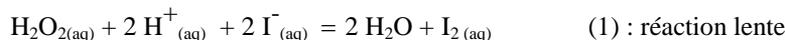


COMMENT SUIVRE LA CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXDYDO-RÉDUCTION SANS FAIRE DE PRÉLÈVEMENT SUR LE MILIEU RÉACTIONNEL ?
PRINCIPE

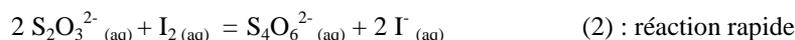
L'équation de la réduction de l'eau oxygénée par les ions iodure s'écrit :



Remarque : en toute rigueur, ce n'est pas le diiode qui est formé mais l'ion triiodure I_3^- obtenu par réaction du diiode sur les ions iodure suivant l'équation : $\text{I}^- + \text{I}_{2(\text{aq})} = \text{I}_3^-$: dans la manipulation, les ions iodure sont placés en net excès si bien que tout le diiode est entièrement transformé en ion triiodure. Cette transformation est très rapide et donc sans incidence sur la cinétique de la transformation (1) si bien que l'on se contente de modéliser la transformation des ions iodure avec l'eau oxygénée sous la forme de l'équation (1).

Il se forme une coloration brune de diiode (en réalité un complexe de la forme I_3^-). La quantité de diiode formé est mesurée à l'aide d'une solution de thiosulfate dont on ajoute un volume fixe sans arrêter le chronomètre dès que la coloration du diiode réapparaît et cela pendant 1 heure au minimum.

Les ions thiosulfate réagissent avec le diiode formé dans la réaction ci-dessus suivant l'équation:



Quand tous les ions thiosulfate ont réagi, le diiode apparaît dans la solution; sa présence est mise en évidence par l'apparition de la coloration bleue du complexe diiode-amidon. On ajoute donc un peu d'empois d'amidon dans le mélange réactionnel.

PROTOCOLE**a) Préparation de la manipulation**

Dans un erlenmeyer de 250 mL verser :

- 100 mL d'iodure de potassium $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ mesuré à l'éprouvette,
- 1,0 mL de thiosulfate de sodium $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ mesuré à pipette jaugée ou graduée.
- 1 mL de solution d'acide sulfurique technique mesuré à l'aide d'une dosette (● gants et lunettes).
- environ 1 mL d'empois d'amidon,
- mettre marche l'agitateur magnétique.

b) Début de la manipulation

- Mesurer à la pipette jaugée 10,0 mL de la solution dosée d'eau oxygénée.
- Verser rapidement cette prise dans l'erlenmeyer et déclencher le chronomètre (tout en maintenant l'agitation).

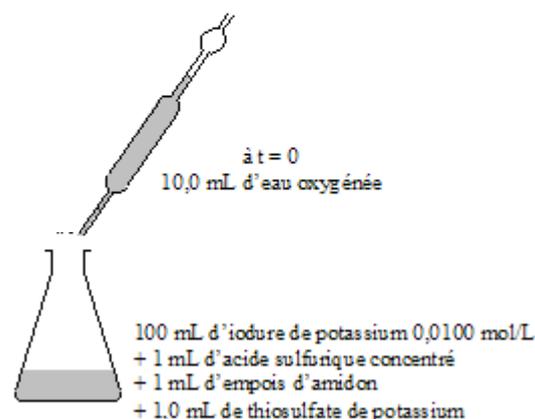
➤

c) Poursuite de la manipulation

Au bout de quelques minutes la solution bleuit brusquement,

Noter la date (t_1), sans arrêter le chronomètre.

- Ajouter rapidement 1,0 mL (mesuré avec une pipette jaugée ou graduée) de thiosulfate de sodium $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - la solution se décolore.
 - Patienter encore, la solution bleuit à nouveau à la date (t_2), recommencer les opérations de c)
- On fera des mesures pendant environ 1 heure pour avoir au moins une dizaine de points.



Regrouper les mesures dans un tableau (V en mL; t en min) analogue au tableau ci-après.

Concentration de la solution d'eau oxygénée utilisée : $[H_2O_2] = \dots\dots\dots$ (concentration du flacon)

n /mL	t /s	V_T /mL	$N(H_2O_2)$ /mol	$[H_2O_2]$ /mol.L ⁻¹
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				

Avec n : nb de mL de thiosulfate versé (le premier mL est celui versé initialement dans l'erlenmeyer)

t : le temps au bout duquel la couleur bleue réapparaît

$N(H_2O_2)$: quantité d'eau oxygénée restante dans le milieu réactionnel après la réapparition de la couleur bleue

calculée suivant : $N(H_2O_2) = N_0(H_2O_2) - \frac{n}{2} 1,0 \times 10^{-4}$

$$[H_2O_2] = \frac{N(H_2O_2)}{V_T} \text{ avec } V_{T1} = 100 + 1 + 1 + 1 + 10 = 113 \text{ mL} = 0,113 \text{ L}$$

Remarque : On peut négliger l'augmentation de volume dû à l'ajout du thiosulfate, mais il est préférable d'en tenir compte, on prendra comme formule de calcul $V_T = 100 + 1 + 1 + 1 + 10 + (n - 1) = 113 + (n - 1)$ mL.

