

Cinétique de l'oxydation de l'ion iodure par l'eau oxygénée par spectrophotométrie assistée par micro-ordinateur

par J. LOZAR et B. LAFAGE

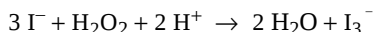
Maîtres de Conférences

Laboratoire de Génie Chimique et Électrochimie

118, route de Narbonne

Université Paul Sabatier - 31062 Toulouse Cedex

Les micro-ordinateurs sont aujourd'hui un outil privilégié dans les laboratoires de chimie. Ils peuvent être couplés à de nombreux appareils de mesure ou d'analyse tels que les titrimètres (pH-métrie, potentiométrie), les chromatographes, en phase vapeur et en phase liquide, les spectrophotomètres, etc... Ils sont indispensables lorsque la masse d'information à traiter devient très grande : c'est le cas de la spectrométrie de masse. La baisse rapide des prix que connaissent ces matériels permet de les utiliser dans les manipulations destinées aux étudiants. Nous nous proposons de décrire le couplage d'un micro-ordinateur compatible à un spectrophotomètre de marque PERKIN ELMER. Cet appareillage est utilisé dans les enseignements de Travaux Pratiques de la licence de Chimie-Physique pour l'étude de la cinétique de la réaction de l'oxydation de l'ion iodure par l'eau oxygénée en phase aqueuse :



L'avancement de la réaction est suivi grâce à la variation de l'absorbance de la solution, qui est directement proportionnelle à la concentration de I_3^- .

1. LE SPECTROPHOTOMÈTRE

Nous avons à notre disposition un spectrophotomètre à réseau, type lambda 2, de marque PERKIN ELMER. Il couvre un domaine de longueur d'onde de l'ultra-violet à l'infra-rouge : 190 nm à 1100 nm. Cet appareil est relié à l'aide d'une interface RS-232 à un micro-ordinateur compatible muni d'un disque dur.

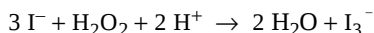
Le logiciel qui pilote le spectrophotomètre a été écrit par l'un d'entre nous (B. LAFAGE), avec un langage BASIC compilé (QUICK

BASIC) afin d'offrir la vitesse et l'efficacité maximales. Ce logiciel exploite toutes les possibilités du spectrophotomètre et bénéficie de l'ergonomie nécessaire à un apprentissage rapide. Il permet l'acquisition et la mise en mémoire automatiques des données expérimentales. Le dialogue avec l'utilisateur est à base de fenêtres à menu indiquant les fonctions disponibles. Cinq minutes de démonstration en début de séance suffisent pour exposer les principales fonctions ; une notice complète de quatre pages est mise à la disposition des étudiants.

2. LA RÉACTION CHIMIQUE

2.1. Mécanisme de la réaction

La réaction chimique globale s'écrit :

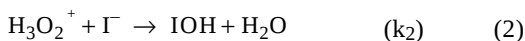


Le mécanisme de cette réaction fait intervenir l'hydroxyde d'iode IOH comme intermédiaire réactionnel.

En milieu neutre, l'hydroxyde d'iode est produit par une réaction élémentaire entre l'eau oxygénée et l'iodure, dont la constante de vitesse est k_1 :



En milieu acide, l'iodure réagit de surcroît avec un complexe protoné de l'eau oxygénée H_3O_2^+ , dont la constante de formation est K :



La formation de l'iode résulte d'une réaction facile entre l'iodure et l'hydroxyde d'iode :



L'iode est immédiatement complexé par l'iodure :



La vitesse de la réaction globale s'identifie donc à la vitesse de formation de l'hydroxyde d'iode et est égale à la somme des vitesses des deux étapes cinétiquement déterminantes (1) et (2) :

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k_1 [H_2O_2] [I^-] + k_2 K [H_2O_2] [H^+] [I^-]$$

2.2. Principe de l'étude expérimentale

Le but de la manipulation est de vérifier la loi cinétique et de proposer des valeurs pour k_1 et le produit ($k_2 K$). En opérant en présence d'un excès d'ions H^+ et I^- par rapport à H_2O_2 , les concentrations $[H^+]$ et $[I^-]$ restent pratiquement constantes. On obtient ainsi une loi de vitesse du premier ordre :

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k [H_2O_2]$$

dont la constante de vitesse apparente k est égale à :

$$k = k_1 [I^-] + k_2 K [I^-] [H^+]$$

ou :

$$\frac{k}{[I^-]} = k_1 + k_2 K [H^+] \quad (5)$$

En faisant varier la concentration de l'acide, on obtient une loi linéaire pour la fonction $\frac{k}{[I^-]} = f([H^+])$. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite sont k_1 et ($k_2 K$).

