

## Suivi cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction par titrage

Le but de ce TP est de réaliser le suivi cinétique de la réaction lente ayant lieu entre les ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$ . Ce suivi se fera par une succession de prélèvements et de titrages réalisés à des dates particulières et permettra d'accéder expérimentalement aux valeurs de vitesses volumiques de formation des produits, aux vitesses volumiques de disparition des réactifs et à la vitesse volumique de réaction.

**Données :** Potentiels standard d'oxydoréduction ( $25^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 0$ ) :

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$$

### I- REACTIONS MISES EN JEU LORS DE LA SEANCE DE TP

Chaque binôme de TP travaillera avec un mélange réactionnel contenant initialement :

#  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  d'iodure de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration en soluté apporté  $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

#  $V_2 = 6,0 \text{ mL}$  d'acide sulfurique ( $2 \text{ H}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration en soluté apporté  $C_2 = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

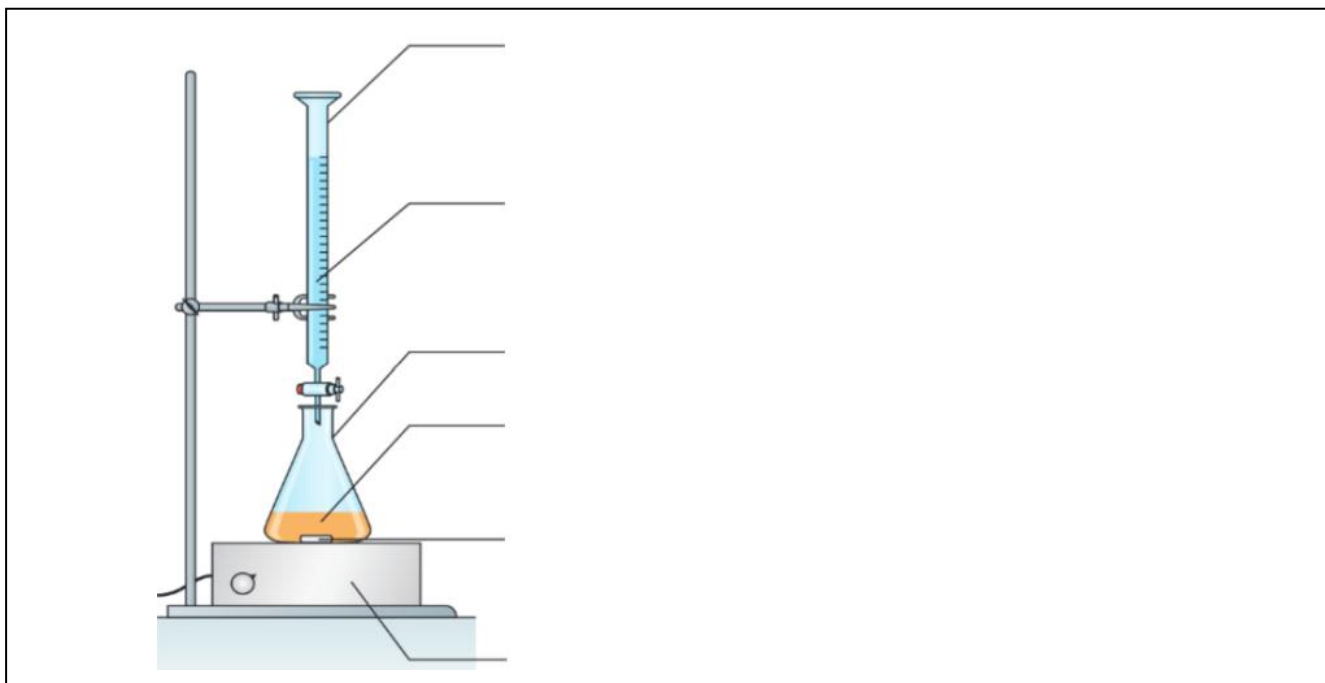
#  $V_3 = 100,0 \text{ mL}$  de solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  de concentration en soluté apporté  $C_3 = 0,056 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

Ce mélange sera le siège d'une réaction chimique (1) entre les ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$ , produisant du diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ . C'est une réaction lente à température ambiante ; il sera donc possible de suivre son évolution temporelle et de déterminer sa loi cinétique.

- 1- Ecrire l'équation chimique de la réaction (1) entre les ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  et calculer sa constante d'équilibre  $K_1^\circ$ . Conclure.
- 2- Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique dans le mélange réactionnel initial ?
- 3- Déterminer les quantités de matière initiales  $n_1(0)$  en ions iodure et  $n_3(0)$  en peroxyde d'hydrogène.
- 4- En déduire la concentration molaire  $[\text{I}_2]_F$  en diiode attendue dans l'état final.

