

**Cinétique chimique -1-**

**Exercice 1**

**A  $t=0$  s**, On introduit un volume  $V_1=200$  mL d'une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium **KI** de concentration molaire  $C_1$ , un volume  $V_2=300$  mL d'une solution ( $S_2$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et quelques gouttes d'empois d'amidon. Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe des variations de la concentration de l'ion iodure  $I^-$  en fonction du temps ( **Voir figure 1**).

- 1- a- Ecrire l'équation de la réaction chimique symbolisant la réaction d'oxydoréduction supposée lente et totale. Préciser les couples rédox mis en jeu.

- 2- a- Définir la vitesse de la réaction à la date  $t$ .

b- Montrer que son expression s'écrit sous la forme  $v = - \frac{V}{2} \cdot \frac{d[I^-]}{dt}$ . Avec  $V$  volume du mélange réactionnel.

c- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Justifier.

d- Déterminer sa valeur maximale.

- 3- a- Définir la vitesse moyenne  $v_{\text{moy}}$  de la réaction. Donner son expression en fonction de

$\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t}$  où  $\Delta[I^-]$  est la variation de la concentration des ions  $I^-$  pendant la durée  $\Delta t$ .

- b- Calculer sa valeur entre les instants  $t_1=0$  et  $t_2= 4$  min.

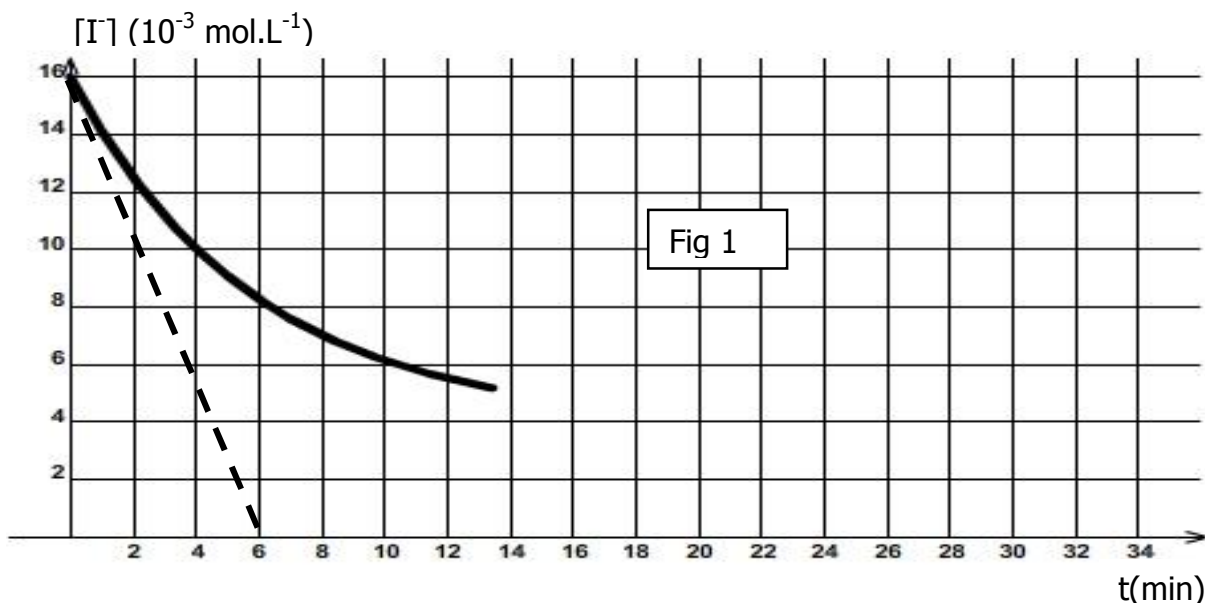
- 4- a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.

b- En utilisant le graphe, déterminer la quantité de matière initiale  $n_0(I^-)$  dans le mélange. Déduire la valeur de  $C_1$ .

c- Définir le temps de demi-réaction( $t_{1/2}$ ). Sachant que  $t_{1/2} = 4$  min, déterminer l'avancement final (maximal) de la réaction.

d- Quel est le réactif limitant ?

- e- Compléter la courbe de  $[I^-]=f(t)$  sachant que la réaction se termine à la date  $t_f=32$ min



## Exercice 2

1° Les ions peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oxydent lentement les ions iodures  $\text{I}^-$ . Etablir l'équation bilan de cette réaction.

2° A la date  $t = 0$ , et à une température constante, on mélange :

- Un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de peroxodisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration molaire  $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_2 = 16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon fraîchement préparé (on rappelle que l'empois d'amidon colore en bleu nuit une solution contenant du diiode  $\text{I}_2$  même en faible quantité).

A une date  $t$ , on prélève, du mélange réactionnel, un volume  $V = 10 \text{ mL}$  qu'on lui ajoute de l'eau glacée et on dose la quantité de diiode  $\text{I}_2$  formée par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  selon la réaction rapide et totale d'équation :



- Décrire brièvement l'expérience de ce dosage, préciser comment peut-on reconnaître expérimentalement le point d'équivalence ?
- Calculer la concentration molaire initiale des ions iodure  $[\text{I}^-]_0$  et des ions peroxodisulfate  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  dans le mélange réactionnel.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se produit dans chaque prélèvement.

3° On définit l'avancement volumique  $y$  par le rapport de l'avancement  $x$  par le volume  $V$  du milieu

réactionnel  $y = \frac{x}{V}$  (Les constituants du système chimique constituent la même phase et le volume du milieu réactionnel est constant). Montrer qu'on a à la date  $t$  :  $[\text{I}^-]_t = [\text{I}^-]_0 - 2y$ .

4° Les résultats des dosages ont permis de tracer la courbe régissant les variations de la concentration des ions iodure au cours du temps ( **figure 1** ).

- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.
- En utilisant le tableau d'avancement, déterminer la concentration finale en ions iodures  $[\text{I}^-]_f$ .
- Définir la vitesse volumique d'une réaction chimique. Montrer qu'elle s'écrit sous la forme

$$V_{\text{vol}} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}. \text{ Déterminer graphiquement sa valeur à la date } t = 20 \text{ min. Déduire la vitesse}$$

instantanée à cette date.

5° On refait l'expérience précédente mais avec une solution d'iodure de potassium de volume  $v_2 = 50 \text{ mL}$  et de concentration molaire  $C'_2 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , représenter, sur le même graphe de la figure 1, l'allure de la courbe représentant  $[\text{I}^-] = f(t)$ .

