

### Exercice n° 1 (3,5 points)

L'oxydation des ions iodure  $\Gamma^-$  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<sup>-1</sup>, avec un volume  $V_2 = 40$  mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 0,05$  mol.L<sup>-1</sup>. Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode  $I_2$  au cours du temps.

1) Déterminer les quantités initiales des ions  $\Gamma^-$  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<sup>-1</sup>.

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.

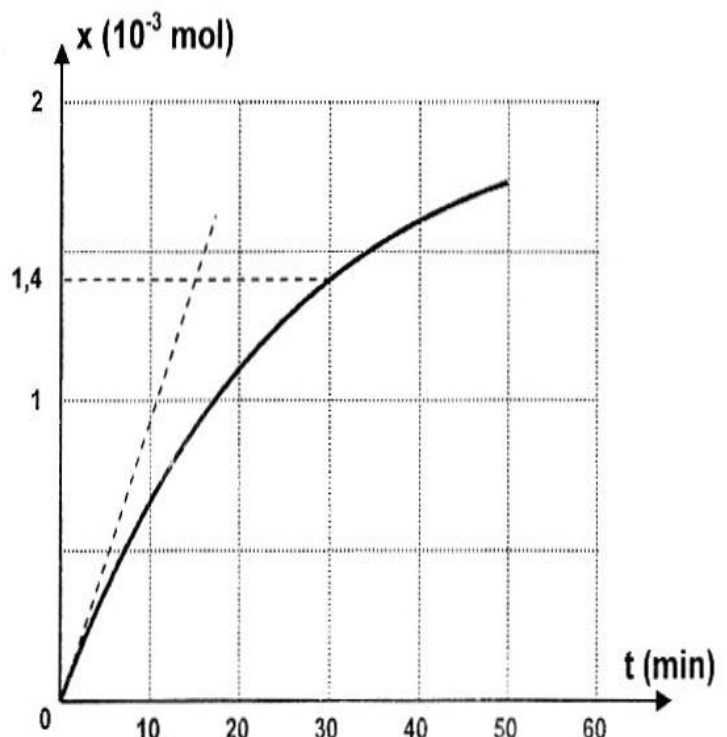
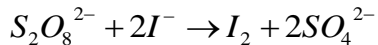


Fig.1



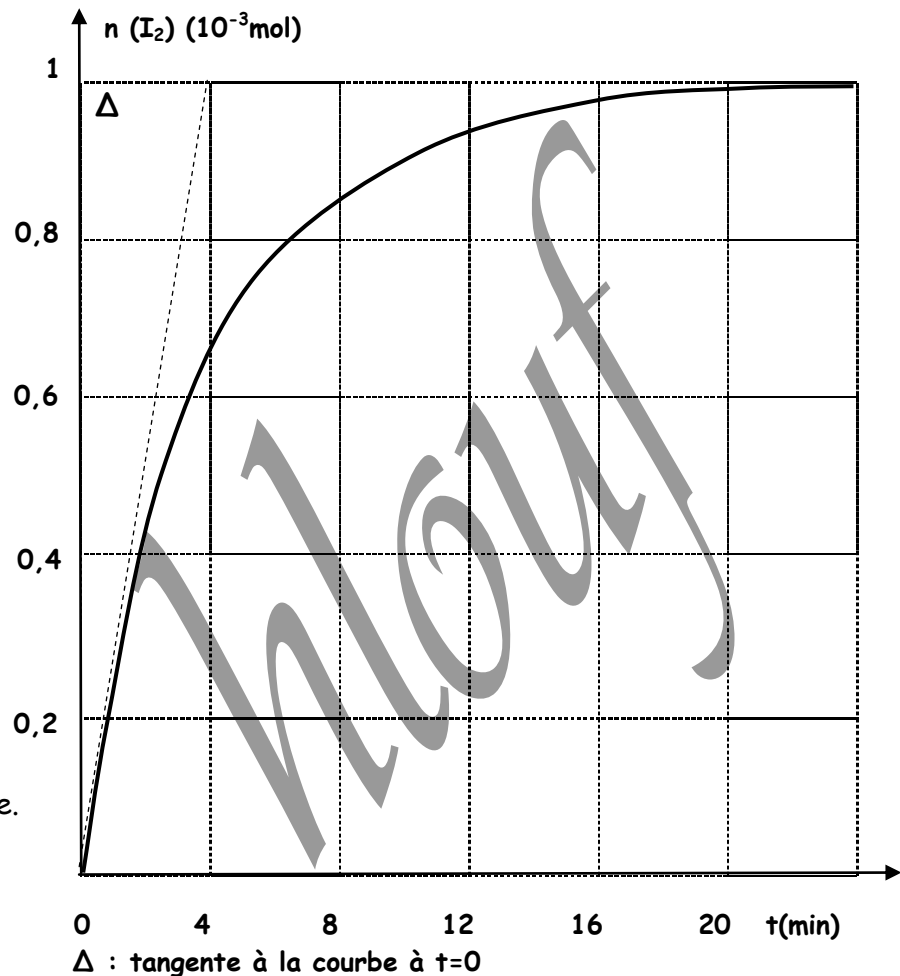
## Exercice N°2 : (Bac 2009)

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



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 la vitesse est maximale. Calculer cette vitesse.



