

Cinétique de la réaction des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sur les ions I^- (terminale scientifique)

par Denis GAUTHIER et Francis FRÉCHINET
Lycée Bernard Palissy - 47000 Agen

1. MÉTHODE

- Dans un premier temps en T.P., nous faisons tracer par les élèves les courbes $[\text{I}_3^-](t)$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$ par iodométrie (protocole et résultats § 2.).

Pendant qu'ils font leurs mesures, le professeur lance une acquisition à l'ordinateur de même durée (une heure) sur la même réaction avec un dispositif utilisant un laser rouge et un radiomètre formé d'une photodiode BPW 34 B et d'un amplificateur de mesure réalisé par notre collègue Raymond BOUDIE du lycée technique d'Agen (schéma de principe § 3. et article suivant). On obtient une courbe $C_1 = U(t)$ avec U tension image de la puissance lumineuse reçue par la photodiode du radiomètre.

A la fin de la séance de T.P., les élèves viennent relever avec le pointeur sur l'ordinateur les valeurs de U correspondant aux dates où ils ont déterminé $[\text{I}_3^-]$. Ils tracent ensuite chez eux la courbe $\ln U = f[\text{I}_3^-]$.

- Pendant le cours de chimie suivant, la droite moyenne obtenue permet de déduire la relation $U = U_0 e^{-\alpha[\text{I}_3^-]}$ et de vérifier la loi de Beer Lambert.

Avec l'expression $\left[I_3^- \right] = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{U_0}{U}$ tirée de la précédente, l'ordinateur trace la courbe $C_2 = \left[I_3^- \right] (t)$ à partir de $C_1 = U (t)$.

Les élèves peuvent alors vérifier la bonne concordance avec leur courbe $\left[I_3^- \right] (t)$ en reportant leurs points sur la courbe de l'ordinateur qui leur est distribuée (§ 3.).

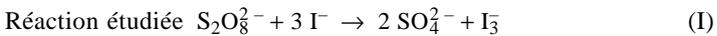
- Par la suite, cet étalonnage, *réalisé grâce aux mesures des élèves*, permettra d'étudier directement avec l'ordinateur plusieurs facteurs cinétiques : influence de la concentration des réactifs, influence des catalyseurs et influence de leur concentration (§ 4.).
- Enfin, pour aller plus loin, nous vérifierons les ordres partiels de cette réaction par rapport à I^- et $S_2O_8^{2-}$ (§ 5.).

Matériel

- Verrerie.
- Laser rouge ($\lambda = 670 \text{ nm}$).
- Capteur optique BPW 34 B avec montage amplificateur¹.
- Ordinateur avec carte Candibus et logiciel Labo.

2. TRACÉ DES COURBES $\left[I_3^- \right] (t)$ ET $\left[S_2O_8^{2-} \right] (t)$ PAR IODOMÉTRIE

2.1. Principe



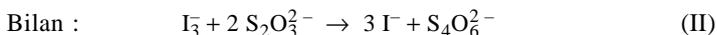
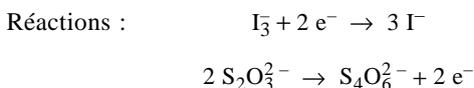
A $t = 0$ on mélange :

30 cm³ sol. KI
($5,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ soit, avec $M(KI) = 166 \text{ g.mol}^{-1}$, $83,0 \text{ g.L}^{-1}$)

1. Voir article suivant.

+ 30 cm³ sol. K₂S₂O₈
 (1,00 × 10⁻¹ mol.L⁻¹ soit, avec M (K₂S₂O₈) = 270 g.mol⁻¹, 27,0 g.L⁻¹)

A t > 0 on détermine $[I_3^-]$ par iodométrie en dosant I₃⁻ par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ (2,00 × 10⁻² mol.L⁻¹ soit, avec M(Na₂S₂O₃, 5 H₂O) = 248 g.mol⁻¹, 4,96 g.L⁻¹).



A l'équivalence d'oxydoréduction indiquée par la disparition de la couleur brune (ou bleue avec amidon) due à I₃⁻ :

$$2 n (I_3^-) = n (S_2O_3^{2-})$$

d'où :

$$[I_3^-] = \frac{c(S_2O_3^{2-}) \times V(S_2O_3^{2-})}{2 V(I_3^-)}$$

Remarques :

- Les concentrations initiales des réactifs de la réaction (I) ont été choisies pour donner une évolution lente à cette réaction (environ une heure), permettant un bon suivi, particulièrement au début.
- La concentration initiale en iodure est prise supérieure à quatre fois la concentration en peroxodisulfate pour éviter la précipitation de diiode².

