

Étude cinétique automatisée de la réaction d'oxydation des ions I^- par H_2O_2

par Jean-Paul KUCHLY
professeur en STS Chimie
Lycée Louis Vincent - 57000 Metz

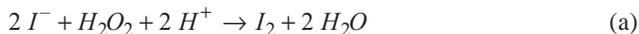
RÉSUMÉ

*Au cours de la réaction lente $2 I^- + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow I_2 + 2 H_2O$ l'apparition de I_2 à un instant t donné peut être mise en évidence par le brusque **accroissement du potentiel d'une électrode de platine** (associée à une électrode de référence au calomel saturée) qui plonge dans le milieu réactionnel. Si l'on connecte le millivoltmètre utilisé pour suivre l'évolution de ce potentiel à une interface et si l'on utilise une burette automatique (reliée à l'interface) pour introduire, à l'instant t , le thiosulfate de sodium, on peut réaliser une manipulation de cinétique entièrement automatisée.*

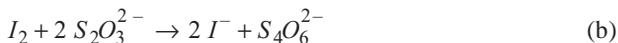
Cette manipulation a été présentée sur le stand «Vitesse et Réaction chimique» du Lycée Louis Vincent aux Entretiens de La Villette les 26, 27 et 28 mars 1997. Elle a été mise au point à cette occasion, à l'initiative de Jean OSSWALD, chef des travaux STL.

1. PRINCIPE

En milieu acide, les ions iodure I^- sont oxydés en diiode I_2 (I_3^- en fait) par le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 (eau oxygénée) selon la réaction **lente** d'équation :



Si au milieu où se déroule la réaction (a), on ajoute à l'instant t_0 une quantité connue ($n_{S_2O_3^{2-}}$ moles) de thiosulfate de sodium, le diiode formé va réagir avec les ions thiosulfate selon la réaction **rapide** d'équation :



De ce fait, il n'apparaîtra de diiode dans le milieu réactionnel qu'à l'instant t tel que la totalité du thiosulfate introduit soit consommée par le diiode libéré par la réaction (a).

Au cours de l'intervalle de temps (t_0, t) , compte tenu de la stœchiométrie des réactions (a) et (b) :

– la quantité de diiode formée est $\frac{n_{s_2O_3^{2-}}}{2}$,

– la quantité de peroxyde de dihydrogène restante est $n_{(H_2O_2)_0} - \frac{n_{s_2O_3^{2-}}}{2}$.

Ainsi donc, il est possible de connaître la quantité de peroxyde de dihydrogène qui reste à l'instant t si l'on connaît la quantité présente à l'instant t_0 , ce qui permet de suivre expérimentalement l'évolution de cette quantité au cours du temps et donc de faire l'étude cinétique de la réaction (a).

Expérimentalement, l'apparition de diiode à l'instant t peut être mise en évidence :

- par l'apparition de la coloration bleue du milieu réactionnel auquel on a ajouté quelques gouttes d'empois d'amidon (ou d'iodex),
- par le brusque **accroissement du potentiel d'une électrode de platine** (associée à une électrode de référence au calomel saturée) qui plonge dans le milieu réactionnel.

Cette dernière technique permet de suivre la cinétique de la réaction (a) par une chaîne de mesure informatisée et de réaliser une manipulation entièrement automatisée.

2. DESCRIPTION DE LA MANIPULATION AUTOMATISÉE

2.1. L'appareillage utilisé est constitué

- D'un vase à réaction, muni d'un dispositif d'agitation, contenant le mélange réactionnel dans lequel plonge un couple d'électrodes platine + calomel.
- D'un pH-mètre / millivoltmètre permettant la mesure en continu de la différence de potentiel entre les deux électrodes.
- D'une burette automatique Schott permettant l'addition d'une quantité connue d'une solution titrée de thiosulfate de sodium au milieu réactionnel dès que la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes dépasse un seuil donné.

- D'une interface (boîtier ORPHY GTS ou carte CANDIBUS).

L'interface :

- reçoit sur une **Entrée Analogique** le signal provenant du pH-mètre / millivoltmètre et le convertit en un signal numérique qui est transmis à l'ordinateur,
- envoie par une **Sortie Binaire** les impulsions qui permettent de commander le moteur pas à pas de la burette.
- D'un ordinateur permettant, grâce au logiciel Acq_chim^{*}, de gérer la manipulation qui fonctionne de manière entièrement automatique.

