

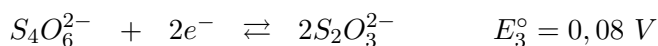
ER Cinétique Chimique

Cinétique avec prélèvement et dosage

On se propose de déterminer la constante k de vitesse d'une réaction chimique.

On donne : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

On donne les potentiels standards d'oxydoréduction :



On étudie l'action de l'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) sur l'ion peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$).

Pour cela, on prépare 20 mL d'une solution d'iodure de potassium à 25/30 mol.L⁻¹ et on complète à 250 mL. On obtient une solution S_A .

On prépare de même 20 mL d'une solution de peroxodisulfate de sodium à 25/60 mol.L⁻¹ et on complète à 250 mL. On obtient une solution S_B .

À l'instant $t = 0$, on mélange les deux solutions S_A et S_B pour obtenir un mélange de 500 mL. Toutes les 5 minutes, on prélève $V = 20 \text{ mL}$ de ce mélange, on rajoute approximativement 100 mL d'eau et on dose l'iode en solution par un volume V_1 d'une solution de thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) à $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

$t \text{ (min)}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
$V_1 \text{ (cm}^3\text{)}$	0	1,5	2,6	3,7	4,5	6,0	6,8	7,8	8,8	9,7	10,5	11,4	12,4	13,2	13,7

- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfate.
- 2) Pourquoi rajoute-t-on environ 100 mL d'eau après chaque prélèvement ?
- 3) Montrer qu'à chaque instant, on peut écrire $[I^-] = 2[S_2O_8^{2-}]$.
- 4) La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à I^- et aussi d'ordre partiel 1 par rapport à $S_2O_8^{2-}$; c'est à dire que la vitesse de la réaction vérifie la loi : $v = k.[I^-].[S_2O_8^{2-}]$.
 - a) Quelles sont les unités de la constante k ?
 - b) Montrer alors que $\frac{1}{[I^-]}$ est une fonction affine du temps.
- 5) Écrire l'équation bilan du dosage de l'iode par l'ion thiosulfate.
- 6) Établir une formule reliant $[I^-]$ au volume V_1 exprimé en cm^3 versé de thiosulfate pour doser l'iode.
Reproduire le tableau sur votre copie et le compléter en faisant figurer une deuxième ligne avec $[I^-]$ et une troisième ligne avec $\frac{1}{[I^-]}$.
- 7) Tracer alors $\frac{1}{[I^-]} = f(t)$.
En déduire la constante de vitesse k . On exprimera cette constante de vitesse avec les unités de concentration (mol.L^{-1}) et l'unité de temps (la seconde).

Solution

- 1) • Concentration de la préparation d'iodure de potassium :

$$C_{KI} = \frac{25}{30} \cdot \frac{20}{250} \simeq 66,7 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Concentration de la préparation de peroxydisulfate de sodium :

$$C_{Na_2S_2O_8} = \frac{25}{60} \cdot \frac{20}{250} \simeq 33,3 \text{ mmol.L}^{-1}$$

D'où les concentrations initiales en ions iodure et en ions peroxydisulfate dans le mélange :

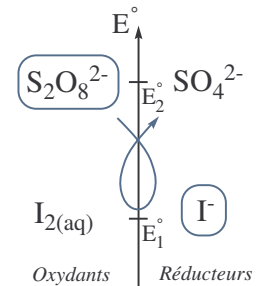
$$[I^-]_0 = \frac{C_{KI}}{2} = 33,3 \text{ mmol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [S_2O_8^{2-}]_0 = C_0 = \frac{C_{Na_2S_2O_8}}{2} = 16,7 \text{ mmol.L}^{-1}$$

On a donc : $[I^-]_0 = 2 \cdot [S_2O_8^{2-}]_0$

L'équation bilan est : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_2$ ①

- La réaction est avancée (les réactifs ont des domaines de prédominances disjoints / « règle du gamma à l'endroit »)

- et les réactifs ayant été introduits en proportions stoechiométriques, ces proportions sont conservées par la suite, ainsi que le montre le tableau de matière :



	$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	\longrightarrow	$2SO_4^{2-}$	+	I_2
$t_i = 0$	n_0		$2n_0$		0		0
t	$n_0 - \xi$		$2n_0 - 2\xi$		2ξ		ξ
en $mol.L^{-1}$	$C_0 - x$		$2C_0 - 2x$		$2x$		x

2) On dilue la solution pour diminuer la vitesse de la réaction ① qui continue à se dérouler pendant le dosage dans l'échantillon.

→ On bloque ainsi la cinétique.

La réaction de dosage ② (cf. 5)) est très rapide alors que la réaction ① est lente.

Rque : On pourrait aussi bloquer la cinétique en effectuant une **trempe thermique**.

