Étude photométrique d'une réaction lente *

par R. GOURDIOLE,
Collège F.-Fabre, 34600 Bédarieux.

Dans l'enseignement secondaire, qu'il s'agisse du 1er ou même du 2e cycle, les études expérimentales de chimie sont plus souvent de caractère qualitatif que quantitatif, ces dernières exigeant souvent des durées peu compatibles avec les horaires dont nous disposons (pensons au temps nécessaire à un élève de lycée pour réaliser une pesée correcte en utilisant les balances que nous possédons). L'expérience proposée ici, relative à l'étude des vitesses de réaction, réalisable au cours d'une séance de manipulation de une heure seulement, permet en partie de remédier à cette insuffisance.

L'exemple choisi est celui de la dismutation du thiosulfate de sodium en milieu acide chlorhydrique, soit, en écriture ionique :

$$S_2O_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HSO_3^- + \underset{\swarrow}{S} + H_2O.$$

L'évolution de la réaction au cours du temps est suivie par la mesure de l'opacité du milieu réactionnel (opacité due à la précipitation du soufre) grâce à la variation de l'intensité du courant qui traverse une photo-résistance éclairée par un faisceau lumineux plus ou moins absorbé lors de son passage dans la cuve à faces transparentes où a lieu la réaction.

Le choix du montage expérimental a été déterminé par deux impératifs :

— matériel peu coûteux, fiable, facile à monter ;

— simplicité et rapidité d'utilisation par les élèves, d'où la réalisation proposée à la fig. 1 qui regroupe le schéma et deux croquis de réalisation à l'échelle 1/2.

MATERIEL NECESSAIRE.

* *Source lumineuse L* : ampoule 6 V - 0,35 A alimentée par un transformateur de sonnerie T (220 V/6 V - 3 VA).

(*) *N.D.L.R.* — Expérience présentée lors de la 7e Conférence Internationale sur l'Education en Chimie, qui s'est tenue fin août à Montpellier.

* *Récepteur :* photo-résistance PR (type LDR 07) alimentée à partir d'une pile de 1,5 V par un potentiomètre P (100 à 200 ohms 1/4 W).

* Contrôleur CdA 102 utilisé en milliampèremètre continu.

* *Cuve :* épaisseur minimale 15 mm (pour un nettoyage facile), maximale 30 mm (au-delà l'absorption lumineuse devient trop grande) ; contenance au moins 50 cm^3. Peut être réalisée facilement avec du verre à vitre collé par du mastic Down Corning 787 (se trouve dans des magasins fournissant des matériaux pour le bâtiment : étanchéisation des joints dans les salles d'eau).

* *Seringues médicales* en matière plastique (usage unique) de 5, 10, 20, éventuellement 30 cm^3. Elles seront prolongées par un tube (tube réservoir d'encre de stylo-bille) afin de pouvoir plonger au fond de la cuve quand elle est en place).

L'ensemble de ce matériel (y compris un interrupteur pour « économiser » la pile) est placé dans un boîtier réalisé en planchette de bois et contreplaqué de 5 mm d'épaisseur.

DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE.

1° La cuve transparente étant pleine d'eau, on règle le potentiomètre P de telle sorte que la déviation du milliampèremètre soit maximale pour le calibre choisi (0,5 mA par exemple) lorsque la lampe L est allumée.

2° On vide la cuve et on verse à l'aide d'une seringue 20 (ou 25 ou 30, suivant le volume de la cuve) cm^3 de la solution de thiosulfate de sodium 0,05 M (soit pour le sel cristallisé avec 5 H_2O, 12,4 $g.l^{-1}$) ; on replace la cuve dans l'appareil puis, à l'aide d'une deuxième seringue, on injecte un égal volume de solution chlorhydrique (1 M par exemple). On déclenche aussitôt le chronomètre et on note I (lue sur le CdA 102).

3° On relève l'intensité traversant la photo-résistance toutes les 30 s (éventuellement toutes les 15 s si on utilise des solutions plus concentrées en HCl obtenant ainsi des vitesses de réaction plus grandes). Entre chaque lecture il est bon d'agiter le milieu réactionnel en aspirant puis en refoulant une dizaine de cm^3 de liquide à l'aide de la seringue, ceci afin d'éviter, si possible, que du soufre ne se dépose au fond de la cuve.

4° Lorsque l'intensité du courant ne diminue pratiquement plus dans l'intervalle de 30 s, faire encore au moins 6 relevés.