2.2. Protocole expérimental

Un pot bleu contient 30 cm³ de la solution KI ; un pot rouge 30 cm³ de la solution K₂S₂O₈ ; un verre à pied la solution Na₂S₂O₃ .

- Placer la solution Na₂S₂O₃ dans la burette 50 cm³ de droite et faire la mise au zéro.

2. Article d'André GILLES - B.U.P. n° 654 - p. 997.

- A $t = 0$, déclencher *le chronomètre que l'on n'arrêtera plus*, faire le mélange des réactifs dans un bécher 250 cm^3 et remuer avec l'agitateur en verre.
- Placer le mélange dans la *burette 50 cm^3 de gauche* et faire la mise au zéro.
- A $t = 1$ minute environ, prélever 5 cm^3 du mélange dans un bécher 100 cm^3 et préparer 40 cm^3 d'eau glacée dans une éprouvette graduée.
- A t , bloquer la réaction en ajoutant sur les 5 cm^3 du mélange 40 cm^3 d'eau glacée.
- Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon, doser avec *la burette de droite* et relever la valeur de $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ décolorant la solution.

Avec les valeurs utilisées :

$$[\text{I}_3] = \frac{0,02 \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2 \times 0,005} = 2 V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

(mol.L⁻¹) (L)

et :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_3]$$

avec :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{2} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

(effet de dilution)

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5,00 \times 10^{-2} - [\text{I}_3]$$

(mol.L⁻¹)

2.3. Mesures et tracé des courbes $[\text{I}_3^-](t)$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$

t (min)	t (s)	$V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ (mL)	$[\text{I}_3^-]$ (cmol.L ⁻¹)	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (cmol.L ⁻¹)
0	0	0	0	5,00
3,5	210	6,0	1,20	3,80
8,0	480	11,6	2,32	2,68
12,5	750	15,0	3,00	2,00

t (min)	t (s)	V(S ₂ O ₃ ²⁻)(mL)	[I ₃](cmol.L ⁻¹)	[S ₂ O ₈ ²⁻](cmol.L ⁻¹)
18,5	1110	18,5	3,70	1,30
22	1320	19,9	3,98	1,02
25,5	1530	20,8	4,16	0,84
29	1740	21,5	4,30	0,70
35	2100	22,5	4,50	0,50
45	2700	24,0	4,80	0,20
60	3600	24,6	4,92	0,08

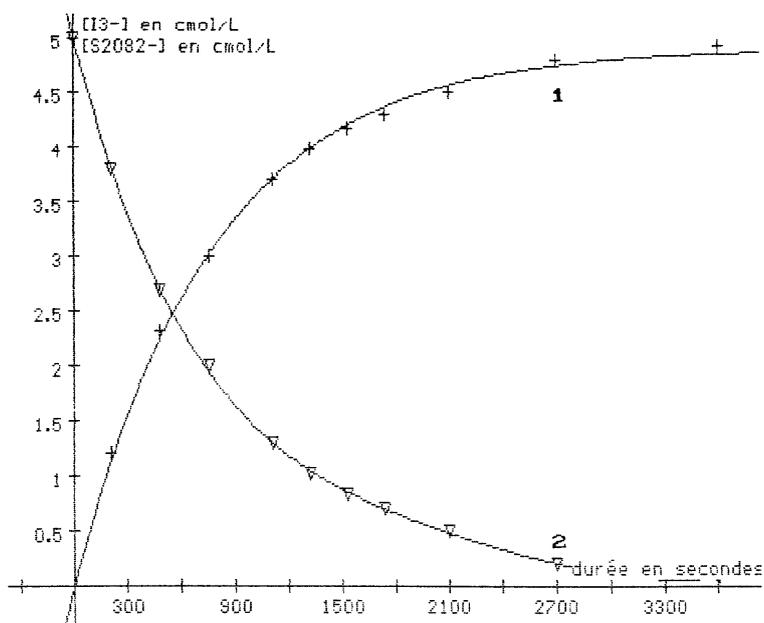


Figure 1 : (1) : [I₃](10⁻² mol.L⁻¹),
 (2) : [S₂O₈²⁻](10⁻² mol.L⁻¹).

3. TRACÉ DES COURBES $[I_3^-](t)$ ET $[S_2O_8^{2-}](t)$ AVEC L'ORDINATEUR

3.1. Obtention de la courbe $C_1 = U(t)$

3.1.1. Principe

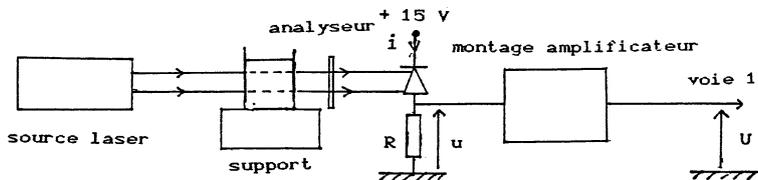


Figure 2 : Schéma de principe.