Soit  $t_0 = 0 \text{ s}$  l'instant initial, correspondant à la mise en contact des ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  et du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$ . A différents instants ultérieurs, notés  $t_i$ , on versera un grand volume d'eau glacée sur un échantillon de volume  $V_p = 10,0 \text{ mL}$  du mélange réactionnel préalablement prélevé et introduit dans un erlenmeyer. Puis, pour chacun de ces échantillons, on procèdera au titrage du diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  formé par la réaction (1) par une solution titrante de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_4 = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$ . On notera  $V_E(t_i)$  la valeur du volume équivalent utilisé pour titrer les échantillons aux différentes dates  $t_i$ .

- 5- Ecrire l'équation chimique de la réaction (2) associée au titrage du diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  et calculer sa constante d'équilibre  $K_2^\circ$ . Conclure.
- 6- Légender le schéma du titrage ci-contre en utilisant les notations du texte.



- 7- Comment repèrera-t-on l'équivalence de chaque titrage.
- 8- On note  $[I_2](t_i)$  la concentration molaire en diiode dans le mélange réactionnel à l'instant de date  $t_i$ . Donner son expression en fonction de  $C_4$ ,  $V_E(t_i)$  et  $V_p$ .
- 9- Quel est le but de verser une grande quantité d'eau glacée sur chaque prélèvement ? Comment nomme-t-on cette opération ?

## II- MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

Durant cette séance, deux binômes de TP travailleront sur le même mélange réactionnel, préparé conjointement. L'un d'eux sera le binôme **A**, l'autre le binôme **B** : mettez-vous d'accord au préalable et lisez l'intégralité du protocole avant de commencer !

	Binôme A	Binôme B
Etape 1	Préparer une burette graduée contenant la solution titrante de thiosulfate de sodium	
Etape 2	Préparer une réserve d'eau glacée en plaçant une bouteille d'eau distillée dans un bain de glace pilée.	
Etape 3	Dans un grand bécher de 250 mL, introduire : - le volume $V_1 = 100,0$ mL de iodure de potassium ; - le volume $V_2 = 6,0$ mL d'acide sulfurique.	Dans un grand bécher de 250 mL, introduire le volume $V_3 = 100,0$ mL de peroxyde d'hydrogène.
Etape 4	Tout en déclenchant un chronomètre, verser l'intégralité du contenu du bécher préparé par le binôme <b>B</b> dans le bécher préparé par le binôme <b>A</b> . Afin de ne pas perdre de réactif et d'homogénéiser le système, transvaser l'intégralité du contenu du bécher du binôme <b>A</b> dans le bécher du binôme <b>B</b> et transvaser de nouveau l'ensemble dans le bécher du binôme <b>A</b> .	
Etape 5	Sans attendre, prélever $V_p = 10,0$ mL de ce mélange réactionnel et les introduire dans un erlenmeyer.  Lorsque le chronomètre indique $t_1 = \dots\dots\dots$ (voir tableau ci-dessous), verser environ 100 mL d'eau glacée dans ce prélèvement et rajouter un barreau aimanté.  Procéder au titrage de cette solution et noter le volume équivalent obtenu dans le tableau ci-dessous. <b>ATTENTION</b> : pour les premiers instants, l'équivalence est atteinte seulement au bout de quelques mL de solution titrante ...	Attendre que le binôme A ait réalisé son 1 <sup>er</sup> prélèvement, puis prélever à votre tour $V_p = 10,0$ mL du mélange réactionnel et les introduire dans un erlenmeyer.  Lorsque le chronomètre indique $t_2 = \dots\dots\dots$ (voir tableau ci-dessous), verser environ 100 mL d'eau glacée dans ce prélèvement et rajouter un barreau aimanté.  Procéder au titrage de cette solution et noter le volume équivalent obtenu dans le tableau ci-dessous. <b>ATTENTION</b> : pour les premiers instants, l'équivalence est atteinte seulement au bout de quelques mL de solution titrante ...
Etape 6	Vider le contenu de l'erlenmeyer dans un verre à pied, rincer l'erlenmeyer avec de l'eau distillée et préparer de nouveau la burette graduée. Répéter alors l'Etape 5 pour les différentes dates $t_3$ , $t_5$ , $t_7$ et $t_9$ du tableau et regrouper les résultats obtenus dans celui-ci.	Vider le contenu de l'erlenmeyer dans un verre à pied, rincer l'erlenmeyer avec de l'eau distillée et préparer de nouveau la burette graduée. Répéter alors l'Etape 5 pour les différentes dates $t_4$ , $t_6$ , $t_8$ et $t_{10}$ du tableau et regrouper les résultats obtenus dans celui-ci.

t (s)	$t_0 = 0$	$t_1 = \dots\dots\dots$	$t_2 = \dots\dots\dots$	$t_3 = \dots\dots\dots$	$t_4 = \dots\dots\dots$	$t_5 = \dots\dots\dots$	$t_6 = \dots\dots\dots$	$t_7 = \dots\dots\dots$	$t_8 = \dots\dots\dots$	$t_9 = \dots\dots\dots$	$t_{10} = 1500$ s
$V_E$ (mL)	0										

L'idéal serait que ces premières valeurs de  $t_i$  soient très proches les unes des autres, environ toutes les minutes ...

