

Suivi temporel d'une réaction chimique

Méthode chimique : le titrage

Activité 1 : Dosage des ions iodures I^- par l'eau oxygénée H_2O_2

On prépare 10 bécher de 100mL contenant chacun 20mL d'eau glacée , placés dans un bain marie qui contient de l'eau liquide et la glace .

À un instant pris pour origine des dates ($t=0$) , on réalise un mélange réactionnel (S) dans un bécher de 200mL. On verse un volume $V_1 = 50,0ml$ d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_1 = 5,3 \times 10^{-2}mol/l$ en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique et un volume $V_2 = 50,0ml$ d'une solution de iodure de potassium de concentration en soluté apporté $C_2 = 2,0 \times 10^{-1}mol/l$. On ajoute au mélange un peu d'empois d'amidon . (On déclenche le chronomètre) en agitant le mélange réactionnel .

À l'instant $t = 2min$ on prend un volume $V = 10,0ml$ du mélange réactionnel et on le verse immédiatement dans l'un des béchers contenant de l'eau glacée .

On dose le diiode formée $I_2(aq)$ de l'échantillon prélevé par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium $2Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$ de concentration $C = 0,02mol/l$ et on appelle V_E le volume de la solution titrante versée à l'équivalence .

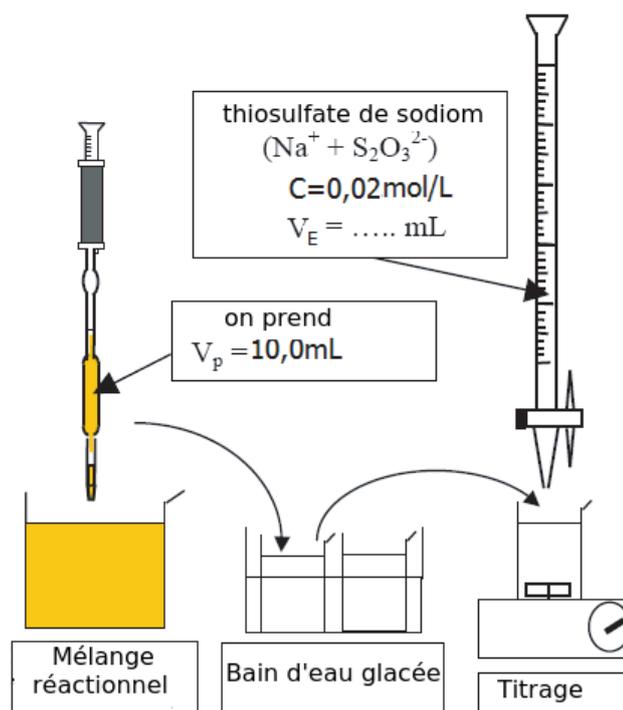


Tableau des mesures :

On renouvelle cette dernière opération pendant des différentes dates pour les 10 échantillons . On note dans un tableau le volume V_E qui correspond à chaque date .

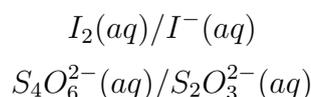
t(min)	0	2	6,0	10	15	20	25	30	40	50
$V_E(ml)$	0	5,0	10	14	16	17	17,8	18.4	19	19.4
$n(I_2)mmol$										
x(mol)										

Exploitation :

1. Expliquer pourquoi on verse l'échantillon du mélange réactionnel dans de l'eau glacée avant le titrage ?

.....

2. Dresser un tableau d'avancement correspond à la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate . Les deux couples qui interviennent dans cette réaction d'oxydoréduction sont :



.....

$n_i(I_2)$ la quantité de matière formée dans le bécher i .

Le tableau d'avancement est :

Équation			
état initial
à l'instant t

3. Déterminer l'expression de la quantité de matière formée $n(I_2)$ en fonction du volume V_E et la concentration molaire C de la solution thiosulfate de sodium .

.....

4. Dresser le tableau d'avancement de la réaction correspond à la transformation étudiée et déterminer l'expression de la quantité de matière $n_i(I_2)$ du diiode formée à l'instant t_i en fonction de l'avancement x_i pour l'échantillon i

Dans cette réaction , elle intervient deux couples d'oxydoréduction :



.....