La tension u est appliquée à un montage amplificateur permettant d'éliminer les parasites (voir article suivant) qui donne une tension $U = ku$ envoyée sur la voie 1 de l'ordinateur.

Après réglage, i et par suite $u = Ri$ ($R = 100 \text{ k}\Omega$) et U sont proportionnels à la puissance rayonnante reçue par la photodiode à température constante. Cette puissance diminue quand $[I_3^-]$ augmente et que la solution brunit.

3.1.2. Protocole

On fait l'expérience avec les mêmes concentrations et la même durée d'une heure que les élèves.

- On règle le courant d'obscurité à $i_0 = 0$ grâce à un potentiomètre et à un multimètre branché à la sortie du montage amplificateur et mesurant U qui doit alors être la plus faible possible.
- On place 20 cm^3 de la solution KI dans la cuve à faces parallèles (bouteille encre Watermann).
- Le rayon laser étant déjà polarisé, on règle avec l'analyseur la puissance reçue par la photodiode pour que celle-ci ne soit pas bloquée et que U_0 ne dépasse pas 10 V (limite de la carte CANDIBUS).
- On déclenche l'acquisition à l'instant où l'on verse 20 cm^3 de la solution $K_2S_2O_8$ simultanément au début de la manipulation des élèves.

3.1.3. Courbe U(t)

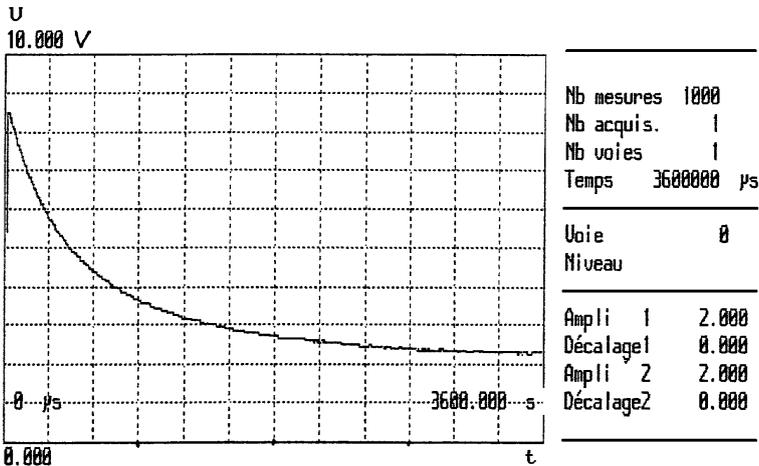


Figure 3

La courbe $C_1 = U(t)$ montre une décroissance d'allure exponentielle. Il existe donc une relation entre U et $\left[I_3 \right]$.

Remarques :

- La photodiode est placée dans un tube PVC de petit diamètre que l'on entoure d'un isolant (boîtier en polystyrène expansé) pour rester à température pratiquement constante.
- L'utilisation du laser permet d'avoir une radiation monochromatique et rend peu influentes les variations de la lumière ambiante dont on pourra cependant se protéger en mettant le dispositif sous un cache (grande boîte en carton).
- La longueur d'onde du laser dont nous disposons ne correspond pas à l'absorbance maximale de I_3 mais elle se situe dans une zone proche de la sensibilité maximale de la photodiode BPW 34 B ($\lambda = 850$ nm).
- On obtient une meilleure courbe $U(t)$ sans agitateur magnétique qui donne des vibrations augmentant le bruit de fond.

3.2. Étalonnage de l'ordinateur

- Pour trouver expérimentalement la relation $U\left(\left[I_3^-\right]\right)$, les élèves viennent à la fin du T.P. relever avec le pointeur sur C_1 les valeurs de U aux dates où ils ont déterminé $\left[I_3^-\right]$ et remplissent le tableau suivant :

t (s)	$\left[I_3^-\right]$ (cmol.L ⁻¹)	U (V)	ln U
210	1,20	6,42	1,86
480	2,32	4,81	1,57
750	3,00	3,99	1,38
1110	3,70	3,31	1,20
1320	3,98	3,07	1,12
1530	4,16	2,90	1,06
1740	4,30	2,73	1,00
2100	4,50	2,59	0,95
2700	4,80	2,38	0,87
3600	4,92	2,29	0,83

On n'utilise pas la tension initiale U_0 de $C_1 = U(t)$ car sa valeur est faussée par la perturbation qui accompagne le mélange des solutions des deux réactifs à l'instant $t = 0$ où on déclenche l'acquisition.

