

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

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

- 2- • **Concentration molaire initiale C_1' en ions iodure I^- dans le mélange :**

Le volume V_1 à la concentration C_1 apporte la quantité de matière $n_1 = C_1 V_1$ d'ions iodure dans un mélange de volume total $V_1 + V_2 + V_3$. Dans celui-ci la concentration des ions iodure vaut : $C_1' = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2 + V_3}$.

$$\underline{AN} \rightarrow C_1' = \frac{0,20 \times 100,0}{100,0 + 100,0 + 6,0} \quad \text{soit } \underline{C_1' = 0,097 \text{ mol.L}^{-1}}$$

- **Concentration molaire initiale C_2' en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans le mélange :**

Le volume V_2 à la concentration C_2 apporte la quantité de matière $n_2 = C_2 V_2$ de peroxyde d'hydrogène dans un mélange de volume total $V_1 + V_2 + V_3$. Dans celui-ci la concentration du peroxyde d'hydrogène vaut : $C_2' = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2 + V_3}$.

$$\underline{AN} \rightarrow C_2' = \frac{0,056 \times 100,0}{100,0 + 100,0 + 6,0} \quad \text{soit } \underline{C_2' = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}}$$

- **Concentration molaire initiale C_3' en ions H^+ dans le mélange :**

Le volume V_3 à la concentration C_3 apporte la quantité de matière $n_3 = 2 C_3 V_3$ d'ions H^+ (en effet, la solution d'acide sulfurique a pour formule « $2 H^+, SO_4^{2-}$ ») dans un mélange de volume total $V_1 + V_2 + V_3$.

Dans celui-ci la concentration en ions H^+ vaut : $C_3' = \frac{2 C_3 \times V_3}{V_1 + V_2 + V_3}$.

$$\underline{AN} \rightarrow C_3' = \frac{2 \times 6,0 \times 6,0}{100,0 + 100,0 + 6,0} \quad \text{soit } \underline{C_3' = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}}$$

On construit un tableau d'avancement volumique avec un avancement volumique ξ_v en mol.L^{-1} .

(en mol.L^{-1})	$2 I^- (\text{aq})$	+	$H_2O_2 (\text{aq})$	+	$2 H^+$	$\rightarrow$	$I_2 (\text{aq})$	+	$2 H_2O (\text{l})$
Etat initial ($\xi_v = 0$)	C_1'		C_2'		C_3'		0		
Etat interm. (ξ_v)	$C_1' - 2 \xi_v$		$C_2' - \xi_v$		$C_3' - 2 \xi_v$		ξ_v		
Etat final ($\xi_{v\max}$)	$C_1' - 2 \xi_{v\max}$		$C_2' - \xi_{v\max}$		$C_3' - 2 \xi_{v\max}$		$\xi_{v\max}$		

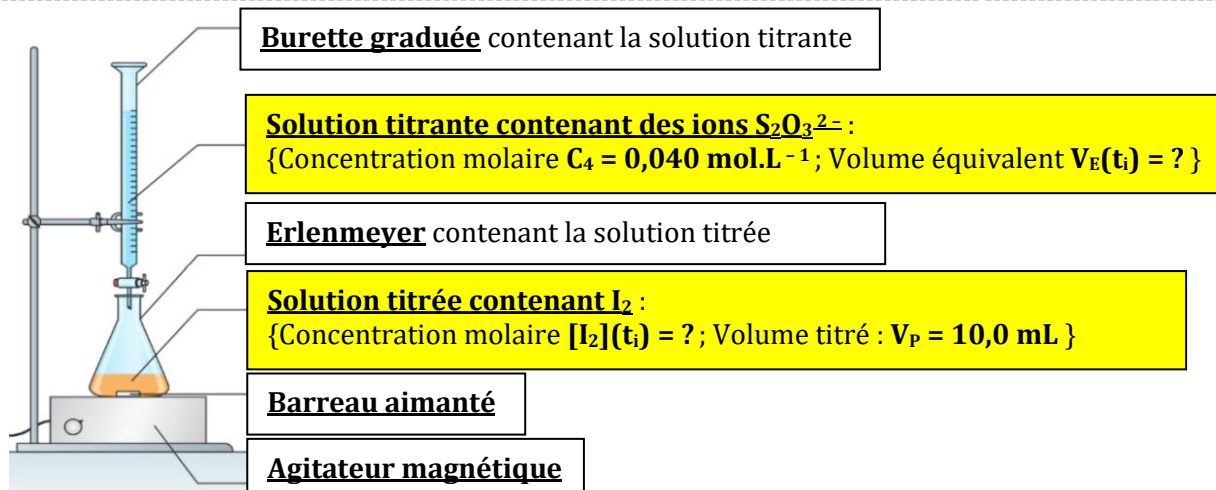
En regard des concentrations initiales calculées précédemment et des coefficients stœchiométriques associés aux 3 réactifs, on peut affirmer que **le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène**. La réaction étant totale, le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé lors de cette réaction :

$$C_2' - \xi_{v\max} = 0 \quad \text{soit } \underline{\xi_{v\max} = C_2' = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}}$$