## III- EXPLOITATION

### 1) Evolution temporelle de la concentration molaire en diiode

- 10- A l'aide des données du texte et de vos résultats expérimentaux, compléter le fichier Python dans le cadre ci-dessous et sur le lien ci-contre :

<https://colab.research.google.com/drive/1c44zix5FHTqEJ8ziqbUR0kFRJa7MH>

#### # Importation des bibliothèques utiles :

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.ticker import MultipleLocator
```

# Pour faire des calculs, des tableaux ...

# Pour tracer des graphiques

# Pour afficher un quadrillage complet sur les graphiques

#### # Définition des grandeurs de l'étude :

$V_p = \dots\dots\dots$   
 $C_4 = \dots\dots\dots$

# Volume de l'échantillon titré (en mL)

# Concentration de la solution titrante de thiosulfate de sodium (en mol/L)

### # Tableaux contenant les grandeurs expérimentales

t = ..... # Instants  $t_i$  de titrages successifs (en s)  
 Ve = ..... # Volumes équivalents obtenus pour chaque titrage (en mL)

### # Concentration C en diiode à chaque instant :

C\_I2 = ..... # Expression de la concentration  $[I_2]$  en diiode en fonction de  $C_4$ ,  $V_e$  et  $V_p$  (voir question 8-)  
 print("Les différentes valeurs de  $[I_2]$  (en mol/L) sont : ", C\_I2) # Affichage de toutes les valeurs de C dans un tableau

### # Programme permettant de dessiner un quadrillage adapté sur le graphique :

plt.gca().axis.set\_major\_locator(MultipleLocator(200)) # Espacement des lignes verticales principales tous les 200 s  
 plt.gca().axis.set\_minor\_locator(MultipleLocator(20)) # Espacement des lignes verticales secondaires tous les 20 s  
 plt.gca().axis.set\_major\_locator(MultipleLocator(0.005)) # Espacement des lignes horizontales principales tous les 0,005 mol/L  
 plt.gca().axis.set\_minor\_locator(MultipleLocator(0.001)) # Espacement des lignes horizontales secondaires tous les 0,001 mol/L

plt.grid(which='major', axis='x', color='black') # Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des abscisses  
 plt.grid(which='minor', axis='x', color='grey', linestyle='dashed') # Tracé d'un quadrillage secondaire en gris sur l'axe des abscisses  
 plt.grid(which='major', axis='y', color='black') # Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des ordonnées  
 plt.grid(which='minor', axis='y', color='grey', linestyle='dashed') # Tracé d'un quadrillage secondaire en gris sur l'axe des ordonnées

### # Graphique donnant l'évolution de la concentration C en diiode au cours du temps

plt.plot(....., 'b+-') # Commande pour tracer le graphique  $[I_2] = f(t)$  par des croix bleues reliées  
 plt.xlabel('temps en s') # Légende de l'axe des abscisses  
 plt.ylabel('[I2] en mol/L') # Légende de l'axe des ordonnées  
 plt.title("Evolution de la concentration en diiode au cours du temps") # Titre du graphique  
 plt.show() # Affichage du graphique

11- Exécuter le programme puis compléter le tableau ci-dessous indiquant les valeurs de  $[I_2](t_i)$  pour chaque date  $t_i$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ . En déduire si la réaction (1) est terminée à l'instant de date  $t_{10} = 1500$  s.

t (s)	$t_0 = 0$	$t_1 = \dots\dots\dots$	$t_2 = \dots\dots\dots$	$t_3 = \dots\dots\dots$	$t_4 = \dots\dots\dots$	$t_5 = \dots\dots\dots$
$[I_2]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )						

t (s)	$t_6 = \dots\dots\dots$	$t_7 = \dots\dots\dots$	$t_8 = \dots\dots\dots$	$t_9 = \dots\dots\dots$	$t_{10} = 1500$ s
$[I_2]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )					



12- Reproduire ci-contre l'allure du graphique obtenu.

## 2) Evolution temporelle des différentes vitesses volumiques

### a/ Vitesse volumique de formation du diiode :

On cherche à calculer la **vitesse volumique de formation du diiode** à chaque date  $t_i$  étudiée précédemment. Dans la suite, on note  $v_{f,I_2}$  cette vitesse.

13- Rappeler l'expression de  $v_{f,I_2}$  en fonction de la concentration molaire  $[I_2]$  ? Quelle est son unité ?

La deuxième partie du programme Python va permettre de réaliser ces calculs pour chaque date  $t$ .

### # Vitesse volumique de formation du diiode :

$v_{f,I_2} = [(C_{I_2}[i+1] - C_{I_2}[i]) / (t[i+1] - t[i])]$  for i in range(0, len(t)-1) # Formule pour calculer  $v_{f,I_2}$  à chaque instant, sauf le dernier (en  $\text{mol/L/s}$ )  
 print("Les différentes valeurs de  $v_{f,I_2}$  (en  $\text{mol/L/s}$ ) sont : ",  $v_{f,I_2}$ ) # Affichage de toutes les valeurs de  $v_{f,I_2}$  dans un tableau

### # Courbe représentant la vitesse volumique de formation de I2 au cours du temps :

t = np.delete(t, -1) # Supprime la dernière valeur du tableau des temps pour qu'il y ait autant de "t" et de " $v_{f,I_2}$ " à placer sur le graphique  
 plt.plot(....., 'rx-') # Commande pour tracer le graphique  $v_{f,I_2} = f(t)$  par des croix rouges reliées  
 plt.xlabel('temps en s') # Légende de l'axe des abscisses  
 plt.ylabel('v<sub>f,I2</sub> en mol.L-1.s-1') # Légende de l'axe des ordonnées  
 plt.title("Evolution de la vitesse de formation du diiode au cours du temps") # Titre du graphique  
 plt.grid() # Affichage d'une grille  
 plt.show() # Affichage du graphique

14- Dessiner l'allure du graphique obtenu.

15- Donner l'expression littérale du calcul réalisé par le programme Python pour calculer la vitesse volumique de formation du diiode à l'instant de date  $t_3$  ; faire l'application numérique et comparer avec la valeur annoncée par Python.



**b/ Vitesses volumiques de disparition des ions iodure et du peroxyde d'hydrogène :**

On s'intéresse dans un second temps à la **vitesse volumique de disparition des ions iodure et du peroxyde d'hydrogène**, notées respectivement **vd\_iodure** et **vd\_H2O2** dans le programme Python qui suivra.

- 16- D'après l'équation de la réaction (1), exprimer : # **vd\_iodure** en fonction de **vf\_I2** ;  
# **vd\_H2O2** en fonction de **vf\_I2**.

**# Tableau des valeurs de vf\_I2 :**