## Exercice N°3 : (contrôle 2009)

### Etude d'un document scientifique Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  vendue plus ou moins concentrée (de 35 à 70% en volume). Étant relativement stable, elle perd moins de 1% de son activité par an dans les conditions normales de stockage (température ambiante...). En fonction des besoins, la décomposition de l'eau oxygénée de ( $2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$ ) est accélérée par un procédé ou un autre : pour le nettoyage des lentilles de contact par exemple, on utilise un disque constitué d'une grille de platine ou une pastille de catalase ; on peut voir facilement la catalase en action en appliquant un peu d'eau oxygénée sur une plaie ou la mousse qui se produit est due entre autres au dégagement de dioxygène ; par élévation de température, elle peut être tellement accélérée que l'on peut s'en servir à  $650^\circ\text{C}$  comme moyen de propulsion pour une fusée. L'eau oxygénée est aussi un moyen de défense chez certains insectes : en réponse à une attaque, le coléoptère bombardier projette sur l'ennemi une

solution aqueuse bouillante de substance organique appelée quinone. Celle-ci est produite grâce au dégagement de dioxygène résultant de la décomposition de l'eau oxygénée en présence de catalase.

D'après un texte de C. Houssier et J.C. Labie- Mars 2004

**Catalase** : substance qui existe dans la plupart des tissus des animaux.

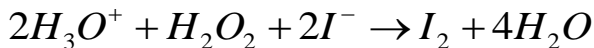
**Coléoptère** : insecte à deux paires d'ailes et à antennes.

### Questions :

- 1) Montrer à partir du texte si, dans les conditions normales de stockage, la décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente ou bien rapide.
- 2) a- Préciser le rôle joué par la catalase dans le procédé utilisé pour nettoyer les lentilles de contact à l'eau oxygénée.  
b- Relever du texte deux autres applications où la catalase joue le même rôle que dans 2)a-
- 3) Relever du texte un autre facteur qui a joué dans la décomposition de l'eau oxygénée, un rôle semblable à celui de la catalase.

### Exercice N°4 : (contrôle 2007)

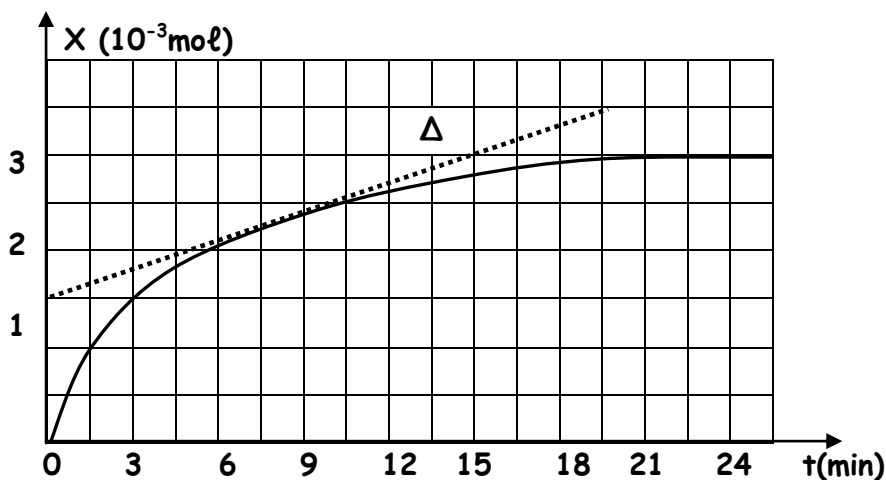
On étudie la cinétique chimique de la réaction supposée totale et dont l'équation bilan est :



A l'instant  $t=0$ , on mélange à  $25^\circ C$ , dans un bécher :

- $V_1 = 100\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration  $C_1 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $V_2 = 100\text{mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium **KI** de concentration  $C_2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Un excès d'une solution aqueuse molaire d'acide sulfurique ( $2H_3O^+ + SO_4^{2-}$ )

- 1) a- Calculer les quantités de matière initiales  $n_0(I^-)$  des ions iodures et  $n_0(H_2O_2)$  de l'eau oxygénée.  
b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système  
c- En déduire le réactif limitant (en défaut).  
d- Définir et déterminer l'avancement maximale  $X_{\text{max}}$  de la réaction.
- 2) Pour doser le diiode formé, on prélève, à différents instants de date  $t$ , un volume  $V$  du mélange réactionnel que l'on verse dans un erlenmyer et que l'on place immédiatement dans un bain d'eau glacée. Puis, on dose rapidement le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue. Par suite, on trace la courbe de la **figure-1** - ou la droite ( $\Delta$ ) en pointillé représente la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t_1$ .



- a- Pourquoi a-t-on placé l'erlenmyer dans le bain d'eau glacé ?
- b- Définir la vitesse instantanée de la réaction. Calculer sa valeur à l'instant  $t_1 = 9$  min.

c- Cette vitesse va - t- elle diminuer ou augmenter à un instant  $t_2$  tel que  $t_2 > t_1$ . Justifier la réponse à partir de l'allure de la courbe (figure-1-).

