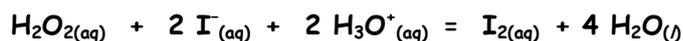


On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale. L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par spectrophotométrie, méthode qui consiste à mesurer l'absorbance A de la solution, grandeur proportionnelle à la concentration en diiode.

À la date $t = 0$ s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration 0,10 mol.L⁻¹ acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8,0 mL d'eau et 2,0 mL d'eau oxygénée à 0,10 mol.L⁻¹.

t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
[I ₂] (mmol.L ⁻¹)	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

Question 1 : Le mélange initial est-il stœchiométrique ?

$$n_1 = n(\text{I}^-)_i = C_1 \times V_1 = 0,10 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \text{ mmol}$$

$$n_2 = n(\text{H}_2\text{O}_2)_i = C_2 \times V_2 = 0,10 \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,20 \text{ mmol}$$

D'après l'équation de la réaction, les réactifs sont en proportions stœchiométriques si $\frac{n_{(\text{I}^-)_i}}{2} = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_i}$, or

ici $n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_i} = \frac{n_{(\text{I}^-)_i}}{10}$, les réactifs ne **sont pas** dans les conditions **stœchiométriques**.

Question 2 : Compléter numériquement le tableau d'avancement.

Équation	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
État initial	0,20 mmol	2,0 mmol	Excès	0	solvant
État intermédiaire	0,20-x	2,0-2x	Excès	x	solvant
État final	0,20- $x_{\text{max}}=0$	2,0-2 $x_{\text{max}}=0$	Excès	x_{max}	solvant

Question 3 : En déduire l'avancement maximal.

Le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant donc $x_{\text{max}}=0,20 \text{ mmol}=2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

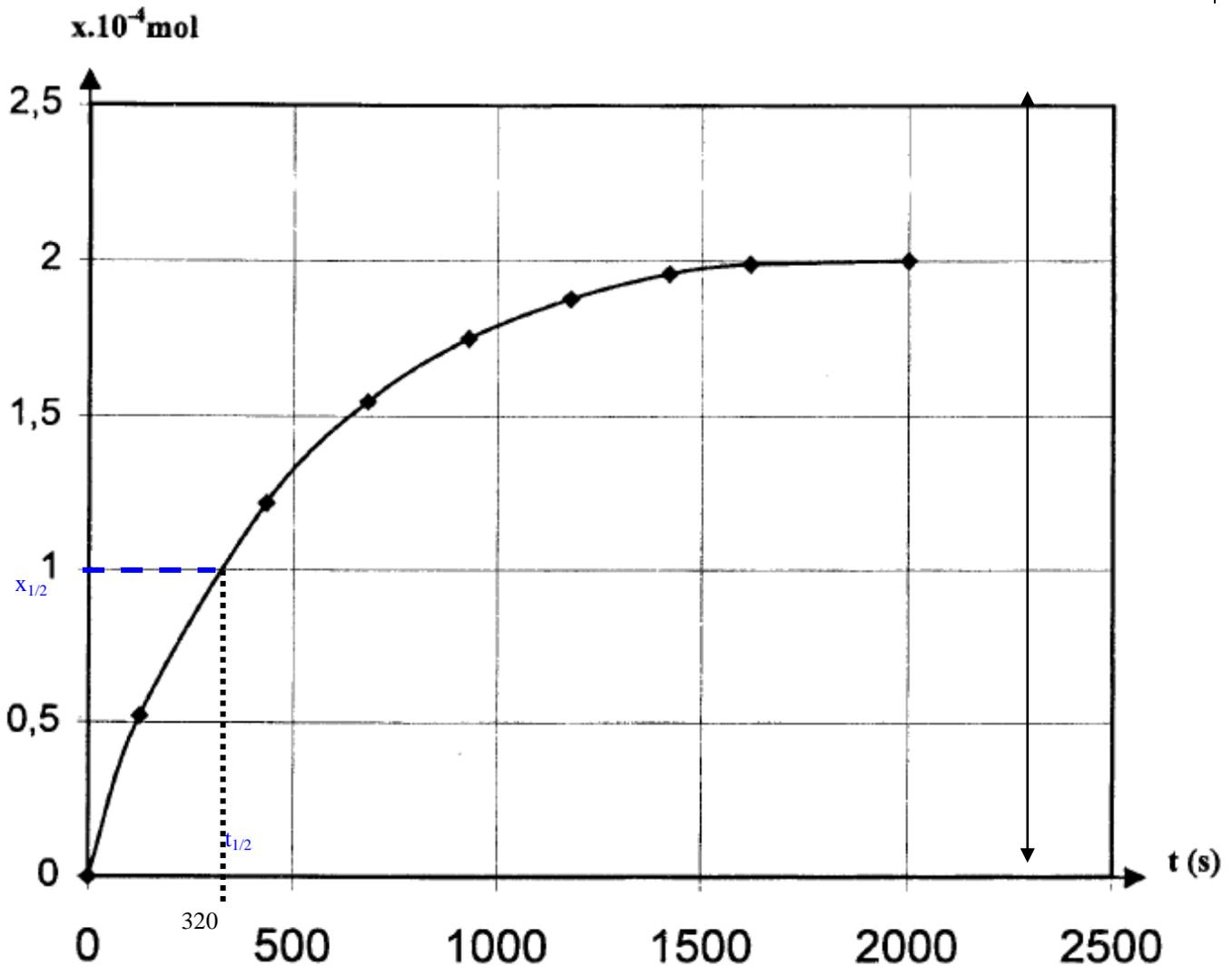
Question 4 : Calculer la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée.

Par définition $[\text{I}_{2(\text{aq})}]_{\text{th}} = \frac{n(\text{I}_2)_f}{V_T}$ or $n(\text{I}_2)_f = x_{\text{max}}$

$$[\text{I}_{2(\text{aq})}]_{\text{th}} = \frac{x_{\text{max}}}{V_T}$$

$$[\text{I}_{2(\text{aq})}]_{\text{th}} = \frac{0,20}{30,0} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ lorsque la transformation est terminée.}$$

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



Question 5 : Comment varie la vitesse volumique de réaction ? Justifier.
 Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation ?

$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ où $\frac{dx}{dt}$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t , on voit sur la courbe que cette valeur **diminue** au cours du temps. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.
 Le facteur cinétique responsable de cette diminution est la **concentration des réactifs** (qui diminue au cours du temps).

Question 6 : Donner la définition du temps de demi-réaction, puis le déterminer.

Le temps de demi-réaction est la durée pour laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale et donc vaut $x_f / 2$.

Sur le graphique, $t_{1/2}$ est l'abscisse du point d'ordonnée $x_{1/2} = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

$t_{1/2} = 320$ s