

## Série d'exercices thème : la cinétique chimique élaborée par Dahmani Lotfi.

### Exercice n°1

On se propose d'étudier la cinétique chimique de la réaction d'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxodisulfate :  $S_2O_8^{2-}$ . Pour cela on mélange à  $t=0s$  dans un grand bécher, 60ml d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ( $K^+, I^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,72mol.L^{-1}$ , et 60ml d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium : ( $2K^+, S_2O_8^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,4mol.L^{-1}$ . Ainsi le mélange prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée et qui est due à la formation de diiode  $I_2$  selon l'équation de la réaction supposée totale suivante :  $2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ .

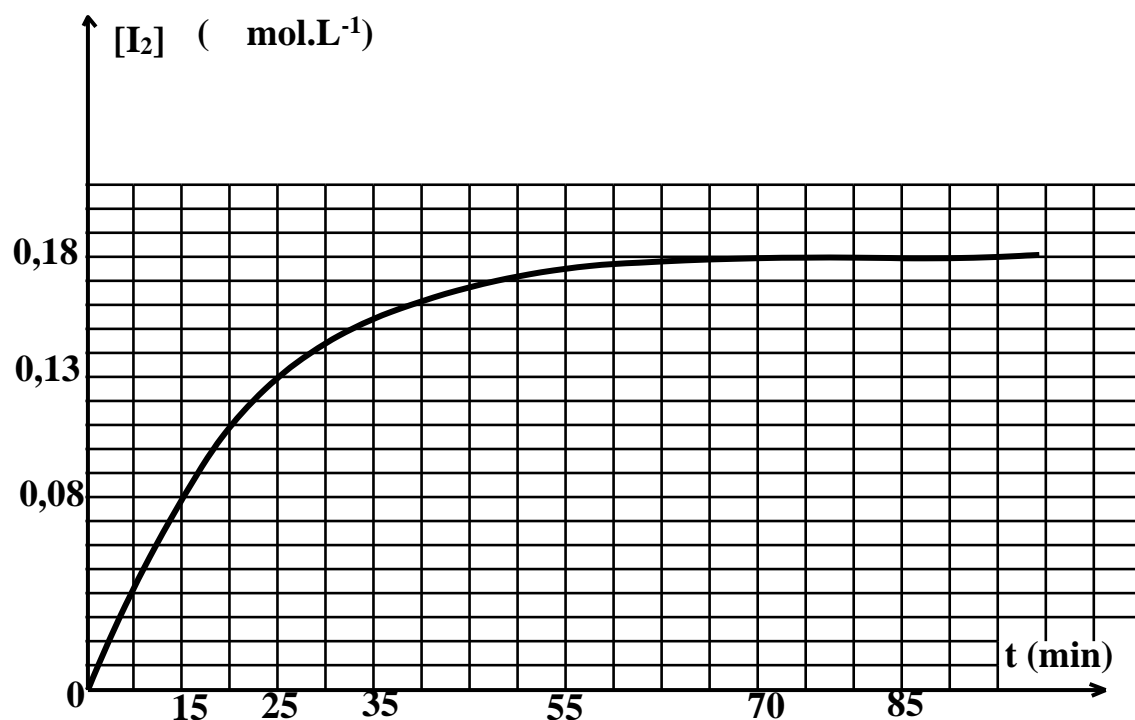
On partage ce mélange réactionnel en volumes égaux dans 6 erlenmeyers à raison de 20ml dans chacun.

Pour suivre l'évolution temporelle de la réaction : A une date bien déterminée, on bloque la réaction dans un erlenmeyer en lui ajoutant une quantité d'eau glacée, puis on dose la quantité de diiode formée dans cet erlenmeyer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium :  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $C = 0,2mol.L^{-1}$ .

On refait cette opération pour les 6 erlenmeyers aux différents dates bien déterminées. Au cours du dosage la réaction qui se produit est la réaction de réduction de diiode par les ions thiosulfate :  $S_2O_3^{2-}$  et qui est régie par l'équation chimique suivante :  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ .

Les résultats du dosage ont permis d'obtenir la variation de la concentration de  $I_2$  formé au cours du temps :

$[I_2] = f(t)$  donné par la courbe suivante : (les erlenmeyers sont dosés aux instants indiqués sur la courbe)



1°) a- Préciser le système chimique étudié.

b- Ecrire les deux couples rédox mis en jeu par la réaction étudiée et citer une caractéristique de cette réaction.