3) Indiquer deux facteurs cinétiques pouvant augmenter la vitesse de la réaction.

### Exercice N°5 : (Bac 2005)

L'oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  est une réaction totale et lente d'équation bilan :  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$  (1)

Le diiode  $I_2$  est de couleur jaune - brunâtre.

#### Expérience n°1 :

On dispose de deux béchers (A) et (B) correspondant à la description de la figure -1-

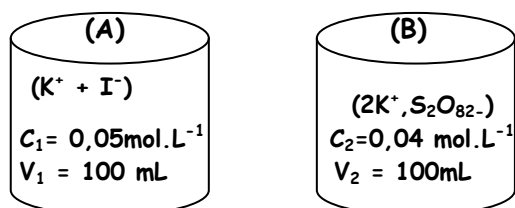


Figure-1-

A une date  $t=0$ , on mélange les contenus des deux béchers.

1) Le mélange réactionnel prend une coloration jaune brunâtre qui devient de plus en plus foncée au cours du temps. Préciser en justifiant, le quel des deux caractères de la réaction (1), lente ou totale, est confirmée par cette observation ?

#### 2) Détermination de la quantité de diiode formée à différentes dates t :

On effectue régulièrement, à partir du mélange réactionnel, un prélèvement de 10 mL. Auquel on ajoute de l'eau glacée puis on y détermine la quantité de diiode formée à l'aide d'un dosage approprié. Ceci permet de tracer la courbe  $[I^-] = f(t)$  représentée sur la figure -2-

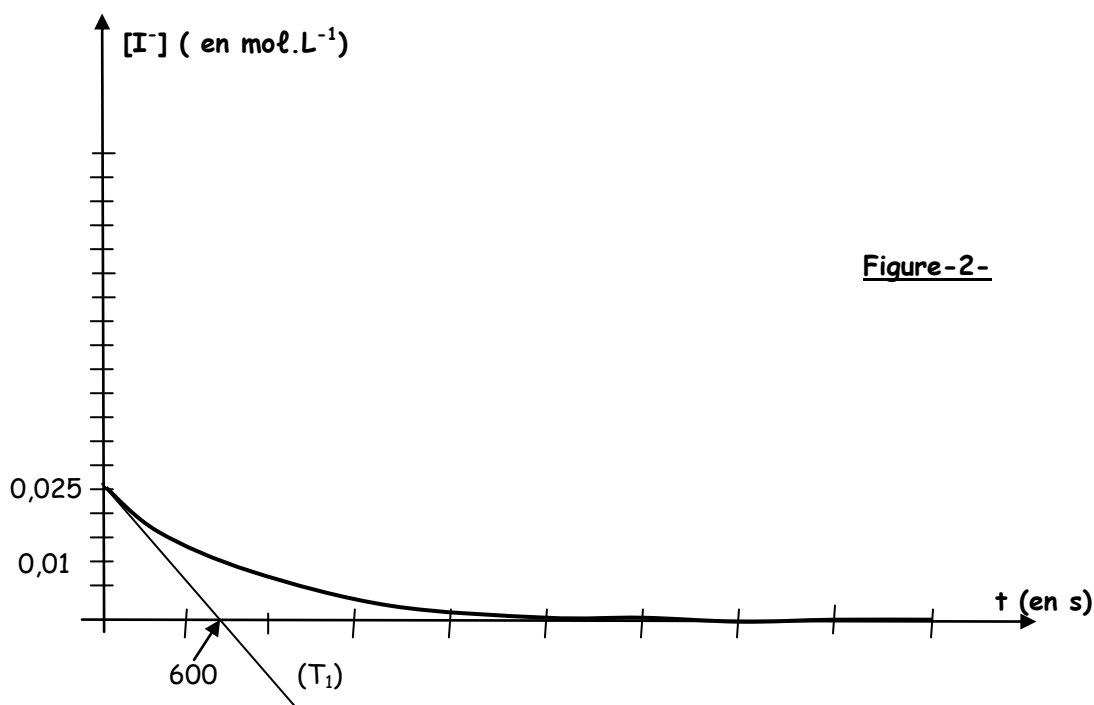


Figure-2-

a- Préciser si  $t$  correspond à :

- la date à la quelle est effectuée la dilution du prélèvement avec de l'eau distillée.
- La date à la quelle l'équivalence est atteinte au cours du dosage.

b- L'un des deux réactifs est en défaut : Déduire, à partir du graphe, s'il s'agit de  $I^-$  ou de  $S_2O_8^{2-}$ .

c- Dresser le tableau d'évolution de la réaction.

d- Définir la vitesse volumique de la réaction et montrer qu'elle peut s'écrire sous la forme :

$$V_v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$$

e- En déduire la valeur de la vitesse volumique de la réaction à  $t=0s$ .

f- Comment varie cette vitesse au cours du temps en déduire la cause de cette variation.