5° Il convient alors de faire un étalonnage du dispositif de façon à pouvoir tracer une courbe donnant la quantité de soufre

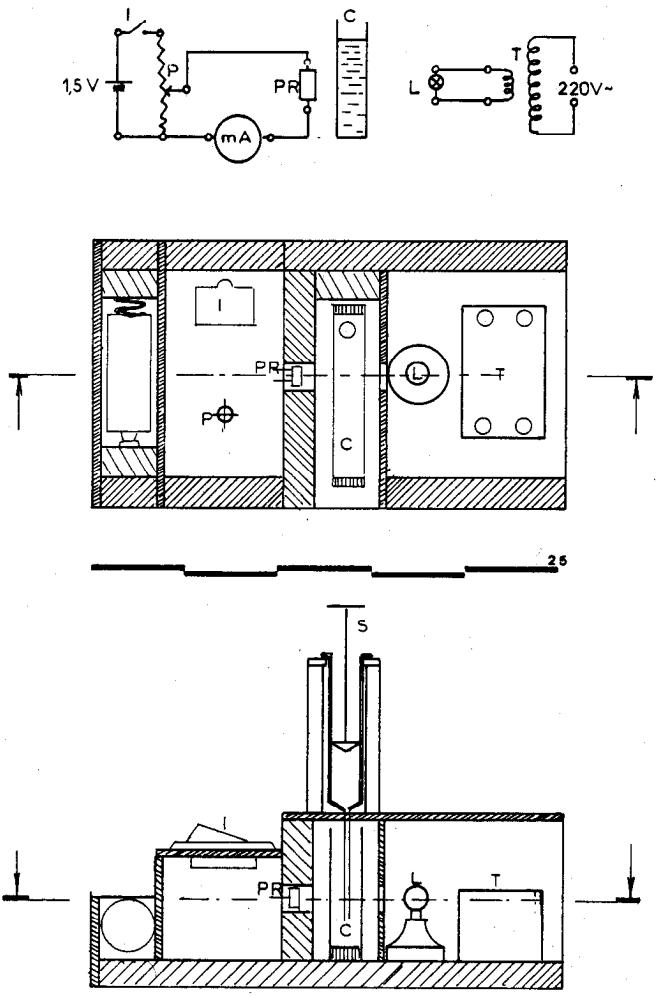

Fig. 1

formé au cours du temps (ce qui correspond aussi bien à la quantité de thiosulfate disparu au cours du temps). Pour cela, on considère que le mélange trouble obtenu à la fin de la manipulation contient 100 % du soufre précipitable. L'intensité qui traverse la photo-résistance est $I_{100\,\%}$. En retirant le 1/10 du volume total contenu dans la cuve et en le remplaçant par un

égal volume d'eau pure (toujours à l'aide d'une seringue), on réalise dans la cuve un mélange qui ne contient plus que 90 % du soufre total, on note alors $I_{90\,\%}$. De la même façon on peut, en remplaçant successivement le 1/9, puis le 1/8, le 1/7... le 1/2 du volume initial par de l'eau pure, obtenir des mélanges contenant 80 %, 70 %, 60 %... 10 % du soufre total et donc repérer les intensités $I_{80\,\%}$, $I_{70\,\%}$,... $I_{10\,\%}$. On a intérêt à répéter la dernière dilution, ce qui donne 5 %.

6° On peut alors tracer une courbe d'étalonnage (partie gauche de la fig. 2), ce qui permet de transformer le tableau numérique initial (intensité traversant la photo-résistance en fonction du temps) en courbe représentant le % de soufre formé en fonction du temps (partie droite de la fig. 2).

7° La durée de cette manipulation n'excède pas 25 à 30 min, il est donc possible, en plus de l'étude de la vitesse d'une telle réaction par une méthode graphique (pente en un point de la courbe) d'envisager un prolongement : l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de la réaction. Si l'on utilise des solutions plus ou moins concentrées en acide chlorhydrique en conservant la même concentration pour le thiosulfate, il est inutile de recommencer l'étalonnage puisque la quantité totale de soufre ne change pas ; par contre, si on fait varier la concentration du thiosulfate, l'étalonnage est à refaire (la fig. 3 montre un exemple).

Il ne faut pas demander à un montage expérimental aussi simple plus qu'il ne peut donner :

— Il n'est pas possible de faire varier les concentrations dans de larges limites (réaction trop rapide ou... trop lente ; opacité trop forte...).

— En dessous d'une dimension critique, les micelles de soufre formées n'absorbent certainement pas les radiations utilisées (ce qui explique le départ horizontal de la courbe).

— L'absorption de la lumière est proportionnelle au nombre de micelles et au carré de leur rayon alors que la masse de soufre formé est proportionnelle au cube de ce rayon. De plus, ce rayon varie au cours du temps (teinte bleutée au début).

