

CINÉTIQUE CHIMIQUE - TP1

1. Principe

- On étudie la réaction de réduction des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ par les ions iodure I^- ; il s'agit d'une réaction lente, de bilan : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$.
- Pour étudier l'influence des concentrations, on provoque une dégénérescence d'ordre pour I^- d'une façon qui a en même temps l'avantage de permettre un dosage :
 - ◊ Le diiode formé par l'oxydation lente est détruit quasi-instantanément par une réaction très rapide avec un "contre-réactif" (des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ servant au dosage), ce qui régénère les ions I^- ; ainsi la concentration $[I^-]$ reste constante (dégénérescence d'ordre).
 - ◊ Le contre-réactif ($S_2O_3^{2-}$) est introduit en quantité connue (solution dosante) ; dès qu'apparaît la coloration brune due à la formation d'ions complexes I_3^- (caractéristiques de la présence simultanée de I_2 et de I^- , donc du fait qu'il subsiste des I_2 non consommés, donc qu'il n'y a plus de $S_2O_3^{2-}$), on note le temps mis par la première réaction pour former une quantité de I_2 nécessaire pour consommer tous $S_2O_3^{2-}$ introduits.
 - ◊ L'oxydant $S_2O_8^{2-}$ est par ailleurs introduit en quantité relativement supérieure à celle de contre-réactif, donc sa concentration $[S_2O_8^{2-}]$ ne varie que modérément lors de chaque mesure.
 - ◊ remarque : on peut négliger la réaction directe entre $S_2O_8^{2-}$ et $S_2O_3^{2-}$ car celle-ci est encore beaucoup plus lente que celle de $S_2O_8^{2-}$ et I^- .

☞ conseil : sachant que les couples redox concernés sont $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^- , préparer le raisonnement en écrivant les deux réactions redox qui interviennent (en faisant attention à ne pas confondre les différents ions dont les formules se ressemblent).

2. Mode opératoire

2.1. Préparations préalables

☞ organisation préalable : fixer la répartition des groupes pour la séance ; choisir selon le groupe quelle concentration sera fixée (oxydant ou réducteur) et à quelle valeur.

- Pour faire varier les concentrations, il est ensuite plus facile de prélever toujours le même volume des diverses solutions, plutôt que de recalculer à chaque fois les volumes nécessaires. Selon les groupes, préparer à partir des solutions "mères" des solutions plus ou moins diluées de $S_2O_8^{2-}$ OU de I^- .

◊ remarque : des coefficients de dilution $\lambda = 100\%$ (solution mère), 70%, 50% et 35% peuvent convenir ; ces solutions diluées peuvent être préparées plus ou moins collectivement.

◊ remarque : des pipettes graduées peuvent être utilisées pour les prélèvements, mais compte tenu des incertitudes de mesure, la précision de l'éprouvette graduée est satisfaisante pour mesurer les quantités d'eau nécessaires pour diluer.

☞ remarque : prendre soin à bien ranger les divers récipients pour ne pas les confondre et pour éviter ainsi un mélange fortuit de réactifs.

2.2. Manipulation pour chaque expérience

- Préparer, dans un becher placé sur l'agitateur magnétique, 20 mL de solution de I^- à la concentration $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (ou λC , selon les groupes).

Ajouter 5 mL de contre-réactif (solution de $S_2O_3^{2-}$ à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$). Ajouter éventuellement quelques gouttes d'embois d'amidon (pour intensifier la coloration marquant la fin de la durée de réaction mesurée).

- Préparer, dans un second becher 40 mL de solution de $S_2O_8^{2-}$ à la concentration $C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (ou $\lambda C'$, selon les groupes).
- Mettre en route l'agitateur magnétique ; ajouter rapidement le contenu du second becher et déclencher le chronomètre (à peu près au milieu de la durée du versement).
- À l'instant où apparaît la coloration brune (ou violette si on a ajouté de l'embois d'amidon), arrêter le chronomètre et noter la durée Δt .
- Procéder de même pour chacun des mélanges étudiés.

2.3. Rangement du matériel

- Rincer toute la verrerie et ranger.

3. Exploitation de mesures

3.1. Récapitulation

- Demander aux autres groupes tous les "renseignements nécessaires" (durées Δt ...).

3.2. Influence des concentrations

3.2.1. Ordre partiel des ions thiosulfate

- Calculer les vitesses initiales (avec une même valeur de $[I^-]$) pour le plus grand nombre possible de valeurs de la concentration $[S_2O_8^{2-}] \approx [S_2O_8^{2-}]_0$.

◊ remarque : ne pas oublier que les concentrations sont diluées lors du mélange.

- Tracer une courbe d'évolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ (avec des échelles éventuellement logarithmiques pour que la "courbe" soit une droite), puis en déduire l'ordre partiel α de la réaction par rapport à $S_2O_8^{2-}$ ainsi que la constante de vitesse (qui dépend de la concentration $[I^-]$).

