

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 $I^-_{(aq)}$ et le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2_{(aq)}$. 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 la réaction.

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 ($K^+_{(aq)}$, $I^-_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$;

$V_2 = 100,0 \text{ mL}$ de solution de peroxyde d'hydrogène $H_2O_2_{(aq)}$ de concentration en soluté apporté $C_2 = 0,056 \text{ mol.L}^{-1}$;

$V_3 = 6,0 \text{ mL}$ d'acide sulfurique ($2 H^+_{(aq)}$, $SO_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté $C_3 = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$;

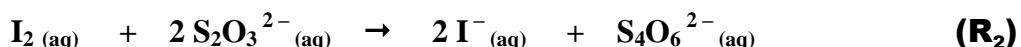
Ce mélange sera le siège d'une réaction chimique entre les ions iodure $I^-_{(aq)}$ et le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2_{(aq)}$, produisant du diiode $I_2_{(aq)}$ selon l'équation :



C'est une réaction totale, mais lente à température ambiante ; il sera donc possible de suivre son évolution temporelle et de déterminer sa loi cinétique.

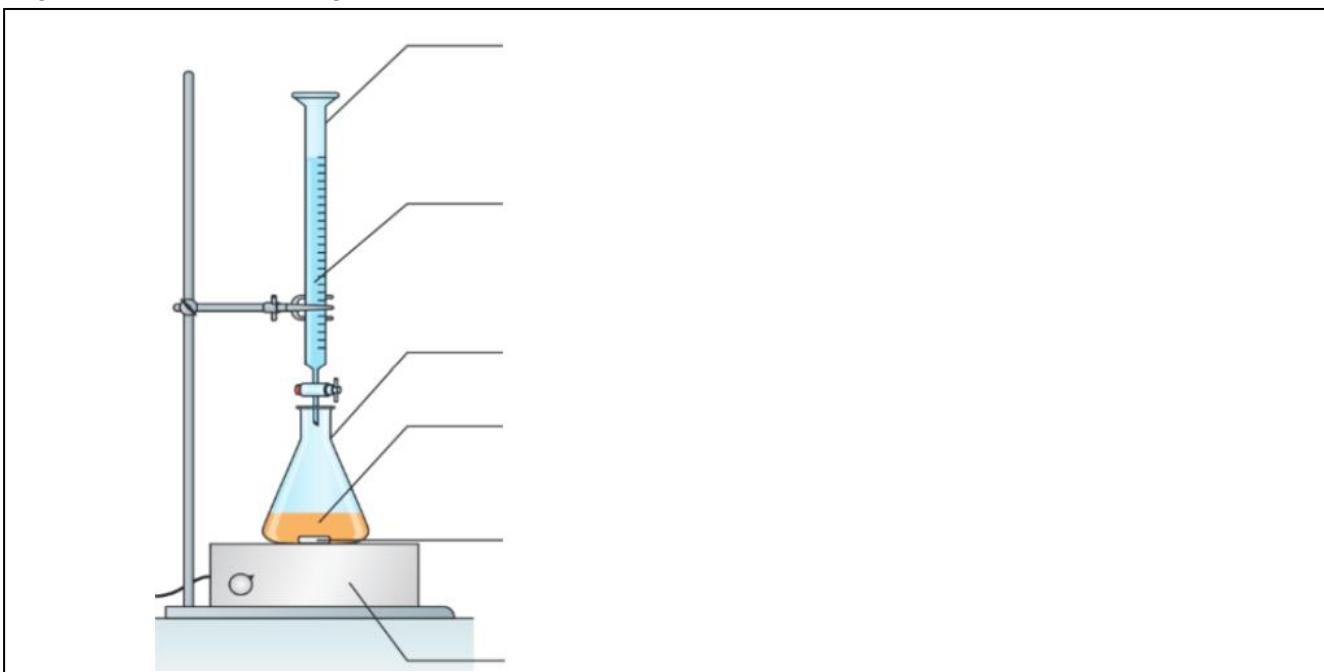
- 1- Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique dans le mélange réactionnel initial ?
- 2- Calculer les concentrations molaires initiales C_1' , C_2' et C_3' en chacun des réactifs dans le mélange. En déduire le réactif limitant et l'avancement volumique final x_F de cette réaction.
- 3- En déduire la concentration molaire $[I_2]_F$ 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 $I^-_{(aq)}$ et du peroxyde d'hydrogène $H_2O_2_{(aq)}$. 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 $I_2_{(aq)}$ formé par la réaction **(R₁)** par une solution titrante de thiosulfate de sodium ($2 Na^+_{(aq)}$, $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_4 = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation support du titrage s'écrit :



On notera $V_E(t_i)$ la valeur du volume équivalent utilisé pour titrer les échantillons aux différentes dates t_i .

