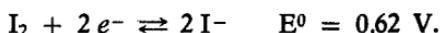


I_2 ou I_3^- ?

par André GILLES,

13920 Saint-Mitre-lès-Remparts.

L'oxydation des ions iodure I^- est une des réactions les plus utilisées en cinétique chimique expérimentale en classe terminale ; et ce pour deux raisons : le phénomène est visible puisque les solutions brunissent ; la réaction est lente. L'oxydant est souvent le peroxydisulfate d'ammonium ou le peroxyde d'hydrogène. La plupart du temps, les réactions sont écrites en faisant intervenir le couple I_2/I^- :



On voit quelquefois écrit $I_{2(aq)}$.

Nous savons que l'iode est très peu soluble dans l'eau (solubilité à 20°C : $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) et qu'il ne peut s'agir que de l'ion I_3^- , complexe de transfert de charge entre la molécule I_2 et un ion I^- . On devrait donc écrire :



La première écriture pourrait être justifiée par un souci de simplification. Malheureusement, elle conduit à des extrapolations abusives en contradiction avec l'expérience.

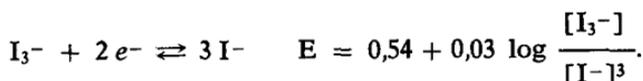
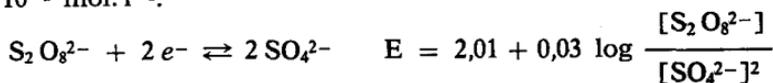
En effet, si les conditions stoechiométriques de la réaction sont satisfaites, ou si l'oxydant est en excès, il se forme d'abord des ions I_3^- et la solution prend la couleur de la « teinture d'iode ». Au bout de quelques heures, la solution s'éclaircit et des paillettes d'iode solide apparaissent. L'équilibre $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ est déplacé, si l'oxydant est assez puissant, dans le sens de la dissociation de l'ion triiodure I_3^- et la solubilité de l'iode est atteinte.

Si l'on veut éviter cet inconvénient, il est donc prudent de travailler avec un large excès d'iodure (malgré son prix).

REACTION $I^- + S_2O_8^{2-}$.

La solubilité du peroxydisulfate d'ammonium $(NH_4)_2 S_2 O_8$ est de $2,55 \text{ mol.l}^{-1}$ à 20°C , celle du peroxydisulfate de potassium $K_2 S_2 O_8$ est de $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

Préparons une solution de concentration initiale c_1 en KI et c_2 en $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; c_1 et c_2 sont habituellement compris entre 1 et 10^{-2} mol.l $^{-1}$.



L'identification des expressions du potentiel conduit à la constante de l'équilibre :

$$\begin{aligned} \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- &\rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^- \\ \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]^3} &= \frac{2,01 - 0,54}{0,03} = 49. \end{aligned}$$

La réaction est donc totale.

Recherchons la condition sur c_1 et c_2 pour que l'iode I_2 ne précipite pas en fin de réaction :

$$[\text{I}_2]_{\text{solution}} < 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

L'équation de conservation de l'élément iode donne :

$$[\text{I}^-] + 3[\text{I}_3^-] + 2[\text{I}_2]_{\text{solution}} = c_1$$

or, la condition précédente permet de négliger $[\text{I}_2]_{\text{solution}}$ devant c_1

d'où :

$$[\text{I}^-] + 3[\text{I}_3^-] = c_1$$

de plus :

$$2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}] = 2c_2$$

et :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2[\text{I}_3^-].$$

La réaction étant totale avec un excès d'ions I^- ,

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0 \quad \text{et} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 2c_2$$

d'où :

$$[\text{I}_3^-] = c_2 \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = c_1 - 3c_2.$$

L'équilibre de complexation $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ est régi par la loi d'action de masse :

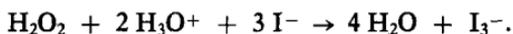
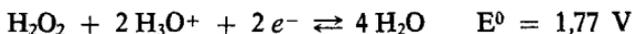
$$K = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]} \simeq 800 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_3^-]}{800[\text{I}^-]} = \frac{c_2}{800(c_1 - 3c_2)} < 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c_2 < \frac{c_1}{4}$$

La concentration initiale en peroxodisulfate doit être inférieure au quart de la concentration initiale en iodure pour éviter la précipitation de l'iode.

