

Manipulation n°75

■ Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide

• Objectif

- Etude de deux facteurs cinétiques : température et concentration sur la vitesse d'une réaction.

L'acidification d'une solution de thiosulfate de sodium provoque l'apparition lente d'un précipité de soufre colloïdal. On peut mettre à profit la lenteur du phénomène pour mesurer le temps nécessaire pour que ce précipité cache une croix dessinée sous le becher.



• Matériel et réactifs

- Erlen de 100 mL ; éprouvette graduée ; chronomètre ; thermomètre ; feuille de papier blanc.
- Solution de thiosulfate de sodium environ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (40 g L^{-1}) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- Solution d'acide chlorhydrique molaire.

■ 75.1. Influence de la concentration

• Mode opératoire et résultats

Placer dans le becher un mélange de concentrations initiales connues en ion thiosulfate, en acide chlorhydrique. Ce becher est placé au préalable au dessus d'une feuille de papier sur laquelle on a dessiné au crayon feutre une croix. Au moment où l'on verse l'acide chlorhydrique, on met en marche le chronomètre tout en agitant légèrement la solution pour l'homogénéiser.

On arrête le chronomètre à l'instant où la croix disparaît. On obtient ainsi le même avancement de la réaction pour tous les mélanges étudiés, ce qui permet de comparer la vitesse moyenne de la réaction de formation du soufre colloïdal.

Différents mélanges sont préparés en utilisant la solution $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de l'eau et la solution molaire d'acide chlorhydrique. La température du mélange est mesurée.

Valeurs obtenues (les temps dépendent beaucoup de la température du milieu réactionnel).

Essais à 26 °C	1	2	3	4	5
Volume V_0 de thiosulfate / mL	10	20	30	40	50
Volume V_1 d'acide chlorhydrique / mL	5	5	5	5	5
Volume V_3 d'eau / mL	40	30	20	10	0
Temps nécessaire / s	98	41	30	21	17

• Interprétation des résultats : ordre partiel par rapport aux ions thiosulfate



Quantités de matière en mol :

$$\text{à l'instant } t = 0: a_0 = 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot V_0 \quad b_0 = 1 \cdot 10^{-3} \cdot V_1$$

$$\text{à l'instant } t: a_0 - x \quad b_0 - 2x \quad x \quad x$$

Postulons un ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions thiosulfate et aux ions oxonium, l'équation cinétique s'écrit :

$$V = \frac{1}{V} \frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{k}{V^2} (a_0 - x)(b_0 - 2x), \text{ avec } V \text{ le volume total de la solution, maintenu constant.}$$

$$\text{L'intégration de cette équation fournit : } \frac{1}{b_0 - 2a_0} \ln \left(\frac{b_0 - 2x}{b_0} \cdot \frac{a_0}{a_0 - x} \right) = \frac{k}{V} t.$$

A faible avancement de la réaction et en faisant un développement limité du terme dans le logarithme, on obtient, au bout du temps nécessaire t_f , ce qui est réalisé dans la manipulation, la

$$\text{relation simplifiée : } \frac{1}{a_0 b_0} = \frac{k}{V x_f} t_f.$$

En portant $\frac{1}{a_0 b_0}$ en fonction du temps, on obtient une droite avec un coefficient de corrélation voisin

de 0,998. On peut donc dire que la réaction est du **premier ordre par rapport aux ions thiosulfate** et du **premier ordre par rapport aux ions oxonium**.

■ 75.2. Influence de la température

• Mode opératoire et résultats

L'essai 1 est repris à trois températures différentes obtenues en plaçant momentanément le mélange réactionnel dans un bain-marie et en notant la température du milieu réactionnel, repérée par une lecture thermométrique.

Température / °C	16	26	40	60
Temps nécessaire / s	240	98	50	18

On peut ainsi accéder à une valeur de l'énergie d'activation de la réaction voisine de 40 kJ mol^{-1} .