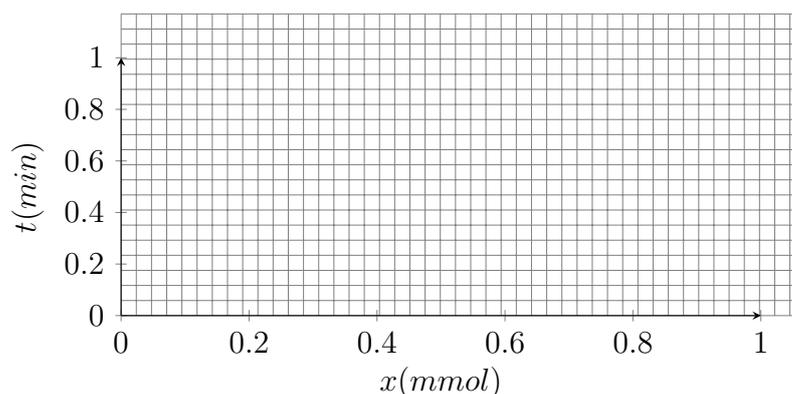
Le tableau d'avancement est :

Équation				
état initial	excès	0	excès
à l'instant t	excès	x	excès

d'où le tableau de mesure :

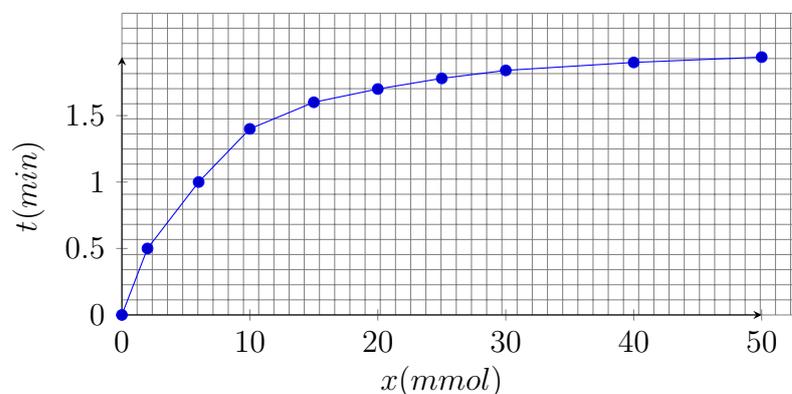
t(min)	0	2	6,0	10	15	20	25	30	40	50
$V_E(ml)$	0	5,0	10	14	16	17	17,8	18,4	19	19,4
$n(I_2)mmol$										
x(mmol)										

La représentation graphique de $x = f(t)$

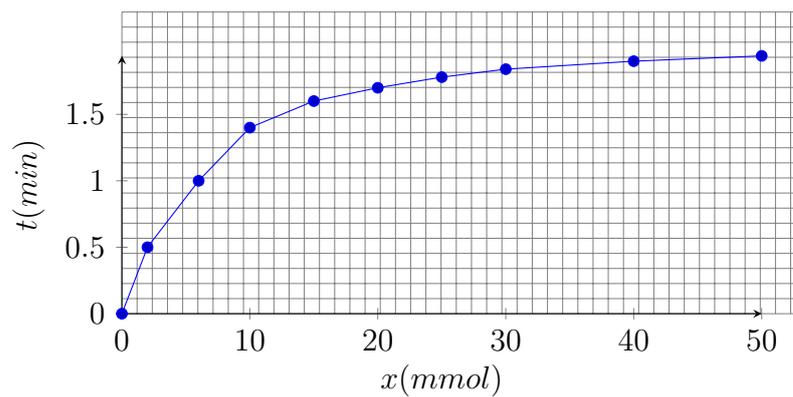


Vitesse de réaction et le temps de demi-réaction

Comment peut-on déterminer la vitesse volumique d'une réaction à partir de la courbe $x = f(t)$?



Comment définir le temps de demi-réaction ?



Suivi temporel d'une réaction chimique : exercices

Exercice 1 : QCM

- Généralement lorsqu'on abaisse la température , on
(a) diminue (b) augmente
la vitesse des réactions chimiques .
- Si l'on dilue une solution dans laquelle se produit une réaction lente , on accélère cette réaction .
(a)vrai (b) faux
- Si la vitesse volumique d'une réaction est $60 \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$, alors en $\text{mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ elle vaut :
(a) 1 (b) 60 (c) 3600
- On considère la réaction lente suivante , qui a lieu à volume et température constants :



Au cours de la réaction , la pression du milieu réactionnel (a) diminue
(b)augmente

Exercice 2

L'eau de Javel est un antiseptique . Elle contient de l'hypochlorite de sodium (NaClO).

