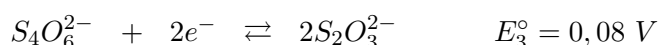
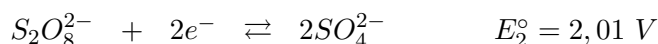
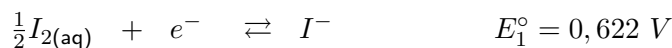


## ★ ER ★ Cinétique avec prélèvement et dosage

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 peroxydisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ).

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

On prépare de même 20 mL d'une solution de peroxydisulfate de sodium à 25/60 mol.L<sup>-1</sup> 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 peroxydisulfate.
- 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  $\text{cm}^3$  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 ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) 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 :

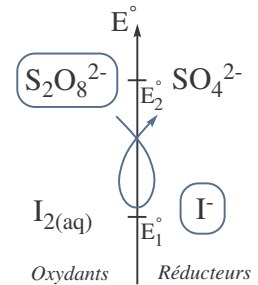
$$[I^-]_0 = \frac{C_{KI}}{2} = 33,3 \text{ mmol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [S_2O_8^{2-}]_0 = C_0 = \frac{C_{Na_2S_2O_8}}{2} = 16,7 \text{ mmol.L}^{-1}$$

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 :



	$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	$\rightarrow$	$2SO_4^{2-}$	+	$I_2$
$t_i = 0$	$n_0$		$2n_0$		0		0
$t$	$n_0 - \xi$		$2n_0 - 2\xi$		$2\xi$		$\xi$
en mol.L <sup>-1</sup>	$C_0 - x$		$2C_0 - 2x$		$2x$		$x$

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

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

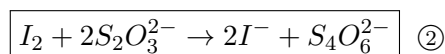
On a donc :

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

Soit, en séparant les variables et en intégrant :

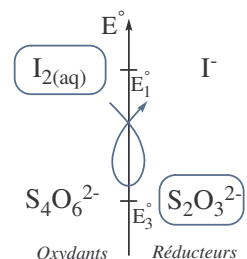
$$\int_{[I^-]_0}^{[I^-]_t} -\frac{d[I^-]}{[I^-]^2} = \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{[I^-]} - \frac{1}{[I^-]_0} = k \cdot t \Rightarrow \frac{1}{[I^-]} = \frac{1}{[I^-]_0} + k \cdot t$$

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 :

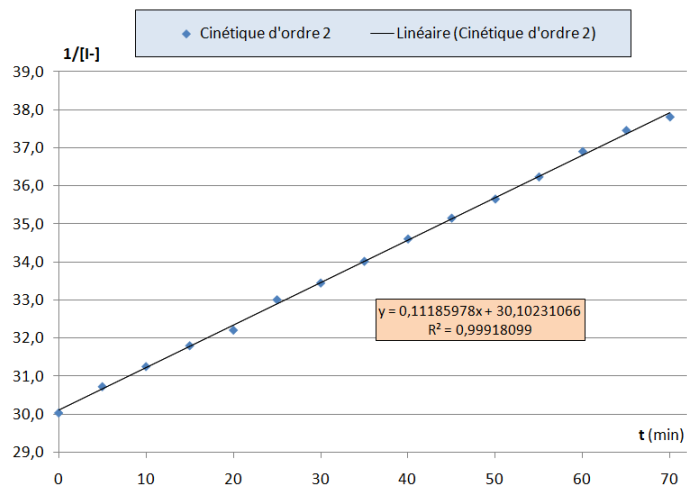
$$R = r^2 = 0,9991$$

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  $V$  ( $V = 20 \text{ cm}^3$ )

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