



## TP N°3 :

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

### I Manipulations et mesures :



Solution de peroxodisulfate de sodium

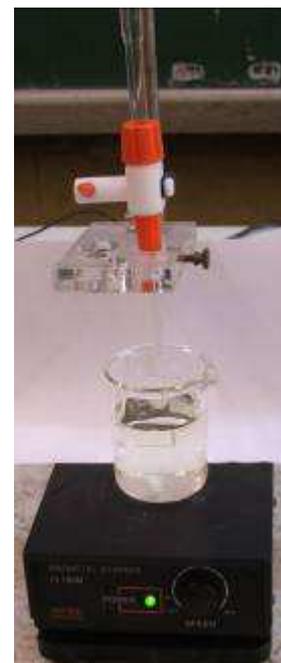
Solution d'iodure de potassium



Résultat de l'expérience préliminaire 1



Résultat de expérience préliminaire 2



Montage de dosage



Résultat de expérience préliminaire 2

Résultat de expérience préliminaire 1

Solution de thiosulfate de sodium



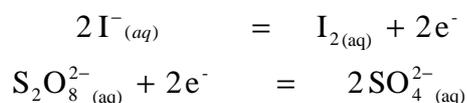
Résultat de expérience préliminaire 3

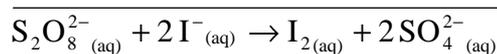
<b>Date de prélèvement proposée (min)</b>	2	5	8	13	18	23	28	35	45	60
<b>Date de prélèvement t<sub>i</sub> effective (min)</b>	2	5.15	8	13.15	18.15	23.15	28	35	45	60.25
<b>V(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (mL)</b>	3.1	6.8	9.1	11.45	13.95	15.3	15.95	17.15	17.85	17.4
<b>[I<sub>2</sub>] à la date t<sub>i</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,003 875	0,008 5	0,011 375	0,014 3125	0,017 4375	0,019 125	0,019 9375	0,021 4375	0,022 3125	0,021 75
<b>x à la date t<sub>i</sub> (mol)</b>	0,000 1938	0,000 425	0,000 5688	0,000 7156	0,000 8719	0,000 9563	0,000 9969	0,001 0719	0,001 1156	0,001 0875

### II Questions :

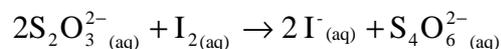
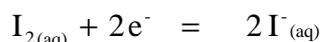
a. Equation de la réaction mise en jeu :

➤ Dans la transformation étudiée :





➤ Dans la réaction de titrage :



b. Expériences qualitatives préliminaires 1 et 2 :

Formation lente du diiode, et caractérisation du diiode par l'empois d'amidon dans l'expérience 2 (formation d'un complexe de couleur violette entre les molécules de diiode et d'amidon).

Expérience 3 :

La réaction entre le diiode et les ions thiosulfate est rapide et permet le titrage du diiode, l'utilisation d'empois d'amidon (ou de thiodène) permet de repérer l'équivalence plus aisément.

c. Tableau d'avancement pour la réaction de dosage à une date  $t_i$  :

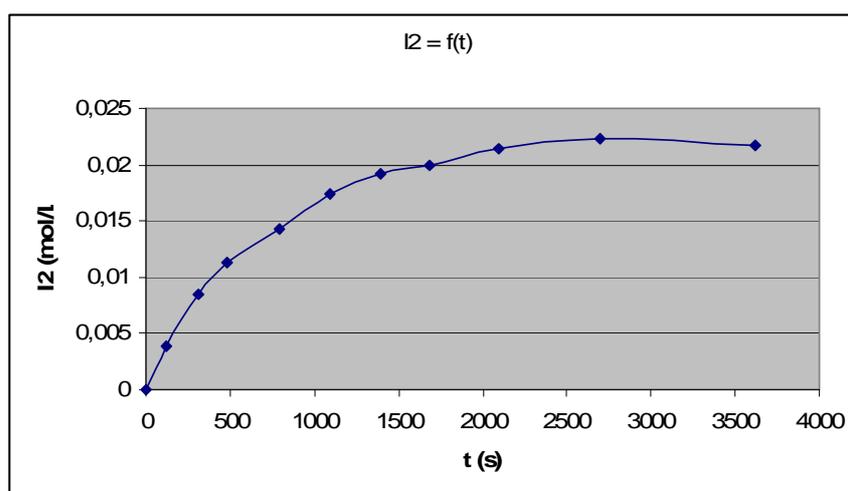
Equation de la réaction		$\text{I}_2(\text{aq})$	+	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2\text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
Etat	Avancement (mol)	$n(\text{I}_2)$		$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$		$n(\text{I}^-)$		$n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$
Initial	0	$[\text{I}_2] \times V_{\text{I}_2}$		$c \times V$		0		0
En cours	x	$[\text{I}_2] \times V_{\text{I}_2} - x_E$		$c \times V - x$		2x		x
A l'équiv	$x_E$	$[\text{I}_2] \times V_{\text{I}_2} - x_E$		$c \times V_E - 2x_E$		$2x_E$		$x_E$

