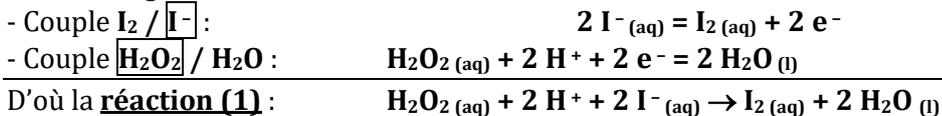


Suivi cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction par titrage - CORRIGE

1- La réaction (1) est une réaction entre les ions iodure et le peroxyde d'hydrogène. **Les ions iodure étant les réducteurs** du couple I_2 / I^- , c'est avec le **peroxyde d'hydrogène oxydant** du couple H_2O_2 / H_2O qu'il faut envisager la réaction. On a donc :



Par définition, la constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la formule :

$$K_1^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^\circ(H_2O_2/H_2O) - E^\circ(I_2/I^-))}$$

$$AN \rightarrow K_1^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (1,77 - 0,62)} \quad \text{soit } K_1^\circ = 10^{38,3}$$

Cette constante d'équilibre est largement supérieure à 10^3 . **Cette réaction peut donc être considérée comme totale.**

2- L'acide sulfurique rajouté au mélange réactionnel permet **d'apporter les ions H^+** nécessaires au bon déroulement de la réaction (1).

- 3- • **Quantité de matière initiale en peroxyde d'hydrogène**: $n_3(0) = C_3 \times V_3$
 $AN \rightarrow n_3(0) = 0,056 \times 100,0 \cdot 10^{-3}$ soit **$n_3(0) = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$**
 • **Quantité de matière initiale en ions iodure**: $n_1(0) = C_1 \times V_1$
 $AN \rightarrow n_1(0) = 0,20 \times 100,0 \cdot 10^{-3}$ soit **$n_1(0) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$**

4- On construit un tableau d'avancement avec un avancement ξ en mol.

(en mol)	$H_2O_{2(aq)}$	+	$2 H^+$	+	$2 I^-_{(aq)}$	\rightarrow	$I_{2(aq)}$	+	$2 H_2O_{(l)}$
Etat initial ($\xi = 0$)	$n_3(0)$		EXCES		$n_1(0)$		0		SOLVANT
Etat final (ξ_{max})	$n_3(0) - \xi_{max}$				$n_1(0) - 2 \xi_{max}$		ξ_{max}		

En regard des quantités de matière initiales et des coefficients stoechiométriques associés au peroxyde d'hydrogène et aux ions iodure, on peut affirmer que le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène. La réaction étant totale, le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé lors de cette réaction :

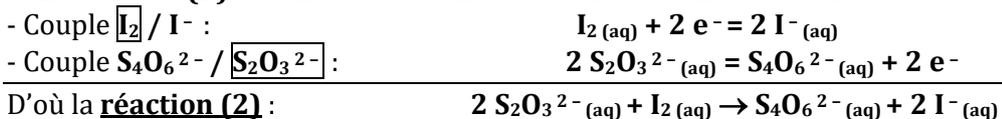
$$n_3(0) - \xi_{max} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{max} = n_3(0) = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Par définition, la concentration molaire finale attendue en diiode vaut :

$$[I_2]_F = \frac{n(I_2)_F}{V_{mélange}} \leftrightarrow [I_2]_F = \frac{\xi_{max}}{V_1 + V_2 + V_3}$$

$$AN \rightarrow [I_2]_F = \frac{5,6 \cdot 10^{-3}}{0,1000 + 0,00060 + 0,1000} \quad \text{soit } [I_2]_F = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5- La réaction (2) est une réaction entre les ions thiosulfate et le diiode. On a donc :



