augmente ou diminue.

Exercice 1

1- $n_{01} = C_1 V_1; n_{02} = C_2 V_2$

A.N. : $n_{01} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; n_{02} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2- a) Tableau d'avancement



État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$	$n(\text{I}^-)$	$n(\text{I}_2)$	$n(\text{SO}_4^{2-})$
État initial	0	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0	0
État intermédiaire	x	$2 \cdot 10^{-3} - x$	$8 \cdot 10^{-3} - 2x$	x	$2x$
État final	x_f	$2 \cdot 10^{-3} - x_f$	$8 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	x_f	$2x_f$

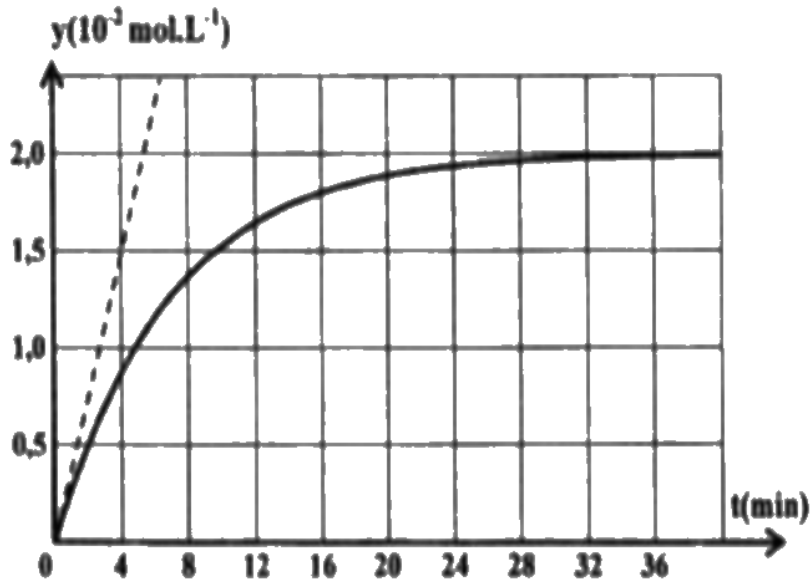


figure 1

b) D'après l'équation de la réaction, les quantités de réactifs utilisées initialement doivent vérifier la condition: $\frac{n_{02}}{1} = \frac{n_{01}}{2}$

Or, on a : $\frac{n_{02}}{1} < \frac{n_{01}}{2}$. Donc, $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant.

c) La réaction étant totale, son avancement maximal x_m est égal à son avancement final x_f

d) A la fin de la réaction, il ne reste aucune trace du réactif limitant, ce qui signifie:

$$2 \cdot 10^{-3} - x_f = 0 \Leftrightarrow x_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On a donc : $x_m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3- a) $t_1 = 30 \text{ min}$, $x = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (valeur relevée du graphique). Cette valeur est inférieure à celle de x_m . Donc, on n'est pas encore à la fin de la réaction.

b) At = 30 min, $x = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Donc, le système chimique a la composition:

- $n(I_2) = x = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(SO_4^{2-}) = 2x = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(S_2O_8^{2-}) = 2 \cdot 10^{-3} - x = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(I^-) = 8 \cdot 10^{-3} - 2x = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

c) Du fait que la vitesse de la réaction s'écrit $v = \frac{dx}{dt}$, la détermination graphique de sa valeur à un instant t donné revient au calcul de la pente de la tangente à la courbe au point correspondant à cet instant t .

La tangente à la courbe au point correspondant à $t = 0 \text{ s}$ a comme pente :

$$p = \frac{x_1 - x_0}{t_1 - t_0} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} - 0}{15 - 0} = 9,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Donc, $v(t = 0) = 9,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

$$= 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4- La concentration C'_1 de I^- est supérieure à C'_1 . Donc :

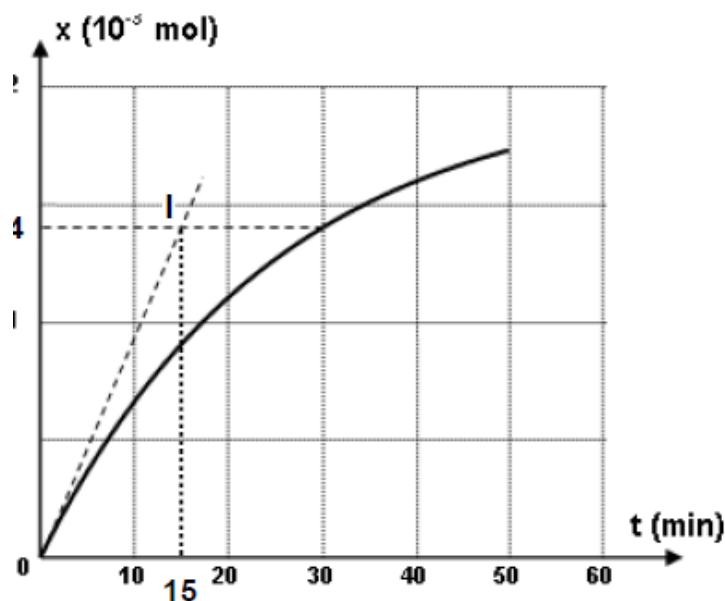
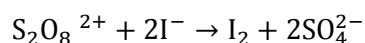
- la vitesse $v(t = 0)$ augmente.
- $n'_{01} > n_{01} \Rightarrow \frac{n_{02}}{1}$ reste inférieur à $\frac{n'_{01}}{2}$.

De ce fait, le réactif limitant est encore $S_2O_8^{2-}$. Par suite, l'avancement maximal ne change pas.

