

Cinétique chimique sur un air de Rossini

NIVEAU CLASSE PREPARATOIRE

par M^{me} O. MAZEROLLES,
Lycée Condorcet, Paris.

BUT DE L'EXPERIENCE.

Mettre en évidence, sur l'air de l'ouverture de Guillaume TELL et dans l'enthousiasme général (succès garanti), l'influence de la concentration sur la vitesse d'une des réactions dites de « l'horloge à iode ». Cette expérience est tirée des célèbres « tested demonstrations » du Journal of Chemical Education (réf. 1).

REALISATION DE L'EXPERIENCE.

On prépare les solutions-mères suivantes :

solution A :

2,0 g de KIO_3 dans un litre d'eau soit une concentration en ions iodate de $9,35 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;

solution B :

- 2,0 g d'amidon soluble dans 500 ml d'eau bouillante,
- 0,40 g de NaHSO_3 , soit une concentration en ions hydrogénosulfite de $3,85 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$,
- 5,0 ml de H_2SO_4 à 6 mol.l⁻¹,
- compléter à un litre avec de l'eau.

Puis on effectue les dilutions suivantes :

Solutions	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
Volumes (ml) :										
sol. A	50	48	45	42	39	36	34	32	29	27
eau	0	2	5	8	11	14	16	18	21	23
$10^3 [\text{IO}_3^-] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	9,35	8,98	8,42	7,85	7,29	6,73	6,36	5,98	5,42	5,05

dans des erlenmeyers de 250 ml bouchés hermétiquement.

On opère de façon très satisfaisante avec des burettes graduées de 25 ml.

Solutions	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	B ₈	B ₉	B ₁₀
Volumes (ml) :										
sol. B	50	48	45	42	39	36	34	32	29	27
eau	0	2	5	8	11	14	16	18	21	23
10 ³ [HSO ₃ ⁻] mol. l ⁻¹	3,85	3,70	3,47	3,23	3,00	2,77	2,62	2,46	2,23	2,08

toujours dans des erlenmeyers de 250 ml bouchés hermétiquement.

Remarque.

On peut préparer les solutions A_i la veille, mais je le déconseille pour les solutions B_i, à cause d'une évolution toujours possible de l'empois d'amidon.

On enregistre la bande musicale de la façon suivante :

- (1) la sonnerie du cor qui débute la dernière partie de l'ouverture de Guillaume TELL (environ 14 secondes),
- (2) 29 secondes du thème du galop à sa dernière répétition,
- (3) la coda, soit les 23 dernières secondes de l'ouverture.

On mélange au même instant $t = 0$ (la fin de la sonnerie du cor) chaque A_i avec chaque B_i. L'apparition de la couleur bleue du complexe iode-empois d'amidon suit la musique du mélange 1 le plus concentré au mélange 10 le moins concentré.

Explication du phénomène.

— Le pH des mélanges étant compris entre 2 et 3, les ions hydrogénosulfite restent bien sous cette forme, puisque le couple H₂SO₃/HSO₃⁻ a un pK de 1,8 et le couple HSO₃⁻/SO₃²⁻ a un pK de 7,2.

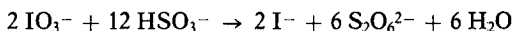
— A partir des données des tables, on peut calculer les potentiels standard apparents à pH = 2,5 (valeur moyenne du pH dans l'expérience) des couples suivants :

Oxydant	SO ₄ ²⁻ _{-0,11 V}	S ₂ O ₆ ²⁻ _{0,34 V}	I ₂ (aq) _{0,62 V}	2 IO ₃ ⁻ _{1,19 V}	
Réducteur	HSO ₃ ⁻	2 HSO ₃ ⁻	2 I ⁻	I ₂ (aq)	→ E _{app} ^o

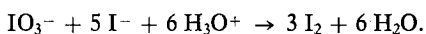
Les ions hydrogénosulfite peuvent donc réduire les ions iodate en iode puis en ions iodure. Les ions hydrogénosulfite, quant à eux, sont oxydés soit en SO₄²⁻, soit en S₂O₆²⁻. La réac-

tion thermodynamiquement la plus favorable est l'oxydation en SO_4^{2-} , mais d'après G. CHARLOT (réf. 2), il semble que l'oxydation en $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ soit cinétiquement plus favorable, c'est donc cette dernière que l'on considèrera :

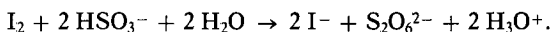
donc globalement :



mais d'autre part : en milieu acide, IO_3^- réagit avec I^- formé :



Tant qu'il y a des ions HSO_3^- en solution, l'iode formé est réduit aussitôt en ions iodure :



Cependant HSO_3^- est le *réactif en défaut* : quand tout HSO_3^- a disparu, I_2 provenant de la réaction entre IO_3^- et I^- ne peut plus être réduit et la coloration bleue du complexe iode-empois d'amidon apparaît.

On travaille à $([\text{IO}_3^-]/[\text{HSO}_3^-])_{t=0}$ constant, mais en solution de plus en plus diluée du mélange 1 au mélange 10. La cinétique de disparition de HSO_3^- est de plus en plus lente, la coloration bleue de plus en plus longue à apparaître.

Réf. 1 : L.-K. PRICE, *J. Chem. Educ.* 57, 152 (1980).

Réf. 2 : G. CHARLOT, *Les réactions chimiques en solution*, 6^e édition, Masson, p. 391.