- 3- D'après le tableau d'avancement volumique, la concentration molaire finale attendue en diiode vaut :

$$\underline{[I_2]_F = \xi_{v\max} = C_2' = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}}$$

- 4-



5- 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.

→ On repèrera l'équivalence **lorsque le mélange réactionnel passera de l'orange à l'incolore**.

6- 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 :

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

7- 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**.

8-

t (s)	t ₀ = 0	t ₁ = 45	t ₂ = 120	t ₃ = 210	t ₄ = 300	t ₅ = 450	t ₆ = 700	t ₇ = 900	t ₈ = 1200	t ₉ = 1500	t ₁₀ = 1800 s
V _E (mL)	0	2,4	5,4	7,9	9,5	11,2	12,8	13,3	13,4	13,5	13,5

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 :

```
V1 = 0.100 # Volume de solution d'iodure de potassium (en L)
C1 = 0.20 # Concentration de la solution d'iodure de potassium (en mol/L)
V2 = 0.100 # Volume de solution de peroxyde d'hydrogène (en L)
C2 = 0.056 # Concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène (en mol/L)
V3 = 0.006 # Volume de solution d'acide sulfurique (en L)
Vp = 10 # Volume de l'échantillon titré (en mL)
C4 = 0.040 # Concentration de la solution titrante de thiosulfate de sodium (en mol/L)
```

Tableaux contenant les grandeurs expérimentales

```
t = np.array([0,45,120,210,300,450,700,900,1200,1500,1800]) # Instants ti de titrages successifs (en s)
Ve = np.array([0,2,4,5,4,7,9,9,5,11,2,12,8,13,3,13,4,13,5,13,5]) # Volumes équivalents obtenus pour chaque titrage (en mL)
```

Concentration des différentes espèces à chaque instant :

```
C_I2 = C4*Ve/(2*Vp) # Expression de la concentration [I2] en diode 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

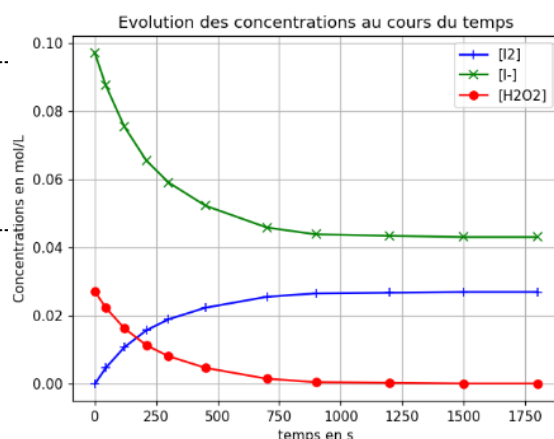
```
plt.plot(t, C_I2, 'b+', label='[I2]') # Commande pour tracer le graphique [I2] = f(t) par des croix bleues reliées
plt.plot(t, C_Imoins, 'g-', label='[I-]') # Commande pour tracer le graphique [I-] = f(t) par des croix vertes reliées
plt.plot(t, C_H2O2, 'r-', label='[H2O2]') # Commande pour tracer le graphique [H2O2] = f(t) par des ronds 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- On obtient le graphique ci-contre.

10- Le graphique permet d'affirmer que la réaction est terminée à l'instant de date t₁₀ = 800 s car on observe que **les concentrations de toutes les espèces chimiques sont constantes**.

11- A l'aide du curseur, on lit $[I_2]_{t=1800\text{ s}} = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui est **cohérent avec la valeur de $[I_2]_F$ prévue à la question 2-**.

Cela confirme que la réaction est totale (sinon nous aurions obtenu une valeur de $[I_2]_F$ inférieure à $0,027 \text{ mol.L}^{-1}$).