REACTION $I^- + H_2O_2$.



La stoechiométrie de cette réaction est la même que dans le cas précédent, de sorte que la condition de non précipitation de l'iode est la même : la concentration initiale en eau oxygénée doit être inférieure au quart de celle des ions I^- .

CONSOMMATION DE L'IODE EN COURS DE REACTION.

La difficulté peut être tournée en introduisant dès le départ dans la solution de l'empois d'amidon et une petite quantité connue de thiosulfate de sodium qui réduit l'iode au fur et à mesure de sa formation ; lorsque tout le thiosulfate est consommé, l'iode apparaît et la solution vire brutalement au bleu. On procède alors à une nouvelle addition de thiosulfate ; la solution se décolore et se recolore à nouveau au bout d'un certain temps (B.U.P. n° 629, p. 345).

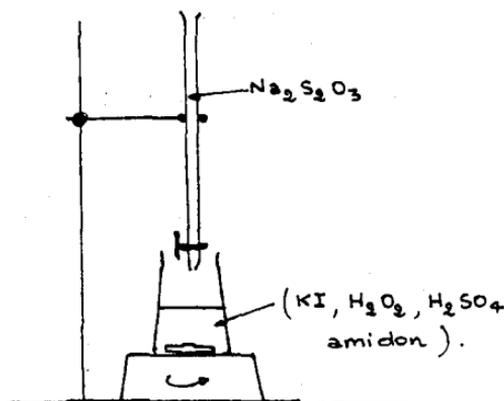
Dans ce type de manipulation, l'iode ne se forme jamais en quantité suffisante, et, de plus, on ne s'intéresse pas en général à la fin de la réaction mais au début.

Remarquons encore qu'on ne peut alors définir la vitesse de formation de l'iode mais seulement la vitesse de disparition de l'oxydant.

CINETIQUE DE L'OXYDATION DES IONS IODURES PAR L'EAU OXYGENEE

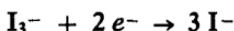
EXPERIENCE.

On mélange dans un erlenmeyer 100 cm³ d'une solution à 5×10^{-2} mol/l de KI et 0,3 mol/l d'acide sulfurique avec 1 cm³ d'empois d'amidon. A la date $t = 0$, on ajoute 10 cm³ d'eau oxygénée à 0,2 mol/l et immédiatement 1 cm³ de thiosulfate de sodium à 0,1 mol/l. On note la date à laquelle la solution redevient bleue. On ajoute alors à nouveau 1 cm³ de la solution de thiosulfate. On note la date à laquelle la coloration réapparaît et ainsi de suite. Le thiosulfate est placé dans une burette pour faciliter les introductions successives et rapides de 1 cm³ (Na₂S₂O₃ à 0,1 mol/l).



L'empois d'amidon est très sensible puisque le complexe bleu apparaît pour des concentrations voisines de 10^{-7} à 10^{-8} mol/l d'I₃⁻. On peut donc affirmer qu'entre deux additions de thiosulfate, la concentration en I⁻ reste constante.

Calculons le nombre de moles d'eau oxygénée qui réagissent entre deux apparitions de la teinte bleue :



1 cm³ Na₂S₂O₃ à 0,1 mol/l contient 10^{-4} moles d'ion S₂O₃²⁻ qui réagissent avec $5 \cdot 10^{-5}$ moles de I₃⁻, eux-mêmes formés à partir de $5 \cdot 10^{-5}$ moles de H₂O₂.

La concentration initiale de H₂O₂ est $0,2 \times \frac{10}{111} \approx 0,018$ mol/l.