A l'équivalence du dosage, la quantité de matière des deux réactifs est nulle :

$$\begin{cases} [\text{I}_2] \times V_{\text{I}_2} - x_E = 0 \\ c \times V_E - 2x_E = 0 \end{cases} \quad \text{D'où } x_E = [\text{I}_2] \times V_{\text{I}_2} = \frac{c \times V_E}{2} \quad \text{et} \quad \boxed{[\text{I}_2] = \frac{c \times V_E}{2 \times V_{\text{I}_2}} = 1.25 \times V_E}$$

On connaît  $c = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  et  $V_{\text{I}_2} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ L}$

d. Courbe :





e. Tableau d'avancement pour la transformation étudiée :

Equation de la réaction		$2 \Gamma_{(aq)}$	+	$S_2O_8^{2-} (aq)$	$\rightarrow$	$2 SO_4^{2-} (aq)$	+	$I_2(aq)$
Etat	Avancement (mol)	$n(\Gamma)$		$n(S_2O_8^{2-})$		$n(S_4O_6^{2-})$		$n(I_2)$
Initial	0	$1,25 \cdot 10^{-2}$		$1,25 \cdot 10^{-3}$		0		0
En cours	x	$1,25 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot x$		$1,25 \cdot 10^{-3} - x$		$2 \cdot x$		x
final	$x_{max}$	$1,25 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot x_{max}$		$1,25 \cdot 10^{-3} - x_{max}$		$2 \cdot x_{max}$		$x_{max}$

Calcul de la quantité de matière de  $\Gamma$  :  $n = c \times V = 5,00 \cdot 10^{-1} \times 25,0 \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-2}$  mol

Calcul de la quantité de matière de  $S_2O_8^{2-}$  :  $n = c \times V = 5,00 \cdot 10^{-2} \times 25,0 \cdot 10^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-3}$  mol

Détermination de  $x_{max}$  et du réactif limitant :

$$1,25 \cdot 10^{-2} - 2x_{max} = 0 \quad x_{max} = 6,25 \cdot 10^{-3}$$

On résout :

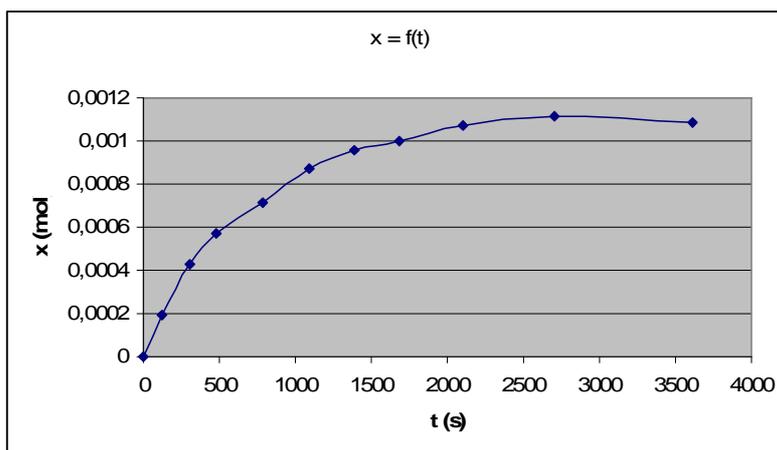
$\Leftrightarrow$

$$1,25 \cdot 10^{-3} - x_{max} = 0 \quad x_{max} = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

L'équation qui permet de déterminer  $x_{max}$  correspond au réactif limitant : le réactif limitant est constitué par les ions peroxodisulfate et  $x_{max} = 1,25 \cdot 10^{-3}$  mol.

f. On voit dans le tableau que l'on a  $x = n(I_2)$  or  $n(I_2) = [I_2] \times V_{TOTAL}$  donc  $x = 50,0 \cdot 10^{-3} \times [I_2]$

g. Courbe :



h. On sait que  $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ , la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe  $x = g(t)$ . On voit qu'au fur à mesure du temps, **cette pente diminue donc la vitesse diminue.**

Calculs possibles : (voir tableau Excel) :

$t = 0s$        $v = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$t = 789s$        $v = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$t = 2100 s$        $v = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

i. Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

$t = t_{1/2}$  pour  $x = x_{max}/2 = 6,25 \cdot 10^{-4}$  mol **soit  $t_{1/2} = 601 s$**

La réaction est totale mais ici on n'a pas atteint la fin de la réaction sur la courbe donc on ne peut pas lire  $x_{max}$  sur la courbe.