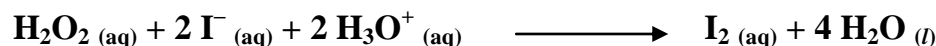


Exercice N° - 1 -

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale. L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par une méthode qui consiste à déterminer la concentration en diiode.

1. Étude théorique de la réaction

a- Donner la définition d'un oxydant, et celle d'un réducteur.

b- Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations correspondantes.

2. Suivi de la réaction

À la date $t = 0 \text{ s}$, on mélange **20 mL** d'une solution d'iodure de potassium de concentration **0,1 mol.L⁻¹** acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, **8 mL** d'eau et **2 mL** d'eau oxygénée à **0,1 mol.L⁻¹**. On détermine la concentration $[\text{I}_2]$ du diiode formé :

$t(\text{s})$	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[\text{I}_2] \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	0	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

a- Le mélange initial est-il stœchiométrique ?

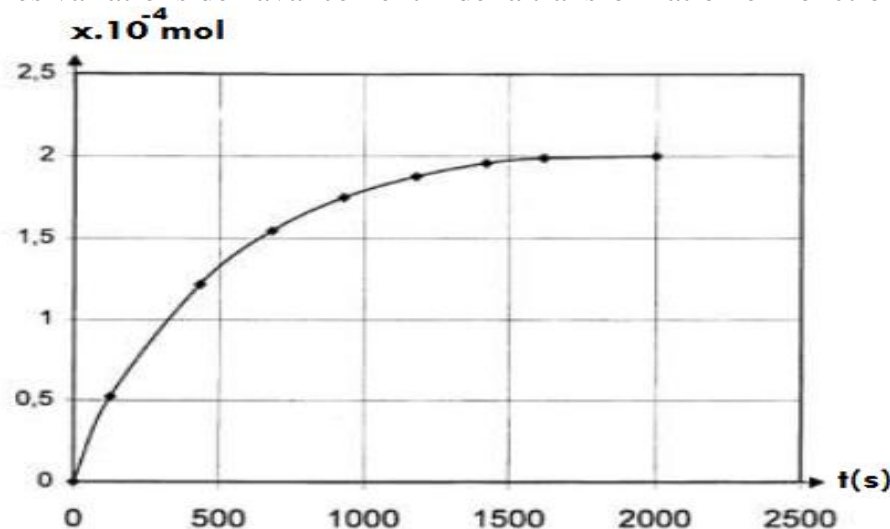
b- Établir le tableau descriptif de l'évolution du système.

c- Établir la relation entre $[\text{I}_2]$ et l'avancement x de la transformation.

d- Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée.

3. Exploitation des résultats

La courbe représente les variations de l'avancement x de la transformation en fonction du temps.



a- Donner la composition du mélange réactionnel pour $t = 300 \text{ s}$.

b- Comment varie la vitesse volumique de réaction ? Justifier. Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation ?

c- Donner la définition du temps de demi-réaction, puis le déterminer.

Exercice N° - 2 -

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon la réaction lente et **totale** d'équation bilan :



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

- Un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium ($2K^+$, $S_2O_8^{2-}$) de concentration molaire $C_1 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+ , I^-) de concentration molaire $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

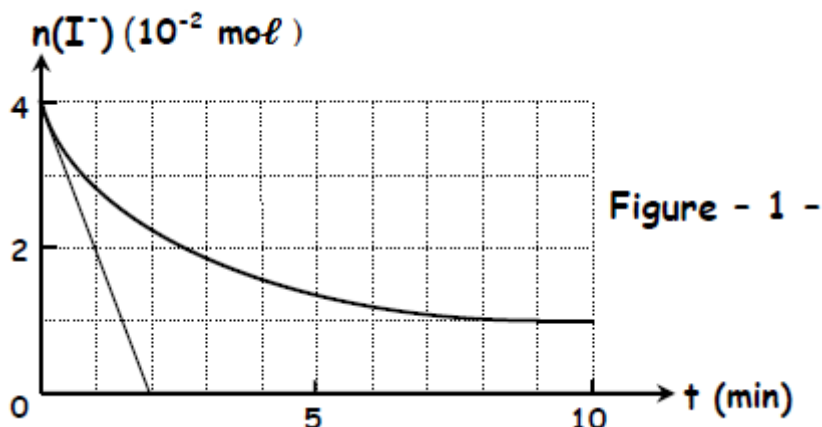
Des prélèvements de même volume $v = 10 \text{ mL}$, effectués à partir du mélange réactionnel, sont introduits très rapidement dans 10 erlenmeyers numérotés de 1 à 10.

A la date $t_1 = 1 \text{ min}$, on ajoute environ 10 mL d'eau glacée au contenu de l'erlenmeyer n°1 et on dose la quantité de diiode I_2 formée par une solution de thiosulfate de potassium ($2 K^+$, $S_2O_3^{2-}$).

Les contenus des autres erlenmeyers sont soumis au même dosage aux instants de dates

$t_2 = 2 \text{ min}$, $t_3 = 3 \text{ min} \dots t_{10} = 10 \text{ min}$ ce qui permet de tracer la courbe ci-dessous

(Figure - 1 -) correspondant à la quantité de matière $n(I^-)$ des ions iodure restant en fonction du temps.



1°) L'un des deux réactifs est en défaut.

Déduire, à partir du graphe, s'il s'agit de I^- ou de $S_2O_8^{2-}$.

2°) Dresser le tableau descriptif d'évolution de l'avancement de la réaction sur la **figure - 2 -** « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie ».