3) D'après le tableau de matière précédent, on a $\forall t$: $[I^-] = 2 \cdot [S_2O_8^{2-}]$

4.a) $u(k) = mol^{-1}.L.s^{-1}$ car la vitesse de réaction (en $mol.L^{-1}.s^{-1}$) suit la loi : $v = k \cdot [I^-] \cdot [S_2O_8^{2-}]$

4.b) D'après 3), on peut encore écrire : $v = k \cdot [I^-] \cdot \frac{[I^-]}{2}$

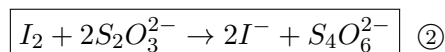
On a donc :

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

Soit, en séparant les variables et en intégrant :

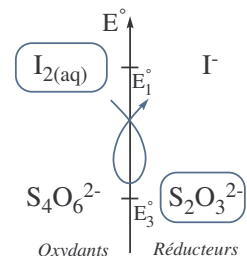
$$\int_{[I^-]_0}^{[I^-]_t} -\frac{d[I^-]}{[I^-]^2} = \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{[I^-]} - \frac{1}{[I^-]_0} = k \cdot t \Rightarrow \frac{1}{[I^-]} = \frac{1}{[I^-]_0} + k \cdot t$$

5) L'équation bilan du dosage de l'iode par l'ion thiosulfate est :



- La réaction est avancée (les réactifs ont des domaines de prédominances disjoints / « règle du gamma à l'endroit »)

- On peut donc l'utiliser comme réaction de titrage.



6) À l'équivalence de ②, les ions thiosulfates ont été introduits en proportions stoechiométriques avec les ions iodures prélevés à l'instant t du mélange des deux solutions \mathcal{S}_A et \mathcal{S}_B . On a donc :

$$\frac{n_{\text{éq}}(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{n_t(I_2)}{1} \Leftrightarrow \frac{C_1 \cdot V_{1,t}}{2} = \frac{[I_2](t) \cdot V}{1} \Rightarrow x = [I_2](t) = \frac{C_1}{2} \cdot \frac{V_{1,t}}{V}$$

D'après le tableau de matière : $[I^-] = 2C_0 - 2x = 2C_0 - C_1 \cdot \frac{V_1}{V}$

Soit, numériquement (avec V_1 en cm^3) : $[I^-] = 33,3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4} \times V_1$

On peut donc calculer $[I^-]$ au cours du temps et en déduire $\frac{1}{[I^-]}$:

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
V_1 (cm^3)	0	1,5	2,6	3,7	4,5	6,0	6,8	7,8
$100 \cdot [I^-]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	3,33	3,26	3,20	3,15	3,11	3,03	2,99	2,94
$\frac{1}{[I^-]}$ ($L \cdot mol^{-1}$)	30,03	30,72	31,25	31,80	32,21	33,00	33,44	34,01

t (min)	40	45	50	55	60	65	70
V_1 (cm^3)	8,8	9,7	10,5	11,4	12,4	13,2	13,7
$100 \cdot [I^-]$ ($mol \cdot L^{-1}$)	2,89	2,85	2,81	2,76	2,71	2,67	2,65
$\frac{1}{[I^-]}$ ($L \cdot mol^{-1}$)	34,60	35,15	35,65	36,23	36,90	37,45	37,81

7) Par régression linéaire, on vérifie que l'on obtient bien une droite puisque le coefficient de corrélation linéaire est tel que :

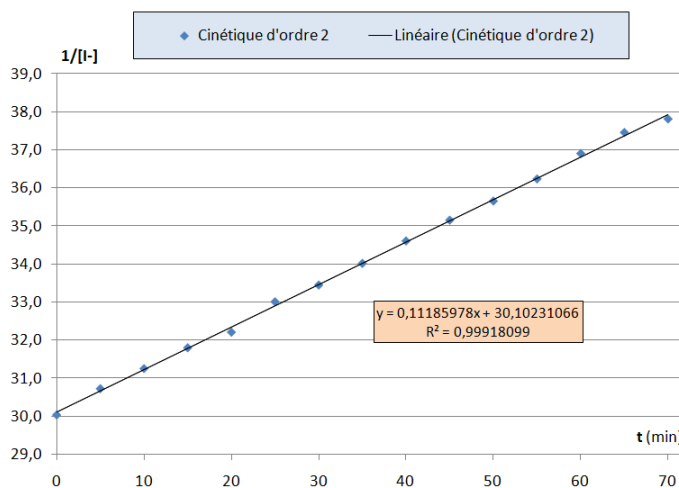
$$R = r^2 = 0,9991$$

On a donc

$$\frac{1}{[I^-]} = \frac{1}{[I^-]_0} + k \cdot t = b + a \cdot t$$

avec $a = k = 0,112 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot \text{min}^{-1}$
soit :

$$k = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$$



$\frac{V_1}{V}$ est sans dimension : on peut choisir d'exprimer V_1 en cm^3 , si on fait de même pour V ($V = 20 \text{ cm}^3$)

▲ 1 min^{-1} correspond à $\frac{1}{60 \text{ s}}$ soit $\frac{1}{60} \cdot s^{-1}$