

TP5 : Etude cinétique de la réaction des ions iodure par les ions peroxodisulfate

L'objectif de ce TP est de vérifier que la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate est d'ordre 1 par rapport aux ions iodure et d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate.

Dans la suite cette réaction sera désignée par réaction 1 et on notera x son avancement volumique .

Préliminaires

Q1- Proposer une structure de Lewis pour l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sachant qu'il existe dans sa structure une seule liaison peroxyde (liaison simple O - O et pas de liaison S - S)

Q2- Préciser le degré d'oxydation du soufre dans les espèces soufrées impliquées dans la réaction . .

Q3-Déterminer l'équation bilan de la réaction (1) , l'expression et la valeur de sa constante d'équilibre .

Q4- Proposer une méthode de suivi cinétique de la réaction , en analysant les inconvénients éventuels .

Q5- En supposant que le suivi expérimental précédent permette de tracer la courbe donnant les variations de $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps , présenter schématiquement une démarche pour vérifier les ordres partiels et déterminer l'énergie d'activation de la réaction (1)

Données

▪ Potentiels standard à 25°C et pH=0

$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ $E^\circ_1 = 2,01 \text{ V}$ I_2 / I^- $E^\circ_3 = 0,62 \text{ V}$ $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ $E^\circ_2 = 0,08 \text{ V}$

▪ La réaction des ions peroxodisulfate sur les ions iodure est lente , la réaction des ions thiosulfate sur I_2 est instantanée.

Première approche expérimentale**Protocole expérimental**

♦ Fixer la température de la cuve thermostatée

♦ A l'aide de pipettes graduées prélever les quantités de solution indiquées dans le tableau et les introduire respectivement dans deux tubes à essais que l'on pourra repérer par A_i et B_i , l'indice i se référant au numéro de la mesure

Dans les tubes B_i ajouter une pointe de spatule de thiodène.

Placer tous les tubes (A et B) dans le support prévu à cet effet et placé dans la cuve thermostatée .

♦ Patienter quelques instants de façon à ce que la température soit identique dans tous les tubes .

♦ Lorsque la température est identique dans les deux tubes A_i et B_i associés à une même mesure , introduire rapidement le contenu du tube B_i dans le tube A_i et déclencher le chronomètre.

Noter le temps t_a au bout duquel la coloration bleue apparaît .

Reprendre cette quatrième étape pour chacune des expériences et reporter les valeurs de t_a dans le tableau .

Reprendre l'ensemble des étapes 1 à 4 pour une autre température

n° expérience	TUBE A			TUBE B		Température	
						T=	T =
	KI 0,2 molL ⁻¹	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,02 molL ⁻¹	KNO ₃ 0,2molL ⁻¹	K ₂ S ₂ O ₈ 0,2 molL ⁻¹	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,2 molL ⁻¹	t _a	t _a
1	8 mL	4,0 mL	-	8,0 mL	-		
2	6,0 mL	4,0 mL	2,0 mL	8,0 mL	-		
3	4,0 mL	4,0 mL	4,0 mL	8,0 mL	-		
4	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL	8,0 mL	-		
5	4,0 mL	4,0 mL	4,0 mL	6,0 mL	2,0 mL		
6	4,0 mL	4,0 mL	4,0 mL	4,0 mL	4,0 mL		
7	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL	4,0 mL	4,0 mL		

☞ *Les solutions de sulfate d'ammonium et de nitrate de potassium n'interviennent pas dans les réactions chimiques considérées ici ; elles permettent simplement de fixer la force ionique de la solution .*

Interprétation et exploitation des résultats

On notera

- qu'après avoir mélangé le contenu des tubes A et B , le volume total du mélange ne varie pas et est égal à V = 20 mL
- que la quantité de thiosulfate susceptible de réagir sur le diiode est fixée pour chacune des expériences .

Notations :

a : concentration initiale en ions iodure I⁻ juste après le mélange
b : concentration initiale en ions peroxodisulfate S₂O₈²⁻ juste après le mélange
c : concentration initiale en ions thiosulfate S₂O₃²⁻ juste après le mélange
k : constante de vitesse de la réaction (1)
x : avancement volumique de la réaction (1)

Q6- Analyser le protocole fourni et compléter le tableau suivant en indiquant l'expression littérale de la concentration des différentes espèces .

	S ₂ O ₈ ²⁻	I ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	I ₂	S ₄ O ₆ ²⁻
t =0	b	a	c		
t < t _a					
t =t _a					
t > t _a					

Q7-Exprimer la loi de vitesse de la réaction 1 . En déduire l'expression de x en fonction de t pour t ≤ t_a . Appliquer cette relation pour t = t_a.

Q8-Les différentes mesures réalisées pour une température donnée correspondent à des valeurs différentes pour b , c et a .Vérifier que la relation déterminée au 7 est bien vérifiée ; ce qui permettra de vérifier que l'hypothèse d'ordre 1 est bien vérifiée (on pourra utiliser une méthode graphique) .

Q9-En déduire la valeur de la constante de vitesse k sans oublier de préciser son unité .

Compléter alors le tableau suivant :

Température	300 K	308 K				
k (s ⁻¹)	9,57.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²				

La loi d'Arrhénius est-elle vérifiée pour cette expérience ? Dans l'affirmative , déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a .

Deuxième approche expérimentale

Le suivi cinétique de la réaction pourrait être réalisé en suivant le protocole décrit ci-dessous ; il ne sera pas mis en œuvre lors du TP . Les résultats expérimentaux obtenus sont indiqués et devront être exploités .

Protocole expérimental

♦ Dans un erlenmeyer préparer la solution S :

25 mL d'une solution de KI à 0,2 molL⁻¹ + 75 mL de Na₂S₂O₃ (8 / 30 molL⁻¹)

Ce mélange est placé dans la burette .

♦ Dans un bécher , on introduit

5 mL d'une solution de KI 0,2 molL⁻¹ puis

1 mL de la solution de la burette

+ pointe de spatule de thiodène . : la solution reste incolore

On introduit – le plus rapidement possible – 15 mL de solution de S₂O₈²⁻ 0,2 molL⁻¹ (s'assurer que cette dernière solution est bien homogène)

Lorsque tout le S₂O₈²⁻ a été introduit , noter la température du mélange (T_{exp}) et déclencher le chronomètre .
Noter le temps t₁ pour lequel la coloration violette apparait et ajouter alors rapidement 1 mL du mélange contenu dans la burette : la solution redevient incolore .

Attendre à nouveau que la coloration violette réapparaisse et noter le temps t₂

Répéter ces opérations jusqu'à 15 mL de mélange versé .

Interprétation et exploitation des résultats expérimentaux

Q10- Montrer qu'à tout instant, la concentration en ions I⁻ reste constante dans le bécher.

Q11- Montrer qu'à l'instant t_n, on a : $[S_2O_8^{2-}] = \frac{30-n}{10(20+n)}$

Q12- Montrer graphiquement que l'ordre partiel par rapport à S₂O₈²⁻ est égal à 1. Déterminer la constante de vitesse apparente k₁(T_{exp}) ainsi que le temps de demi-réaction.

Comparer les résultats obtenus selon les deux méthodes . Conclure .