Pendant la manipulation, effectuer tous les calculs de V_T , $N(H_2O_2)$ et $[H_2O_2]$ et remplir les tableaux d'avancement.

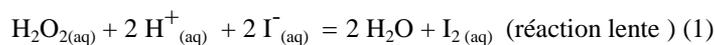
EXPLOITATION

1) Tracer le graphe $[H_2O_2] = f(t)$

Calculer $[H_2O_2]_0$ concentration de l'eau oxygénée juste au début de l'expérience au moment où la réaction commence. Placer cette valeur sur le graphique.

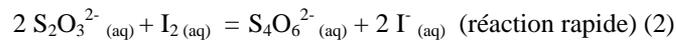
$[H_2O_2]_0 =$

2) Faire le bilan matière à une date t, pour les deux transformations chimiques mises en jeu dans cette manipulation en faisant intervenir x, l'avancement de la réaction (1).



espèces	$H_2O_{2(aq)}$	$2 H^+_{(aq)}$	$2 I^-_{(aq)}$	=	$2 H_2O$	$I_{2(aq)}$
Date t = 0 (littéral)	$C_{ox} \cdot V_{ox}$	$2 C_a \cdot V_a^{(1)}$	$C_{iod} \cdot V_{iod}$			
(mol) (numérique)						
Date t quelconque						x

(1) Remarque : l'acide sulfurique concentré est d'environ 18 mol.L⁻¹ et libère 2 moles d'ions $H^+_{(aq)}$ par mole d'acide.



espèces	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})$	=	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$	$2 \text{I}^-(\text{aq})$
Date t (juste après le versement de n mL)	$n \cdot 10^{-4}$	x			
Date t quelconque (état final de 2*) avancement x_n					
Date t (après le versement de n mL) (juste avant l'apparition de la coloration bleue)				$x_n =$	

* : en tenant compte que la réaction (2) est rapide et totale.

Remarque : Attention, les deux tableaux sont liés ! l'état initial du deuxième dépend de l'état à la date t du premier

3) De l'étude du bilan matière, peut-on affirmer que la quantité d'ions iodure présente dans le milieu réactionnel est constante tout au long de l'expérience ?

4) Même question sur la quantité d'acide.

5) Lors de la transformation chimique, quelle sont les concentrations qui évoluent ? qui restent constantes ?

6) A partir du bilan matière, montrer que la quantité d'eau oxygénée restante dans le milieu réactionnel après versement de n mL de thiosulfate et lors de la réapparition de la couleur bleue, est :

$$N(\text{H}_2\text{O}_2) = N_0(\text{H}_2\text{O}_2) - \frac{n}{2} 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ (avec } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1,0 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \text{ pour le thiosulfate)}$$

Terminale S

7) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $T_{1/2}$. Normalement pour cette réaction, $T_{1/2}$ est indépendant de la concentration de l'eau oxygénée, ce qui signifie que la réaction dure le même temps $T_{1/2}$ à chaque fois que la concentration en eau oxygénée est divisée par deux.

Le vérifier sur le graphique ou si cela n'est pas possible parce l'étude cinétique a été effectuée pendant une durée trop courte, indiquer avec un schéma, la méthode graphique que l'on pourrait utiliser pour le vérifier.

(à faire apparaître sur le graphe) $T_{1/2} = \dots\dots\dots$

8) Définir la vitesse de réaction puis, à partir du bilan matière, établir la relation entre cette vitesse et la concentration en eau oxygénée $[H_2O_2]$.

9) Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de réaction V_r à **trois** dates : à $t = 0$ min, puis 15 et 30 min (ou 10 et 20 min selon la durée de l'expérience). à partir du graphe $[H_2O_2]_t = f(t)$

10) Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?

Questions supplémentaires (Hors Programme.... pour le fun et la curiosité !)

La question est : le graphe $[H_2O_2] = f(t)$ correspond-il à une fonction mathématique particulière ? Pour cela, on se propose d'étudier un graphe complémentaire.

Informations mathématiques (notions qui seront vues dans le cours de Mathématiques !) :

Si $y = e^x$ alors $\ln(y) = x$ et $\ln(a.b) = \ln(a) + \ln(b)$ et $\ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$

Tracer le graphe $\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = f(t)$ pour les deux transformations étudiées . (Utiliser la fonction LN dans Excel)

- a) En déduire la relation entre $[H_2O_2]$ et t en précisant la valeur de tous les paramètres (et les unités !) intervenant dans cette relation.
- b) Montrer que cette relation permet de retrouver $T_{1/2}$, le temps de demi réaction et que celui-ci est indépendant de la concentration initiale en eau oxygénée.
- c) Déduire la relation entre $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ (la dérivée de la concentration) et t
- d) Puis celle, entre $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ (la dérivée de la concentration) et $[H_2O_2]$ donc entre v et $[H_2O_2]$: