

Avancement d'une réaction chimique

Méthode de dosage par prélèvement



Librairie EL-ANOUAR
03 شارع بغداد بنرعلي 3040
Mr. BEN MARAI A.
Tél : 97 05 55 15

Définition

L'**avancement d'une réaction**, notée x , est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.

Soit la réaction symbolisée par : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

On dit que la réaction a marché (ou avancé) une fois depuis l'état initial, si 'a' moles de 'A' et 'b' moles de 'B' ont disparu et 'c' moles de 'C' et 'd' moles de 'D' sont apparues. On dit encore que les réactifs ont disparu et les produits sont apparus en quantités stœchiométriques.

L'avancement 'x' d'une réaction est une grandeur qui s'exprime en 'mol'.

Tableau d'avancement d'un système

Permet d'écrire l'état du système chimique à tous instant de la transformation chimique.

Equation de la réaction		a A	+	b B	→	c C	+	d D
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière en mol						
Initiale	0	$n_i(A)$		$n_i(B)$		0		0
Intermédiaire	x	$n_i(A) - a.x$		$n_i(B) - b.x$		c.x		d.x
Finale	x_f	$n_i(A) - a.x_f$		$n_i(B) - b.x_f$		c.x_f		d.x_f

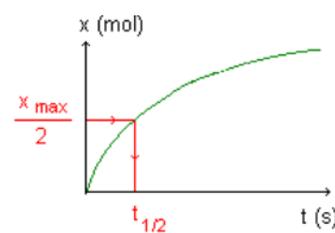
Avancement final & avancement maximal

- ❖ L'avancement final ' x_f ' est la valeur de l'avancement en fin de la réaction.
- ❖ L'avancement maximal ' x_{max} ' est la valeur calculée de l'avancement en supposant la réaction pratiquement totale.
 - Pour une réaction totale, un réactif prenant part à cette réaction est dit **réactif limitant (ou en défaut)** de cette réaction si sa quantité devient nulle à l'état final.
 - Pour une réaction limitée aucun des réactifs prenant part à cette réaction ne disparaît totalement en fin de la réaction.

Temps de demi-réaction

C'est le temps, noté ' $t_{1/2}$ ', de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement 'x' est égal à la moitié de l'avancement final.

$$t = t_{1/2} \implies x_{1/2} = x_{final}/2$$



Méthode de dosage par prélèvement

ETUDE CINETIQUE PAR DOSAGE DE LA TRANSFORMATION DES IONS PEROXODISULFATE ET DES IONS IODURES

Matériel :

- 1 éprouvette graduée de 25 mL
- 2 tubes à essai avec bouchons
- 2 pipettes jaugées de 25 mL
- 1 pipette jaugée de 2 mL
- 1 burette graduée de 25 mL
- 3 béchers de 100 mL
- 1 grand bécher de 500 mL (eau glacée)
- 1 chronomètre

Produits :

- Solution de peroxydisulfate de sodium ($2Na^+ ; S_2O_8^{2-}$) aq ; $c = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'iodure de potassium ($K^+ ; I^-$) aq ; $c = 5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ ; S_2O_3^{2-}$) aq ; $c = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Empois d'amidon
- Eau glacée

Objectifs :

Mettre en évidence le paramètre temps en chimie par le suivi de la transformation chimique entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure.

- Tracer les courbes d'évolution $[I_2] = f(t)$ et $x = g(t)$

Présentation de la démarche :

La manipulation consiste à :

Suivre l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate en effectuant des prélèvements successifs et en titrant le diiode formé à l'aide d'une solution d'ions thiosulfate, pour ce faire des expériences préliminaires qualitatives sont proposées afin d'explicitier le protocole utilisé.

Représenter en fonction du temps l'évolution de la concentration molaire en diiode au cours de la transformation.

N.B. La difficulté de cette manipulation est de bien faire la différence entre la transformation étudiée et l'outil de suivi qui met en jeu la réaction de titrage.

I- Manipulation :

- 1) Expériences qualitatives préliminaires :

1^{ère} expérience : mise en évidence de la formation lente du diiode lors de la transformation étudiée :

- Placez dans un tube à essai environ 5 mL d'une solution de peroxodisulfate de sodium ($2K^+ ; S_2O_8^{2-}$)aq et environ 2 mL d'une solution d'iodure de potassium, ($K^+ ; I^-$)aq.
- Bouchez le tube, l'agitez et observez (notez vos observations).

2^{ème} expérience : caractérisation du diiode formé par l'utilisation d'empois d'amidon :

- Recommencez l'expérience précédente en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon
- Bouchez le tube, l'agitez et observez (notez vos observations).

