Titrage avec une réaction lente

Bac S 2007 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples étudiés.

Couple $I_2\,(aq)\,/\,I^-\,(aq)$: $\quad I_2\,(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-\,(aq)$

Couple $H_2O_2\,(aq)\,/\,H_2O\,(l)$:

$H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$

$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$ et $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$

MÉTHODE
Équilibrer dans l'ordre : l'élément autre que O et H, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons.

1.2 En déduire l'équation de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure.

Les réactifs sont l'oxydant H_2O_2 et le réducteur I^- :

réduction : $H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$

oxydation : $2\,I^-\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,e^-$

Chaque demi-équation échange deux électrons : on les additionne membre à membre.

$H_2O_2\,(aq) + 2\,I^-\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(l)$

PIÈGE
Laisser des électrons dans l'équation finale : autant d'électrons cédés par le réducteur que d'électrons captés par l'oxydant.

1.3 Comment évolue la coloration de la solution au cours du temps ?

Le diiode, seule espèce colorée, est un produit de la réaction : sa concentration augmente progressivement puisque la réaction est lente.

La solution, incolore au départ, jaunit puis sa teinte jaune fonce jusqu'à la fin de la réaction.

1.4 Donner les principales étapes du protocole permettant de préparer la solution d'eau oxygénée diluée dix fois.

Données utiles $V_2 = 50$ mL ; $C_2 = \dfrac{C_{com}}{10}$

La quantité de soluté se conserve lors d'une dilution : $C_{com}\,V = C_2\,V_2$, donc $V = \dfrac{V_2}{10} = \dfrac{50}{10} = 5{,}0$ mL.

- Verser un peu de solution commerciale dans un bécher et en prélever 5,0 mL avec une pipette jaugée munie d'une propipette.
- Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 50,0 mL.
- Remplir d'eau distillée jusqu'aux trois quarts, boucher, agiter.
- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée, boucher, homogénéiser.

On prélève $V = 5{,}0$ mL de solution commerciale (pipette jaugée) et on complète à 50 mL dans une fiole jaugée.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée donne la précision attendue. Ne jamais pipeter directement dans le flacon.

2.1 Déterminer le coefficient de proportionnalité k entre l'absorbance et la concentration en diiode.

Données utiles $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $A_0 = 0{,}60$

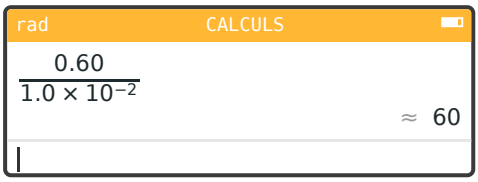
$A = k\,[\text{I}_2]$, donc pour la solution étalon $A_0 = k\,C_0$:

$$k = \frac{A_0}{C_0} = \frac{0{,}60}{1{,}0 \times 10^{-2}}$$

$$\boxed{k = 60\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

COMPRENDRE
L'absorbance n'a pas d'unité, donc k s'exprime en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Deux chiffres significatifs, comme A_0 et C_0. Cette proportionnalité est la loi de Beer-Lambert.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Compléter le tableau d'avancement donné en annexe.

Données utiles quantités initiales : $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_2V_2$; $n_0(\text{I}^-) = C_1V_1$; ions H^+ en large excès

Voir l'annexe complétée ci-dessous. Les quantités de réactifs diminuent de x pour H_2O_2 et de $2x$ pour I^- ; celle de diiode vaut x.

$$\boxed{n(\text{H}_2\text{O}_2) = C_2V_2 - x\ ;\ n(\text{I}^-) = C_1V_1 - 2x\ ;\ n(\text{I}_2) = x}$$

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant I^- et écrire $C_1V_1 - x$.

COMPRENDRE
Les « ions oxonium » de l'énoncé, H_3O^+, sont les ions notés $\text{H}^+(\text{aq})$ dans l'équation. L'annexe écrit les produits dans l'ordre inverse de l'équation de la question 1.2 : bien repérer la colonne du diiode.

Équation chimique		H_2O_2(aq) + 2 I^-(aq) + 2 H^+(aq) = 2 H_2O(l) + I_2(aq)				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	C_2V_2	C_1V_1	excès	solvant	0
En cours	x	$C_2V_2 - x$	$C_1V_1 - 2x$	excès	solvant	x
État final	x_{max}	$C_2V_2 - x_{max}$	$C_1V_1 - 2x_{max}$	excès	solvant	x_{max}

2.2.1 · Annexe complétée : tableau d'avancement (en orange, ce que l'élève écrit)

2.2.2 Quelle relation littérale lie l'avancement x et la concentration en diiode dans le mélange réactionnel ?

D'après le tableau, $n(\text{I}_2) = x$, et le volume du mélange est $V_1 + V_2$.

$$\boxed{[\text{I}_2] = \frac{x}{V_1 + V_2}}$$

PIÈGE
Diviser par V_2 seul ou par le volume de la cuve : la concentration est celle du mélange, de volume total $V_1 + V_2$.