- Écrire les demi-équations électroniques des couples ClO^-/Cl_2 et Cl_2/Cl^-
- En déduire l'équation bilan de la réaction de dismutation du dichlore , grâce à laquelle on fabrique l'eau de Javel .
- Relier la vitesse de réaction à la dérivée temporelle de la concentration en ions hypochlorite .

Exercice 3

Dans un bécher contenant $V = 60,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ de concentration $c = 5,00 \text{ mol/l}$, on introduit une masse $m = 1,0 \text{ g}$ de magnésium métallique. On observe un dégagement gazeux de dihydrogène H_2 de plus en plus prononcé, jusqu'à la disparition complète du magnésium. On mesure à intervalles de temps réguliers le volume dégagé de dihydrogène H_2 .

t(min)	0	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_{\text{gaz}}(\text{ml})$	0	317	705	779,5	881	916	952	987	987	987	987

La réaction d'oxydoréduction met en présence les couples $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$

- Écrire l'équation de la réaction entre le magnésium $\text{Mg}(\text{s})$ et l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.
- Compléter le tableau précédent avec l'avancement $x(\text{t})$ de la réaction.

3. Tracer la courbe $x(t)$ en fonction du temps t .
4. Mesurer l'avancement final x_f . Montrer que la réaction est totale.
5. Calculer la vitesse de la réaction à $t = 0$ et à $t = 3$ min. Pourquoi la vitesse à $t = 0$ est-elle plus grande qu'à $t = 3$ min ?
6. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
7. Calculer, en fin de réaction, la concentration en ions oxonium H_3O^+ . Comparer à la valeur initiale. Conclure.
8. Pour chaque valeur de $x(t)$ compléter le tableau avec la valeur de la concentration en ions oxonium H_3O^+ .
Tracer la courbe représentant $[H_3O^+]$ en fonction du temps t .

Données :

Masse molaire : $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g/mol}$.

Volume molaire à 25°C : $V_m = 24 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4

On étudie la réaction totale $A + B \rightleftharpoons C$. On mesure à chaque instant la quantité de matière de B restant en solution. Les résultats de la mesure sont regroupés dans le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	∞
$n_B(\text{mol})$	0.5	0.28	0.20	0.15	0.10	0.06	0.04	0.03	0.02	0.01	0.0

1. Déterminer le temps de demi-réaction.
2. Calculer les valeurs de l'avancement à chaque date du tableau et retrouver le temps de demi-réaction.
3. Une étude a permis d'établir la relation analytique de l'avancement en fonction du temps :

$$x(t) = \frac{0.19t}{1 + 0.38t}$$

Retrouver $t_{1/2}$.

Exercice 5 : Étude cinétique par conductimétrie

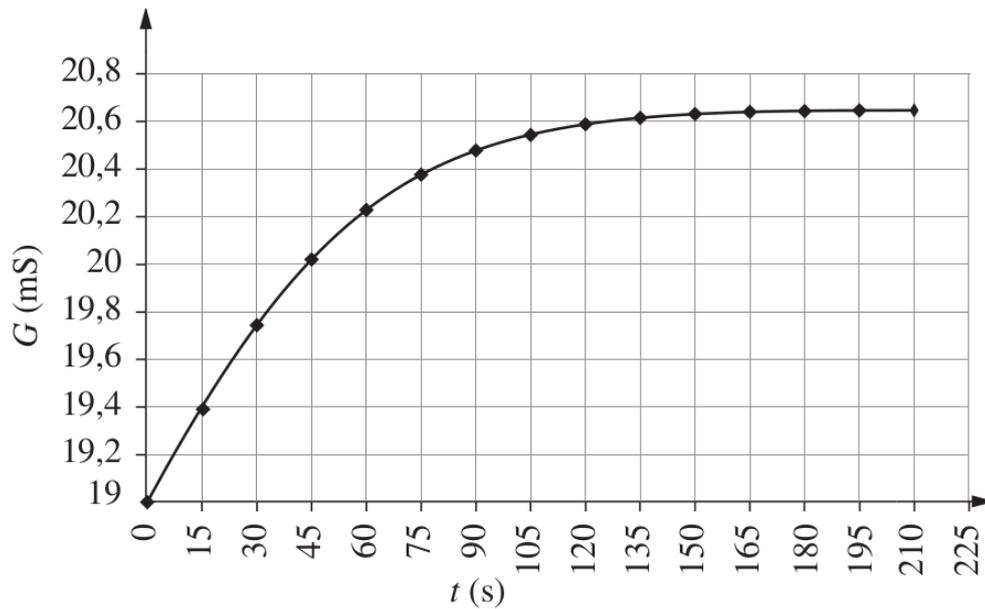
Dans cet exercice, on s'intéresse à la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ et les ions iodure I^- en solution aqueuse.

