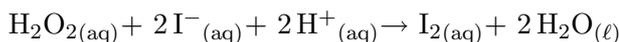


1 Comment suivre une transformation lente par titrage ?

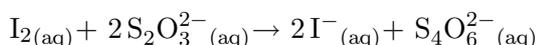
Objectif Mesurer à différentes dates les quantités d'espèces chimiques qui interviennent dans une réaction lente, en effectuant des trempes et des dosages successifs.

1.1 Principe

Nous allons étudier une réaction lente, l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée :



La quantité de diiode I_2 formée est déterminée, à différentes dates, par titrage avec une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). L'équation de la réaction de dosage est :



Pour avoir le temps d'effectuer le titrage, chaque prélèvement subit une trempe par addition d'eau glacée.

1.2 Préparatifs

- Préparer le chronomètre à assurer sa fonction.
- Préparer, dans un grand bécher de 400 mL (= le plus grand de tous vos béchers), un mélange eau distillée-glace de volume approximatif minimum de 150 mL.
- Dans un bécher de 250 mL (= le deuxième plus grand bécher), introduire à la pipette jaugée $V_1 = 20,0$ mL d'eau oxygénée de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et 20 gouttes d'acide sulfurique à 1,0 mol.L⁻¹. Homogénéiser.
- Placer dans une éprouvette graduée $V_2 = 10$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_2 = 0,20$ mol.L⁻¹.

Ne pas verser cette dernière solution dans le bécher précédent ! Réserver les deux.

- On dispose d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_3 = 0,020$ mol.L⁻¹. À l'aide du matériel mis à votre disposition, diluer cette solution d'un facteur cinq, et utiliser la solution fille pour remplir la burette.

Appeler le professeur pour vérifier l'ajustage correct du zéro et l'absence de bulle dans la pointe.

- Dans une coupelle en porcelaine, préparer un peu de thiodène, indicateur coloré d'oxydoréduction qui va nous permettre de repérer l'équivalence du dosage.
- Laver et essuyer tous les petits béchers ayant été utilisés pour prélever les solutions.
- Dresser un tableau de mesure à trois colonnes et sept lignes.

1.3 Manipulations

- Simultanément, déclencher le chronomètre et ajouter au bécher de 250 mL contenant l'eau oxygénée, la solution d'iodure de potassium. Homogénéiser le mélange réactionnel.
- Prélever au plus tôt, avec une pipette jaugée, 5,0 mL de mélange réactionnel, et les verser dans un bécher. Ajouter entre dix et vingt millilitres d'eau glacée dans ce bécher, en notant simultanément la date t de la trempe ainsi réalisée.

Ne pas arrêter le chronomètre !

Agiter en utilisant l'agitateur magnétique muni de son turbulent (aimant).

- Effectuer rapidement le titrage en repérant l'équivalence par la décoloration de la solution (mettre une feuille blanche sous le bécher pour mieux repérer la décoloration, et ajouter une pointe de thiodène). Noter le volume $V_{3, \text{éq}}$ de solution de thiosulfate versé à l'équivalence.

Le tout premier dosage doit être effectué au plus tôt !

- Recommencer le titrage avec d'autres prélèvements de 5,0 mL du mélange réactionnel, en notant chaque fois la date t de la trempe et le volume $V_{3, \text{éq}}$ nécessaire pour obtenir l'équivalence. Une petite vaisselle peut être nécessaire entre chaque dosage. Inutile de refaire le zéro de la burette entre chaque dosage, effectuer une soustraction pour chaque nouvelle valeur du volume équivalent.

Le second dosage doit suivre le premier à moins de trois minutes ! Vous espacerez les dosages suivants à votre convenance.

On aura intérêt à faire des dosages à intervalles plus longs vers la fin de l'étude.

Ne pas dépasser la graduation minimum (25 mL) de la burette !

Si votre burette ne fait que 25 mL de contenance, et que vous arrivez à ce volume de thiosulfate de sodium versé, arrêtez-vous pile à 25 mL et refaites le zéro en remplissant la burette avant de continuer.

1.4 Fin des manipulations

- Le diiode $I_{2(aq)}$ est polluant. S'efforcer de réduire le diiode restant en ions iodure, en ajoutant le reste d'ions thiosulfate, avant de jeter à l'évier.
- Faire la vaisselle et répondre aux questions ci-dessous.