### Expérience n°2 :

On refait l'expérience précédente en procédant de la manière suivante :

Au contenu du bécher (A), on commence par ajouter **1,652g** de cristaux d'iodure de potassium **KI** que l'on dissout jus qu'à obtenir une solution limpide et homogène ; et à une date  $t=0s$ , on mélange les contenus des deux béchers. On suppose que la dissolution des cristaux n'a pas entraîné un changement du volume dans le bécher (A) qui reste égale à 100mL

3) Dans le cadre de l'expérience n°2 il est question de tracer la courbe  $[I^-] = f(t)$  sur la **figure -2-**

a- Calculer la concentration initiale des ions iodures dans le mélange.

b- En déduire la concentration finale des ions iodures à la fin de la réaction.

c- Comparer, en justifiant, les vitesses instantanées volumiques de la réaction dans les deux expériences.

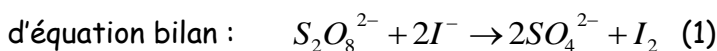
d- Déduire un tracé approximatif de la tangente ( $T_2$ ) à la courbe  $[I^-] = f(t)$  à la date  $t=0$ .

e- Tracer la courbe  $[I^-] = f(t)$  sur la **figure -2-**

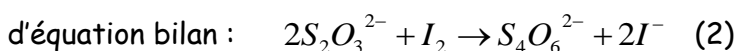
On donne : les masses molaires atomiques suivant :  $M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(I) = 126,1 \text{ g.mol}^{-1}$

### Exercice N°6 : (contrôle 2004)

Les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  oxydent les ions iodure  $I^-$  selon la réaction lente et totale



Les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  réduisent le diiode  $I_2$  en ion iodure selon la réaction rapide et totale



A la date  $t=0s$ , et à une température fixe, on mélange :

- Un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de peroxydisulfate d'ammonium

( $S_2O_8^{2-}$ ,  $2NH_4^+$ ) 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 ( $K^+$ ,  $I^-$ ) de concentration molaire  $C_2 = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

- Quelques gouttes d'empois d'amidon fraîchement préparé.

Des prélèvements de même volume  $V = 10 \text{ mL}$ , effectués à partir du mélange réactionnel, sont

introduits très rapidement dans 9 erlenmeyers numérotés de 1 à 9. A la date  $t_1 = 1 \text{ min}$ , on ajoute environ 50mL d'eau glacée au contenu de l'erlenmeyer n°1 et on dose la quantité de diiode formée par

une solution de thiosulfate de potassium ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $2K^+$ ). Les contenus des autres erlenmeyers sont

soumis au même dosage aux dates  $t_2 = 2 \text{ min}$ ,  $t_3 = 3 \text{ min}$  .....  $t_9 = 9 \text{ min}$  ce qui permet de tracer la courbe correspondant à la concentration en ions iodure restant en fonction du temps elle est représentée sur la **figure -1-**

1) a- L'ajout d'eau glacée permet de ralentir fortement l'évolution de la réaction (1) de sorte que nous pouvons la supposer pratiquement stoppée. Citer parmi les trois facteurs cinétiques (température, catalyseur et concentration des réactifs) ceux qui sont responsables de ce ralentissement.

b- Compléter les six espaces en pointillés du dispositif de dosage de la **figure -2-**

c- Ce dosage consiste à ajouter progressivement la solution dosante jusqu'à l'équivalence.

Quelle observation, faite à l'œil nu, nous permet de dire que le dosage est terminé et qu'il faut mettre fin à l'ajout de la solution dosante ?

- 2) Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction et déterminer sa valeur en  $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  à date  $t_1 = 1 \text{ min}$ .
- 3) a- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant (réactif en défaut).  
 b- Déterminer les concentrations relatives à chacune des espèces chimiques présentes en solution en fin de réaction.