- Les élèves tracent ensuite chez eux la courbe $\ln U = f\left(\left[I_3^-\right]\right)$.

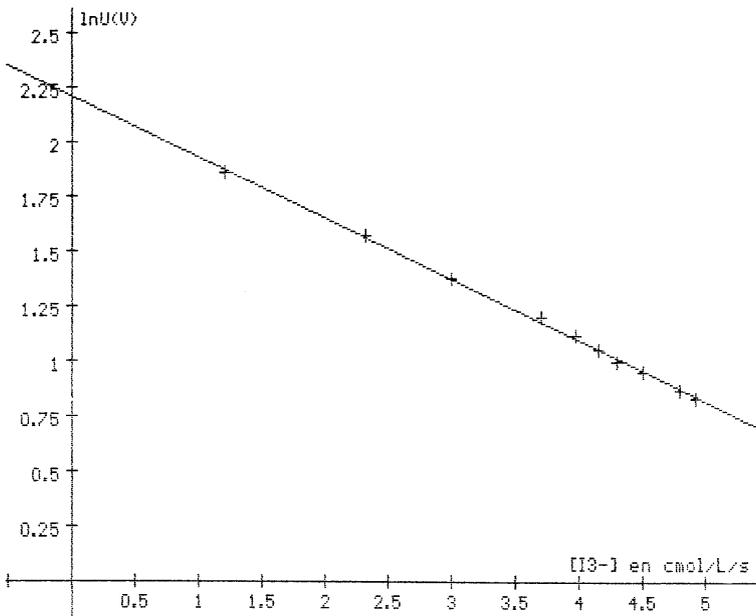


Figure 4

On obtient une droite moyenne à pente négative ne passant pas par 0 et on en déduit la relation $\ln U = b - a \left[I_3^- \right]$.

On relève à partir de cette droite :

$$- b = \ln U_0 = 2,2 \text{ d'où } U_0 = 9,03 \text{ V valeur de } U \text{ à } t = 0 \text{ pour } \left[I_3^- \right] = 0,$$

$$- a = \alpha = 27,9.$$

$$\text{D'où la relation : } U = U_0 e^{-\alpha \left[I_3^- \right]} = 9,03 e^{-27,9 \left[I_3^- \right]} \quad (1)$$

et la vérification expérimentale de la loi de Beer Lambert.

3.3. Tracé des courbes

$$\left[I_3^- \right] = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{U_0}{U} \text{ et on fait tracer } C_2 = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{U_0}{C_1} = 0,0358 \ln \frac{9,03}{C_1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,05 - [\text{I}_3^-] \text{ et on fait tracer } C_3 = (0,05 - [\text{I}_3^-])$$

$$C_3 = 0,05 - C_2$$

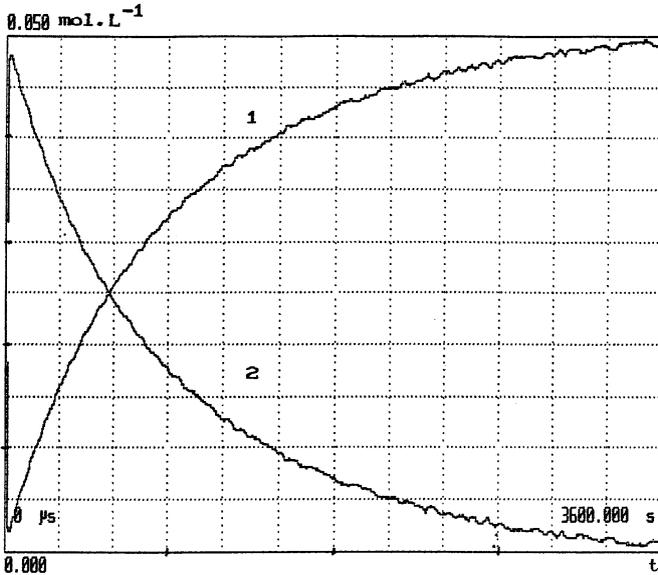


Figure 5 : Courbe 1 : $[\text{I}_3^-](t)$.

Courbe 2 : $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$.

Sur ces courbes 1 V correspond à 1 mol.L⁻¹ et les élèves peuvent porter leurs points personnels qui sont pour la plupart très proches du tracé de l'ordinateur.

3.4. Généralisation de la méthode

Le tracé de $C_2 = [\text{I}_3^-](t)$ et de $C_3 = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$ avec les relations précédentes nécessite la connaissance de U_0 et de α .