- 4- Légender le schéma du titrage ci-contre en utilisant les notations du texte.



- 5- Comment repèrera-t-on l'équivalence de chaque titrage.

- 6- 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 .
- 7- 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 bêcher de 250 mL, introduire : - le volume $V_1 = 100,0$ mL de iodure de potassium ; - le volume $V_3 = 6,0$ mL d'acide sulfurique.	► Dans un grand bêcher de 250 mL, introduire le volume $V_2 = 100,0$ mL de peroxyde d'hydrogène.
Etape 4	► Tout en déclenchant un chronomètre, verser l'intégralité du contenu du bêcher préparé par le binôme B dans le bêcher préparé par le binôme A . ► Afin de ne pas perdre de réactif et d'homogénéiser le système, transvaser l'intégralité du contenu du bêcher du binôme A dans le bêcher du binôme B et transvaser de nouveau l'ensemble dans le bêcher 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 $t_1 = \dots$ (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 $t_2 = \dots$ (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)	$t_0 = 0$	$t_1 = \dots$	$t_2 = \dots$	$t_3 = \dots$	$t_4 = \dots$	$t_5 = \dots$	$t_6 = \dots$	$t_7 = 900$ s	$t_8 = 1200$ s	$t_9 = 1500$ s	$t_{10} = 1800$ 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 diode

- 8- A l'aide des données du texte et de vos résultats expérimentaux, compléter le fichier Python envoyé par mail dans le cadre ci-dessous et sur un logiciel de programmation Python (**attention aux unités imposées en légende !**).

# Importation des bibliothèques utiles :	
import numpy as np	# Pour faire des calculs, des tableaux ...
import matplotlib.pyplot as plt	# Pour tracer des graphiques
# Définition des grandeurs de l'étude :	
$V_1 = \dots$	# Volume de solution d'iodure de potassium (en L)
$C_1 = \dots$	# Concentration de la solution d'iodure de potassium (en mol/L)
$V_2 = \dots$	# Volume de solution de peroxyde d'hydrogène (en L)

```

C2 = ..... # Concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène (en mol/L)
V3 = ..... # Volume de solution d'acide sulfurique (en L)
Vp = ..... # Volume de l'échantillon titré (en mL)
C4 = ..... # Concentration de la solution titrante de thiosulfate de sodium (en mol/L)

```

Tableaux contenant les grandeurs expérimentales

```

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

```

Concentration des différentes espèces à chaque instant :

```

C_I2 = ..... # Expression de la concentration [I2] en diiode en fonction de C4, Ve et Vp (voir question 6-)
C_Imoins = C1*V1/(V1+V2+V3)-2* C_I2 # Expression de la concentration [I-] en iodure en fonction de C1, V1, V2, V3 et C_I2
C_H2O2 = C2*V2/(V1+V2+V3)- C_I2 # Expression de la concentration [H2O2] en peroxyde d'hydrogène en fonction de C2, V1, V2, V3 et C_I2