1.5 Questions

- a. Pourquoi effectue-t-on une trempe? Citer les facteurs cinétiques en œuvre.
- b. Calculer les quantités n_1 d'eau oxygénée et n_2 de iodure de potassium introduites dans le mélange réactionnel.
- c. Dresser le tableau d'avancement de la réaction lente considérée. On notera x l'avancement de la réaction,

et x_{\max} l'avancement maximal, dont on donnera la valeur.

- d. Rappeler la définition de l'équivalence et les critères de choix d'une réaction de dosage.
- e. Dresser le tableau d'avancement de la réaction de dosage. On notera x_d l'avancement de la réaction de dosage, et on n'oubliera pas que lors du dosage, on ne prélève que 5 mL sur un mélange total en cours de réaction de 50 mL.
- f. En déduire la relation donnant l'avancement x de la réaction lente, en fonction du volume à l'équivalence $V_{3, \text{éq}}$ et de la concentration en ions titrants C_3 .
- g. En déduire les quantités de matière de diiode n_{I_2} dans le mélange réactionnel total aux différentes dates, quantités à reporter dans la troisième colonne du tableau de mesure.

2 Comment déterminer la vitesse de réaction et le temps de demi-réaction ?

Objectif Exploiter les mesures précédentes pour tracer une courbe d'avancement $x = f(t)$ et effectuer une détermination graphique de la vitesse de réaction et du temps de demi-réaction.

- a. Tracer la courbe $x = f(t)$ (c'est-à-dire : avancement de la réaction x en ordonnée, temps t en abscisse).

La *vitesse de réaction* v est donnée par la relation :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

où V est le volume du mélange réactionnel total, et $\frac{dx}{dt}$ la dérivée de l'avancement par rapport au temps, qui s'interprète comme la pente de la courbe $x = f(t)$.

- b. Déterminer la valeur de la vitesse aux dates $t = 0$ et $t = 5$ minutes.

- c. Quel facteur cinétique permet d'expliquer la diminution de cette vitesse au cours du temps ?

On appelle *temps de demi-réaction*, et on note $t_{1/2}$, la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié $x_{\max}/2$ de sa valeur maximale x_{\max} :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

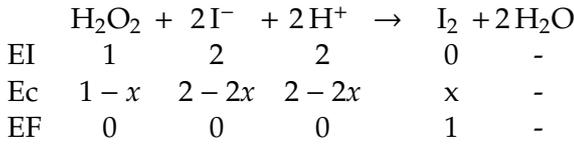
- d. Tracer sur le graphique $x = f(t)$ l'asymptote horizontale en $x = x_{\max}$.
- e. Déterminer alors graphiquement $t_{1/2}$, par lecture graphique de la valeur de t pour $x = x_{\max}/2$.

★ ★
★

Correction TPC 1 Vitesse de réaction

1 Suivi de la transformation lente

c.



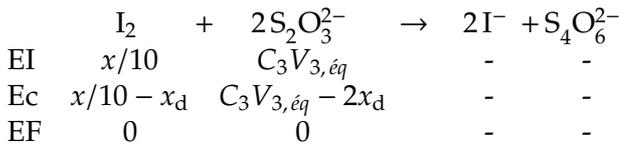
Avancement maximal : $x_{\max} = 1 \text{ mmol}$.

d. Équivalence : réactifs titrant et titré sont en quantités stoechiométriques, il ne reste donc plus aucun réactif, plus que les produits.

Réaction de dosage : rapide, totale, univoque, équivalence facile à repérer.

e. Comme on effectue un prélèvement de 5 mL sur un total de 50 mL, la quantité de diiode n'est plus x mais $x/10$. La quantité de thiosulfate correspond à la quantité versée pour obtenir l'équivalence.

