

## T.P. C2 : Suivi cinétique par titrage

*Objectif : Etudier par titrage la cinétique de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)  $H_2O_2$  et les ions iodure  $I^-$ .*

### I.- Ecriture de l'équation chimique correspondant à la transformation chimique lente étudiée

Q.1. : Les couples oxydant / réducteur en présence sont :  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  et  $I_2(aq) / I^-(aq)$

Ecrire les demi-équations électroniques correspondantes.

Q.2. : En déduire l'équation-bilan de la **réaction lente** entre l'eau oxygénée  $H_2O_2(aq)$  et les ions iodure  $I^-(aq)$  en milieu acide.

### II.- Ecriture de l'équation chimique correspondant à la transformation chimique rapide support du titrage des ions iodures $I^-(aq)$

Q.3. : Les couples oxydant / réducteur en présence sont  $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$  (ions tétrathionate / ions thiosulfates) et  $I_2(aq) / I^-(aq)$  ; écrire les demi-équations électroniques correspondantes.

Q.4. : En déduire l'équation-bilan de la **réaction rapide** entre le diiode  $I_2(aq)$  et les ions thiosulfates  $S_2O_3^{2-}(aq)$ .

### III.- Expériences

**Attention : le diiode tache les doigts et est nocif pour l'environnement. Il convient donc de porter des gants pour le manipuler et de le jeter dans la poubelle à solvant une fois son usage terminé.**

#### 1) Principe de la manipulation

C.5. : **A  $t = 0$  s**, verser de l'eau oxygénée dans une solution d'iodure de potassium  $K^+(aq)$ ,  $I^-(aq)$  acidifiée. On a une transformation chimique lente.

**A intervalles de temps réguliers**, prélever **un petit volume  $V$**  du mélange réactionnel.

Bloquer la réaction dans le volume  $V$  prélevé en le mettant dans un bécher placé dans un mélange réfrigérant (eau + glace).

Titre alors le diiode  $I_2$  formé par une solution de thiosulfate de sodium :  $2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$ .

#### 2) Protocole expérimental

E.6. : Vérifier la température de la pièce :  $\Theta_{\text{pièce}} = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$  (groupes 1 à 4) et celle de l'eau du robinet  $\Theta_{\text{eau}} = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$  (groupes 5 à 8).

E.7. : A l'aide d'une éprouvette graduée de 50 mL, mesurer un volume  $V_1 = 30 \text{ cm}^3$  de solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium  $K^+(aq)$ ,  $I^-(aq)$  de concentration molaire volumique  $c_1 = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ , puis le verser dans un erlenmeyer (marqué K).

E.8. : A l'aide d'une éprouvette graduée de 100 mL, mesurer un volume  $V_a = 62 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire volumique  $c_a = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ , puis la verser dans l'erlenmeyer K.

E.9. : A l'aide d'une pipette graduée de 10 mL associée à un pipeteur, prélever un volume  $V_2 = 8,0 \text{ cm}^3$  d'une solution ( $S_2$ ) d'eau oxygénée de concentration  $c_2 = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$  ; puis la verser dans un petit bécher de 50 mL (marqué  $H_2O_2$ )

E.10. : Remplir une burette de 25 mL d'une solution ( $S_3$ ) de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$ ) de concentration molaire volumique  $c_3 = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

E.11. : Dans une bassine, préparer un mélange réfrigérant (eau + glace).

E.12. : Préparer 4 petits béchers numérotés de 1 à 4, contenant chacun 20 mL d'eau distillée (mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée de 50 mL), 3 gouttes d'empois d'amidon et quelques morceaux de glace.

E.13. : Placer ces 4 béchers dans le cristallisateur rempli d'eau glacée.

E.14. : Placer un agitateur magnétique et une feuille de papier blanc sous la burette.

E.15. : Vérifier le bon fonctionnement d'une pipette graduée de 5,0 mL et du pipeteur associé.

E.16. : A  $t = -10$  s : verser le contenu de l'erlenmeyer (A) dans l'erlenmeyer (K). Agiter quelques secondes pour homogénéiser.

E.17. : **A  $t = 0$  s (déclenchement du chronomètre)** : verser les  $8,0 \text{ cm}^3$  d'eau oxygénée (bécher marqué  $H_2O_2$ ) dans l'erlenmeyer (K) et agiter quelques secondes l'erlenmeyer (K). Les groupes 1 à 4 placeront l'erlenmeyer à température ambiante ; les groupes 5 à 8 dans une bassine remplie d'eau du robinet.

*Remarque : agiter de temps en temps l'erlenmeyer (K) au cours de la manipulation.*

E.18. : A  $t = 2 \text{ min } 40$  s : prélever avec une pipette graduée de 5,0 mL équipée d'un pipeteur, un volume  $V_4 = 4,0 \text{ cm}^3$  du mélange réactionnel.

