

## TP19 : Détermination d'un ordre partiel

**MATÉRIEL** : Iodure de potassium, thiosulfate de sodium ( $0,5 \text{ mol } \ell^{-1}$ ), eau oxygénée ( $0,5 \text{ mol } \ell^{-1}$ ), empois d'amidon, acide sulfurique concentré ( $\approx 5 \text{ mol } \ell^{-1}$ ). Fioles jaugées de 50 et 100 mL, pipettes de 5, 10 et 25 mL, propipettes, béchers.

### 1 Objectif du TP

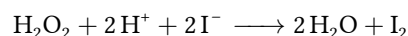
L'objectif de ce TP est de déterminer l'ordre partiel d'une réaction chimique par un suivi de concentration en fonction du temps.

*Ne pas oublier qu'une mesure physique doit toujours être associée à une incertitude expérimentale. Penser à lire la notice des appareils pour connaître l'incertitude liée aux valeurs qu'ils fournissent.*

### 2 Principe de la manipulation

#### 2.1 Réaction étudiée

On étudie la réaction suivante :



On cherche à montrer que cette réaction est du premier ordre par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 2.2 Étude cinétique de la réaction

La vitesse de la réaction peut s'écrire :  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^p[\text{I}^-]^q[\text{H}^+]^r$ .

Pour déterminer l'ordre de la réaction  $p$  par rapport à l'eau oxygénée, il faut maintenir constante les autres concentrations de façon à ce que l'on puisse écrire :

$$v = k_{app}[\text{H}_2\text{O}_2]^p \text{ où } k_{app} \text{ est la constante de vitesse apparente}$$

De cette façon, l'évolution de la concentration s'écrit :

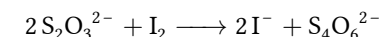
$$\ln \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \right) = -k_{app}t$$

#### 2.3 Principe de la manipulation

##### 2.3.1 Maintenir les concentrations en ions $\text{H}^+$ et $\text{I}^-$ constantes

Pour maintenir la concentration en ions iodure et hydronium constante, on utilise une solution d'iodure de potassium (KI) acidifiée à l'acide sulfurique. Cette solution permet :

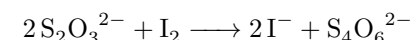
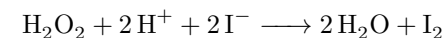
- de maintenir  $[\text{H}^+]$  constante par son caractère acide
- de maintenir  $[\text{I}^-]$  constante par l'ajout de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). L'ajout de thiosulfate de sodium entraîne la réaction suivante avec le diode formé :



Ainsi, le diode formé va se transformer en ions iodure et maintenir  $[\text{I}^-]$  constante. Toutefois, pour s'assurer que cela est bien le cas, on versera un premier volume de thiosulfate avant l'introduction de l'eau oxygénée.

##### 2.3.2 Suivi de la concentration de l'eau oxygénée

L'expérience met donc en jeu deux réactions :



Avant l'instant  $t = 0$ , la solution contient :

- iodure de potassium acidifiée (ions  $\text{H}^+$  et  $\text{I}^-$ )
- une quantité de thiosulfate de sodium connue (ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )
- quelques gouttes d'empois d'amidon qui vire au bleu en présence de diiode  $\text{I}_2$

Aucune des deux réactions n'a lieu à ce moment là.

À l'instant  $t = 0$ , on verse l'eau oxygénée. La réaction se passe alors en deux temps :

**consommation des  $\text{I}_2$**  la réaction (1) a lieu et produit du diiode qui est immédiatement consommé par la réaction (2) tant qu'il y a du  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  en solution.

**consommation totale des ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**  après un temps  $t_1$ , la réaction a consommé une quantité connue de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . On connaît donc la quantité de  $\text{I}_2$  produite par la réaction (1) et donc la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommée par la réaction (1) : on peut donc suivre la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En versant à nouveau un volume identique de thiosulfate de sodium, on peut déterminer la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommée pendant un temps que l'on mesure par le même principe.

On en déduit l'évolution de  $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$  en fonction du temps. Si on obtient une droite, la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée.

## 3 Expérience

### 3.1 Protocole expérimental

- Introduire dans un becher à l'aide d'éprouvettes graduées : 125 ml d'eau distillée, 10 ml de KI ; 30 ml d'acide sulfurique concentrée ; quelques gouttes d'empois d'amidon
- Introduire dans la burette de 30 ml une solution de thiosulfate de concentration  $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . En ajouter 1 ml dans le becher.
- Ajouter 10 ml d'eau oxygénée de concentration  $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$  à l'aide d'une pipette jaugée. Déclencher le chronomètre lorsque la pipette est à moitié vide.
- Lorsque la solution vire au bleu, noter le temps  $t_1$  sans arrêter le chronomètre et verser à nouveau 1 ml de thiosulfate.
- Noter chaque temps  $t_n$  correspondant au  $n^{\text{ième}}$  virage.

### 3.2 Exploitation des résultats

1. Faites un schéma de l'expérience.
2. On note  $c_n$  la concentration en eau oxygénée au  $n^{\text{ième}}$  virage. Pour une mole de thiosulfate, quel est le nombre de mole d'eau oxygénée consommé ?
3. Quelle est la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommée à  $t_n$  ?
4. Exprimer la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du nombre  $n$  de virage.
5. Quel est le nombre de virage possible ?
6. Représenter  $\ln \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \right)$  en fonction du temps  $t$ . Commenter.
7. En déduire la constante de vitesse  $k_{app}$  et le temps de demi réaction  $\tau_{1/2}$ .