Dans les études expérimentales citées en référence, l'iode total est titré à intervalles réguliers avec du thiosulfate ; or la spectrophotométrie constitue une méthode privilégiée en cinétique chaque fois que l'une des espèces réagissantes absorbe sélectivement la lumière. Elle présente l'avantage de n'exiger que de faibles quantités de produits chimiques. On évite les prélèvements de solution et on peut suivre en continu l'évolution du milieu réactionnel. Les réactifs utilisés : acide perchlorique $HClO_4$, iodure de potassium KI et eau oxygénée H_2O_2 n'absorbent pas la lumière dans le domaine spectral considéré. L'ion I_3^- produit au cours de la réaction présente une bande d'absorption dans l'ultraviolet, avec un maximum à 350 nm (**figure 1**). Nous n'avons pas observé d'autre bande d'absorption autre que celle de l'ion triiodure, notamment sur les spectres effectués en cours de réaction. L'absorbance

de la solution est donc proportionnelle à la concentration de I_3^- , dans les limites de validité de la loi de BEER-LAMBERT.

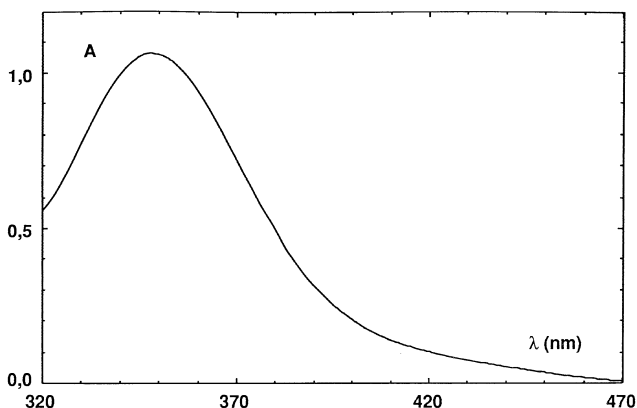


Figure 1 : Exemple de spectre enregistré au cours d'une expérience.

On démontre facilement la relation suivante entre l'absorbance, notée A , et le temps :

$$\ln \frac{A_{\infty}}{A_{\infty} - A} = k t \quad (6)$$

A_{∞} est l'absorbance de la solution à la fin de la réaction.

Les étudiants préparent les solutions mères à partir des produits du commerce : solution aqueuse de $HClO_4$ à 65 % en masse, solution aqueuse de H_2O_2 à 30 % en masse, KI solide. Les concentrations des solutions mères sont : $HClO_4$ à 1 mol.dm^{-3} , KI à $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, H_2O_2 à $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Les mélanges sont effectués dans des cuves spectrophotométriques à usage unique en copolymère acrylique de 1 cm d'épaisseur. La cuve de référence contient de l'eau distillée. Les volumes sont mesurés avec des micropipettes de précision. Le volume d'iodure est de $1,5 \text{ cm}^3$; le volume d'acide varie de 0 cm^3 à $1,5 \text{ cm}^3$; le volume total est ajusté à 3 cm^3 avec de l'eau distillée. On réajuste à 0 la valeur de l'absorbance avant d'ajouter $0,2 \text{ cm}^3$ d'eau oxygénée, puis on agite vigoureusement la cuve afin d'homogénéiser les concentrations avant de la placer dans

l'appareil. On démarre en même temps le programme d'enregistrement automatique des données.

La concentration de l'eau oxygénée fixe la concentration maximale de I_3^- en fin de réaction. G. CHARLOT indique que le coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure est de $25000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$. La mesure de A_∞ permet donc de s'assurer indirectement de la valeur effective de la concentration initiale de l'eau oxygénée.

Le spectrophotomètre n'étant pas muni d'un dispositif de régulation de la température, la température de la solution dans chaque cuve est notée à la fin de chaque essai. Les résultats des étudiants montrent que les variations autour de la température moyenne n'excèdent pas $0,2^\circ\text{C}$.

3. RÉSULTATS

A_∞ est obtenue dans une première expérience de trente minutes pour laquelle les volumes d'acide et d'iode sont de $1,5 \text{ cm}^3$. Le palier de la courbe obtenue donne la valeur de A_∞ : **figure 2**.

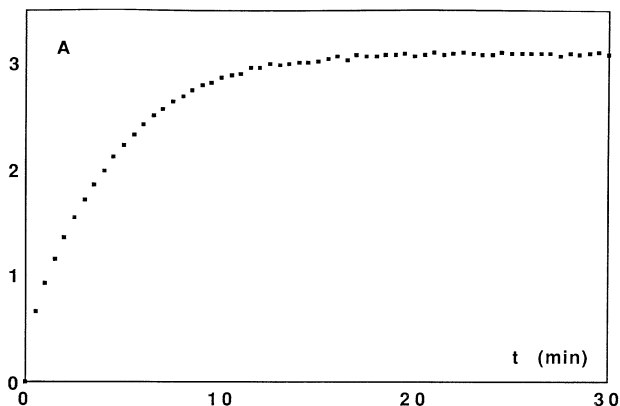


Figure 2 : Variation de l'absorbance de la solution en fonction du temps à 350 nm au cours de la première expérience.

