

TP4 – Étude cinétique de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

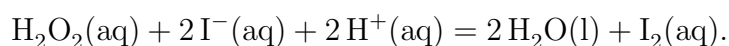
Objectifs

- Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
- Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-Visible.
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
- Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
- Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.
- **Établir une loi de vitesse de formation d'un produit ou de consommation d'un réactif à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.**

Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire dans la salle.

Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

On cherche à suivre la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par l'eau oxygénée H_2O_2 en milieu acide. Cette réaction est relativement lente pour des concentrations usuelles en réactifs. En particulier, on recherche si elle admet un ordre ou non par rapport à H_2O_2 dans les conditions de l'expérience. L'équation de la réaction est :



L'eau oxygénée et les différents ions sont incolores alors que le diiode en présence d'un excès d'ion iodure est de couleur jaune-brune. Son spectre d'absorption est donné ci-dessous, pour une solution à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à travers une cuve de 1 cm.



Conditions expérimentales

On suppose que la réaction d'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée admet un ordre. On écrit donc sa loi de vitesse :

$$v = k[\text{I}^-]^\alpha[\text{H}_2\text{O}_2]^\beta[\text{H}^+]^\gamma.$$

On souhaite déterminer uniquement l'ordre partiel par rapport à l'eau oxygénée.

Le protocole proposé par la suite consiste à mélanger dans un bécher 10 mL de la solution d'eau oxygénée, et 10 mL d'iodure de potassium et 20 mL d'acide sulfurique. On donne $M_{\text{KI}} = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- ✎ 1. Justifier que cela permet d'accéder à l'ordre cherché. Montrer que $v = k_{\text{app}}[\text{H}_2\text{O}_2]^\beta$ où l'on donnera k_{app} en fonction de k , $[\text{I}^-]_0$ et $[\text{H}^+]_0$, α et γ .
- ✎ 2. La réaction sera suivie par spectrophotométrie. Justifier qu'il s'agit d'un choix raisonnable et proposer une longueur d'onde de travail.

Protocole expérimental

Les mesures doivent démarrer très rapidement après le début de la réaction : réfléchissez aux détails pratiques et préparez votre feuille de calcul (ou votre calculatrice) avant de mélanger toutes les solutions ! Le spectrophotomètre doit être étalonné.

1. À l'aide d'une éprouvette graduée, introduire 70 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer noté « SOLUTION ETUDIEE ».
2. À l'aide d'une pipette jaugée, prélever 10 mL de solution d'eau oxygénée H_2O_2 et les verser dans l'erlenmeyer noté « SOLUTION ETUDIEE ».
3. À l'aide d'une pipette jaugée, prélever 10 mL de solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-). Les placer dans un bécher intermédiaire.
4. Quelles précautions doit-on prendre avant de manipuler de l'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? À l'aide d'une éprouvette graduée, préparer 20 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ajouter les dans le bécher intermédiaire.
5. Introduire l'acide sulfurique et l'iodure de potassium dans l'erlenmeyer « SOLUTION ETUDIEE ». La réaction d'oxydation démarre, déclencher le chronomètre.
6. Homogénéiser quelques dizaines de secondes la solution en remuant l'erlenmeyer.
7. À la pipette pasteur, prélever de la solution et remplir au 3/4 une cuve. Introduire la cuve dans le spectrophotomètre et fermer le capot.
8. Mesurer l'absorbance de la solution à raison d'une mesure toutes les 30 secondes pendant une durée totale de 30 minutes.

Exploitation des mesures

Tableau d'avancement

3. Etablir le tableau d'avancement de la réaction sachant qu'elle est totale.

Absorbance

On note C_0 la concentration initiale en H_2O_2 .

4. Exprimer alors $[\text{I}_2]$ en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et C_0 .
5. Exprimer la loi de Beer-Lambert dans le cas de la réaction étudiée en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et C_0 .
6. En déduire que $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = (A_\infty - A(t))/(\varepsilon l)$ avec ε le coefficient d'absorption molaire du diiode, l la longueur de la cuve du spectrophotomètre, A_∞ l'absorbance en fin de réaction et $A(t)$ l'absorbance à un instant t .

Méthode intégrale

7. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 0 :
 - Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par $A(t) = \varepsilon l k_{\text{app}} t$.
 - Cette hypothèse est-elle vérifiée expérimentalement ? Justifier par un graphe.
 - Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.
8. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 :
 - Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par $\ln(A_\infty - A(t)) = -k_{\text{app}} t$.
 - Evaluer la valeur de A_∞ .
 - L'hypothèse de l'ordre 1 est-elle vérifiée ? Justifier par un graphe.
 - Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.
9. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 :
 - Montrer que l'absorbance $A(t)$ est donnée par $\frac{1}{A_\infty - A(t)} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{k_{\text{app}}}{\varepsilon l} t$.
 - Évaluer la valeur de A_∞ .
 - L'hypothèse de l'ordre 2 est-elle vérifiée ? Justifier par un graphe.
 - Si oui, en déduire la constante de vitesse apparente.

Document 1 – Matériel

- Solution d'eau oxygénée à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'iodure de potassium à $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'acide sulfurique concentré à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Spectrophotomètre
- Cuves de spectrophotométrie
- 3 béchers,
- Erlenmeyer 250 mL
- Éprouvettes graduées de 25 mL et 100 mL
- Pipette jaugée de 10 mL
- Un agitateur magnétique
- Pipette pasteur
- Chronomètre
- Pissette d'eau distillée