Données : Couples oxydant / réducteur : $S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$ et $I_2(aq)/I^-(aq)$

Dans un bécher, on introduit un volume $V_1 = 40 \text{ ml}$ d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. À l'instant $t = 0 \text{ s}$, on ajoute un volume $V_2 = 60 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_2 = 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$.

Un conductimètre, relié à un système d'acquisition de données, permet de suivre l'évolution de la conductance de la solution au cours du temps.

La courbe obtenue est reproduite ci-dessous.



1. Écrire les demi-équations électroniques pour chacun des deux couples qui interviennent dans cette réaction.
2. En déduire l'équation de la réaction entre les ions peroxydisulfate et les ions iodure.
3. En notant x l'avancement de la réaction à l'instant t , donner les expressions des concentrations des divers ions présents dans le mélange en fonction de x et du volume V de la solution. On négligera les ions H_3O^+ et HO^- très minoritaires devant les autres ions.
4. On rappelle que la conductance G d'une telle solution a pour expression :

$$G = k \left(\lambda_1 [S_2O_8^{2-}] + \lambda_2 [I^-] + \lambda_3 [SO_4^{2-}] + \lambda_4 [K^+] \right)$$

où les λ_i sont les conductivités molaires ioniques (qui ne dépendent que de l'ion et de la température) et k la constante de cellule.

Montrer que la relation entre la conductance G et l'avancement x de la réaction est de la forme : $G = \frac{1}{V} (A + Bx)$ où V est le volume total de la solution, constant pendant toute la durée de l'expérience.

Pour la suite de l'étude, on donne les valeurs des constantes (dans les conditions de l'expérience) : $A = 1,9 \text{ mS/l}$ et $B = 42 \text{ mS.L/mol}$.

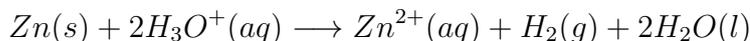
5. Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement x . En déduire son expression en fonction de G .
6. À l'aide du graphique, déterminer la valeur de la vitesse volumique à la date $t = 1$ min.
7. Déterminer la valeur x_{max} de l'avancement maximum de cette réaction.
8. En utilisant le résultat de la question précédente, déterminer graphiquement l'instant à partir duquel on peut considérer que la réaction est finie.

Exercice 6 : Étude cinétique par suivi de pression

Pour étudier la cinétique d'une réaction produisant des gaz, on peut suivre l'évolution de

la pression des gaz produits en fonction du temps.

L'expérience suivante a pour but de déterminer le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction de la réaction entre le zinc métallique et l'acide sulfurique dont l'équation est :



La transformation sera supposée totale.

Dans un ballon, on verse un volume $V_A = 75,0\text{ml}$ d'une solution concentrée d'acide sulfurique ($2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4\text{mol/l}$.

À l'instant initial, on introduit une masse de $m = 0,6\text{g}$ de zinc en poudre. Très rapidement, on ferme ce ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre.

On note, régulièrement, la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

Données : La masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4\text{g/mol}$

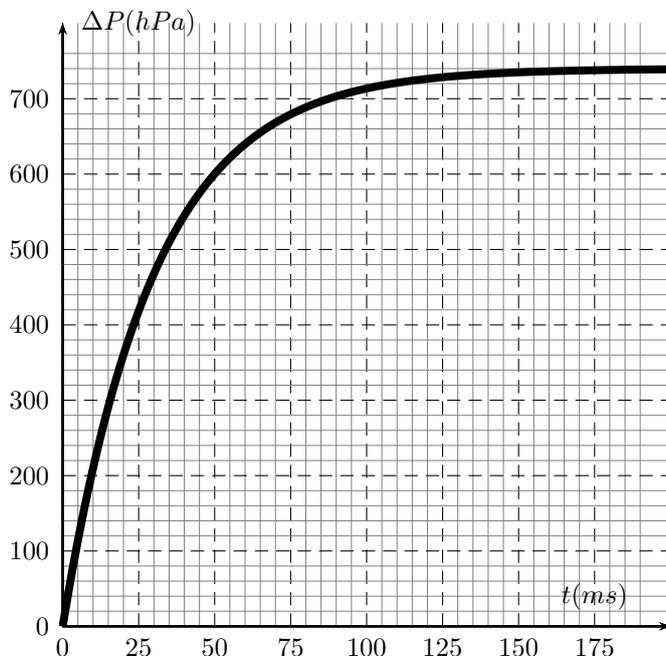
L'équation d'état d'un gaz parfait : $P.V = N.R.T$ avec $R = 8,31\text{S.I.}$

volume du ballon vide : $V = 1\text{L}$ (on néglige le volume du tube connecteur devant celui du ballon) ;