• Détermination de U_0

U_0 peut être mesurée avec le multimètre placé à la sortie du montage amplificateur juste avant de verser le deuxième réactif ou par extrapolation sur C_1 (figure 3).

• **Détermination de α**

De (1) on tire, à l'instant final t_f , la relation $\alpha = \frac{1}{[I_3]_f} \ln \frac{U_0}{U_f}$:

U_f est donné par la courbe $C_1 = U(t)$; $[I_3]_f$ peut être obtenu par dosage mais, pour t_f élevé (> 60 min), on a $[I_3] \equiv [S_2O_8^{2-}]_0$.

Remarque : α , coefficient d'absorption, dépend de l'espèce chimique absorbante, de l'épaisseur du milieu absorbant, de la longueur d'onde et de la température : α est donc une constante pour un même dispositif et une même expérience.

4. ÉTUDE DE FACTEURS CINÉTIQUES

4.1. Influence de la concentration initiale des réactifs

Dans chaque cas $S_2O_8^{2-}$ est le réactif en défaut et on aura donc :

$$[I_3]_f = [S_2O_8^{2-}]_0$$

4.1.1. Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$

On garde $[I^-]_0 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = c^{te}$ et on fait varier $[S_2O_8^{2-}]_0$.

a - Courbes $[I_3](t)$

Courbe 1

On fait réagir 20 cm^3 de solution KI ($5,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et 20 cm^3 de solution $K_2S_2O_8$ ($1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$):

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

(courbe obtenue dans l'étude du § 3.).

Courbe 2

On fait réagir 20 cm³ de solution KI (5,00 × 10⁻¹ mol.L⁻¹) et 20 cm³ de solution K₂S₂O₈ (5,00 × 10⁻² mol.L⁻¹):

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

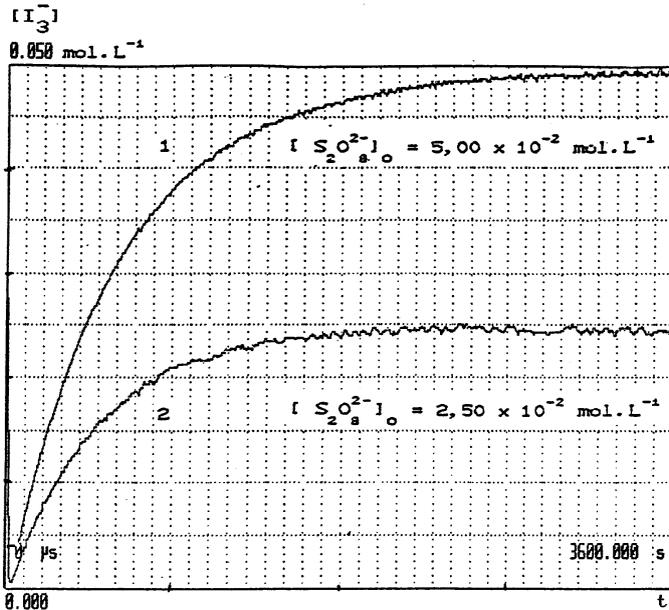


Figure 6

b - Interprétation

– La vitesse de formation de I_3^- est plus grande pour la courbe 1 que pour la courbe 2 : elle varie dans le même sens que la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$.

– Dans les deux cas la réaction est pratiquement terminée à $t = 3600 \text{ s}$; on a divisé par deux la concentration du réactif en défaut et on a bien

pour le produit $[I_3^-]_{f2} = \frac{[I_3^-]_{f1}}{2} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.1.2. Influence de la concentration initiale en I^-

On garde $[S_2O_8^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = c^{te}$ et on fait varier $[I^-]_0$.

a - Courbes $[I_3^-](t)$ Courbe 1

On fait réagir 20 cm^3 de solution KI ($5,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et 20 cm^3 de solution $K_2S_2O_8$ ($1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$):

$$[I^-]_0 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

(courbe obtenue dans l'étude du § 3.).

Courbe 2

On fait réagir 20 cm^3 de solution KI ($6,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et 20 cm^3 de solution $K_2S_2O_8$ ($1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$):