Le logiciel de commande du spectrophotomètre permet d'imprimer les données sous la forme d'un tableau à deux colonnes : t et A. Un grand nombre de calculs peut être requis pour les exploiter. Nous avons écrit un programme de traitement des données qui rappelle automati-

quement en mémoire les fichiers de données enregistrés dans le disque dur, puis effectue les calculs nécessaires.

Nous proposons trois méthodes de calcul de la constante de vitesse. Dans la **première méthode**, k est calculé point par point grâce à l'équation (6), ainsi que la valeur moyenne.

Dans la **deuxième méthode**, on exploite la relation suivante, qui peut être déduite facilement de la relation (6) :

$$\ln \frac{dA}{dt} = \ln (k A_{\infty}) - k t \quad (7)$$

Le coefficient directeur de la droite $\ln \frac{dA}{dt} = f(t)$ est donc égal, en valeur absolue, à la constante de vitesse k . Pour une série de mesures prises à des intervalles de temps égaux Δt , la dérivée $\frac{dA}{dt}$ est assimilée au rapport $\frac{\Delta A}{\Delta t}$. On calcule numériquement la pente pour un certain nombre de points puis sa valeur moyenne.

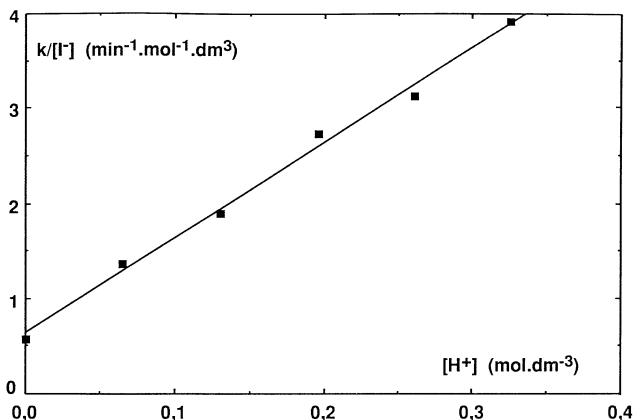


Figure 3 : Influence de l'acidité sur la constante de vitesse.

Dans la **troisième méthode**, on détermine le temps de demi-réaction, qui correspond à l'instant où l'absorbance de la solution est égale à $\frac{A_{\infty}}{2}$. Une interpolation linéaire entre deux points expérimentaux permet d'atteindre la valeur précise du temps de demi-réaction. La constante k est donnée par la relation :

$$k = \frac{\ln 2}{t \frac{1}{2}}$$

Les résultats d'une série d'expériences à 23,5°C, ont été tracés graphiquement sur la **figure 3**. La relation linéaire (5) entre la constante de vitesse et la concentration de H^+ est vérifiée.

Les équations suivantes donnent les valeurs de k_1 et (k_2 K) en fonction de la température :

$$k_1 = 49,02 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-56100}{RT}\right)$$

$$k_2 \text{ K} = 46,02 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-43500}{RT}\right)$$

soit à 23,5°C : $k_1 = 0,648 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

$k_2 \text{ K} = 10,07 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Méthode	1	2	3
k_1	0,639	0,644	0,657
$k_2 \text{ K}$	10,004	9,785	9,933
Coefficient de corrélation de (5)	0,994	0,999	0,995

Les résultats obtenus sont en accord avec les données bibliographiques.

La première méthode présente l'inconvénient de nécessiter la détermination de A_{∞} .

La deuxième méthode permet de s'affranchir de la connaissance de A_{∞} : elle fournit le meilleur ajustement pour la loi linéaire (5).

La troisième méthode a l'avantage de la simplicité. L'interpolation linéaire peut être facilement faite avec une calculatrice. De surcroît, une commande du logiciel de pilotage permet d'arrêter l'expérience lorsque le temps de demi-réaction a été atteint.

RENSEIGNEMENTS

La copie du logiciel de pilotage du spectrophotomètre et une notice d'utilisation détaillée sont disponibles auprès des auteurs.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. André GILLES, Vice-Président de l'Union des Physiciens, pour les suggestions qu'il a eu l'amabilité de nous faire au cours de la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

H. A. LIEBHAFSKY et A. MOHAMMAD - Journal of American Chemical Society, **55**, 3977, (1933).

J. BARRETT et A. E. BEEZER - Education Chemistry, **14**, 42, (1977).

C. A. ARIAS, F. MATA et J. F. PEREZ-BENITO - Canadian Journal of Chemistry, **68 (9)**, 1499, (1990).

G. CHARLOT - Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative Minérale, Masson et Cie, 1966, page 685.