Le logiciel :

- mesure le temps écoulé depuis le début de la réaction,
- fait verser par la burette automatique 1 mL de solution de thiosulfate de sodium chaque fois que la différence de potentiel entre les deux électrodes augmente de 80 mV,
- trace en temps réel les courbes qui donnent l'évolution en fonction du temps :
 - de la quantité de diiode formée,
 - de la quantité de peroxyde de dihydrogène qui reste dans le milieu réactionnel,
- permet de vérifier l'ordre de la réaction par rapport à H_2O_2 et de calculer la constante apparente de vitesse et le temps de demi-réaction.

3. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

3.1. Relier le pH-mètre / millivoltmètre et la burette automatique à l'interface

Les schémas des connexions du pH-mètre / millivoltmètre et de la burette automatique Schott d'une part au boîtier ORPHY GTS et d'autre part au module d'extension de la carte CANDIBUS (*selon que l'on utilise l'une ou l'autre de ces interfaces*) sont donnés en annexe.

3.2. Introduire dans le vase à réaction

- environ 100 mL d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) à $0,080 \text{ mol.L}^{-1}$,

* Le logiciel Acq_chim, sous Windows, que j'ai développé, permet de faire des acquisitions en chimie via les interfaces ORPHY GTS, CANDIBUS ou RS232, sur une voie (saisie du pH, de la conductance ou de l'absorbance) ou sur deux voies (saisie simultanée du pH et de la conductance) en utilisant soit une burette «classique», soit une burette automatique Schott. La courbe d'acquisition est tracée en temps réel et les résultats obtenus peuvent être traités (dérivée première, régression linéaire) ou exportés vers un autre logiciel (Régressi, Excel ...). Il est actuellement en phase de tests avant diffusion.

- environ 2 mL d'une solution d'acide sulfurique à 3 mol.L^{-1} ,
- quelques gouttes d'empois d'amidon (ou d'iodex) pour visualiser l'apparition du diiode dans le milieu réactionnel,
- 1 mL (mesuré à la pipette) d'une solution de thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Placer le vase à réaction sur un agitateur magnétique et mettre l'agitateur en marche.

Plonger les électrodes et la pointe d'écoulement de la burette automatique dans le vase à réaction.

Introduire 10 mL (mesurés à la pipette) d'une solution de H_2O_2 à $0,056 \text{ mol.L}^{-1}$.

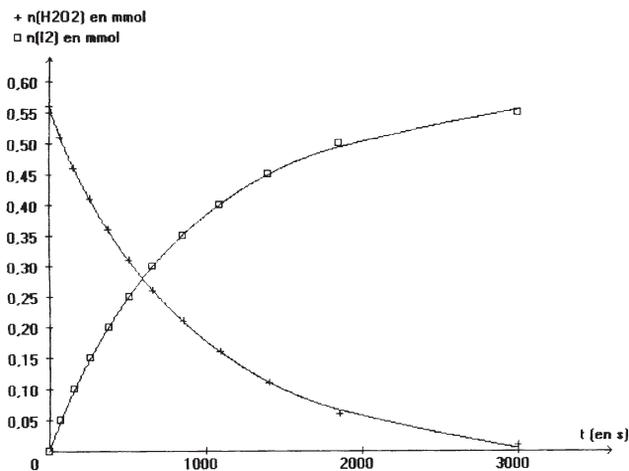
Remarques :

Les concentrations des réactifs ont été choisies pour que la réaction s'effectue en trente-cinq à quarante minutes.

La même manipulation peut être effectuée sans burette Schott. Il suffit alors de verser à la burette «classique» 1 mL de solution de thiosulfate lorsque le logiciel fait émettre un bip sonore par le haut-parleur de l'ordinateur pour indiquer que la différence de potentiel entre les électrodes a augmenté de 80 mV (ou lorsque le vase à réaction prend une coloration bleue).

4. RÉSULTATS

4.1. Tracé des courbes n_{I_2} et $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et en fonction du temps



Graph 1 : n_{I_2} et $n_{\text{H}_2\text{O}_2} = f(t)$.