— Malgré l'agitation réalisée à l'aide de la seringue, une partie du soufre peut se déposer en cours de manipulation.

Ce montage a été présenté en août 1983 à la 7e Conférence Internationale sur l'Education en Chimie, dans le cadre de l'atelier « Matériel peu coûteux - Enseignement secondaire » (ce qui explique l'absence d'agitateur magnétique et l'emploi de lumière blanche) et c'est pour répondre à la demande de certains participants que je me suis résolu à le publier malgré ses faiblesses.

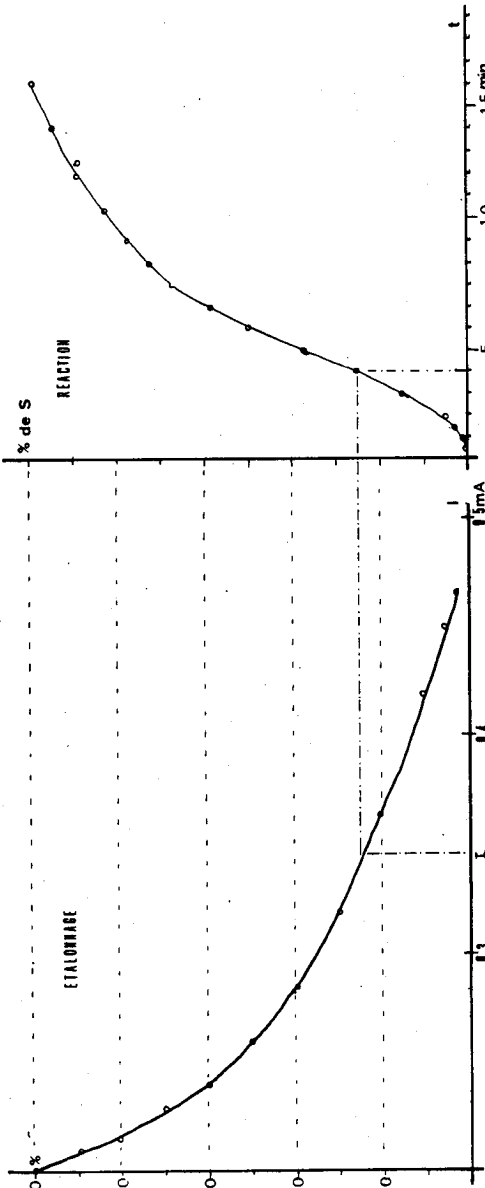

Fig. 2

Courbe obtenue en utilisant 20 cm³ de thiosulfate de sodium : 0,05 M et 20 cm³ d'acide chlorhydrique 0,2 M.
Température ambiante : 21° C.
Cuve transparente : épaisseur 15 mm.

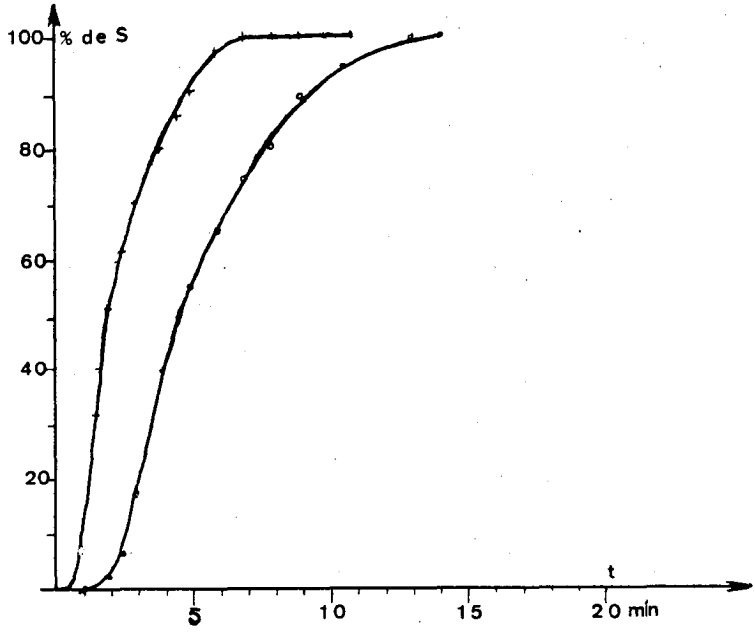

Fig. 3

Influence de la concentration d'un réactif sur la vitesse d'une réaction :
+ 20 cm³ de thiosulfate de sodium à 0,1 M
• 20 cm³ de thiosulfate de sodium à 0,05 M
} et 20 cm³ HCl 1 M.
Température : 19,5° C.