3.2.2. Ordre partiel des ions iodure

- Calculer les vitesses initiales (avec une même valeur de $[S_2O_8^{2-}] \approx [S_2O_8^{2-}]_0$) pour le plus grand nombre possible de valeurs de la concentration $[I^-]$.

- Tracer une courbe d'évolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration de I^- (avec des échelles éventuellement logarithmiques pour que la "courbe" soit une droite), puis en déduire l'ordre partiel β de la réaction par rapport à I^- ainsi que la constante de vitesse (qui dépend en fait de la concentration $[S_2O_8^{2-}]_0$).

- Si les résultats sont convenables, préciser éventuellement la constante de vitesse en calculant une moyenne de $\frac{v}{[S_2O_8^{2-}]^\alpha \cdot [I^-]^\beta}$ récapitulant toutes les mesures (pondérées selon les incertitudes).

4. Variantes (approfondissement réservé aux étudiants suffisamment performants)

4.1. Influence de la température

- Procéder de façon semblable à différentes températures (plusieurs groupes peuvent utiliser des températures différentes) : juste avant de démarrer la réaction, placer et agiter dans un bain-marie stabilisé les deux bêchers préparés pour les réactifs, munis d'un thermomètre.

Une fois atteinte la température souhaitée, effectuer le mélange (sur l'agitateur) pour procéder à la réaction (la difficulté est de maintenir à peu près constante la température du mélange pendant chaque expérience, mais la variation est négligeable si la réaction est assez rapide).

- Effectuer les calculs analogues à ceux étudiés à température ambiante, puis tracer une courbe d'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température (avec des échelles judicieusement choisies pour que la "courbe" soit une droite), puis en déduire l'énergie d'activation et le "facteur de fréquence" (limite de la constante de vitesse pour $T \rightarrow \infty$).

4.2. Influence du catalyseur

- Procéder de même en ajoutant une quantité connue de catalyseur, juste avant de démarrer la réaction (plusieurs groupes peuvent utiliser des quantités différentes).

Le plus simple est de préparer une solution de catalyseur (Fe^{2+}) de concentration connue (de l'ordre de 50 à 100 g.L⁻¹ de cristaux de $FeSO_4$), puis de compter le volume des gouttes (en contant le nombre de gouttes dans un volume connu, de l'ordre de 5 mL), puis d'ajouter 1 à 15 gouttes de cette solution dans l'un des bêchers de réactifs. Outre la facilité de compter ainsi la quantité de catalyseur, l'avantage est que ce petit volume ajouté est quasi-négligeable (très inférieur au volume total).

- Effectuer les calculs analogues à ceux étudiés sans catalyseur, puis tracer une courbe d'évolution de la constante de vitesse en fonction de la concentration de catalyseur. Conclure qualitativement sur l'effet de ce dernier et interpréter le mécanisme redox correspondant.

Comparer théoriquement le rôle de Fe^{2+} (par rapport à $S_2O_8^{2-}$ et I^-) et le rôle de I^- (par rapport à $S_2O_8^{2-}$ et $S_2O_3^{2-}$).

CINÉTIQUE CHIMIQUE - TP1

Matériel

Pour chaque groupe (9 ou 10 groupes)

- 2 éprouvettes graduées 100 mL
- 5 bêchers 100 mL
- 2 pipettes graduées 10 mL
- 1 pissette d'eau "distillée"
- 1 bocal "poubelle", 1 éponge et 1 chiffon
- 1 chronomètre (en état de marche)
- 1 (petit) barreau d'agitateur magnétique
- 1 agitateur magnétique
- 1 flacon d'empois d'amidon

Au bureau (ou à côté)

papier pour essuyer la verrerie	1 paquet
feutres pour verrerie	plusieurs
réserve d'eau "distillée"	3 L
solution de KI à <u>0,2</u> mol.L ⁻¹	2 L par séance (compte tenu des pertes)
solution de K ₂ S ₂ O ₈ à <u>0,1</u> mol.L ⁻¹	2 L par séance (compte tenu des pertes)
solution de Na ₂ S ₂ O ₃ à <u>0,02</u> mol.L ⁻¹	800 mL par séance (compte tenu des pertes)
FeSO ₄ en cristaux	≈ 20 grammes
1 spatule	
1 balance de précision (sensible au cg)	
1 bouilloire électrique	

Pour les groupes “chauds” (supplément éventuel, sur chariot ou table à part)

- 1 thermomètre électronique
- 2 thermomètres à alcool
- 1 agitateur magnétique chauffant
- 1 cuve pyrex pour "bain-marie"

Pour les groupes “froids” (supplément éventuel, sur chariot ou table à part)

1 petite cuvette en matière plastique pour "bain-marie"
glaçons ≈ 2 L