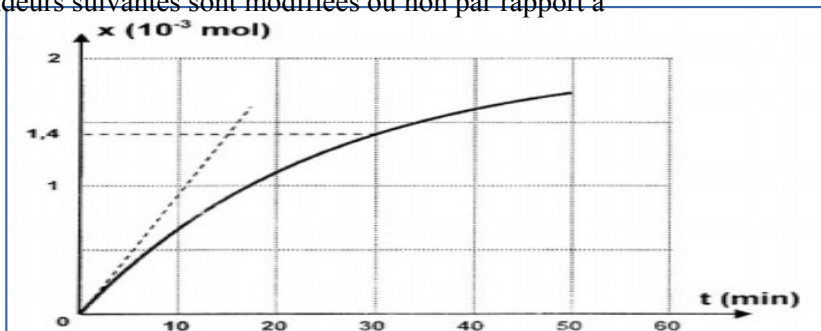


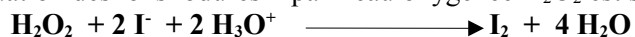
**EXERCICE N° 1**

L'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  est une réaction chimique lente et totale. Dans un bécher, on mélange, à l'instant  $t = 0s$ , 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 peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  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°/ Ecrire l'équation chimique de la réaction.
- 2°/a- Déterminer les quantités initiales des ions  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$  dans la mélange.
  - b- Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.
  - c- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.
  - d- En déduire la valeur de l'avancement final  $x_f$  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:  $x = f(t)$ . (**figure 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  $t_1 = 30 min$ .
- 4°/a- Définir la vitesse de la réaction.
  - b- Déterminer graphiquement l'instant où cette vitesse est maximale. Calculer cette vitesse.
  - c- Définir le temps de demi-réaction et déterminer sa valeur (valeur approximative).
- 5°/ 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 N°2 :**

L'oxydation des ions iodures  $I^-$  par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  est symbolisée par l'équation bilan suivante :



Cette réaction chimique est lente et supposée totale.

À  $t = 0s$ , on mélange dans un bécher à  $25^\circ C$ , un volume  $V_1 = 100 mL$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée  $H_2O_2$  de concentration  $C_1 = 0,1 mol.L^{-1}$  et un volume  $V_2 = 100 mL$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration  $C_2$  et un excès d'une solution d'acide sulfurique.

- 1°/ Dire, en le justifiant si  $H_3O^+$  joue le rôle d'un catalyseur ou d'un réactif ?
- 2°/ Dresser le tableau d'avancement du système chimique.
- 3°/ Pour suivre l'évolution de cette réaction au cours du temps, on prélève, à différents instants de dates  $t$ , un volume du mélange réactionnel que l'on verse dans un erlenmeyer 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  $Na_2S_2O_3$  de concentration connue en présence d'empois d'amidon qui se colore en bleu noir en présence de diiode. Cette étude expérimentale a permis de tracer la courbe représentant les variations du quantité de matière de  $H_2O_2$  restant dans le mélange en fonction du temps. (Voir document 1 )
  - a- Pourquoi a-t-on placé l'erlenmeyer dans le bain d'eau glacée ?  
Quel (s) facteur (s) cinétique (s) met-on en évidence ?
  - b- Écrire l'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfates  $S_2O_3^{2-}$  sachant que ces derniers se transforment en ions  $S_4O_6^{2-}$ .
  - c- Comment peut-on repérer l'état d'équivalence ?
- 4°/a- Préciser en justifiant le réactif limitant.
  - b- Déterminer graphiquement l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
  - c- Déduire la valeur de la concentration  $C_2$ .

5°/a- Montrer que la vitesse instantanée de la réaction s'écrit :  $v = - \frac{dn_{H_2O_2}}{dt}$

b- Déterminer sa valeur à l'instant  $t_1 = 3 \text{ min}$ .

c- déduire la valeur de la vitesse volumique instantanée à l'instant  $t_1$ .

d- Comment varie cette vitesse au cours du temps. Justifier

6°/ Déterminer **graphiquement** l'instant où la vitesse instantanée est égale à la vitesse moyenne entre les instants  $t_2 = 0 \text{ min}$  et  $t_3 = 10 \text{ min}$

7°/ Définir et déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

8°/ On refait cette expérience mais dans des conditions expérimentales différentes précisées dans le tableau suivant. Les résultats obtenus sont représentés sur le document 2.