$$[I^-]_0 = 3,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

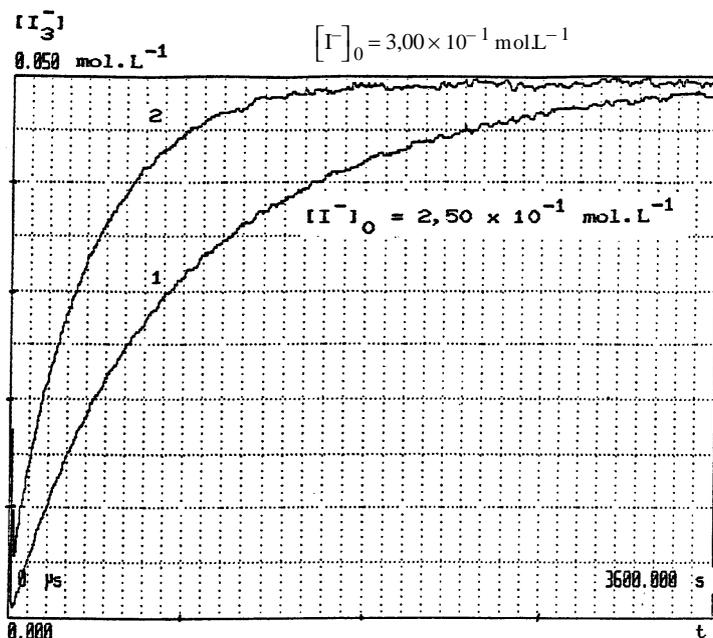


Figure 7

b - Interprétation

– La vitesse de formation de I_3^- est plus grande pour la courbe 2 que pour la courbe 1 : *elle varie dans le même sens que la concentration initiale en I^- .*

– Dans les deux cas la concentration du réactif en défaut est la même et à la fin de la réaction on a $[I_3^-]_f = [S_2O_8^{2-}]_0 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; sur la figure 7 on voit que les deux courbes tendent vers cette même valeur de $[I_3^-]$ qui est plus rapidement atteinte pour 2 que pour 1.

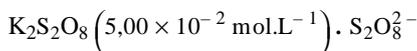
4.1.3. Conclusion

Les courbes obtenues montrent que *la vitesse de formation de I_3^- varie dans le même sens que la concentration initiale de chacun des réactifs.*

4.2. Influence d'un catalyseur et de sa concentration

4.2.1. Méthode

On étudie la catalyse de la même réaction par Fe^{2+} puis par Fe^{3+} en faisant réagir le même volume 20 cm^3 d'une solution KI ($2,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et d'une solution :



est le réactif en défaut et chaque fois on a en fin de réaction :

$$[I_3^-]_f = [S_2O_8^{2-}]_0 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Avec ces valeurs l'évolution de la réaction est choisie plus lente qu'au § 3. et 4. pour permettre une meilleure étude de l'action du catalyseur. Chaque acquisition est faite sur deux heures.

Le catalyseur est pesé à l'état solide et ensuite dissous dans la solution avec laquelle il ne réagit pas : KI pour Fe^{2+} , $K_2S_2O_8$ pour Fe^{3+} .

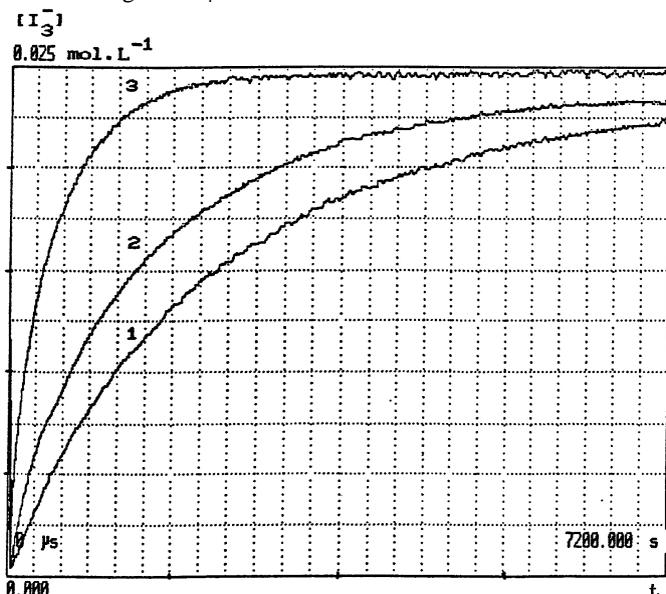
4.2.2. Catalyse pour Fe^{2+} a - Courbes $[\text{I}_3^-](t)$ Courbe 1Sans FeSO_4 .Courbe 2Avec 10 mg FeSO_4 dans la solution KI.Courbe 3Avec 20 mg FeSO_4 dans la solution KI.

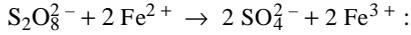
Figure 8

b - Interprétation

– Les trois courbes tendent vers la même concentration finale de I_3^- atteinte seulement pour 3 : la vitesse de formation de I_3^- augmente de la courbe 1 à la courbe 3.

– Fe^{2+} est un catalyseur de cette réaction ; cet ion appartenant à la même phase que les réactifs, *cette catalyse est homogène*.