```
vf_I2_tableau = np.array(vf_I2)
```

# Commande permettant de transformer la liste des valeurs de vf\_I2 calculées précédemment en un tableau

**# Vitesse volumique de disparition des ions iodure (vd\_iodure) et de disparition du peroxyde d'hydrogène (vd\_H2O2) :**

```
..... = 2*vf_I2_tableau
```

# Indiquer si cette formule permet de calculer vd\_iodure ou vd\_H2O2 (en mol/L/s)

```
..... = vf_I2_tableau
```

# Indiquer si cette formule permet de calculer vd\_iodure ou vd\_H2O2 (en mol/L/s)

**# Tracé des courbes vf\_I2 = f(t), vd\_iodure = f(t) et vd\_H2O2 = f(t) sur un même graphique :**

```
plt.plot(.....,.....,'r-',label = 'vf_I2')
```

# Commande pour tracer le graphique vf\_I2 = f(t) avec des points rouges reliés

```
plt.plot(.....,.....,'gx-',label = 'vd_I-')
```

# Commande pour tracer le graphique vd\_iodure = f(t) avec des croix vertes reliées

```
plt.plot(.....,.....,'bo',label = 'vd_H2O2')
```

# Commande pour tracer le graphique vd\_H2O2 = f(t) avec des points bleus non reliés

```
plt.legend()
```

# Légende des trois courbes

```
plt.xlabel('temps en s')
```

# Légende de l'axe des abscisses

```
plt.ylabel('vitesses en mol.L-1.s-1')
```

# Légende de l'axe des ordonnées

```
plt.title('Evolution des vitesses de formation et disparition au cours du temps')
```

# Titre du graphique

```
plt.grid()
```

# Affichage d'une grille

```
plt.show()
```

# Affichage du graphique

- 17- Dessiner l'allure du graphique obtenu.

- 18- Exprimer la vitesse volumique **v** de réaction en fonction de **vd\_iodure**, puis en fonction de **vd\_H2O2**, et enfin en fonction de **vf\_I2**.