Pour ne pas confondre l'avancement de la réaction lente x avec l'avancement de la réaction de dosage, on note ce dernier x_d . On n'essaie pas de donner les quantités des réactifs, sans importances.



f. À l'équivalence de la réaction de dosage :

$$\frac{x}{10} - x_{d,\max} = 0 \quad \text{et} \quad C_3V_{3,\text{éq}} - 2x_{d,\max} = 0$$

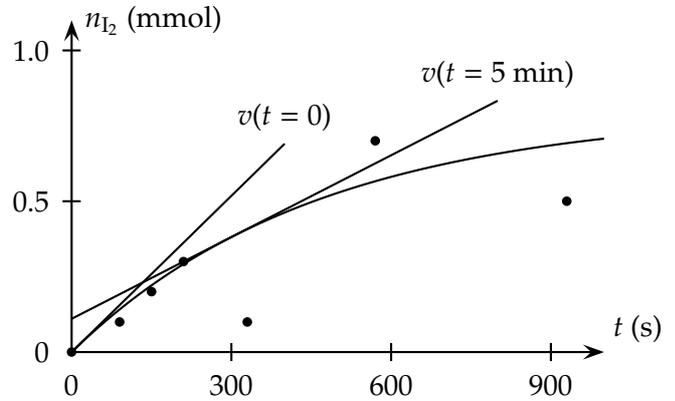
$$\Rightarrow \frac{x}{10} = \frac{C_3V_{3,\text{éq}}}{2} \Rightarrow x = 5C_3V_{3,\text{éq}}$$

g. La premier tableau d'avancement indique $n_{\text{I}_2} = x$.

$t \text{ (min)}$	$V_{3,\text{éq}} \text{ (mL)}$	$n_{\text{I}_2} \text{ (mmol)}$
0,0	= 0	0,0
1,5	$1-0 = 1$	0,1
2,5	$3-1 = 2$	0,2
3,5	$5-3 = 3$	0,3
5,5	$6-5 = 1$	0,1
9,5	$13-6 = 7$	0,7
15,5	$18-13 = 5$	0,5

2 Vitesse de réaction et temps de demi-réaction

a. Vitesse en $t = 0$ et $t = 5 \text{ min}$:

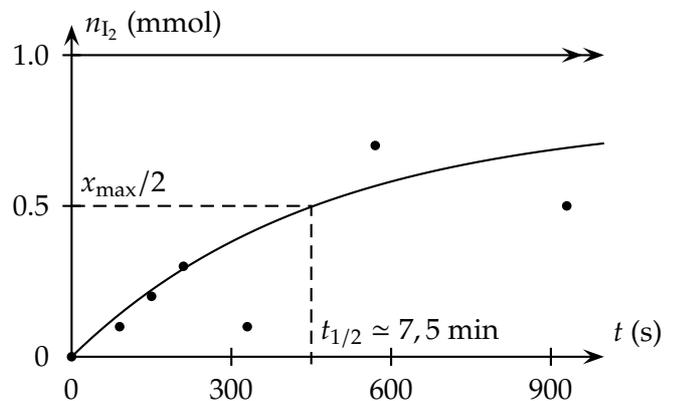


b. Mesure des pentes des deux tangentes :

$$\begin{cases} v(t = 0 \text{ min}) \approx 0,104 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1} \\ v(t = 5 \text{ min}) \approx 0,054 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1} \end{cases}$$

c. La concentration des réactifs diminue, donc la vitesse diminue.

d. Temps de demi-réaction :