2°) Déterminer la concentration initiale de chacun des réactifs de la réaction étudiée :  $[I^-]_0$  et  $[S_2O_3^{2-}]_0$  et déduire le réactif en défaut.

3°) a- Décrire l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation des ions iodure par un tableau d'avancement descriptif.

b- Montrer que le volume de la solution de thiosulfate de sodium ajouté à l'équivalence aux erlenmeyers dosés aux instants  $t=70min$  et  $t=85min$  est le même. Calculer ce volume.

c- Déterminer la composition du système chimique à l'instant  $t=85min$ .

4°) a- définir la vitesse moyenne volumique d'une réaction chimique et calculer la valeur de cette vitesse entre les instants  $t_1=15min$  et  $t_2=70min$ . Déduire la valeur de la vitesse moyenne entre ces deux mêmes instants.

b- définir la vitesse volumique d'une réaction chimique et calculer la valeur de cette vitesse à l'instant  $t=0$ . Déduire la vitesse de la réaction à  $t=0$ .

c- Déterminer le temps de demi réaction :  $t_{1/2}$ .

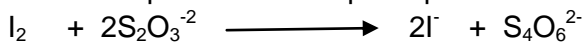


## Exercice n°2

Au cours d'une séance des travaux pratiques un groupe d'élève prend en charge d'étudier la cinétique chimique de la réaction entre les ions iodure  $I^-$  et les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ , qui est une réaction d'oxydoréduction lente et totale dont les couples rédox qui sont mis en jeu sont :  $I_2/I^-$  ;  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ . Pour suivre l'évolution au cours du temps de cette réaction, les élèves ont introduit dans un bécher de 250ml contenant un barreau aimanté et posé sur un agitateur magnétique un volume  $V_1 = 40\text{ml}$  d'une solution d'iodure de potassium KI et de concentration  $C_1 = 0,4\text{mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_0 = 5\text{ml}$  d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium :  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $C_0 = 0,5\text{mol.L}^{-1}$ . A  $t=0$  (en déclenchant un chronomètre), les élèves ajoutent à ce mélange un volume  $V_2 = 40\text{ml}$  d'une solution de peroxodisulfate de sodium :  $Na_2S_2O_8$  de concentration  $C_2 = 0,2\text{mol.L}^{-1}$ . Dès que la coloration jaune apparaît dans le milieu réactionnel ils notent la date ;  $t$  de cet événement et ajoutent au mélange le même volume  $V_0$  de  $Na_2S_2O_3$  et ainsi de suite. Cette méthode est appelée le dosage de retour. Cette série de mesure est exploitée par les élèves pour dresser le tableau suivant :

t(min)	$t_1=3$	$t_2=6$	$t_2=6$	$t_3=9$	$t_4=13,5$	$t_6=30$
$V_{Na_2S_2O_3}(\text{ml})$	5	10	15	20	25	30
$n(I_2)(10^{-3}\text{mol})$						

Sachant que la réaction qui se produit entre les ions thiosulfate et le diode  $I_2$  est régi par l'équation suivante :



1°) a- Ecrire l'équation de la réaction chimique étudiée.

b- Pourquoi les élèves déclenchent le chronomètre à l'instant de l'ajout de la solution de  $Na_2S_2O_8$  ?.

2°) On désigne par  $t_n$  l'instant où le volume totale de  $Na_2S_2O_3$  présent dans le milieu est  $n$  fois  $V_0$

a- Montrer que le nombre de mole de diiode ;  $I_2$  fourni par la réaction à cet instant est donné par :

$$nI_2 = \frac{n \cdot C_0 \cdot V_0}{2}.$$

b- Reproduire et compléter le tableau ci-dessus.

3°) Déterminer la composition initial du système et montrer que le  $I^-$  ne peut pas être le réactif limitant

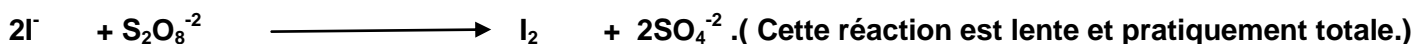
4°) a- Déterminer l'avancement final de la réaction

b- Calculer l'avancement de la réaction à l'instant  $t_6=30\text{min}$ .

c- Calculer le volume minimal de  $Na_2S_2O_3$  qu'il faut ajouter dans le bécher à l'instant  $t_6$  pour que la couleur jaune brunâtre n'apparaît plus dans le milieu.