4.2. Vérification de l'ordre (ordre 1) de la réaction par rapport à H_2O_2

4.2.1. Données théoriques

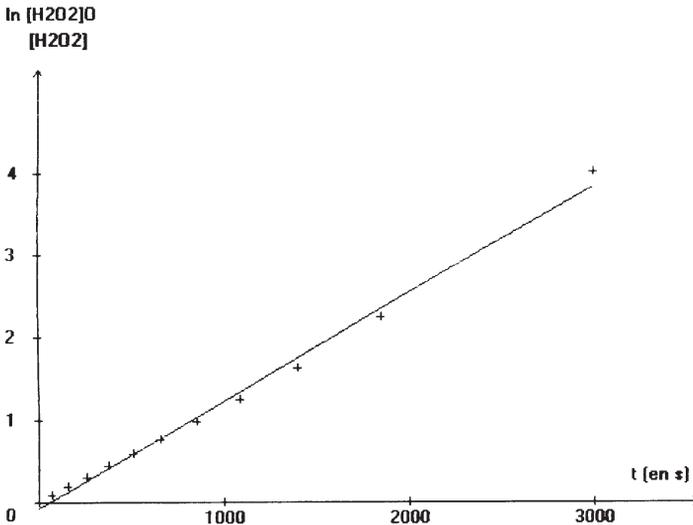
$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k' \cdot [H_2O_2]$ (k' constante apparente de vitesse - Les ions I^- (utilisés en excès) sont régénérés lors de la réaction de dosage du diiode formé ; leur concentration peut donc être considérée comme constante au cours de la manipulation).

Soit :
$$\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -k' \cdot dt$$

et en intégrant :
$$\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = k' \cdot t$$

4.2.2. Résultats

Le logiciel permet de tracer le graphe $\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = f(t)$ et d'effectuer une régression linéaire.



Graph 2 : $\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} = f(t)$ $k' = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Le temps de demi-réaction est calculé à partir de k' :

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'} = 573 \text{ secondes}$$

CONCLUSION

La mise en évidence de l'apparition du diiode à un instant donné par le brusque **accroissement du potentiel d'une électrode de platine** (*associée à une électrode de référence au calomel saturée*) est plus facile à mettre en œuvre qu'en utilisant une technique spectrophotométrique. Une fois cet accroissement détecté, la quantité de thiosulfate peut être introduite soit à l'aide d'une burette «classique», soit à l'aide d'une burette automatique, ce qui permet alors de réaliser une manipulation de cinétique entièrement automatisée.

Le même dispositif peut être appliqué à l'étude cinétique de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Jean OSSWALD, chef des travaux STL du Lycée Louis Vincent pour les conseils qu'il m'a donnés lors de la mise au point de cette manipulation et de la rédaction de cet article.

Annexe

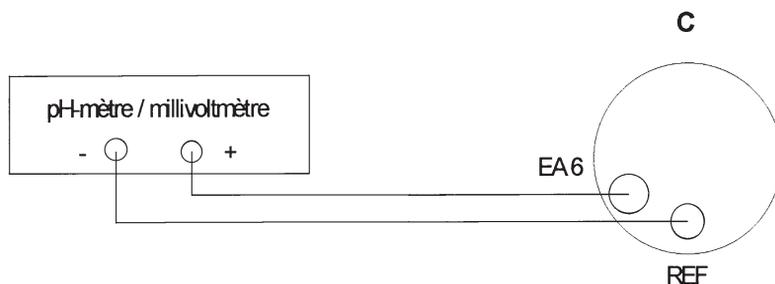


Figure 1 : Connexion du pH-mètre / millivoltmètre au boîtier ORPHY GTS.

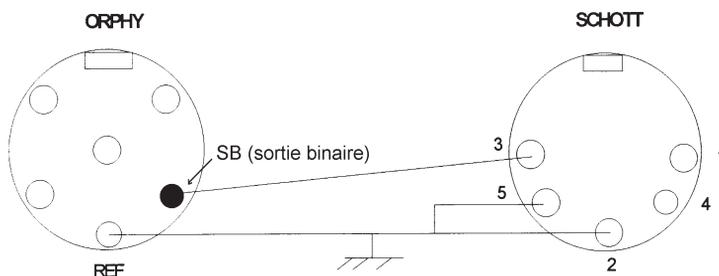


Figure 2 : Connexion de la burette Schott au boîtier ORPHY GTS.

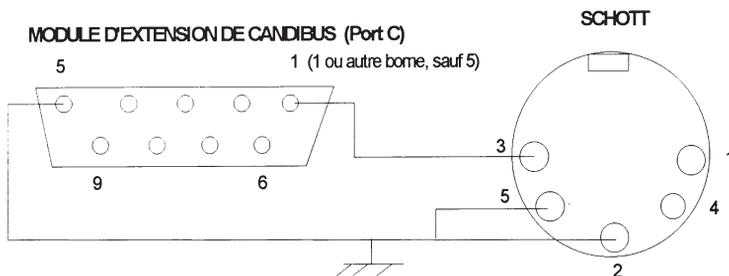


Figure 3 : Connexion de la burette Schott au module d'extension de la carte CANDIBUS.