```

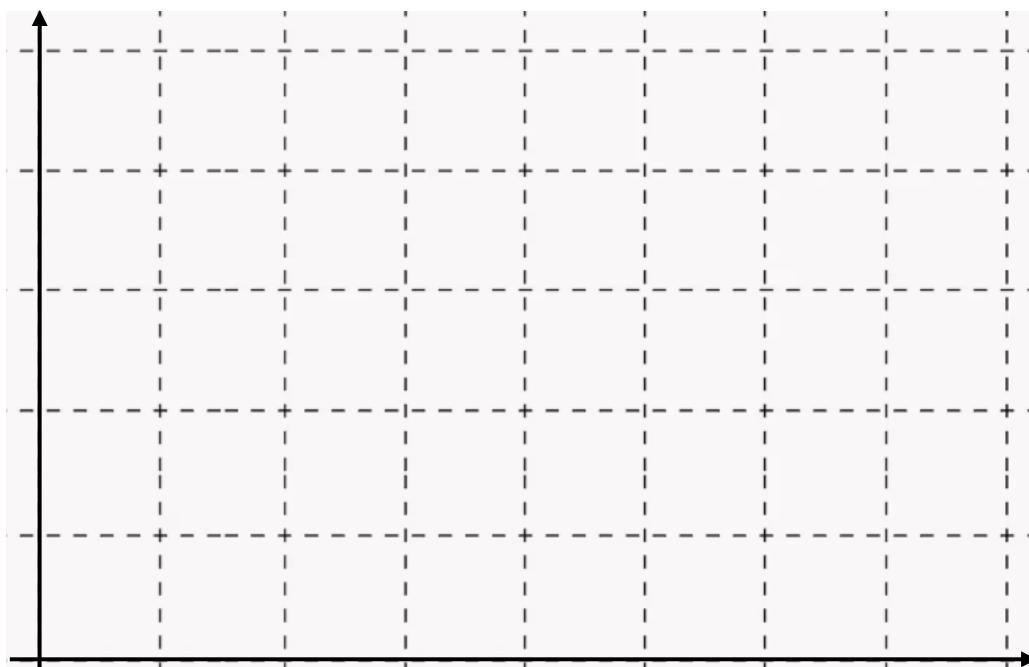
Graphique donnant l'évolution de la concentration des différentes espèces au cours du temps

```

plt.plot(....., 'b+', label='[I2]') # Commande pour tracer le graphique [I2] = f(t) par des croix bleues reliées
plt.plot(....., 'g+', label='[I-]') # Commande pour tracer le graphique [I-] = f(t) par des croix vertes reliées
plt.plot(....., 'r+', label='[H2O2]') # Commande pour tracer le graphique [H2O2] = f(t) par des croix rouges reliées
plt.xlabel('temps en s') # Légende de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Concentrations en mol/L') # Légende de l'axe des ordonnées
plt.title('Evolution des concentrations au cours du temps') # Titre du graphique
plt.legend() # Affichage de la légende des courbes
plt.grid() # Affichage d'une grille
plt.show() # Affichage du graphique

```

- » 9- Exécuter le programme puis reproduire ci-dessous l'allure des trois courbes obtenues en légendant chacune d'entre elles.
- » 10- Comment l'allure des courbes permet-elle de confirmer que la réaction (1) est terminée à l'instant de date $t_{10} = 1800$ s ?
- » 11- A l'aide du curseur de la souris, relever la concentration finale en diiode dans l'état final $[I_2]_F$. Commenter.
- » 12- A l'aide du curseur de la souris, relever le temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$), qu'on peut ici définir comme la date à laquelle la concentration en diiode vaut $\frac{[I_2]_F}{2}$. Reproduire la démarche sur le graphique ci-dessous.
- » 13- Si le temps le permet : à l'aide d'un tableau d'avancement volumique avec la ligne « état intermédiaire », justifier les expressions proposées pour **C_Imoins** et **C_H2O2** dans le programme Python.



2) Vitesses volumiques de formation et de disparition

Pour chaque date t_i étudiée précédemment, on souhaite calculer :

- # la **vitesse volumique de formation du diiode**, notée **vf_I2** dans la suite ;
- # la **vitesse volumique de disparition des ions iodure**, notée **vd_Imoins** dans la suite ;
- # la **vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène**, notée **vd_H2O2** dans la suite ;

- 14- Rappeler l'expression de **vf_I2**, **vd_Imoins** et **vd_H2O2** en fonction des concentrations molaires $[I_2]$, $[I^-]$ et $[H_2O_2]$. Rappeler également l'unité de ces vitesses.

La deuxième partie du programme Python ci-dessous va permettre de réaliser ces calculs pour chaque date t_i . Effacer les 10 dernières du programme précédent et les remplacer par le programme ci-dessous, à compléter.