ETUDE COMPLEMENTAIRE.

(*Il va de soi que cette partie est absolument à exclure d'une séance de travaux pratiques dans une classe d'enseignement secondaire*).

La réaction de dismutation du thiosulfate de sodium peut être décomposée en 3 étapes :

1. $S_2O_3^{2-} \rightleftarrows SO_3^{2-} + \underset{\searrow}{S}$
2. $SO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HSO_3^- + H_2O$
3. $HSO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrows SO_2 + 2\,H_2O.$

La réaction (1) permet de penser que la réaction est du 1er ordre en $S_2O_3^{2-}$, donc que :

$$\frac{d\,[S_2O_3^{2-}]}{dt} = -k\,[S_2O_3^{2-}]$$

par suite $\ln [S_2O_3^{2-}] = -kt + C$ et pour $t = 0$ $C = \ln [S_2O_3^{2-}]_0$, d'où :

$$\ln \frac{[S_2O_3^{2-}]_t}{[S_2O_3^{2-}]_0} = -kt$$

Si S_∞ est le nombre total de moles S pouvant être obtenues à partir de la solution et V le volume de la solution :

$$S_\infty = V \cdot [S_2O_3^{2-}]_0$$

et au temps t, $S = V \cdot ([S_2O_3^{2-}]_0 - [S_2O_3^{2-}]_t)$, d'où :

$\frac{S_t}{S_\infty} = 1 - \frac{[S_2O_3^{2-}]_t}{[S_2O_3^{2-}]_0}$; par suite $\frac{[S_2O_3^{2-}]_t}{[S_2O_3^{2-}]_0} = 1 - \frac{S_t}{S_\infty}$, donc d'après (4) :

$$\ln\left(1 - \frac{S_t}{S_\infty}\right) = -kt$$

et comme $S_t = \frac{\%\ S \cdot S_\infty}{100}$, si l'hypothèse est exacte, on devrait avoir : $\ln\left(1 - \frac{\%\ S}{100}\right) = -kt$.

Les courbes obtenues (fig. 4) montrent une relation affine et non pas linéaire : durant les premières minutes, le dispositif est incapable de mettre en évidence le soufre formé.

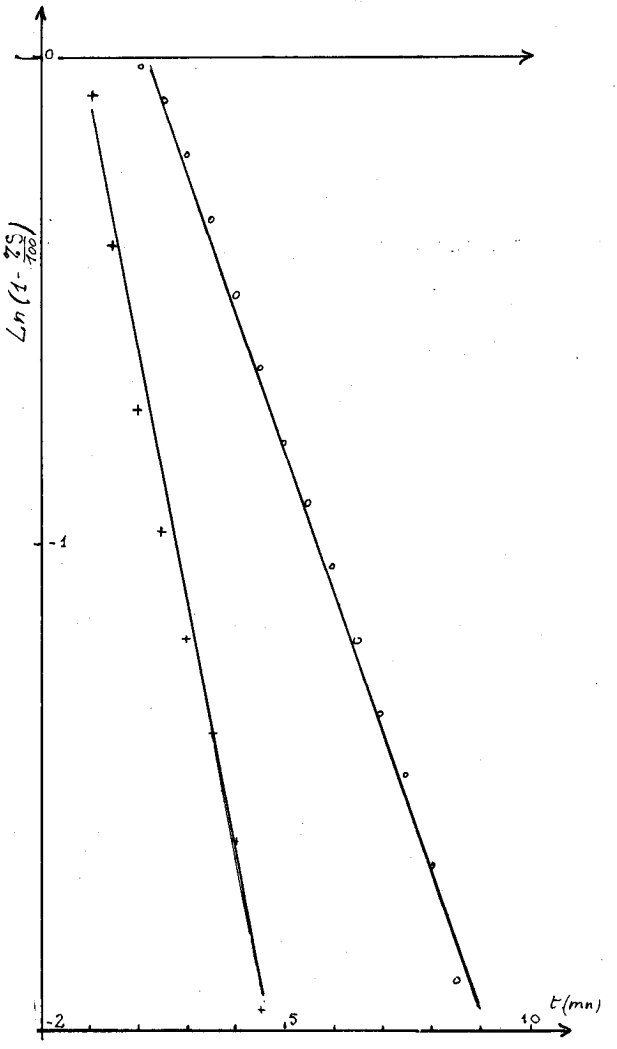

Fig. 4

+ 20 cm³ de thiosulfate de sodium à 0,1 M
• 20 cm³ de thiosulfate de sodium à 0,05 M
} et 20 cm³ HCl 1 M.

Température : 19,5° C.