2.2.3 En déduire la relation littérale entre l'absorbance A et l'avancement x.

$A = k\,[\text{I}_2]$ avec $[\text{I}_2] = \dfrac{x}{V_1 + V_2}$.

$$\boxed{A = \frac{k\,x}{V_1 + V_2}}$$

COMPRENDRE
A est proportionnelle à x : suivre l'absorbance au cours du temps revient à suivre l'avancement de la réaction.

2.2.4 En supposant que l'iodure de potassium est le réactif en défaut, calculer l'avancement dans l'état final, puis la valeur finale de l'absorbance.

Données utiles $V_1 = 25$ mL ; $C_1 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_2 = 50$ mL ; $k = 60$ L · mol^{-1} (2.1)

Si I^- est limitant, il est entièrement consommé (réaction totale) : $C_1 V_1 - 2x_{\max} = 0$.

$$x_{\max} = \frac{C_1 V_1}{2} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 25 \times 10^{-3}}{2} = 6{,}3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

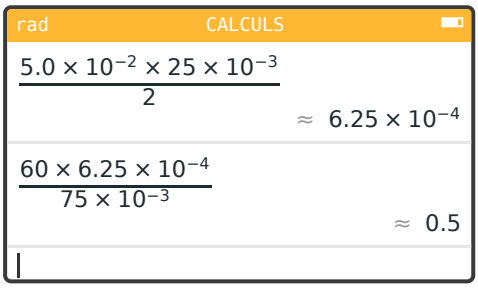
$$A_{\max} = \frac{k\, x_{\max}}{V_1 + V_2} = \frac{60 \times 6{,}25 \times 10^{-4}}{(25+50) \times 10^{-3}} = 0{,}50$$

$x_{\max} = 6{,}3 \times 10^{-4}$ mol et $A_{\max} = 0{,}50$

PIÈGE
Écrire $x_{\max} = C_1 V_1$ en oubliant la division par 2, ou laisser les volumes en mL.

MÉTHODE
Garder la valeur non arrondie ($6{,}25 \times 10^{-4}$ mol) dans le calcul suivant et n'arrondir que le résultat annoncé.

À LA CALCULATRICE



3.1 Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction v en fonction de V_1, V_2 et x, puis montrer que $v = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$.

Par définition, pour un mélange de volume $V_1 + V_2$:

$$v = \frac{1}{V_1 + V_2}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

D'après la question 2.2.3, $x = \frac{A\,(V_1+V_2)}{k}$. Comme k, V_1 et V_2 sont constants :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{V_1+V_2}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$$

donc $v = \frac{1}{V_1+V_2} \times \frac{V_1+V_2}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$.

$$v = \frac{1}{V_1+V_2}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$$

COMPRENDRE
Le programme actuel parle de vitesse volumique d'apparition d'un produit : ici $\frac{\mathrm{d}[I_2]}{\mathrm{d}t}$, qui est égale à v puisque $[I_2] = \frac{x}{V_1+V_2}$.

3.2 À partir de la courbe, dire comment évolue v au cours du temps et interpréter cette évolution.

$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $A = f(t)$, et v lui est proportionnelle. Les tangentes sont de moins en moins inclinées quand t augmente.

Interprétation : les réactifs sont consommés, leur concentration diminue ; or la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

La vitesse v est maximale à $t = 0$, puis diminue jusqu'à s'annuler, car la concentration des réactifs diminue.

PIÈGE
Répondre « la courbe monte donc la vitesse augmente » : la vitesse se lit sur la pente de la courbe, pas sur la valeur de A.

3.3 Expliquer pourquoi on peut considérer qu'au bout de 15 minutes le système a atteint son état final.

À partir de $t = 15$ min, la courbe présente un palier horizontal : A reste égale à 0,37. La tangente est horizontale, donc $\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = 0$ et $v = 0$.

L'absorbance, donc l'avancement, ne varie plus après 15 min : le système n'évolue plus, l'état final est atteint.

3.4 Définir puis déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Données utiles absorbance finale lue sur la courbe : $A_f = 0{,}37$

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

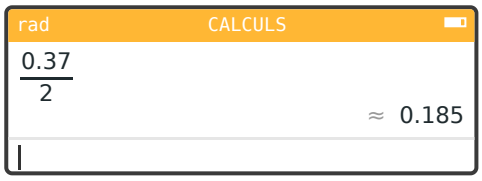
A étant proportionnelle à x : $A(t_{1/2}) = \frac{A_f}{2} = \frac{0{,}37}{2} = 0{,}185$.