E.19. : **A  $t = 3$  min (temps à relever sur le chronomètre !)**, verser ce volume  $V_4$  dans le petit bécher 1 situé dans le cristallisateur.

Q.20. : Comment appelle-t-on cette étape ?

Q.21. : Pourquoi relève-t-on le temps à ce moment et pas à la fin du titrage ?

Q.22. : Quelle couleur prend la solution ? Pourquoi ?

E.23. : Prendre ce petit bécher 1 et le mettre sous la burette.

E.24. : Placer un barreau aimanté dans le bécher, mettre en marche l'agitation et réaliser le titrage « à la goutte » en versant la solution d'ions thiosulfates.

Q.25. : On a utilisé le volume équivalent :  $V_{3(\text{min})} = \dots\dots\dots \text{cm}^3$

S.26. : Faire le schéma du dispositif de dosage. Pourquoi a-t-on placé une feuille de papier blanc ?

E.27. : Rincer le bécher 1, y remettre environ 20 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, 5 à 10 gouttes d'empois d'amidon et le replacer dans le grand cristalliseur.

E.28. : Rincer la pipette de 5,0 mL.

E.29. : A t = 5min 40s : reprendre le même protocole qu'en E.24.

**On réalise des mesures de V<sub>3</sub> toutes les 3 minutes en faisant tourner les 4 petits béchers.**

E.30. : A la fin du TP, récupérer le restant du mélange réactionnel et neutraliser le diiode restant par un restant de thiosulfate de sodium.

Q.31. : Pourquoi réaliser cette dernière opération ?

#### 4) Tableau de mesures

T.32. : Remplir le tableau ci-après :

Mesures(n)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Date (min)										
V <sub>lu</sub> (cm <sup>3</sup> )										
V <sub>3</sub> (cm <sup>3</sup> )										

Remarque : pour éviter de remettre la burette "à zéro" à chaque fois, le volume V<sub>3</sub> pour la n<sup>ième</sup> mesure vaut:

$$V_3 = V_{lu(n)} - V_{lu(n-1)} \quad \text{avec} \quad V_{3(1\text{ère mesure})} = V_{lu(1\text{ère mesure})}$$

### IV.- Evolution des concentrations molaires volumiques en diiode I<sub>2</sub> et eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 1) Relation entre [I<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] et V<sub>3</sub>

Q.33. : Déterminer les quantités initiales de diiode : n (I<sub>2</sub>)<sub>ini</sub>, d'ion iodure n (I<sup>-</sup>)<sub>ini</sub> et d'eau oxygénée n (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>ini</sub> dans le mélange réactionnel initial.

Q.34. : Dresser le tableau d'avancement de la réaction chimique lente étudiée.

Q.35. : Quel est le réactif en défaut aussi appelé réactif limitant ?

Q.36. : Quelle relation a-t-on entre la quantité de diiode qui a réagi : n (I<sub>2</sub>)<sub>réa</sub> et la quantité de thiosulfate versé : n (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ?

Q.37. : Déterminer en fonction des données (concentration molaires volumiques et volumes) : [I<sub>2</sub>] et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] à l'instant t. Déterminer également [I<sup>-</sup>] et [H<sup>+</sup>] à t.

Q.38. : Faire l'application numérique en ne gardant comme variable que V<sub>3</sub> avec [I<sub>2</sub>] et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] en mmol/L et V<sub>3</sub> en mL.

**Pour chacune des deux manipulations réalisées.**

#### 2) Tableau de résultats

Q.39. : Remplir le tableau ci-après :

Mesure (n)	0	1	2	3	4	5
Temps (s)						
V <sub>3</sub> (cm <sup>3</sup> )						
[I <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )						
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )						

#### 3) Tracé des courbes [I<sub>2</sub>] = f(t) et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = g(t)

Q.40. : Tracer les courbes [I<sub>2</sub>] = f(t) et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = g(t) sur le même graphe en utilisant le logiciel REGRESSI ou manuellement sur papier millimétré avec les échelles :

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{cm} \longrightarrow 100\text{s} \\ 1\text{cm} \longrightarrow 0.5 \text{ mmol.L}^{-1} \end{array} \right\}$$

Tracer aussi [I<sup>-</sup>] = f(t) et [H<sup>+</sup>] = f(t). Que constate-t-on ?

#### 4) Tracé de la courbe x = f(t)

Q.41. : Déterminer l'avancement x en fonction de [I<sub>2</sub>].

S.42. : Tracer la courbe donnant x = f(t) et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction t<sub>1/2</sub> : « temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur maximale ».

Q.43. : Comparer les deux manipulations. Quel facteur cinétique a ici été mis en évidence ?