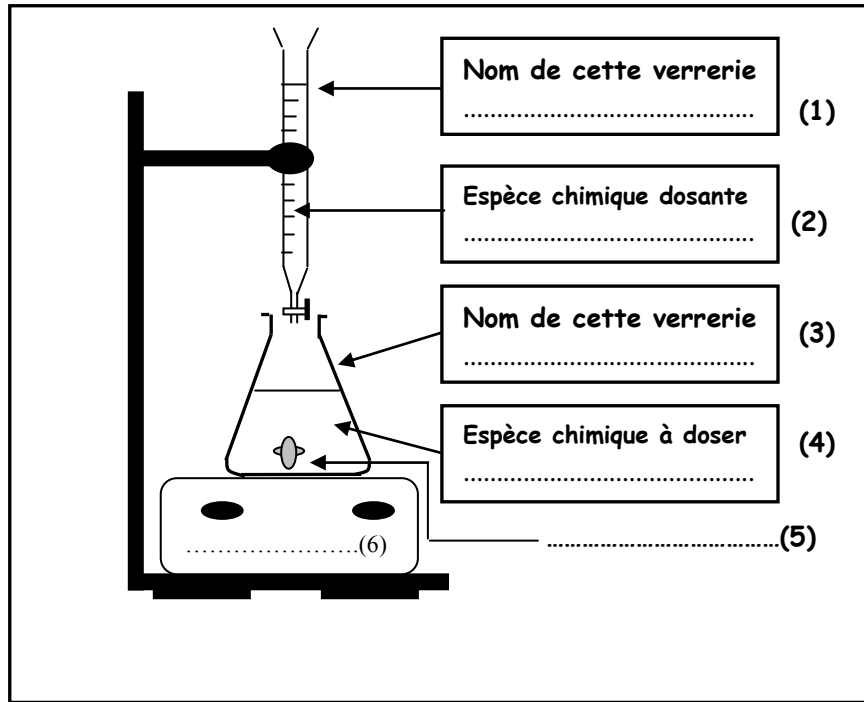


Figure -2-

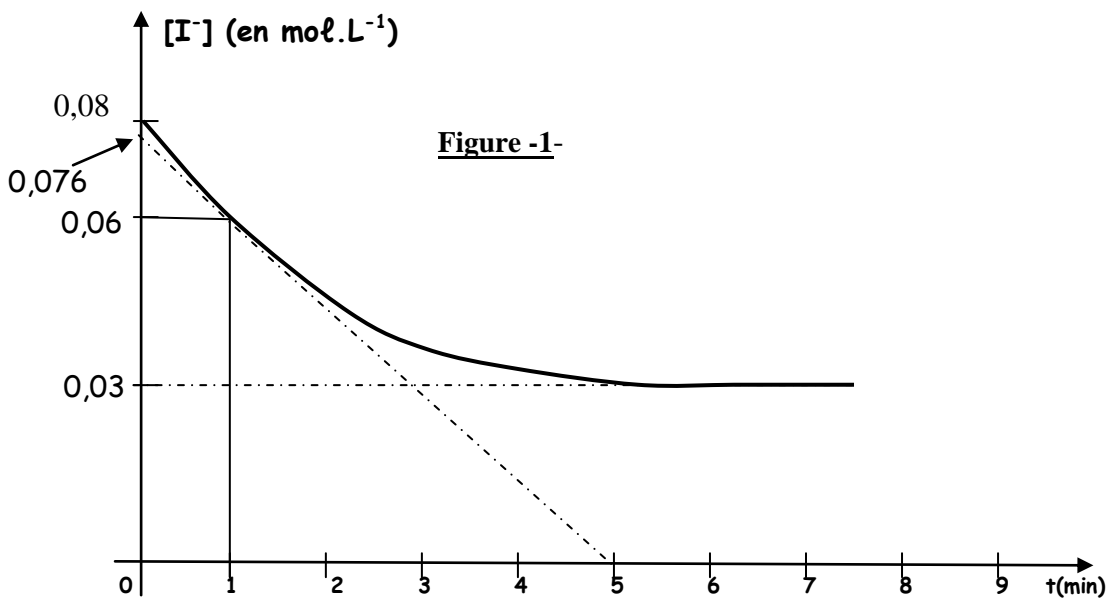
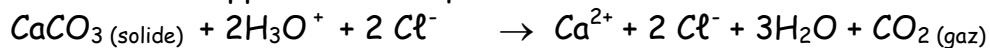


Figure -1-

**Exercice N°7 : (Bac 2003)**

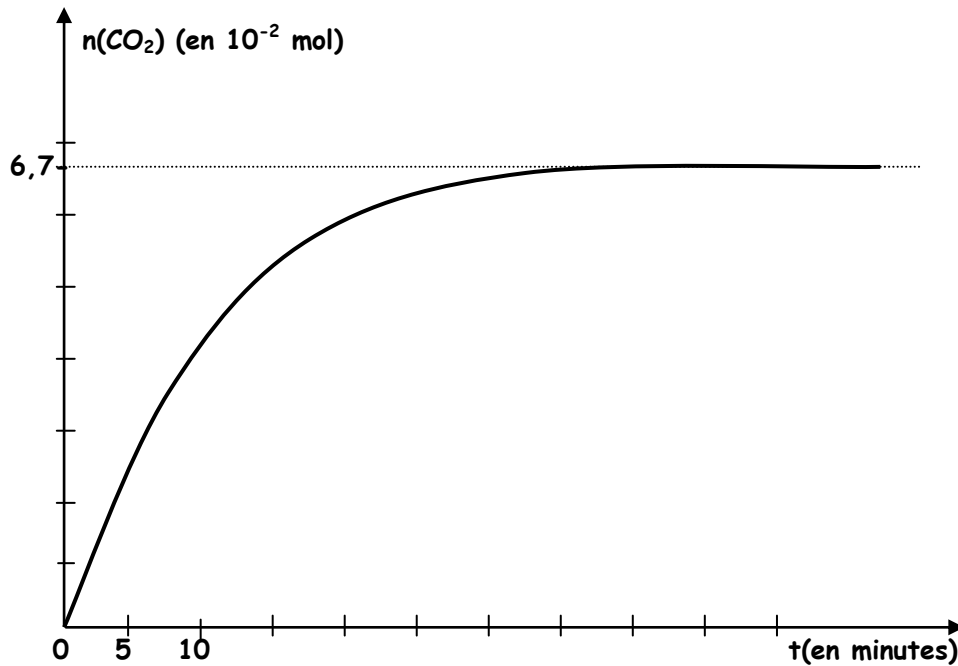
A l'instant  $t = 0$  on verse, sur un échantillon de carbonate de calcium solide  $\text{CaCO}_3$  (solide) de masse  $m$ , une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

L'équation de la réaction supposée totale qui a lieu est :



On maintient le mélange réactionnel à température constante et à l'aide d'un dispositif expérimental approprié on récupère le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dégagé et on mesure son

volume. Cette démarche expérimentale permet de tracer la courbe donnant la variation de la quantité de matière de dioxyde de carbone formé ( $n_{CO_2}$ ) en fonction du temps  $t$ . Cette courbe est représentée sur la figure ci-dessous.