Vitesse volumique de formation et de disparition des différentes espèces :

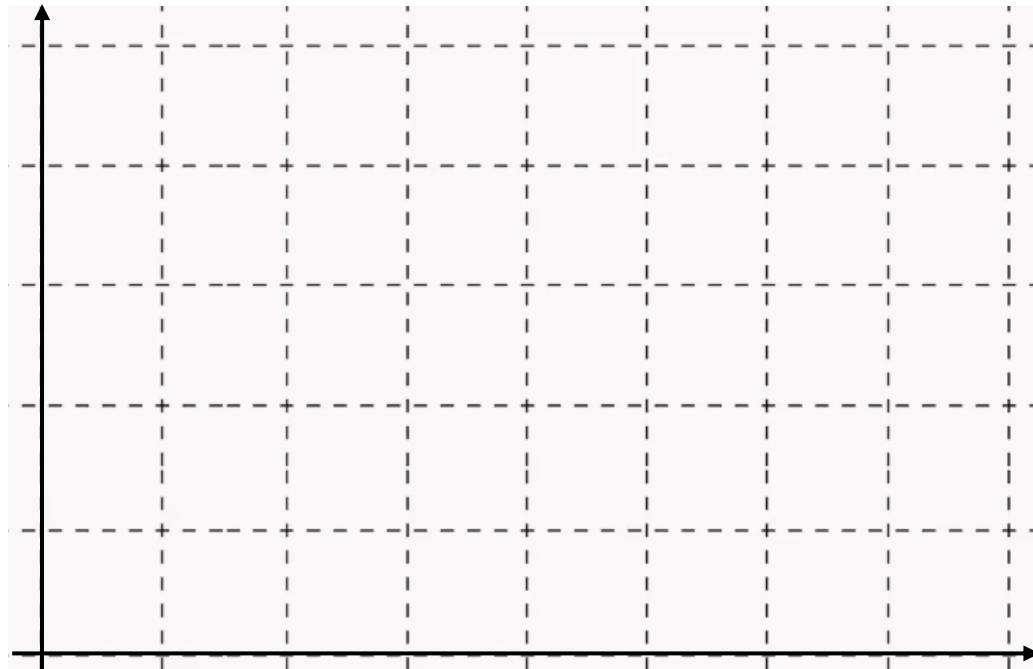
```
vf_I2 = [(C_I2[i+1]-C_I2[i])/(t[i+1]-t[i]) for i in range(0,len(t)-1)] # Formule pour calculer vf_I2 à chaque instant, sauf le dernier (en mol/L/s)
vd_Imoins = [-(C_Imoins[i+1]-C_Imoins[i])/(t[i+1]-t[i]) for i in range(0,len(t)-1)] # Formule pour calculer vd_Imoins à chaque instant, sauf le dernier (en mol/L/s)
vd_H2O2 = [..... for i in range(0,len(t)-1)] # Formule pour calculer vd_H2O2 à chaque instant, sauf le dernier (en mol/L/s)
```

Courbe représentant les vitesses volumiques de formation et de disparition 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 "vitesses" à placer sur le graphique
plt.plot(....., 'bx',label='vitesse de formation de I2') # Commande pour tracer le graphique vf_I2 = f(t) par des croix bleues reliées
plt.plot(....., 'gx',label='vitesse de disparition de I^-') # Commande pour tracer le graphique vd_Imoins = f(t) par des croix vertes reliées
plt.plot(....., 'ro',label='vitesse de disparition de H2O2') # Commande pour tracer le graphique vd_H2O2 = f(t) par des points rouges non reliés
plt.xlabel('temps en s') # Légende de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Vitesse volumiques en mol.L-1.s-1') # Légende de l'axe des ordonnées
plt.title("Evolution temporelle des vitesses volumiques de formation et de disparition") # Titre du graphique
plt.legend() # Affichage de la légende des courbes
plt.grid() # Affichage d'une grille
plt.show() # Affichage du graphique
```

- 15- Exécuter le programme puis reproduire ci-contre l'allure des trois courbes obtenues en légendant chacune d'entre elles.

- 16- Quel facteur cinétique permet de justifier cette évolution ?



3) Vitesse volumique de réaction

- 17- Rappeler l'expression de la vitesse volumique de réaction (notée v) en fonction de la concentration molaire $[I_2]$, puis en fonction de $[I^-]$ et enfin, en fonction de $[H_2O_2]$.

- 18- En déduire à quelle(s) courbe(s) précédente(s) s'identifie v .