## Exercice n°3

Deux groupes d'élèves veulent étudier l'évolution dans le temps de la réaction d'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  dans deux conditions expérimentales différentes. L'équation de cette réaction est :



Ils ont partie à  $t=0$  de la même mélange : 50ml d'une solution aqueuse de KI et de concentration  $C_1 = 0,5\text{mol.L}^{-1}$  et 50ml d'une solution aqueuse de  $Na_2S_2O_8$  de concentration  $C_2$ . Le groupe A suit l'évolution de la réaction à la température ambiante, parcontre le groupe B suit l'évolution de la réaction dans un bain marie dont la température est maintenue à  $T=80^\circ\text{C}$ . A l'aide d'un protocole bien approprié n'est pas décrit ici les deux groupes ont tracé les deux courbes qui traduisent l'évolution de l'avancement  $x$  au cours du temps sur le même graphique ci-dessous.

1°) a- Identifier la courbe tracée par le groupe B. Justifier la réponse.

b- Préciser l'effet de la température sur le déroulement de la réaction chimique étudiée. Que peut-on dire de la température.

2°) a- Dresser le tableau d'avancement descriptif qui décrit l'évolution de la réaction en fonction de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $x$  : l'avancement de la réaction et  $x_f$  : l'avancement finale de la réaction

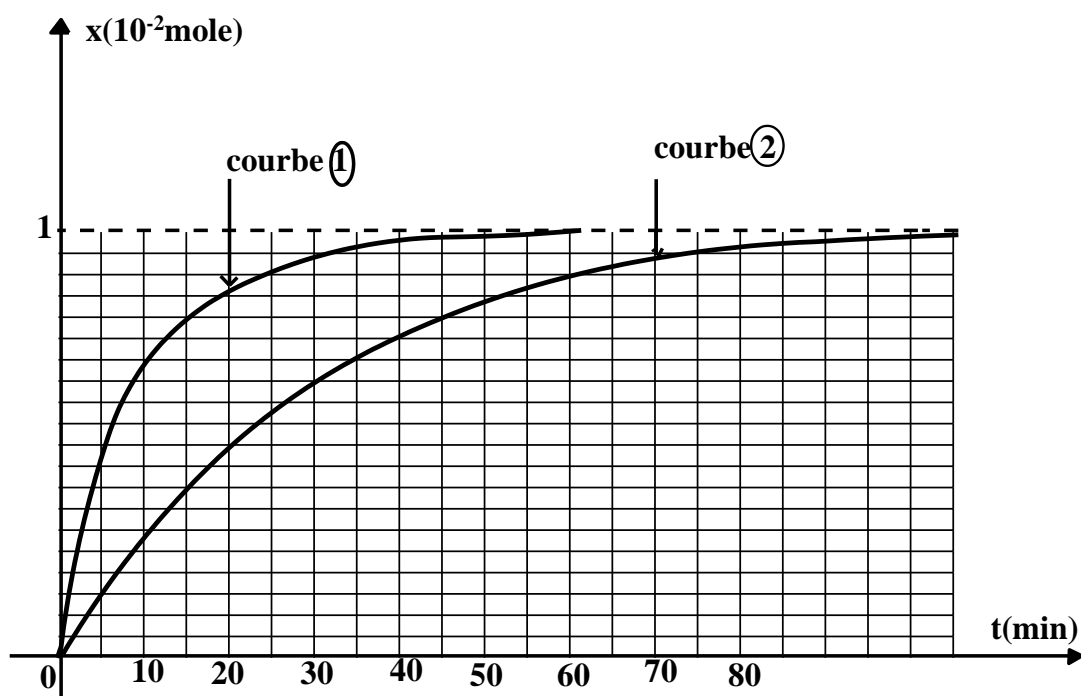


b- Déterminer l'avancement maximal  $x_f$ .

c- Montrer que  $S_2O_8^{2-}$  est le réactif limitant. Et déduire la valeur de la concentration  $C_2$

3°) Déterminer la composition de chaque système chimique après un quart d'heure du départ de la réaction.

4°) Déterminer la vitesse de la réaction dans chaque condition à la même date  $t=15\text{min}$ .