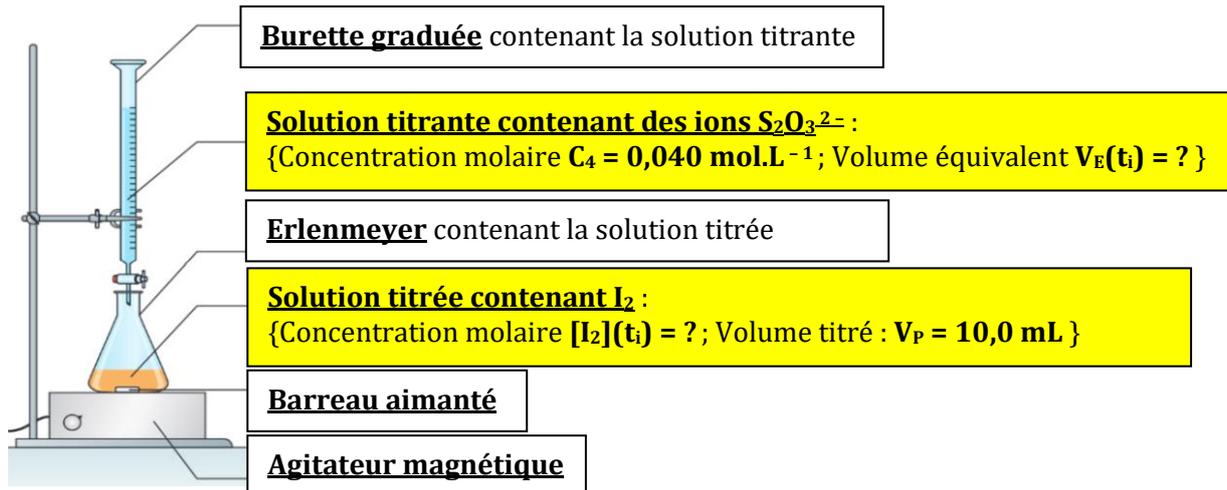
Par définition, la constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la formule :

$$K_2^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}))}$$

$$AN \rightarrow K_2^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (0,62 - 0,09)} \quad \text{soit } K_2^\circ = 10^{17,7}$$

Cette constante d'équilibre est largement supérieure à 10^3 . **Cette réaction peut donc être considérée comme totale**, critère essentiel pour une réaction de titrage.

6-



7- Dans ce titrage, **seul le diode est coloré** (espèce chimique de couleur orange en solution aqueuse) et il s'agit de l'espèce titrée :

- **AVANT l'équivalence**, le diode est en excès, donc sa couleur persiste : le mélange réactionnel est donc orange ;
- **APRES l'équivalence**, le diode est limitant, donc sa couleur disparaît : le mélange réactionnel est incolore.

Conclusion : on repèrera l'équivalence lorsque le mélange réactionnel devient incolore.

8- A l'équivalence, le réactif titré (I_2) et le réactif titrant ($S_2O_3^{2-}$) sont mélangés dans les proportions stœchiométriques. A l'équivalence, on a donc la relation :

$$\frac{n(I_2)_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}}}{2} \leftrightarrow \frac{[I_2](t_i) \times V_P}{1} = \frac{C_4 \times V_E(t_i)}{2} \leftrightarrow [I_2](t_i) = \frac{C_4 \times V_E(t_i)}{2 \times V_P}$$

9- Rajouter un grand volume d'eau glacée dans chaque échantillon de mélange réactionnel permet de **stopper la réaction qui s'y déroule** au moment où l'action est réalisée. On joue en effet sur deux facteurs cinétiques qui abaissent la vitesse volumique de réaction : une **baisse de température** et une **dilution**.

→ Cette action s'appelle une **TREMPE**.

10-

t (s)	t ₀ = 0	t ₁ = 45	t ₂ = 120	t ₃ = 210	t ₄ = 306	t ₅ = 420	t ₆ = 660	t ₇ = 840	t ₈ = 1020	t ₉ =	t ₁₀ = 1200 s
V _E (mL)	0	2,4	5,4	7,9	9,55	10,9	12,75	13,2	13,4		13,5

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 = 10
C4 = 0.04
```

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 = np.array([0,45,120,210,306,420,660,840,1020,1200])
Ve = np.array([0,2.4,5.4,7.9,9.55,10.9,12.75,13.2,13.4,13.5])
```

Instants t_i de titrages successifs (en s)
 # Volumes équivalents obtenus pour chaque titrage (en mL)

Concentration C en diode à chaque instant :

```
C = C4*Ve/(2*Vp)
print('Les différentes valeurs de C (en mol/L) sont :', C)
```

Expression de la concentration C en diode en fonction de C₄, V_e et V_p (voir question 11-)
 # Affichage de toutes les valeurs de C dans un tableau

Programme pour avoir un quadrillage adapté sur le graphique :

```
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(200))
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(20))
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(0.005))
plt.gca().yaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.001))
```

Espacement des lignes verticales principales tous les 200 s
 # Espacement des lignes verticales secondaires tous les 20 s
 # Espacement des lignes horizontales principales tous les 0,005 mol/L
 # Espacement des lignes horizontales secondaires tous les 0,001 mol/L

