

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°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 $C_2 = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$;

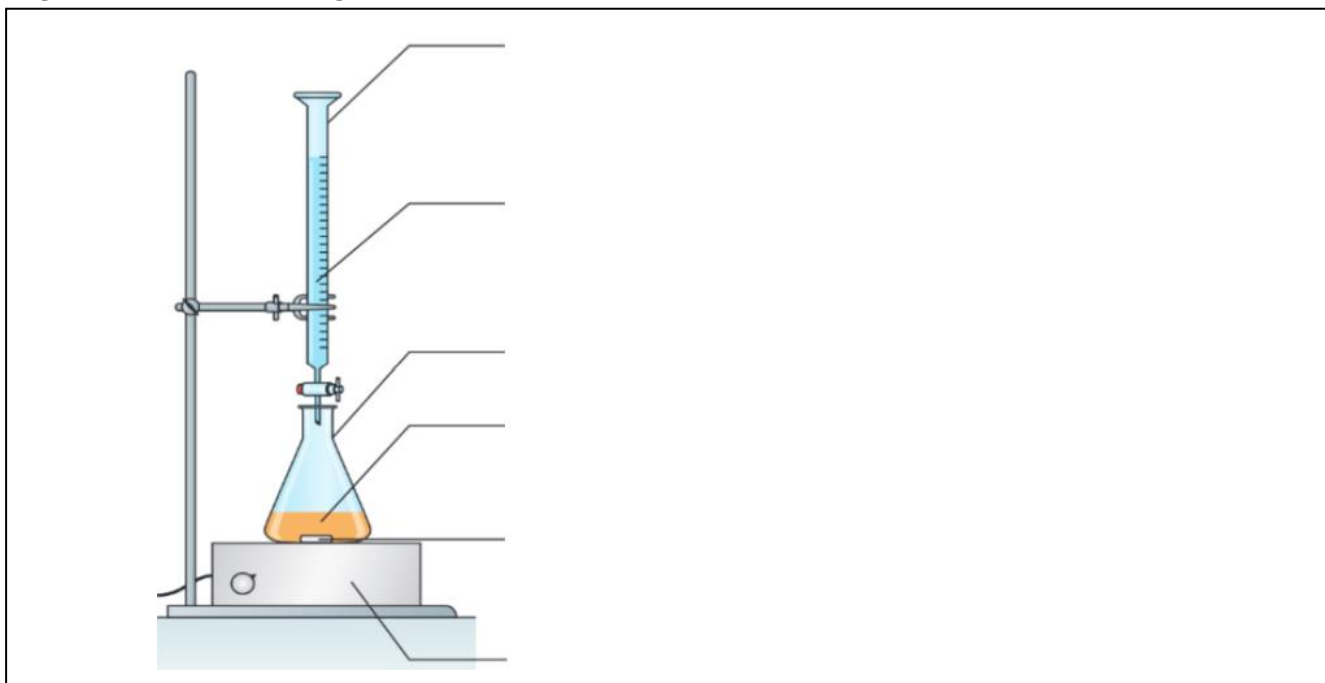
$V_3 = 100,0 \text{ mL}$ de solution de peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$ de concentration en soluté apporté $C_3 = 0,056 \text{ mol.L}^{-1}$;

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° . 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° . Conclure.
- 6- Légèrer 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 dans le bécher préparé par le binôme A . Afin de ne pas perdre de réactif et d'homogénéiser le système, transvaser l'intégralité du contenu du bécher du binôme A dans le bécher du binôme B et transvaser de nouveau l'ensemble dans le bécher du binôme A .	
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. ATTENTION : 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 ^{er} 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. ATTENTION : 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/1c44zix5F5HTqEJ8ziqbUR0kFRJa7MH>

```
# 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 :
```

```
Vp = .....
C4 = .....
```

```
# 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 C4, Ve et Vp (voir question 8-)

Programme permettant de dessiner un quadrillage adapté sur le graphique :

```
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(200)) # Espacement des lignes verticales principales tous les 200 s
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(20)) # Espacement des lignes verticales secondaires tous les 20 s
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(0.005)) # Espacement des lignes horizontales principales tous les 0,005 mol/L
plt.gca().yaxis.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 reproduire ci-contre l'allure du graphique obtenu en relevant la valeur finale de $[I_2]$.

12- La réaction (1) est-elle terminée à l'instant de date $t_{10} = 1500$ s ?



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 **vf_I2** cette vitesse.

13- Rappeler l'expression de vf_I2 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 :

```
vf_I2 = [(C_I2[i+1]-C_I2[i])/(t[i+1]-t[i])] for i in range(0,len(t)-1)] # Formule pour calculer vf_I2 à chaque instant, sauf le dernier (en mol/L/s)
print('Les différentes valeurs de vf_I2 (en mol/L/s) sont :', vf_I2) # Affichage de toutes les valeurs de vf_I2 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 "vf_I2" à placer sur le graphique
plt.plot(....., 'rx-') # Commande pour tracer le graphique  $vf_I2 = f(t)$  par des croix rouges reliées
plt.xlabel('temps en s') # Légende de l'axe des abscisses
plt.ylabel('vf_I2 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. Quel facteur cinétique permet de justifier cette évolution ?

15- Dans le programme Python ci-dessus, repérer la ligne qui permet de calculer la vitesse de formation du diiode $vf_I2(t_i)$ à l'instant de date t_i : en déduire l'expression littérale de $vf_I2(t_i)$ en fonction de $[I_2](t_i)$, $[I_2](t_{i+1})$, t_i et t_{i+1} .



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

On s'intéresse dans un second temps à la **vitesses 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

Vitesses 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 **vitesses volumique v de réaction** en fonction de **vd_iodure**, puis en fonction de **vd_H2O2**, et enfin en fonction de **vf_I2**.