Exercice 2

1- Les quantités de matière initiales des réactifs sont :

- tableau d'avancement.



État du système	Avancement x	Quantités de matière			
		$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$	$n(\text{I}^-)$	$n(\text{I}_2)$	$n(\text{SO}_4^{2-})$
initial	0	$C_1 \cdot V_1$	$C_2 \cdot V_2$	0	0
final	x_f	$C_1 \cdot V_1 - x_f$	$C_2 \cdot V_2 - 2x_f$	x_f	$2x_f$

2- a- $X_f = n(\text{I}_2)$ final. Donc, c'est l'équation de la tangente horizontale à la courbe :

$$X_f = n(\text{I}_2)_f = 10^{-3} \text{ mol.}$$

b- La réaction est totale. Donc, si l'iodure de potassium est le réactif limitant, il n'en restera aucune trace à la fin.

Or, $n(\text{I}^-)_f = C_2 \cdot V_2 - 2 \cdot x_f = 5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} \neq 0$.

Donc, KI ne peut pas être le réactif limitant.

c- KI étant en excès, c'est le peroxydisulfate de potassium qui est le réactif limitant dans cette réaction totale. Il s'en suit :

$$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_f = C_1 \cdot V_1 - x_f = 0. \text{ D'où } C_1 = \frac{x_f}{V_1}.$$

Avec $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$ et $V_1 = 20 \text{ mL}$, on trouve $C_1 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3-a- La vitesse v d'une réaction chimique est le taux d'accroissement instantané de son avancement x .

A retenir: ne pas confondre la définition de la vitesse avec la formule qui la traduit : $v = \frac{dx}{dt}$.

b- Etant égale à la dérivée de l'avancement x par rapport au temps, la vitesse v de la réaction à un instant donné se calcule graphiquement comme étant la pente de la tangente à la courbe représentant $x(t)$ au point correspondant à cet instant t .

Or, la tangente à la courbe représentant $n(t)$ dont la pente est la plus élevée est celle au point correspondant à l'instant $t = 0 \text{ s}$. Donc, la vitesse de la réaction est maximale juste au début, soit à $t = 0 \text{ s}$.

Pour déterminer la valeur de V_{\max} , il suffit de calculer la pente de la droite Δ , tangente à la courbe à $t = 0 \text{ s}$. : $v_{\max} = \frac{n(t_2) - n(t_1)}{t_2 - t_1}$

$$\text{A.N. : } v_{\max} = \frac{(1-0) \cdot 10^{-3}}{4-0} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Exercice 3

Equation de la réaction		$2I^- + S_2O_8^{2+} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$			
états	avancement	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	0	n₀₁	n₀₂	0	0
Etat de transformation	x	n₀₁ - 2x	n₀₂ - x	x	2x
Etat final	x_f	n₀₁ - 2x_f	n₀₂ - x_f	x_f	2x_f

2a/ D'après la figure 1 $x_f = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

D'après la figure 2 à t_f $n(I^-) = -16 \cdot 10^3$ mol $\neq 0$ et sachant que la réaction est totale donc I⁻ n'est pas le réactif limitant.

b/ Puisque I⁻ n'est pas le réactif limitant donc $S_2O_8^{2+}$ est le réactif limitant d'où : $n_{02} - x_f = 0 \Rightarrow n_{02} = x_f = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol et d'après la figure 2: $n_{01} - 2x_f = 16 \cdot 10^3$ mol

$$\Rightarrow n_{01} = 21 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

3) $n_{01} = C_1 V_1 \Rightarrow C_1 = \frac{n_{01}}{V_1} = 14 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$C_2 = \frac{n_{02}}{V_2} = \frac{2,510^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4)

$v_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}$. Sa valeur est égale à la pente de la droite tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse = 0.

$$v_0 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{8,10 \cdot 10^{-4}} = 3 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

5) a- Le mélange est en proportions stœchiométrique donc: $\frac{n_{01}}{2} = C_2' V_2 \Rightarrow C_2' = \frac{n_{01}}{2V_2} = \frac{21 \cdot 10^{-3}}{2 \times 50 \cdot 10^3} C_2' = 21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b. $v'_0 > v_0$ car la concentration de l'un des réactif ($S_2O_8^{2-}$) dans le mélange initial a augmenté, puisque la concentration des réactifs dans le mélange est un facteur cinétique.

Exercice 4

1) a- $[I^-]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$; $[I^-]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$

b - $[H_2O_2]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

c-

Equation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$			
Etat du système	avancement	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\text{I}^-]_0$	-	0
Intermédiaire	y	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - y$	$[\text{I}^-]_0 - 2y$	-	y
final	y _f	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - y_f$	$[\text{I}^-]_0 - 2y_f$	-	y _f

$$2) a- y_f = [\text{I}_2]_f = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad [\text{I}^-]_f = [\text{I}^-]_0 - 2y_f = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b- $[\text{I}^-]_f \neq 0$, la réaction est totale H_2O_2 est le réactif limitant.

$$c- [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - y_f = 0; \quad \frac{c_1 v_1}{v_1 + v_2} = y_f; \quad \frac{c_1}{2} = y_f; \quad C_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$3) v = \frac{dy}{dt}, \text{ à } t = 0; \quad \frac{dy}{dt} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

4) a- $[\text{H}_2\text{O}_2]_0' = \frac{c_1' v_1}{v_1 + v_2} = \frac{c_1'}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{[\text{I}^-]_0}{2}$; le mélange est réalisé dans les proportions stochiométriques, y_f est modifié ; $y_f = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b- La vitesse à $t = 0$ augmente car la concentration initiale du réactif H_2O_2 a augmenté.