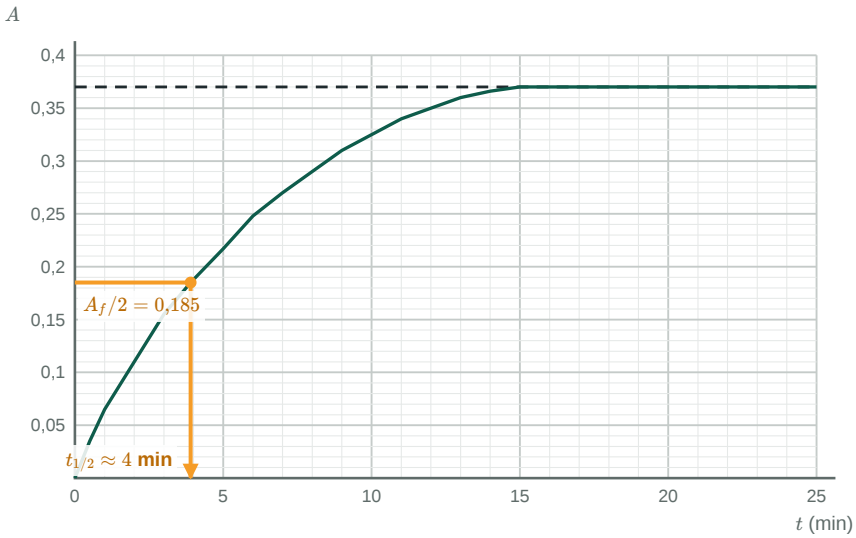
On lit l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée 0,185.

$t_{1/2} \approx 4$ min

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale (7,5 min) ou la moitié de l'absorbance prévue en 2.2.4 : c'est la moitié de la valeur finale réellement atteinte, lue sur le palier.

À LA CALCULATRICE





3.4 · Courbe du sujet : lecture de $t_{1/2}$ à l'ordonnée $A_f/2$

3.5.1 À partir de l'absorbance dans l'état final, montrer que $x_{\max} = 4{,}6 \times 10^{-4}$ mol. L'hypothèse faite en 2.2.4 est-elle correcte ?

Données utiles $A_f = 0{,}37$ (courbe) ; $k = 60\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$ (2.1) ; $V_1 + V_2 = 75$ mL ; $C_1V_1 = 1{,}25 \times 10^{-3}$ mol

D'après la relation de la question 2.2.3 :

$$x_{\max} = \frac{A_f\,(V_1 + V_2)}{k} = \frac{0{,}37 \times 75 \times 10^{-3}}{60} = 4{,}6 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$$

Cette valeur est inférieure à $6{,}3 \times 10^{-4}$ mol : la réaction, totale, s'arrête avant que les ions iodure soient épuisés. Il en reste $C_1V_1 - 2x_{\max} = 1{,}25 \times 10^{-3} - 2 \times 4{,}6 \times 10^{-4} = 3{,}3 \times 10^{-4}$ mol.

$x_{\max} = 4{,}6 \times 10^{-4}$ mol, valeur attendue ; l'hypothèse est fausse : le réactif limitant est H_2O_2.

COMPRENDRE
La réaction étant totale, elle ne s'arrête que lorsqu'un réactif est épuisé. Ce n'est ni I^- ni H^+ (en excès) : c'est donc le peroxyde d'hydrogène.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.37 \times 75 \times 10^{-3}}{60} \approx 4.625 \times 10^{-4}$$

$$1.25 \times 10^{-3} - 2 \times 4.6 \times 10^{-4} \approx 3.3 \times 10^{-4}$$

3.5.2 Déterminer la valeur de C_2 et en déduire celle de C_{com}.

Données utiles $x_{max} = 4{,}6 \times 10^{-4}$ mol (3.5.1) ; $V_2 = 50$ mL ; dilution au dixième (1.4)

H_2O_2 est limitant : $C_2 V_2 - x_{max} = 0$.

$$C_2 = \frac{x_{max}}{V_2} = \frac{4{,}6 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = 9{,}2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution commerciale est dix fois plus concentrée : $C_{com} = 10\,C_2$.

$C_2 = 9{,}2 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} et $C_{com} = 9{,}2 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}

PIÈGE
Diviser par le volume du mélange (75 mL) : C_2 est la concentration de la solution d'eau oxygénée avant mélange, de volume V_2. Ne pas oublier ensuite le facteur de dilution.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{4.6 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} \approx 0.0092$$

$$10 \times 9.2 \times 10^{-3} \approx 0.092$$

3.5.3 La réaction étudiée a-t-elle toutes les caractéristiques d'une réaction de titrage ? Conclure.

Une réaction support de titrage doit être totale, rapide et unique. La réaction étudiée est totale, mais elle est lente : il faut environ 15 min pour atteindre l'état final.

Non : la réaction est totale mais pas rapide. Elle ne convient pas à un titrage direct ; elle a permis de doser H_2O_2 uniquement parce qu'on a attendu l'état final.

COMPRENDRE
Lors d'un titrage, on repère l'équivalence au fil des ajouts de réactif titrant : chaque ajout doit réagir quasi instantanément, sinon l'équivalence est dépassée sans être détectée.