- 1) a- Définir la vitesse instantanée de la réaction.
- b- Expliquer qualitativement, en indiquant sur la figure ci-dessus la méthode utilisée, comment varie cette vitesse au cours du temps ?
- c- Préciser le facteur cinétique responsable de cette variation.
- 2) En admettant que la fin de la réaction correspond à une disparition de la totalité de l'échantillon de carbonate de calcium, déterminer la valeur de  $m$ .

On donne :  $M_{(CaCO_3)} = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Exercice N°8 : (contrôle 2000)

On étudie, à une température constante de  $30^\circ\text{C}$  la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)  $H_2O_2$  d'équation :  $2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H_2O$

On dispose de dix erlenmyers 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 erlenmyers environ 1 mL d'une solution de **sulfate de fer(III)** concentrée.

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

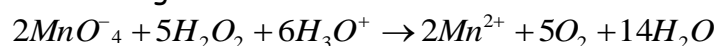
2) On dose la quantité de  $H_2O_2$  restant dans chacun des erlenmyers aux instants indiqués dans le tableau suivant :

n° de l'erlenmyer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Instant (en minutes)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50

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  $C = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Ceci permet de tracer la courbe relative aux variations de la quantité de matière de  $H_2O_2$  restant en fonction du temps qui est représentée dans la **figure -1-**

L'équation de la réaction de dosage est :

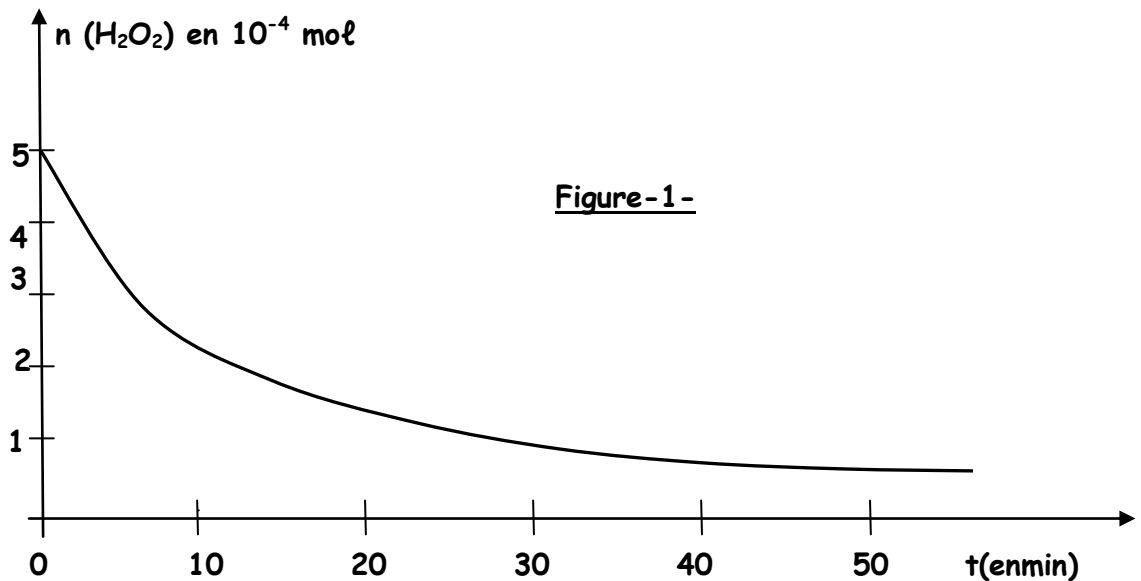


a- Donner la définition de la vitesse instantanée de la réaction.

b- Déterminer sa valeur à partir du graphe à l'instant  $t_1 = 10 \text{ min}$  indiqué sur la **figure -1-** la méthode utilisée.

c- 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  $t_1 = 10 \text{ min}$ .