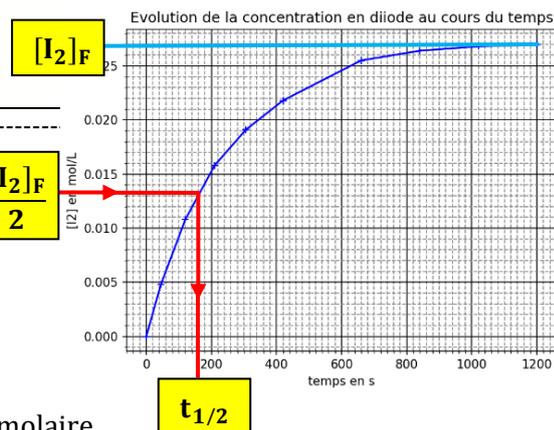
```
plt.grid(which='major', axis='x', color='black')
plt.grid(which='minor', axis='x', color='grey', linestyle='dashed')
```

Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des abscisses
 # 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 abscisses
```

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

```
plt.plot(t,C,'b+') # Commande pour tracer le graphique C = 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
```



11-12-

t (s)	t ₀ = 0	t ₁ = 45	t ₂ = 120	t ₃ = 210	t ₄ = 306	t ₅ = 420
[I ₂] (mol.L ⁻¹)	0	0,0048	0,0108	0,0158	0,0191	0,0218
t (s)	t ₆ = 660	t ₇ = 840	t ₈ = 1020	t ₉ =	t ₁₀ = 1200 s	
[I ₂] (mol.L ⁻¹)	0,0255	0,0264	0,0268		0,0270	

On constate qu'à l'instant de date t = 1200 s, la concentration molaire en diiode n'évolue plus : **on a donc atteint l'état final.**

NB : On constate que la concentration molaire en diiode obtenue dans l'état final vaut bien la valeur 0,027 mol.L⁻¹ attendue à la question 4-, témoignant du caractère total de cette réaction.

13- Par définition, la vitesse volumique de formation du diiode à l'instant de date t_i est égale à la **dérivée temporelle de la concentration molaire [I₂]** à cet instant. Elle s'exprime en **mol.L⁻¹.s⁻¹**.

Tableau des valeurs expérimentales de la concentration en diiode au cours du temps :

```
t = np.array([0,45,120,210,306,420,660,840,1020,1200]) # Instants ti de titrages successifs (en s)
C = np.array([0,0,0048,0,0108,0,0158,0,0191,0,0218,0,0255,0,0264,0,0268,0,0270]) # Concentration molaire en diiode dans le mélange réactionnel (en mol/L)
```

Vitesse volumique de formation du diiode :

```
vf_I2 = [(C[i+1]-C[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
```

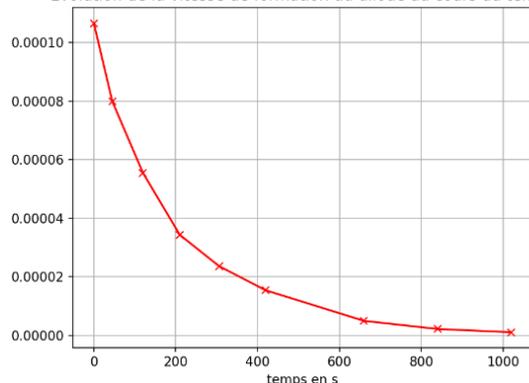
Courbe représentant la vitesse volumique de formation de I₂ au cours du temps :

```
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(t,vf_I2,'r-x') # 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- Voir graphique ci-contre.

On constate que la vitesse volumique de formation du diiode est maximale en début de réaction puis elle ne fait que décroître jusqu'à s'annuler : **c'est le facteur cinétique CONCENTRATION MOLAIRE DES REACTIFS qui justifie ce phénomène.** En effet, au cours de la réaction, les réactifs sont consommés, donc leur concentration molaire diminue, ce qui abaisse la probabilité de chocs efficaces entre eux, impliquant une moins grande quantité de diiode par unité de temps.

Evolution de la vitesse de formation du diiode au cours du temps



15- D'après le programme, le calcul de la vitesse volumique de formation du diiode est calculé à l'instant de date t_i par la formule : **vf_I2 = [(C[i+1]-C[i])/(t[i+1]-t[i])]**.

Si on traduit cela avec les notations du texte, cela signifie que : $v_{f,I_2}(t_i) = \frac{[I_2](t_{i+1}) - [I_2](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$

Par exemple, si on applique cette formule à l'instant de date t₃, cela revient à écrire :

$$v_{f,I_2}(t_3) = \frac{[I_2](t_4) - [I_2](t_3)}{t_4 - t_3}$$

$$AN : v_{f,I_2}(t_3) = \frac{0,0191 - 0,0158}{306 - 210} = 3,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

16- D'après l'équation de la réaction :

il faut que 2 mol d'ions iodure soient consommées pour qu'il se forme 1 mol de diiode : on en déduit donc que la vitesse de disparition des ions iodure est deux fois plus grande que la vitesse de formation du diiode, ce qui s'écrit : **vd iodure = 2 × vf I₂**.

il faut que 1 mol de peroxyde d'hydrogène soit consommée pour qu'il se forme 1 mol de diiode : on en déduit donc que la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène est identique à la vitesse de formation du diiode, ce qui s'écrit : **vd H₂O₂ = vf I₂**.

