

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

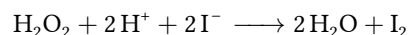
L'objectif de ce TP est de déterminer l'ordre partiel d'une réaction chimique par un suivi de concentration en fonction du temps.

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 H_2O_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 :

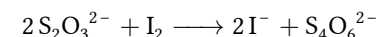
$$\ln \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \right) = -k_{app}t$$

2.3 Principe de la manipulation

2.3.1 Maintenir les concentrations en ions H^+ et 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 :

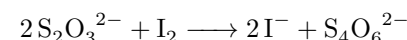
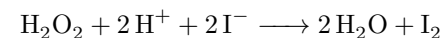
- de maintenir $[\text{H}^+]$ constante par son caractère acide
- de maintenir $[\text{I}^-]$ constante par l'ajout de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). L'ajout de thiosulfate de sodium entraîne la réaction suivante avec le diode formé :



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 H^+ et 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 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 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 I_2 produite par la réaction (1) et donc la quantité de H_2O_2 consommée par la réaction (1) : on peut donc suivre la concentration en H_2O_2 .

En versant à nouveau un volume identique de thiosulfate de sodium, on peut déterminer la quantité de H_2O_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 $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,5 \text{ mol } \ell^{-1}$. En ajouter 1 ml dans le becher.
- Ajouter 10 ml d'eau oxygénée de concentration $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5 \text{ mol } \ell^{-1}$ 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 H_2O_2 consommée à t_n ?
4. Exprimer la concentration de H_2O_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 $\tau_{1/2}$.