### Exercice N°9 : (Bac 98)

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 :

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
Quantité initiale de $H_2O_2$ en $10^{-3} \text{ mol}$	x	x	X
Quantité initiale de $I^-$ en $10^{-3} \text{ mol}$	40	80	80
Quantité initiale de $H_3O^+$	En excès	En excès	En excès
Température du milieu réactionnel en $^{\circ}C$	20	40	20

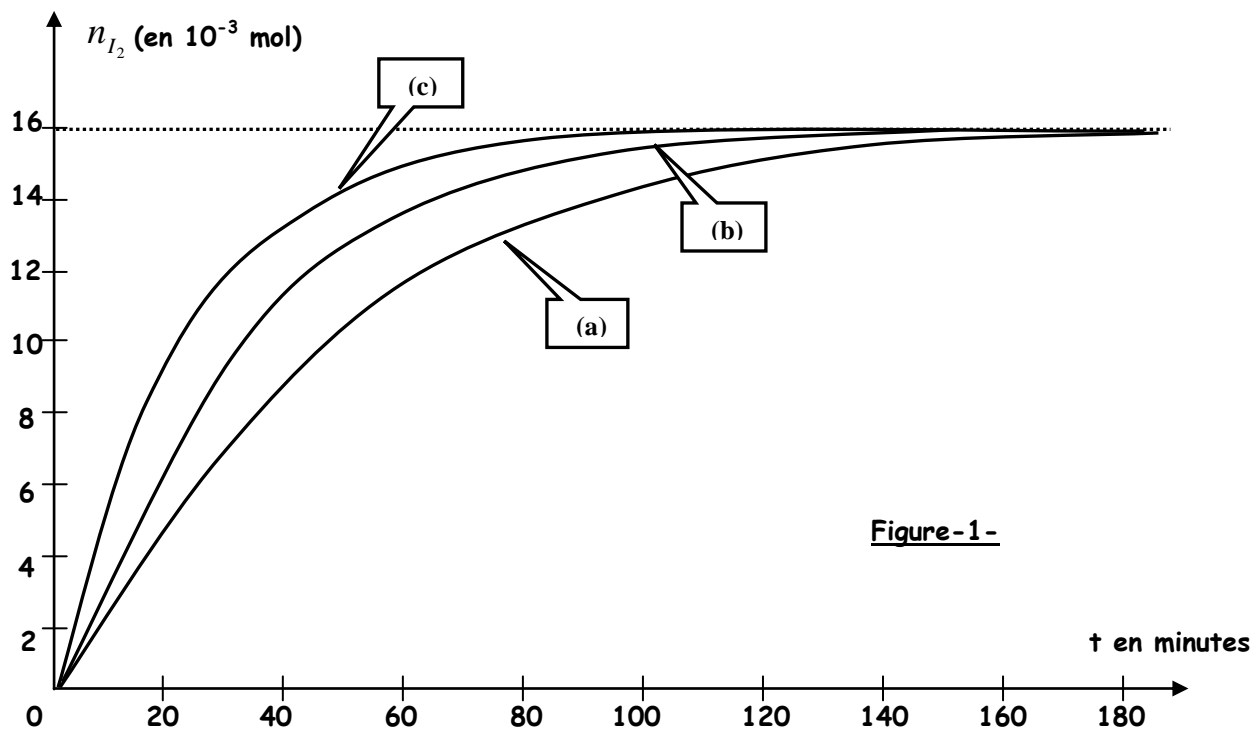
A l'aide de moyens appropriés, on suit la variation de la quantité de matière de diiode formé  $n_{I_2}$  en fonction du temps  $t$  au cours de chacune des trois expériences réalisées. Les résultats obtenus sont représentés par le graphe de la **figure -1-**

- 1) Dire, en justifiant, si  $H_3O^+$  joue le rôle de catalyseur ou de réactif dans chacune des trois expériences.
- 2) Préciser, en justifiant, la nature du réactif en défaut ; en déduire la valeur de  $x$ .
- 3) a- Déterminer, à partir du graphe, la vitesse moyenne de la réaction entre les instants  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 30 \text{ min}$  à partir de chacune des trois courbes (a), (b) et (c).  
b- Attribuer, en 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 instantanée de la réaction à la date  $t_3 = 40 \text{ min}$ .





### Exercice N°10 : (Bac 96)

On mélange dans un bécher, 100 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 100 mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration molaire  $0,036 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Durant toute la réaction, la température et le volume du milieu réactionnel restent constants. Le mélange, initialement incolore, devient jaunâtre par suite de l'apparition du diiode  $\text{I}_2$

- 1) a- Quels sont les couples rédox mis en jeu ?  
b- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
- 2) On effectue, à différentes dates  $t$  comptées à partir du moment où on a réalisé le mélange, des prélèvements du milieu réactionnel. On dose le diiode formé après avoir versé dans chaque prélèvement de l'eau glacée. Les résultats du dosage sont consignés dans le tableau suivant :

$t$ (min)	3	5	9	12	16	20	30	40	65	80
$[\text{I}_2]$ (en $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2,8	4,3	6,8	8,2	10,1	11,4	13,7	15,2	16,6	16,9

Tracer la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$ . On prendra comme échelle :

1 cm pour 5 min en abscisse  
1 cm pour  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en ordonnée

- 3) a- Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction.  
b- Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse aux dates :  $t_1 = 20 \text{ min}$  et  $t_2 = 65 \text{ min}$ .  
c- Préciser comment évolue la vitesse  $V_v(t)$  au cours du temps et fournir une explication à cette évolution.
- 4) a- Déterminer la quantité de matière de diiode susceptible d'être formée si la réaction était totale.  
b- Déduire, graphiquement, la date  $t_0$  à laquelle le mélange contient la moitié de cette quantité.