3^{ème} expérience : mise en évidence de la réaction de titrage :

- Dans chacun des deux tubes à essai précédents, ajoutez progressivement et en agitant environ 7 mL d'une solution de thiosulfate de sodium, ($2Na^+ ; S_2O_3^{2-}$)aq.
 - Bouchez le tube, l'agitez et observez (notez vos observations).
- 2) Suivi temporel de la transformation par dosage :
- Préparez dans un bécher 25 mL de solution de peroxodisulfate de sodium de concentration molaire $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et dans un second bécher 25 mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire $5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Déclenchez le chronomètre, date $t = 0$, en versant l'une des solutions dans l'autre.
 - Homogénéisez le mélange réactionnel en le versant à nouveau dans le premier bécher.
 - Prélevez à la pipette à différentes dates, 2 mL du mélange réactionnel. Ce prélèvement est versé dans un bécher contenant 25 mL d'eau glacée et la date t_i correspondant à cette opération est relevée.
 - Titrez ce mélange par la solution de thiosulfate de sodium en agitant. Lorsque la coloration devient jaune très claire, ajoutez quelques gouttes d'empois d'amidon.
 - Notez le volume de la solution de thiosulfate de sodium $V(S_2O_3^{2-})$ versé à l'équivalence pour réaliser le titrage du diiode à la date t_i .
 - Consignez vos résultats dans le tableau ci-dessous :

Date de prélèvement proposée (min)	2	5	8	13	18	23	28	35	45	60
Date de prélèvement effective t_i (min)										
$V(S_2O_3^{2-})$ (mL)										
$[I_2]$ à la date t_i (mol.L^{-1})										
x à la date t_i (mol)										



Librairie EL-ANOUAR
3040 شارع بغداد بصرى حطبي
Mr. BEN MARAI A.
Tél : 97 05 55 15

II Questions :

- Quelle est l'équation de la réaction mise en jeu :
Dans la transformation étudiée : entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure. Couple oxydant /

réducteur : $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et I_2/I^-

Dans la réaction de titrage : entre le diiode formé et les ions thiosulfate. couple oxydant / réducteur :

I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

- Quelles conclusions peut-on tirer des expériences qualitatives préliminaires 1 et 2 ? Et de l'expérience 3 ?
- Etablissez le tableau d'avancement pour la réaction de dosage à une date t_i et exprimez $[I_2]$ en fonction du volume équivalent noté V_E (vous devrez trouver l'expression de x_E , avancement de la réaction à l'équivalence). Calculer $[I_2]$ pour chaque date et remplissez le tableau de mesures.
- A l'aide de ces mesures tracez la courbe représentant $[I_2] = f(t)$.
- Etablissez le tableau d'avancement pour la transformation étudiée entre les ions peroxydisulfate et les ions iodures. Vous indiquerez, en justifiant, quel est le réactif limitant.
- Déduisez-en la relation entre l'avancement de la réaction x et la concentration molaire en diiode. Calculer x pour chaque date et remplissez le tableau de mesures.
- A l'aide de ces mesures tracez la courbe représentant $x = f(t)$.
- Commentez en une phrase l'évolution de la vitesse au cours du temps. Justifiez. (il est possible de calculer les vitesses aux dates $t = 0$ min, $t = 10$ min et $t = 30$ min grâce aux coefficients directeur des tangentes à la courbe $x = f(t)$ en ces dates).
- Déterminez le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette transformation chimique.

Exercice d'application

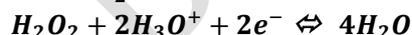
Dans un erlenmeyer contenant 20 mL d'une solution aqueuse $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'eau oxygénée H_2O_2 , on ajoute 40 mL d'une solution aqueuse acidifiée $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'iodure de potassium KI. Une coloration brune apparaît qui devient de plus en plus foncée.

- A quoi est due la coloration brune. La réaction étudiée est rapide ou lente ?
- Sachant que les couples redox mis en jeu sont H_2O_2/H_2O et I_2/I^- . Ecrire l'équation chimique d'oxydo-réduction modélisant cette transformation.
- Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu acide ?
- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- En supposant que la réaction est totale, déterminer son avancement final x_f ainsi que les quantités de matière des différents espèces dans l'état final.

Solution

a. La coloration brune est due à la formation des molécules I_2 . La réaction étudiée est lente, car il y a une variation progressive de la couleur brune (Une coloration brune apparaît qui devient de plus en plus foncée.)

b. les demi-équations : $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$



Equation bilan : $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 4H_2O$

c. les ions H_3O^+ sont consommés par la réaction = H_3O^+ est un réactif.

d. $n_i(I^-) = C_2 \cdot V_2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 20 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ / $n_i(H_2O_2) = C_1 \cdot V_1 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Equation de la réaction		$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons I_2 + 4H_2O$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière en (10^{-4} mol)				
Initiale ($t = 0$)	0	4	20	excès	0	excès
Intermédiaire ($t \neq 0$)	x	4 - x	20 - 2.x		x	
Finale ($t = t_f$)	x_f	4 - x_f	20 - 2. x_f		x_f	

e. Réaction totale \rightarrow Réactif limitant ?

$n_i(I^-)/2 = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol} > n_i(H_2O_2)/1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow H_2O_2$ est le réactif limitant $\rightarrow 4 - x_f = 0 \rightarrow x_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Composition finale du système :

$n_f(I^-) = 12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$n_f(H_2O_2) = 0$

$n_f(I_2) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$



Librairie EL-ANOUAR
3040 شارع بغداد بنر حطي
Mr. BEN MARAI A.
Tél : 97 05 55 15