Tableau des valeurs expérimentales de la vitesse de formation du diiode au cours du temps :

vf_I2 = 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) :

vd_iodure = 2*vf_I2 # Formule pour calculer vd_iodure à chaque instant, en fonction de vf_I2 (en mol/L/s)

vd_H2O2 = vf_I2 # Formule pour calculer vd_H2O2 à chaque instant, en fonction de vf_I2 (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(t,vf_I2,'rx-',label = 'vf_I2') # Commande pour tracer le graphique vf_I2 = f(t) avec des croix rouges reliées

plt.plot(t,vd_iodure,'g-',label = 'vd_I-') # Commande pour tracer le graphique vd_iodure = f(t) avec des points verts reliés

plt.plot(t,vd_H2O2,'b--',label = 'vd_H2O2') # Commande pour tracer le graphique vd_H2O2 = f(t) avec des pointillés bleus ('b--')

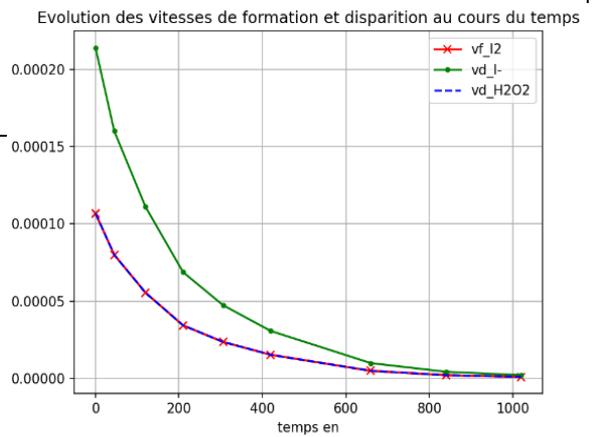
plt.legend() # Légende des trois courbes

plt.xlabel('temps en') # Légende de l'axe des abscisses

plt.ylabel('vitesses') # Légende de l'axe des ordonnées

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

plt.show() # Affichage du graphique



17- Voir graphique ci-contre.

On retrouve bien que la vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène et de formation du diiode sont identiques, alors que la vitesse volumique de disparition des ions iodure est systématiquement deux fois plus grande.

18- • **Lien entre vitesse volumique de réaction et vitesse volumique de disparition des ions iodure :**

Par définition, la vitesse volumique de disparition des ions iodure est donnée par la relation :

$$v_{d,iodure}(t_i) = - \left. \frac{d[I^-]}{dt} \right|_{t_i}$$

On peut faire le lien avec la vitesse volumique de réaction **v** définie par la relation :

$$v(t_i) = - \left. \frac{1}{2} \times \frac{d[I^-]}{dt} \right|_{t_i} \leftrightarrow \boxed{v(t_i) = \frac{1}{2} \times v_{d,iodure}(t_i)} \quad \text{relation (1)}$$

• **Lien entre vitesse volumique de réaction et vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène :**

Par définition, la vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène est donnée par la relation :

$$v_{d,H_2O_2}(t_i) = - \left. \frac{d[H_2O_2]}{dt} \right|_{t_i}$$

On peut faire le lien avec la vitesse volumique de réaction **v** définie par la relation :

$$v(t_i) = - \left. \frac{1}{1} \times \frac{d[H_2O_2]}{dt} \right|_{t_i} \leftrightarrow \boxed{v(t_i) = v_{d,H_2O_2}(t_i)} \quad \text{relation (2)}$$

• **Lien entre vitesse volumique de réaction et vitesse volumique de formation du diiode :**

Par définition, la vitesse volumique de formation du diiode est donnée par la relation :

$$v_{f,I_2}(t_i) = \left. \frac{d[I_2]}{dt} \right|_{t_i}$$

On peut faire le lien avec la vitesse volumique de réaction **v** définie par la relation :

$$v(t_i) = \left. \frac{1}{1} \times \frac{d[I_2]}{dt} \right|_{t_i} \leftrightarrow \boxed{v(t_i) = v_{f,I_2}(t_i)} \quad \text{relation (3)}$$