1. Soit $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ la quantité de matière initiale des ions oxonium et $n_i(\text{Zn})$ la quantité de matière initiale de zinc. Calculer $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ et $n_i(\text{Zn})$
2. Dresser le tableau d'avancement de cette transformation, en considérant x comme l'avancement de cette transformation et x_{max} son avancement maximal. Quelle le réactif limitant et calculer x_{max} ;
3. En appliquant l'équation d'état d'un gaz parfait et en utilisant le tableau d'avancement, trouver l'expression de l'avancement x à l'instant t en fonction de R , T , V et ΔP avec $\Delta P = P - P_0$ tel que P_0 la pression initiale mesurée à l'instant $t=0$ et P la pression à l'instant t .
4. Soit $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ la variation de pression maximale et x_{max} l'avancement maximal, montrer que :

$$x(t) = x_{max} \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$$

5. Cette expérience nous a permis de tracer la courbe dans la figure ci-contre qui représente la variation de ΔP en fonction du temps t . Déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



Exercice 7 : Oxydation de l'acide oxalique

On se propose de réaliser une manipulation nécessitant une solution S_1 d'acide oxalique (acide éthanedioïque) à 60mmol/l . Au laboratoire, on dispose d'une balance de précision,

de la verrerie nécessaire et des produits chimiques suivants : acide oxalique cristallisé de formule $(H_2C_2O_4, 2H_2O)$; acide sulfurique concentré; eau distillée; solution acidifiée de dichromate de potassium $2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$ à $16,7 \text{ mmol/l}$.

1. Quelle masse d'acide oxalique cristallisé est nécessaire pour préparer 100 mL de la solution S_1 ? Décrire le mode opératoire de la préparation de cette solution S_2 .
2. On étudie l'évolution en fonction du temps d'un mélange obtenu à partir de 50 mL de la solution S_1 d'acide oxalique et de 50 mL de solution de dichromate de potassium.

a. Établir l'équation de la réaction

entre les couples

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et $CO_2/H_2C_2O_4$.

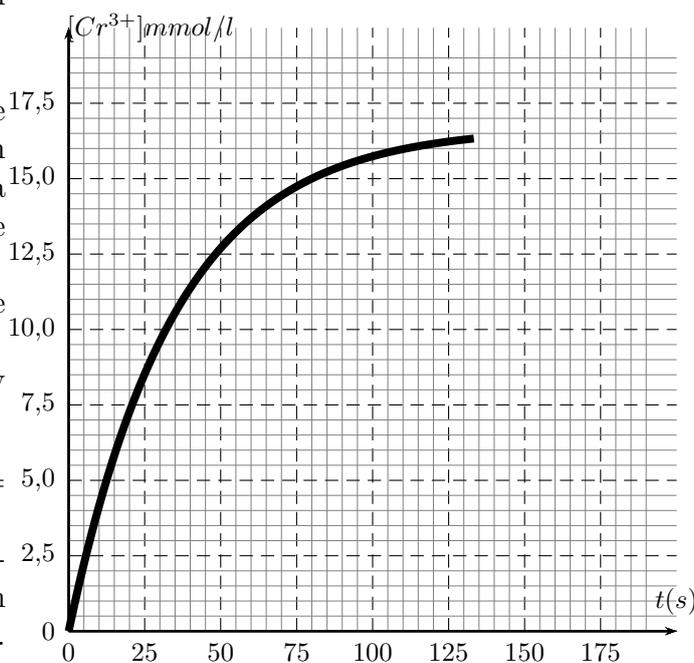
La température étant maintenue à $10^\circ C$, on suit la concentration des ions Cr^{3+} produits par la réaction. On obtient la courbe de la figure ci-contre

b. Définir la vitesse volumique de la réaction v .

Quelle relation existe-t-il entre v et $\frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$.

c. Déterminer cette vitesse à $t = 0$ s et $t = 50$ s.

d. Vers quelle limite la concentration en ions Cr^{3+} tend-elle? En déduire le temps de demi-réaction.



e. Interpréter qualitativement les variations de la vitesse de réaction au cours du temps.