### Exercice N°11 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction totale qui se produit entre les ions iodures ( $\text{I}^-$ ) et les ions peroxydisulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) d'équation :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$

Dans un bécher, on introduit un volume  $V_1 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , à l'aide d'une burette graduée on ajoute un volume  $V_0 = 0,5 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) de concentration molaire  $C_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et **quelques  $\text{cm}^3$  d'empois d'amidon**. A la date  $t = 0$ , on ajoute un volume  $V_2 = 10 \text{ mL}$  de peroxydisulfate ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) de concentration molaire  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et on déclenche simultanément le chronomètre. A chaque fois la coloration bleue noire apparaît dans la solution on note la durée  $t$  et on ajoute un volume  $V_0 = 0,5 \text{ mL}$  de thiosulfate de sodium. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

$V_0 \text{ (mL)}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
$t \text{ (min)}$	0	0,6	1,5	2,6	4	5,6	7,4	9,5	12,3	16,8	30
$X(10^{-4} \text{ mol})$											

- 1) a- Calculer les quantités de matière initiales des réactifs de la réaction étudiée.  
b- Dresser le tableau descriptif d'évolution
- 2) a- Ecrire l'équation de la réaction de titrage (dosage)  
b- Préciser le rôle d'empois d'amidon dans cette expérience.
- 3) a- Donner une relation entre ( $n_{I_2}$ ) formé et ( $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ ) ajouté à une date  $t$ .  
b- Montrer que l'avancement de la réaction est de la forme  $x = p \frac{C_0 V_0}{2}$  avec  $p$  est un entier qui désigne le nombre de fois qu'on a ajouté le volume  $V_0$  de puis l'instant  $t = 0$ .  
c- Compléter le tableau ci- dessus. Tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  en fonction de temps.
- 4) a- Vérifier que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est un réactif limitant.  
b- La réaction est elle terminée à la date  $t = 30 \text{ min}$ . Justifier la réponse.
- 5) a- Définir la vitesse moyenne d'une réaction chimique.  
b- Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre les dates  $t_1 = 0 \text{ min}$  et  $t_2 = 20 \text{ min}$ .  
c- Définir le temps de demi réaction  $t_{\frac{1}{2}}$ . Déterminer sa valeur.  
d- Définir et déterminer la vitesse instantanée de la réaction à l'instant  $t_{\frac{1}{2}}$ .

### Exercice N°12 :

Pour étudier à température constante et en milieu acide la cinétique de la transformation chimique entre l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  et l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , on réalise l'expérience suivante à  $t=0$ , on mélange rapidement en présence d'un excès d'acide sulfurique  $V_1 = 40 \text{ mL}$  d'une solution ( $\text{S}_1$ ) de permanganate de potassium de concentration  $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $V_2 = 60 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $\text{S}_2$ ) d'acide oxalique de concentration  $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La couleur d'une solution contenant des ions permanganate dépend fortement de la concentration de ces ions. On utilise cette propriété pour déterminer la concentration  $[\text{MnO}_4^-]$  à chaque instant  $t$ .

- 1) Les couples rédox qui interviennent sont : ( $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ) et ( $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

- 2) Préparation des solutions : on dispose

de la verrerie suivante :

- Epruvettes graduées de 10 mL, 100 mL
- Pipette jaugée de 1mL, 5 mL, 10 mL
- Fioles jaugées de 100 mL, 500 mL
- Béchers

des produits suivants :

- Solution aqueuse ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ )  $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution aqueuse d'acide oxalique :  
 $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  acidifiée
- eau distillée.

- a- Décrire, brièvement, le mode opératoire permettant de préparer  $V = 100 \text{ mL}$  de la solution ( $S_1$ ) à partir de la solution disponible.
  - b- Calculer en moles la quantité de matière  $n_1$  d'ions permanganate et la quantité de matière  $n_2$  d'acide oxalique présentes à  $t=0$  dans le mélange réactionnel.
  - c- Etablir le tableau descriptif de l'évolution du système.
  - d- Déterminer le réactif limitant (réactif en défaut) de cette transformation.
  - e- Etablir la relation entre  $[MnO_4^-]_t$  et l'avancement  $x$  de la transformation.
  - f- Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en  $Mn^{2+}$  formé lorsque la transformation est terminée.
- 3) **Expérience** : L'étude calorimétrique donne les résultats suivants :

t (s)	0	20	40	60	70	80	90	100	120	140	160
$[MnO_4^-]_t(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	2	1,52	1,14	0,82	0,70	0,58	0,48	0,40	0,24	0,10	0,00

- a- Tracer la courbe représentative  $[MnO_4^-] = f(t)$ .  
Echelle : sur l'axe des abscisses :  $1 \text{ cm} \rightarrow 10\text{s}$   
Sur l'axe des ordonnées :  $10 \text{ cm} \rightarrow 2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
- b- Définir la vitesse volumique instantanée
- c- Déterminer la valeur de vitesse à l'instant  $t = 80\text{s}$ .
- d- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Justifier cette variation
- e- Déterminer le temps de demi- réaction noté  $t_{1/2}$ . Quel est son intérêt ?