Equation de la réaction		→			
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial					
Intermédiaire					
Final					

Figure -2-

3°) a) Définir la vitesse instantanée d'une réaction.

b) Etablir son expression en fonction du nombre de moles des ions iodure $n(I^-)$.

c) Préciser la date à laquelle la vitesse instantanée de la réaction est maximale. La calculer.

4°) a) L'ajout d'eau glacée permet de ralentir fortement l'évolution de la réaction de sorte qu'on peut la supposer pratiquement stoppée.

Citer, parmi les trois facteurs cinétiques (température, catalyseur et concentration des réactifs) celui ou ceux qui sont responsables de ce ralentissement.

b) La **figure -3-** à remplir par le candidat et à remettre avec la copie correspond au dispositif de dosage. Compléter les quatre espaces en pointillés de cette figure.

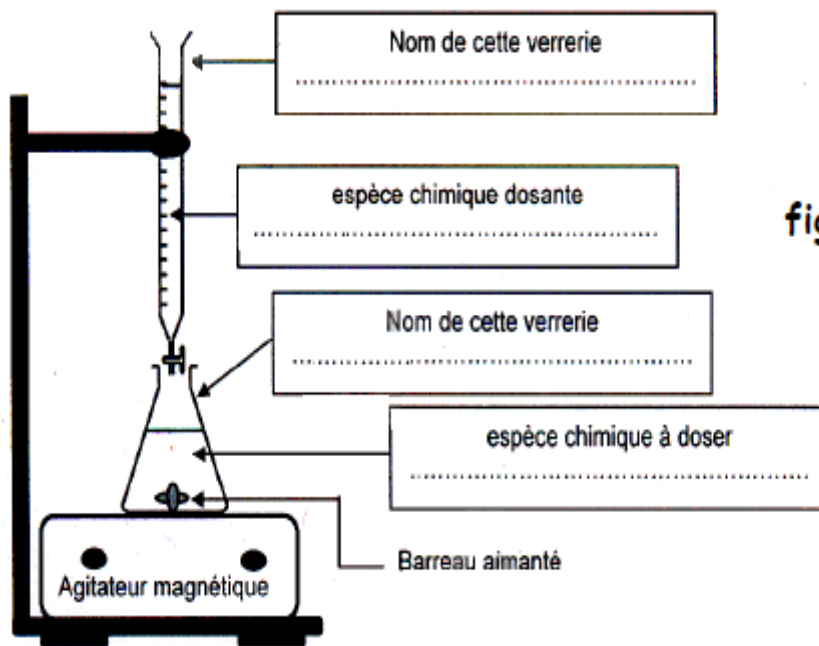
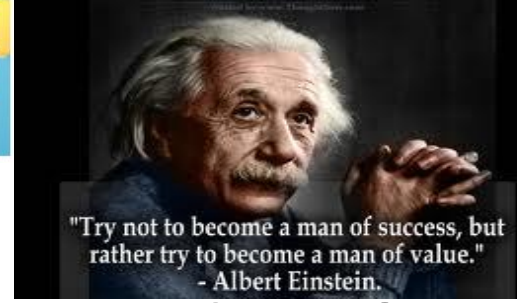
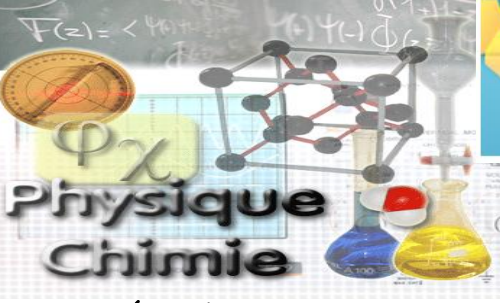


figure -3-



Exercice N°- 2-

- 1) A partir du graphe, $n(I^-)_{final} \neq 0 \text{ mol} \leftrightarrow I^-$ réactif en défaut donc $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant.
- 2) Avant de dresser le tableau descriptif d'évolution, il faut tout d'abord déterminer les nombres de moles initiales des réactifs : $n(I^-)_{initial} = C_2V_2 = 0,1 \times 0,4 = 4.10^{-2} \text{ mol}$, soit $n(I^-)_{initial} = 4.10^{-2} \text{ mol}$ et $n(S_2O_8^{2-})_{initial} = C_1V_1 = 0,10 \times 15 = 15.10^{-3} \text{ mol}$, soit $n(S_2O_8^{2-})_{initial} = 15.10^{-3} \text{ mol}$.

Eq. Réaction		$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$			
E.Système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
$t = 0$	0	15.10^{-3}	4.10^{-2}	0	0
$t \neq 0$	x	$15.10^{-3} - x$	$4.10^{-2} - 2x$	$2x$	x
t_f	x_f	$15.10^{-3} - x_f$	$4.10^{-2} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

- 3)
 - a- La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$ est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 . Elle est modélisée par : $v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=t_1}$.

b- D'après le T.D.E on a :

$$n(I^-) = 4.10^{-2} - 2x \leftrightarrow 2x = 4.10^{-2} - n(I^-) \leftrightarrow x = 2.10^{-2} - \frac{1}{2} n(I^-) \text{ ce qui donne :}$$

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{d(2.10^{-2} - \frac{1}{2}n(I^-))}{dt} \text{ d'où : } v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d(n(I^-))}{dt}$$

c - La vitesse prend sa valeur maximale si les réactifs, leurs concentrations seront maximales, par conséquent ceci correspond à l'état initial ($t = 0$).

$$v_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{0-4}{0-2}\right) \text{ d'où } v_0 = 10^{-2} \text{ mol.min}^{-1}$$

4) Les facteurs cinétiques responsables au ralentissement d'évolution de la réaction sont :

- Température.
- Concentrations des réactifs.