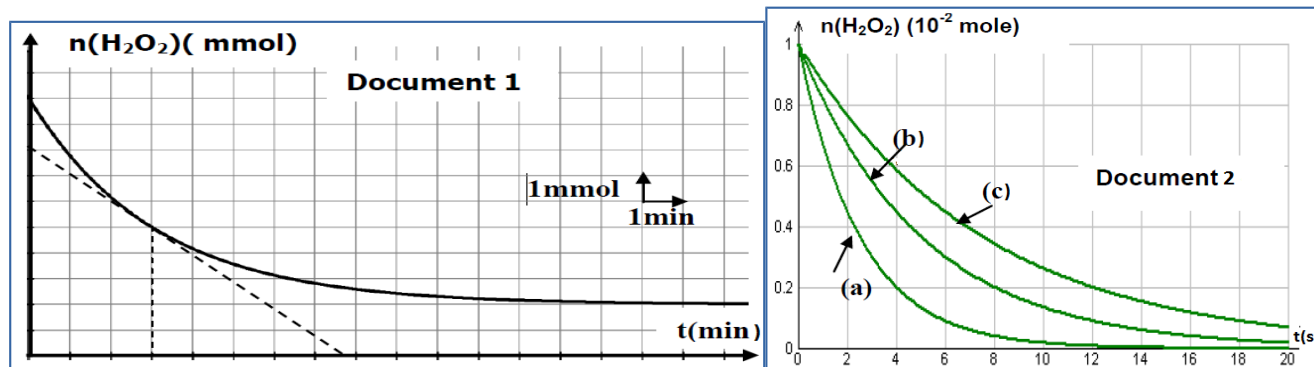
Expérience N°	1	2	3
$n_i(H_2O_2)$ ( $10^{-2} \text{ mol}$ )	1	1	1
$n_i(I^-)$ ( $10^{-2} \text{ mol}$ )	3	4	4
$n_i(H_3O^+)$ (mol)	excès	excès	excès
Température du milieu ( $^{\circ}C$ )	30	40	30

a- Quels sont les facteurs cinétiques mis en jeu par ces trois expériences.

b- Attribuer, en le justifiant, à chacune des expériences la courbe correspondante.

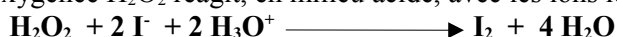
c- Parmi les grandeurs suivantes, lesquelles subissent une modification lorsque les conditions expérimentales ont été modifiées :

- La vitesse initiale de la réaction ?
- L'avancement final ?
- La durée nécessaire pour atteindre l'état final ? Justifier



### EXERCICE N°3 :

L'eau oxygénée  $H_2O_2$  réagit, en milieu acide, avec les ions iodures selon la réaction totale :



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

- Un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration molaire  $C_1 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_2 = 16.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique
- Quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon fraîchement préparée.

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  $I_2$  formée par une solution de thiosulfate de sodium Na

1°/ Ecrire l'équation de la réaction de dosage (Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode)

2°/ a- Calculer les concentrations molaires initiales des ions iodure  $[I^-]_0$  et de l'eau oxygénée  $[H_2O_2]_0$  dans le mélange réactionnel.

b- Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se produit dans chaque prélèvement en utilisant l'avancement volumique

3°/ 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**).

a- Préciser, en le **justifiant**, le réactif limitant.

b- Déterminer la concentration finale en ions iodures  $[I^-]_f$ .

- c- α) Définir la vitesse volumique d'une réaction chimique.  
 β) Donner son expression en fonction de  $[I^-]$ .  
 d/- Déterminer graphiquement sa valeur à la date  $t = 20$  min.  
 e- Sachant que le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est la date de l'instant pour lequel l'avancement volumique est égal à la moitié de l'avancement volumique final.