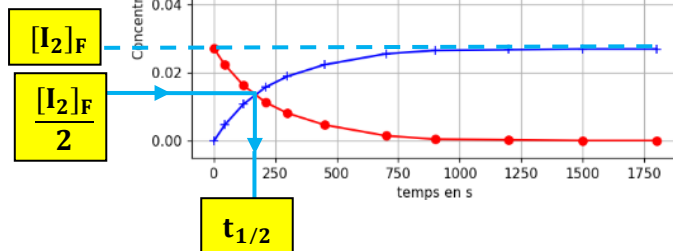


- 12- $[I_2]_F = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}$.
Donc $[I_2](t = t_{1/2}) = [I_2]_F / 2 = 0,0135 \text{ mol.L}^{-1}$.

En reportant la valeur de $0,0135 \text{ mol.L}^{-1}$ sur le graphique $[I_2] = f(t)$, **on lit en abscisse $t_{1/2} = 170 \text{ s}$** .

Rque : on constate que $t_{1/2}$ est aussi l'instant où :
$[H_2O_2] = \frac{1}{2} [H_2O_2]_{t=0}$ (instant où la moitié du réactif limitant a été consommé) ;

$$\# [I^-] = \frac{[I^-]_{t=0} + [I^-]_F}{2}$$



- 13- D'après la ligne « Etat intermédiaire » du tableau d'avancement volumique :

$$\# [I^-] = C_1' - 2 \xi_v \text{ et } [I_2] = \xi_v. \text{ De plus, on a démontré à la question 2- que } C_1' = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2 + V_3}.$$

$$\text{On en déduit donc que : } [I^-] = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2 + V_3} - 2 [I_2].$$

$$\# [H_2O_2] = C_2' - \xi_v \text{ et } [I_2] = \xi_v. \text{ De plus, on a démontré à la question 2- que } C_2' = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2 + V_3}.$$

$$\text{On en déduit donc que : } [H_2O_2] = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2 + V_3} - [I_2].$$

- 14- Par définition, la vitesse volumique de formation du diiode vf_{I_2} à l'instant de date t_i est égale à la **dérivée temporelle de la concentration molaire $[I_2]$** à cet instant. On a donc :

$$vf_{I_2}(t = t_i) = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t=t_i}$$

Par définition, la vitesse volumique de disparition des ions iodure vf_{I^-} à l'instant de date t_i est égale à **l'opposé de la dérivée temporelle de la concentration molaire $[I^-]$** à cet instant. On a donc :

$$vf_{I^-}(t = t_i) = \left(\frac{d[I^-]}{dt} \right)_{t=t_i}$$

Par définition, la vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène $vf_{H_2O_2}$ à l'instant de date t_i est égale à **l'opposé de la dérivée temporelle de la concentration molaire $[H_2O_2]$** à cet instant. On a donc :

$$vf_{H_2O_2}(t = t_i) = \left(\frac{d[H_2O_2]}{dt} \right)_{t=t_i}$$

Toutes ces vitesses s'expriment en **$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$** .

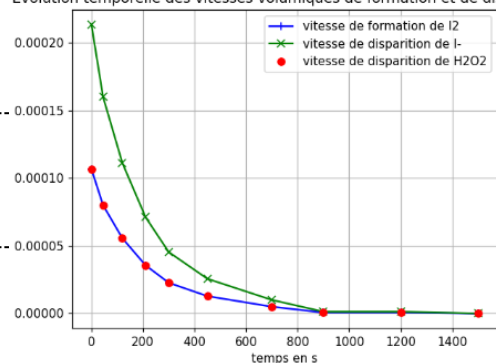
- 15- On obtient le graphique ci-contre. On constate qu'à chaque instant : **$vf_{I_2} = vd_{H_2O_2} = \frac{1}{2} vd_{I^-}$** , en accord avec les coefficients stoechiométriques de la réaction étudiée.

- 16- Les vitesses volumiques diminuent **car la concentration en réactifs diminue au cours du temps**, ce qui diminue le nombre de chocs efficaces et ralentit donc la réaction.

- 17- Par définition, la vitesse volumique de réaction vaut :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[I_2]}{dt}$$

Evolution temporelle des vitesses volumiques de formation et de disparition



- 18- On en déduit donc que : **$v = \frac{1}{2} vd_{I^-} = vd_{H_2O_2} = vf_{I_2}$** .

La vitesse volumique de réaction v s'identifie donc aux courbes rouge (**vitesse de disparition de H_2O_2**) et bleue (**vitesse de formation de I_2**), c'est-à-dire aux **vitesse volumiques de disparition ou de disparition des espèces dont le coefficient stoechiométrique vaut 1** dans l'équation chimique de la réaction étudiée.