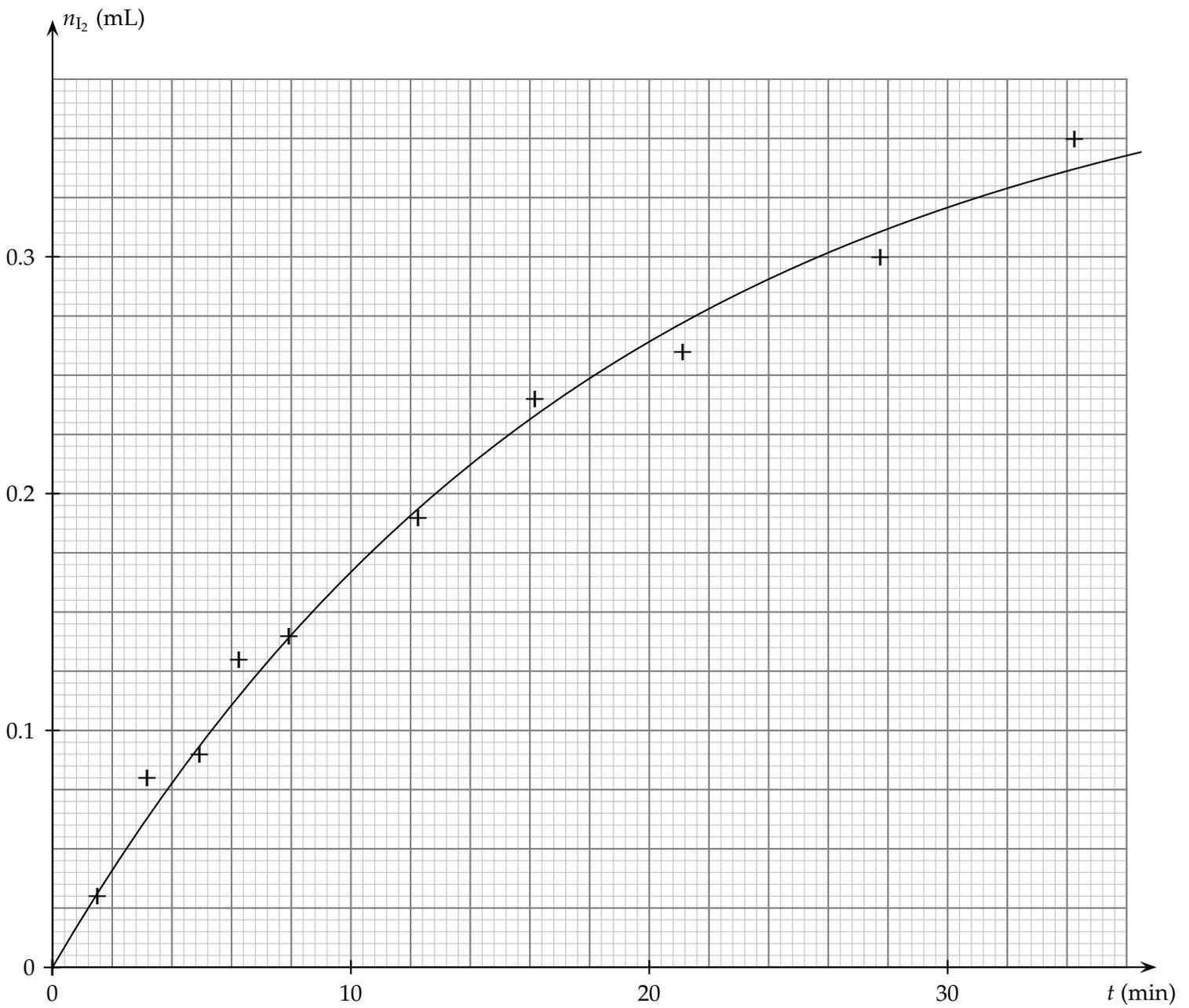
e. Lecture graphique :

$$t_{1/2} \approx 7,5 \text{ min}$$

★★

TP de Chimie 1 – Exploitation

t (min, s)	$V_{3\text{Éq}}$ (mL)
0	0
1,30	0,3
3,10	0,8
4,55	0,9
6,15	1,3
7,55	1,4
12,15	1,9
16,10	2,4
21,07	2,6
27,45	3,0
34,15	3,5



TS – TP de Chimie 1 Cinétique

Solutions

- Glace
- 1 L de solution de thiosulfate de sodium à 0,020 mol/L
- 100 mL de solution d'iodure de sodium à 0,20 mol/L
- 1 L de solution d'eau oxygénée à $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L
- Acide sulfurique à 1 mol/L environ en flacons compte-gouttes
- Iodex*
- 1 spatule

Au bureau

- Quelques poires aspirantes (propipette)
- Barreaux aimantés
- 2 baguettes magiques

×8 groupes

- 1 spatule
- 1 coupelle
- 1 burette graduée 25 mL
- 1 bécher 250 mL
- 1 bécher 500 mL
- 1 éprouvette graduée 50 mL
- 1 chrono numérique si possible
- 1 pipette jaugée 5 mL
- 1 pipette jaugée 20 mL
- 1 fiole jaugée de 100 mL avec bouchon adapté
- 1 poire aspirante (propipette)
- 1 agitateur magnétique
- 1 baguette de verre (agitateur)
- 3 petits béchers
- Acide sulfurique à 1 mol/L environ en flacons (déjà indiqué)