α/ Montrer qu'au temps de demi réaction  $t_{1/2}$  on a :  $[I^-] = \frac{[I^-]_0 + [I^-]_f}{2}$

β/ Déterminer graphiquement  $t_{1/2}$

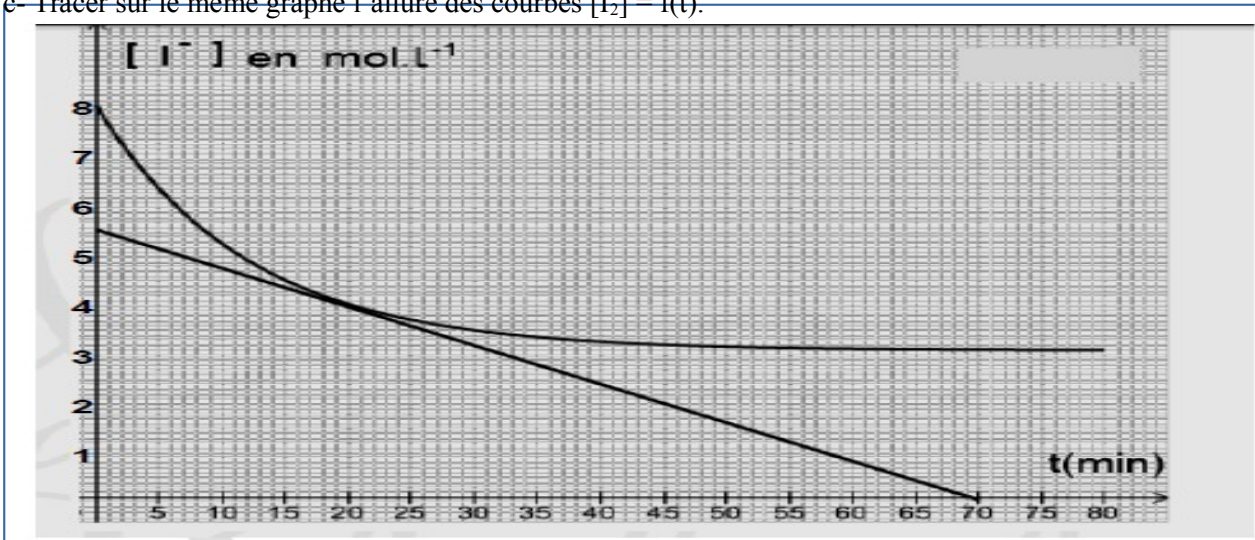
f- Déterminer graphiquement l'instant de date  $t_2$  pour lequel la valeur de la vitesse volumique moyenne entre  $t_2$  et  $t=0$  est égale à celle de la vitesse volumique instantanée calculée précédemment.

4°/ Trois expériences sont réalisées dans différentes conditions expérimentales indiquées dans le tableau ci-dessous:

Numéro de l'expérience	(1)	(2)	(3)
Concentration initiale de $H_2O_2$ en ( mol.L <sup>-1</sup> )	C	1,5 C	C
Concentration initiale de $I^-$ en ( mol.L <sup>-1</sup> )	2C	2,5 C	2,5 C
Concentration initiale de $H_3O^+$ en ( mol.L <sup>-1</sup> )	Excès	Excès	Excès
Température du milieu réactionnel en °C	20	40	20

On suit, au cours de chacune des trois expériences réalisées, la variation la concentration de diiode formé  $[I_2]$  en fonction du temps  $t$ .

- a- Déterminer, pour chacune de ces expériences, l'avancement volumique final en fonction de C  
 b- Comparer les vitesses initiales des 3 réactions.  
 e- Tracer sur le même graphe l'allure des courbes  $[I_2] = f(t)$ .



**EXERCICE N°4 :** on donne :  $M(H)=1g.mol^{-1}$  ;  $M(Zn)=65,4g.mol^{-1}$  ;  $V_M = 24mol.L^{-1}$

On fait réagir une solution d'acide chlorhydrique sur le zinc en poudre . L'équation bilan de la réaction est :



Au temps  $t=0$  , on introduit une masse  $m=2g$  de poudre de zinc dans un flacon contenant  $V_A=40 cm^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A=0,5 mol.L^{-1}$

On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume  $V$ .

1°/ Déterminer les quantités de matière initialement introduite de Zn et  $H_3O^+$ .

2°/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

3°/ En utilisant le tableau descriptif d'évolution déterminer :

a- Le réactif limitant

b- La concentration des ions  $Zn^{2+}$  à la fin de la réaction. On suppose que le volume de la solution ne varie pas après ajout de zinc

4°/ calculer la masse de Zn restant.