– L'effet de cette catalyse homogène varie dans le même sens que la concentration initiale du catalyseur : cette concentration devient un facteur cinétique d'une des deux réactions rapides



qui remplacent la réaction initiale.

4.2.3. Catalyse par Fe^{3+}

a - Courbes $[I_3^-](t)$

Courbe 1

Sans FeCl_3 (courbe 1 de la figure 9).

Courbe 2

Avec 8,0 mg FeCl_3 dans la solution $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Courbe 3

Avec 16 mg FeCl_3 dans la solution $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

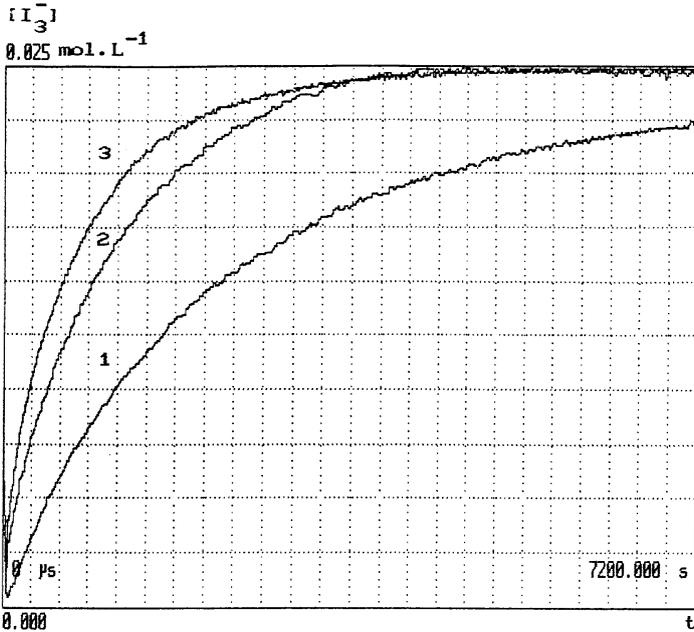
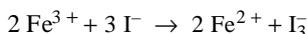


Figure 9

b - Interprétation

– Les trois courbes tendent encore vers la même concentration finale de I_3^- atteinte seulement pour 2 et 3 : la vitesse de formation augmente de la courbe 1 à la courbe 3.

– Ici aussi la catalyse est homogène et son effet varie dans le même sens que la concentration du catalyseur : $[Fe^{3+}]$ est un facteur cinétique pour une des deux réactions rapides



qui remplacent la réaction initiale.

4.2.4. Conclusion

Fe^{2+} et Fe^{3+} sont des catalyseurs de la réaction (I).

Dans cette catalyse homogène la concentration du catalyseur devient un facteur cinétique : la vitesse de formation du produit varie dans le même sens que cette concentration.

5. ÉTUDE DES ORDRES PARTIELS DE RÉACTION PAR RAPPORT À I^- ET $S_2O_8^{2-}$ **5.1. Données théoriques**

Il est établi que ces ordres partiels de la réaction étudiée depuis le début sont tous deux égaux à 1. On peut donc écrire :

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k [I^-] [S_2O_8^{2-}] \quad (1)$$

En posant $x = [I_3^-]$ et en se référant à la réaction (I) on a, à t :

$$[I^-] = [I^-]_0 - 3x \quad \text{et} \quad [S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - x$$

soit avec les conditions expérimentales du § 3. :

$$[I^-] = 0,25 - 3x \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \quad \text{et} \quad [S_2O_8^{2-}] = 0,05 - x \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

(1) s'écrit :

$$\frac{dx}{(0,25 - 3x)(0,05 - x)} = k dt = \frac{-30 dx}{0,25 - 3x} + \frac{10 dx}{0,05 - x}$$

et en intégrant :

$$10 \ln \frac{0,25 - 3x}{0,25} - 10 \ln \frac{0,05 - x}{0,05} = kt$$

$$\text{soit : } y = 10 \ln \frac{0,05(0,25 - 3x)}{0,25(0,05 - x)} = 10 \ln \frac{0,05 - 0,6x}{0,05 - x} = kt \quad (2)$$

5.2. Étude expérimentale

Le tracé de la courbe expérimentale de $y = f(t)$ permet la vérification de ces données théoriques.

5.2.1. Première façon

Ce tracé peut se faire point par point à partir des valeurs de $x = [I_3]$ (t) données par le tableau du § 2.

