

M1 MEEF S1

Travaux pratiques de Cinétique chimique

ETUDE D'UNE CINETIQUE D'ORDRE 1

Manipulation quantitative dite de l' "horloge à diiode"

Finalités : détermination :

- 1) d'un ordre partiel de réaction ;
- 2) d'un temps de demi-réaction ;
- 3) d'une énergie d'activation.

Sommaire :

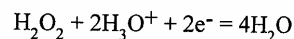
- Principe de la manipulation
- Manipulation
- Compte-rendu

1) Principe de la manipulation

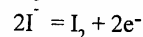
a) La réaction étudiée

C'est une réaction **lente** : l'oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

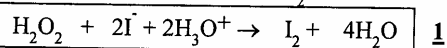
L'eau oxygénée H_2O_2 joue le rôle d'oxydant :



L'anion iodure I^- est le réducteur :



La réaction d'oxydo-réduction s'écrit donc :

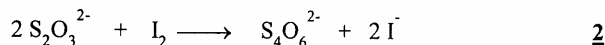


On montre, expérimentalement, que la vitesse de cette réaction s'écrit :

$$v = k [I^-]^\alpha [H_3O^+]^\beta [H_2O_2]$$

En fait lors de la manipulation:

[I₂] = Cte car le diiode formé par action de H₂O₂ sur l'ion iodure I⁻ va aussitôt être réduit par des ions thiosulfate S₂O₃²⁻ que l'on ajoute dans le milieu, selon la réaction **rapide** et totale d'oxydo-réduction :



[H₃O⁺] = Cte car on utilise un grand excès d'acide (ici l'acide sulfurique), la variation de [H₃O⁺] par disparition selon la réaction **1** peut donc être considérée comme négligeable devant la concentration initiale.

Il vient alors :

$$v = k' [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{avec} \quad k' = k [\text{I}^-]^\alpha [\text{H}_3\text{O}^+]^\beta = \text{Cte à une température donnée.}$$

La cinétique est ramenée à une cinétique d'ordre 1 (c'est la technique de dégénérescence de l'ordre).

b) Suivi de la cinétique de la réaction par ajouts de thiosulfate de sodium

A une solution d'iodure de potassium (K⁺ + I⁻), acidifiée par une solution d'acide sulfurique, est ajouté un **petit** volume v(S₂O₃²⁻) d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire connue. Au temps t = 0, l'eau oxygénée est introduite dans le mélange réactionnel. Il se forme donc du diiode selon la réaction **1**, mais il réagit **immédiatement** sur les ions thiosulfate S₂O₃²⁻ pour redonner des ions iodure I⁻ selon la réaction **2**.

Lorsque les ions thiosulfate sont épuisés, le diiode s'accumule dans le milieu. Si on a ajouté initialement dans le milieu du thiodène, indicateur qui donne une couleur bleue en présence de diiode, l'apparition de la couleur bleue à l'instant t₁ signifie que les ions thiosulfate contenus dans le volume v(S₂O₃²⁻) sont consommés.

Connaissant le volume v(S₂O₃²⁻) et la concentration molaire de la solution de thiosulfate de sodium ajoutée, on peut calculer la quantité de diiode qui a été libérée par la réaction **1** en un temps t₁, cette quantité correspondant à la disparition d'une quantité équivalente de H₂O₂ d'après la réaction **1**.

Dès que la couleur bleue apparaît, on note donc le temps t₁ et on fait alors une nouvelle addition d'un même volume v(S₂O₃²⁻) de la solution de thiosulfate de sodium. Le diiode réagit avec les ions thiosulfate, la couleur bleue disparaît, jusqu'à épuisement de ce nouvel ajout d'ions thiosulfate au temps t₂ : la couleur bleue réapparaît. On note le temps t₂ et on fait un nouvel ajout d'un même volume v(S₂O₃²⁻) de la solution de thiosulfate...etc...

Remarque 1: le volume de solution de thiosulfate ajouté étant faible par rapport au volume initial du mélange, on peut négliger la dilution et considérer le volume du milieu réactionnel constant. On a bien dans ce cas k' = Cte.

Remarque 2: Cette réaction peut éventuellement être suivie sans l'aide d'un indicateur coloré, étant donné que le diiode a une couleur brune en solution aqueuse alors que les solutions aqueuses de I⁻ sont incolores. Toutefois, pour mieux visualiser l'équivalence, on utilise du thiodène (ou une solution d'empois d'amidon) qui bleuit en présence de diiode.

2) Manipulation

- Remplir la burette graduée de la solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Dans un grand bécher, placé dans un cristalliseur d'eau à température ambiante, introduire :
 - 100 mL (fiole jaugée) de solution d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$,
 - 10 mL (pipette) de solution d'iodure de potassium (KI) à 20 g.L^{-1} ,
 - une pointe de spatule de thiodène solide.
- Mesurer la température au début de l'expérience.
- A l'aide de la burette, verser $v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium.
- A l'instant $t = 0$, déclencher le chronomètre, verser à l'aide d'une pipette 10 mL d'une solution d'eau oxygénée à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. **Bien agiter le mélange.**
- Attendre l'apparition de la coloration bleue, noter le temps t_1 et verser ensuite à l'aide de la burette $v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium.
- Attendre la réapparition de la coloration bleue, noter le temps t_2 et verser à nouveau $v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium.....etc.....
- Arrêter la manipulation au bout de 7 ajouts de solution de thiosulfate, soit 14 mL en tout. Relever la température finale.

3) Compte-rendu

- Donner le tableau $t = f(v)$
- Ecrire la loi de vitesse en supposant donc que la réaction 1 est d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 et montrer que l'intégration de cette loi de vitesse conduit à : $\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k' t$
- Exprimer la quantité de matière $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ en eau oxygénée H_2O_2 dans le mélange à $t=0$ en fonction de la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{int}}$ de l'eau oxygénée introduite et du volume V_{int} d'eau oxygénée introduite.
- Exprimer la quantité de matière de diiode produite par la réaction 1 entre l'instant 0 et l'instant t_i en fonction de i , du volume $v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.
- En déduire :
 - la quantité d'eau oxygénée $n_c(\text{H}_2\text{O}_2)$ qui a été consommée depuis l'instant $t=0$,
 - la quantité d'eau oxygénée $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ restant dans le milieu réactionnel à l'instant t .
- Montrer alors, en remplaçant les grandeurs littérales par les valeurs numériques, que :

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \ln \frac{25}{25-i} = k' t$$

- Tracer $\ln \frac{25}{25-i}$ en fonction de t et vérifier qu'on obtient bien une droite.
- Donner la valeur de la constante de vitesse en précisant la température. Exprimer $t_{1/2}$ en fonction de k' et calculer sa valeur.
- Calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a sachant que la constante de vitesse à 1°C vaut $1.10^{-2} \text{ min}^{-1}$.