#### Exercice n°4

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction en solution aqueuse entre les ions permanganate :

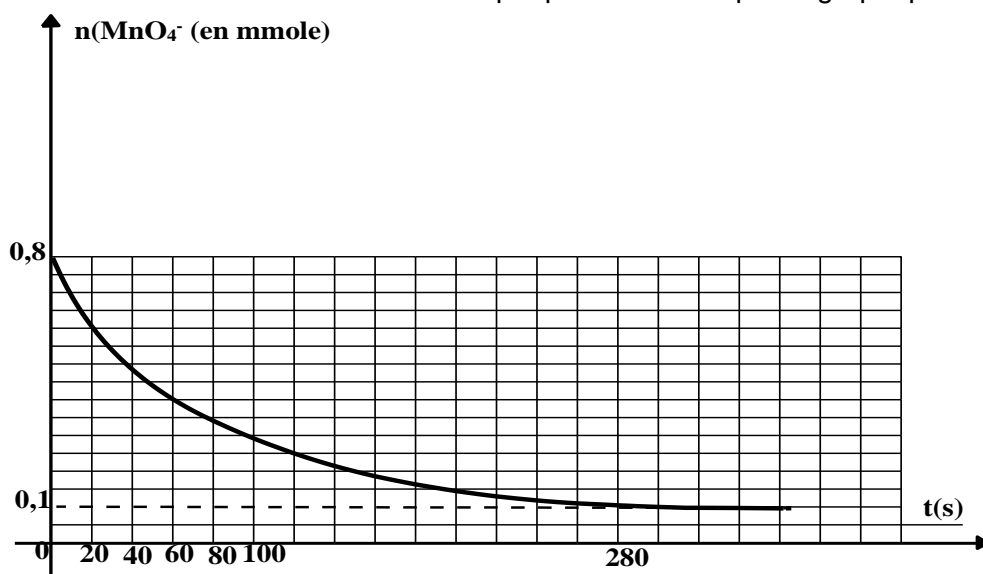
$MnO_4^-(aq)$  avec l'acide oxalique  $H_2C_2O_4(aq)$  en présence d'un excès d'ions hydronium  $H_3O^+(aq)$ . L'équation de la réaction supposée totale est :



At=0 on mélange dans un bécher de 250ml : un volume  $V_1=40\text{ml}$  de permanganate de potassium  $KMnO_4$  de concentration  $C_1=0,1\text{mol.L}^{-1}$  ; un volume  $V_2=40\text{ml}$  d'acide oxalique de concentration  $C_2$ , et un volume  $V_3=20\text{ml}$  d'acide sulfurique dont la concentration en ions hydronium est  $C_3=1\text{mol.L}^{-1}$ . Aux différents instants on prélève de ce mélange un prélèvement de volume  $V_0=20\text{ml}$  et on dose la quantité de  $MnO_4^-$  restante dans ce prélèvement à l'aide d'une solution de sulfate de fer II :  $FeSO_4$  de concentration  $C_0=10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . La réaction du dosage qui se produit considérée totale et rapide est d'équation :  $MnO_4^- + 5Fe^{+2} + 8H_3O^+ \longrightarrow Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 12H_2O$ .

A la date  $t$  voulu on ajoute au prélèvement une quantité d'eau glacée et on dose la quantité de  $MnO_4^-$ .

Les résultats de ce dosage permet de tracer la courbe qui traduit la variation du nombre de mole de  $MnO_4^-$  restant dans le milieu au cours du temps qui est donnée par le graphique suivant :



La concentration en ion hydronium est suffisamment grande pour que ces ions soient en excès durant toute la transformation chimique étudiée.

1°) a- Préciser en justifiant si les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  jouent le rôle d'un catalyseur ou un réactif.

b- Montrer que  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est un réactif en défaut.

2°) a- Déterminer le nombre de mole initiale des ions  $\text{MnO}_4^-$  et de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dans le système chimique étudié. Et déduire la valeur de la concentration  $\text{C}_2$ .

b- Dresser le tableau d'avancement descriptif de la transformation chimique étudiée.

3°) les ions  $\text{MnO}_4^-$  sont de couleur violette donc on détecte l'équivalence d'oxydo réduction par la disparition de la couleur violette du mélange réactionnel.

a- pourquoi on ajoute de l'eau glacée avant le dosage ? Préciser le facteur ou les facteurs cinétiques mise en jeu.

b- Calculer le volume de la solution de sulfate de fer ajouté à l'équivalence au cours du dosage du prélèvement à l'instant  $t = 20\text{s}$

4°) a- Définir la vitesse d'une réaction chimique

b- Exprimer la vitesse de la réaction étudiée en fonction du nombre de mole de  $\text{MnO}_4^-$ . Calculer la valeur de cette vitesse à l'instant  $t = 80\text{s}$ .