5°/ Tracer les courbes :  $V(H_2) = f(t)$  et  $[Zn^{2+}] = g(t)$

### EXERCICE N°5 :

mélange d'une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_1=200$  mL et d'une solution ( $S_2$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2$  et de volume  $V_2 = \frac{V_1}{4}$ . Les candidats doivent répartir le mélange sous forme de prélèvements identiques de volume  $V$  afin de les doser par une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration molaire  $C_3=0,2$  mol.L<sup>-1</sup> pour suivre l'évolution de la réaction de réduction des ions iodures I<sup>-</sup> par les ions peroxydisulfates  $S_2O_8^{2-}$ .

A l'instant prévu  $t$ , ils versent de l'eau distillée glacée dans l'un des prélèvements puis ils dosent la quantité de matière de diiode formé. Il est demandé au candidat :

- \* E<sub>1</sub> de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  au cours du temps. ( fig 1 Page 4 à compléter et à remettre avec la copie)
- \* E<sub>2</sub> de tracer la courbe d'évolution de la concentration molaire de diiode formé au cours du temps. (fig 2 Page 4)
- \* E<sub>3</sub> de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière de l'ion iodure au cours du temps. (fig3 Page 4).

1°)- Ecrire les équations des deux demi-réactions ainsi que l'équation bilan de la réaction des ions iodures avec les ions peroxydisulfates.

2°)- Dresser le tableau d'évolution de la réaction précédente en utilisant  $n_0(I^-)$  quantité de matière initiale des ions iodures et  $n_0(S_2O_8^{2-})$  quantité de matière initiale des ions peroxydisulfates.

3°)- D'après le graphe de la figure n°:

- 1, relever la valeur de l'avancement final.
- 2, relever la valeur de la concentration molaire finale de diiode et déduire le volume  $V$  de chaque prélèvement.
- 3, relever la quantité de matière finale des ions iodures. Préciser le réactif limitant et en déduire les valeurs de  $n_0(I^-)$  et  $n_0(S_2O_8^{2-})$ .

4°)- Trouver les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$ .

5°)- a- Faire un schéma annoté du dispositif du dosage.

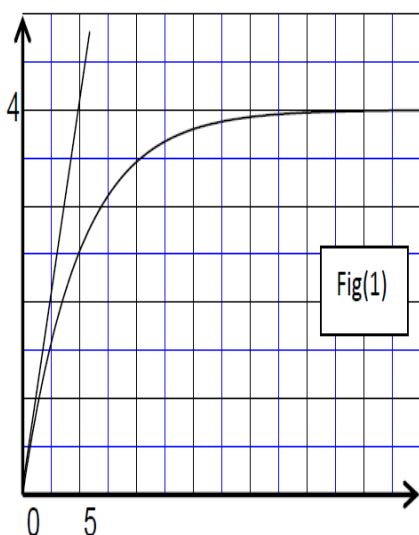
b- Ecrire l'équation de la réaction de dosage puis calculer le volume  $V_3$  de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence à  $t = t_1$  (voir fig 3).

6°)- a- Définir la vitesse instantanée d'une réaction chimique.

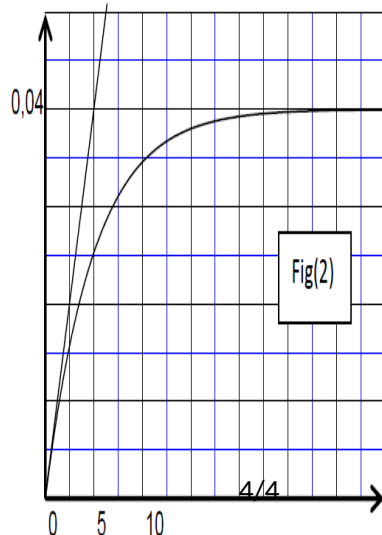
b- Donner l'expression de la vitesse instantanée établie par chaque candidat pour

c- Déterminer la valeur de la vitesse maximale calculée par chaque candidat.

$x(10^{-4} \text{ mol})$



$[I_2](\text{mol.L}^{-1})$



$n(I^-) (10^{-4} \text{ mol})$