5.2.2. Deuxième façon

Il peut être donné plus rapidement à partir de $C_2 = [I_3]$ (t) avec la fonction calcul du logiciel en faisant tracer :

$$C_4 = 10 \times \ln \left(\frac{0,05 - 0,6 \times C_2}{0,05 - C_2} \right)$$

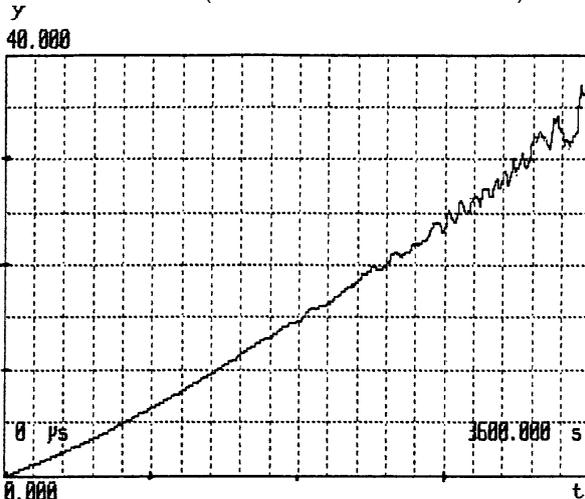


Figure 10

La courbe $y(t)$ donnée par l'ordinateur est assez proche d'une droite passant par l'origine ; le lissage degré 1 donne la *droite moyenne*.

40.000

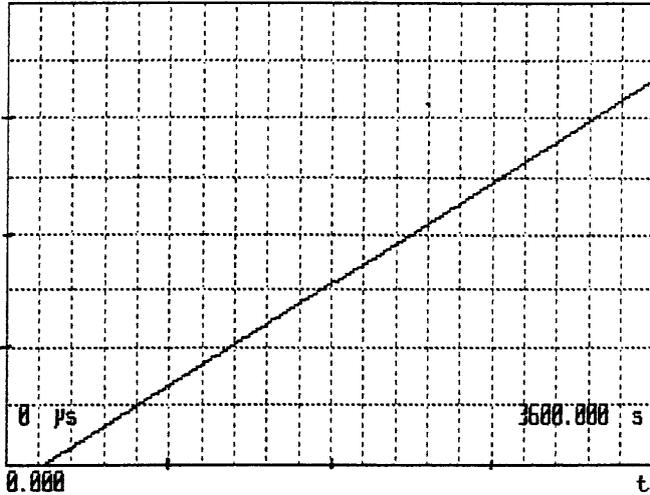


Figure 11 : Droite moyenne.

On fait tracer la dérivée pour avoir le coefficient de cette droite.

0.020

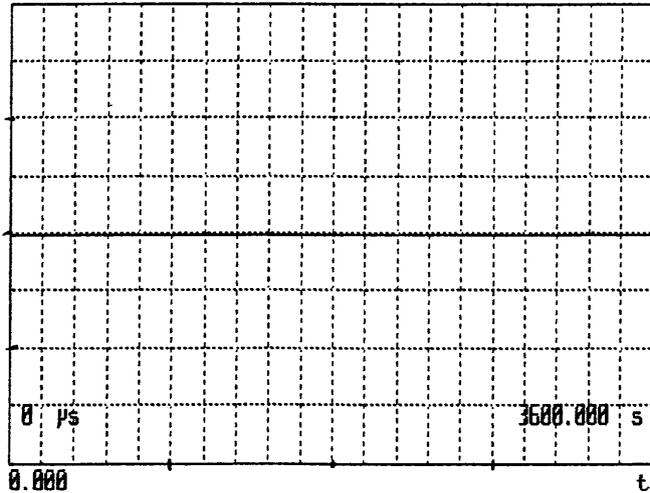


Figure 12 : Dérivée.

Ce coefficient est $k = 1,0 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

5.2.3. Conclusion

Le tracé de $y(t)$ permet une vérification expérimentale correcte des ordres partiels de cette réaction puisqu'il nous donne une courbe proche d'une fonction linéaire du temps $y \approx kt$.

6. CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude nous paraît permettre une bonne coopération entre chimie, électronique, informatique et travail des élèves en T.P. traditionnels. L'ensemble (photodiode et montage amplificateur³) donne un radiomètre peu onéreux qui peut être étudié en option de première. Le montage amplificateur et antiparasite peut servir avec d'autres capteurs : avec une sonde de Hall, il nous permet d'étudier le champ magnétique d'un solénoïde ; nous l'utilisons aussi avec un capteur de température.

En terminale, le spectrophotomètre que nous venons de recevoir donne aussi ces courbes de cinétique mais il est moins interactif pour les élèves : ici ils sont associés à la mise au point de la méthode qui déduit les courbes des concentrations de la courbe de la tension. Par la suite ils comprendront mieux le fonctionnement de cet appareil.

3. Voir article suivant.