Les additions successives de thiosulfate provoquent une dilution qui peut être négligée du moins au début. La correction est faite dans les valeurs de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ du tableau de résultats suivant, en effet au $n^{\text{ième}}$ bleuissement :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_n = \frac{2 \cdot 10^{-3} - n \times 5 \times 10^{-5}}{(111 + n) 10^{-3}} \text{ mol/l.}$$

Nous calculons également la vitesse de disparition de l'eau oxygénée entre deux bleuissements séparés par $\Delta t = t_{n+1} - t_n$:

$$v_{n+1} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{n+1} - [\text{H}_2\text{O}_2]_n}{t_{n+1} - t_n}.$$

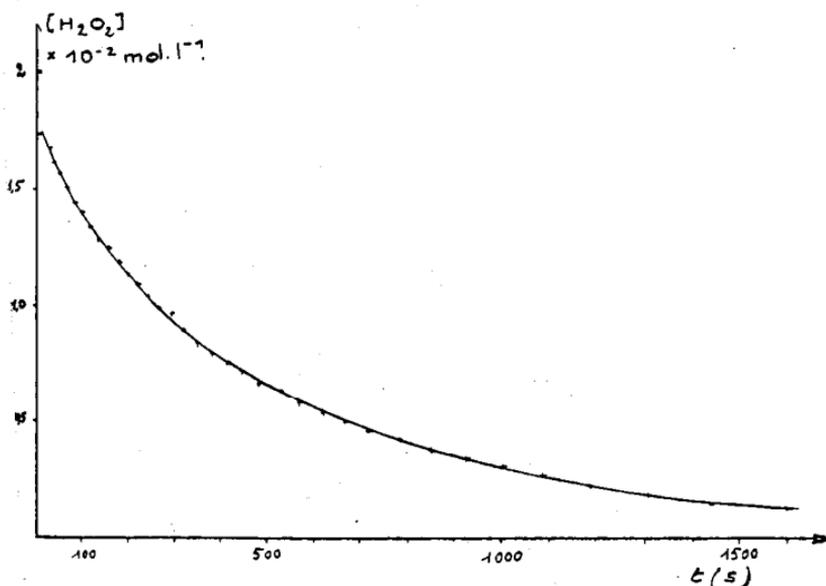
Le calcul direct de la vitesse à partir du calcul des concentrations donne des résultats acceptables, mais peu précis, car les différences entre $[\text{H}_2\text{O}_2]_{n+1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_n$ sont très faibles. On peut procéder aussi de la façon suivante :

$$v = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dn} \cdot \frac{dn}{dt}$$

soit tous calculs faits avec $dn = 1$ et $dt = t_{n+1} - t_n$:

$$v = \frac{7,55}{(111 + n)^2} \cdot \frac{1}{t_{n+1} - t_n}.$$

Le tableau suivant donne aux diverses dates les concentrations en H_2O_2 et vitesses de disparition. Nous avons tracé les courbes $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ et $v = f([\text{H}_2\text{O}_2])$. La deuxième montre assez bien que la réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 .



Mesures effectuées à 23°C (à cette température, les premières mesures doivent être effectuées assez rapidement et leur précision en souffre).

t s	$[H_2O_2]$ 10^{-2} mol. l $^{-1}$	v 10^{-5} mol. l $^{-1}$. s $^{-1}$	t s	$[H_2O_2]$ 10^{-2} mol. l $^{-1}$	v 10^{-5} mol. l $^{-1}$. s $^{-1}$
14	1,74	4,3	383	0,81	1,3
30	1,68	3,8	415	0,76	1,4
42	1,62	4,9	445	0,72	1,5
55	1,57	4,6	486	0,68	1,1
70	1,51	3,8	528	0,63	1,0
85	1,45	3,7	568	0,59	1,0
104	1,40	2,9	618	0,55	0,83
122	1,34	3,0	668	0,51	0,82
138	1,29	3,3	720	0,47	0,77
158	1,24	2,6	787	0,43	0,59
178	1,19	2,6	852	0,39	0,60
198	1,14	2,5	922	0,36	0,55
220	1,09	2,3	1005	0,32	0,46
244	1,04	2,0	1091	0,28	0,44
268	0,99	2,0	1190	0,24	0,37
296	0,97		1310	0,21	0,30
323	0,90	1,7	1440	0,17	0,28
349	0,85	1,8	1620	0,14	0,20

