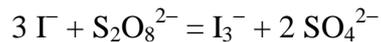


Étude de la cinétique de l'oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate par une méthode chimique

Mesure d'une énergie d'activation

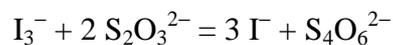
Introduction et principe

L'ion iodure Γ^- est oxydé par le peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ selon une cinétique lente. Les couples intervenant dans cette réaction d'oxydoréduction sont $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_3^- / Γ^- .



L'ion I_3^- est jaune brun dans l'eau et donne un complexe bleu en présence d'empois d'amidon.

L'ion iodure Γ^- est régénéré au fur et à mesure de sa disparition grâce à l'ajout de thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (couple $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$).



La concentration des ions iodure est donc maintenue constante tant qu'il y a des ions thiosulfate.

Justifier que les conditions expérimentales conduisent à une dégénérescence de l'ordre par rapport à Γ^- . Introduire une constante de vitesse apparente k_{app} .

Écrire l'équation de la réaction globale (ne faisant intervenir que les espèces dont les concentrations varient). On appelle ξ l'avancement de cette réaction.

I) Détermination de l'ordre partiel de $S_2O_8^{2-}$ par la méthode intégrale

1) Manipulation

Préparer un bain thermostaté à la température indiquée dans le tableau de la dernière partie.

Remplir la burette avec la solution de thiosulfate de sodium $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans un bécher de 150 mL, introduire 50 mL (mesurés à l'éprouvette) de la solution d'iodure de potassium $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 1,0 mL (à l'aide de la burette) de la solution de thiosulfate $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ajouter une vingtaine de gouttes d'empois d'amidon ou un peu de tiodène. Placer le bécher dans le bain thermostaté.

Dans un bécher de 50 mL, placer 10,0 mL de $S_2O_8^{2-}$ $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Placer le bécher dans le bain thermostaté.

Lorsque les températures des deux béchers sont stabilisées et égales, verser le contenu du bécher de 50 mL dans le bécher de 150 mL. Agiter à l'aide d'un barreau en verre. Déclencher le chronomètre.

Noter la valeur de la température θ .

$\theta =$

Lorsque la couleur bleue (ou marron) apparaît, noter le temps t_1 et ajouter aussitôt à nouveau 1,0 mL de la solution de thiosulfate à l'aide de la burette. Agiter.

Relever le temps t_2 correspondant à la nouvelle apparition de la couleur bleue (ou marron). Ajouter à nouveau 1,0 mL de la solution de thiosulfate puis agiter. Réaliser ainsi 10 mesures (un peu moins pour ceux qui travaillent à basse température).

Nombre d'ajouts (<i>i</i>)	0	1	2	3	4	5
<i>t_i</i>	0					
Nombre d'ajouts (<i>i</i>)	6	7	8	9	10	
<i>t_i</i>						

2) Partie théorique

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, établir la relation liant la quantité initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ notée n_0 , l'avancement ξ , le temps t et la constante de vitesse apparente k_{app} . On précisera les éventuelles approximations faites.

Exprimer l'avancement ξ à l'instant t_i en fonction de i (on appelle t_i le temps correspondant au $i^{\text{ème}}$ ajout de 1,0 mL de thiosulfate).

En déduire que si l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est 1, on peut écrire : $\ln\left(1 - \frac{i}{20}\right) = -k_{\text{app}} \cdot t_i$

3) Exploitation des résultats

Vérifier par régression linéaire que l'ordre partiel est bien égal à 1 ; déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} .

$r =$

$a =$

$b =$

$k_{app} =$

Si on tarde à verser les 1,0 mL de la solution de thiosulfate après l'apparition de la couleur bleue (ou marron), quelle conséquence cela a-t-il ?

II) Détermination de l'énergie d'activation

Récupérer les valeurs de la constante de vitesse apparente des autres binômes (mesurée à la température θ). Compléter le tableau.

Binômes	1	2	3	4	5
θ désirée	$\approx 36\text{ °C}$	$\approx 36\text{ °C}$	$\approx 28\text{ °C}$	$\approx 28\text{ °C}$	$\approx 20\text{ °C}$
θ mesurée					
k_{app}					

Binômes	6	7	8	9	10
θ désirée	$\approx 20\text{ °C}$	$\approx 12\text{ °C}$	$\approx 12\text{ °C}$	$\approx 4\text{ °C}$	$\approx 4\text{ °C}$
θ mesurée					
k_{app}					

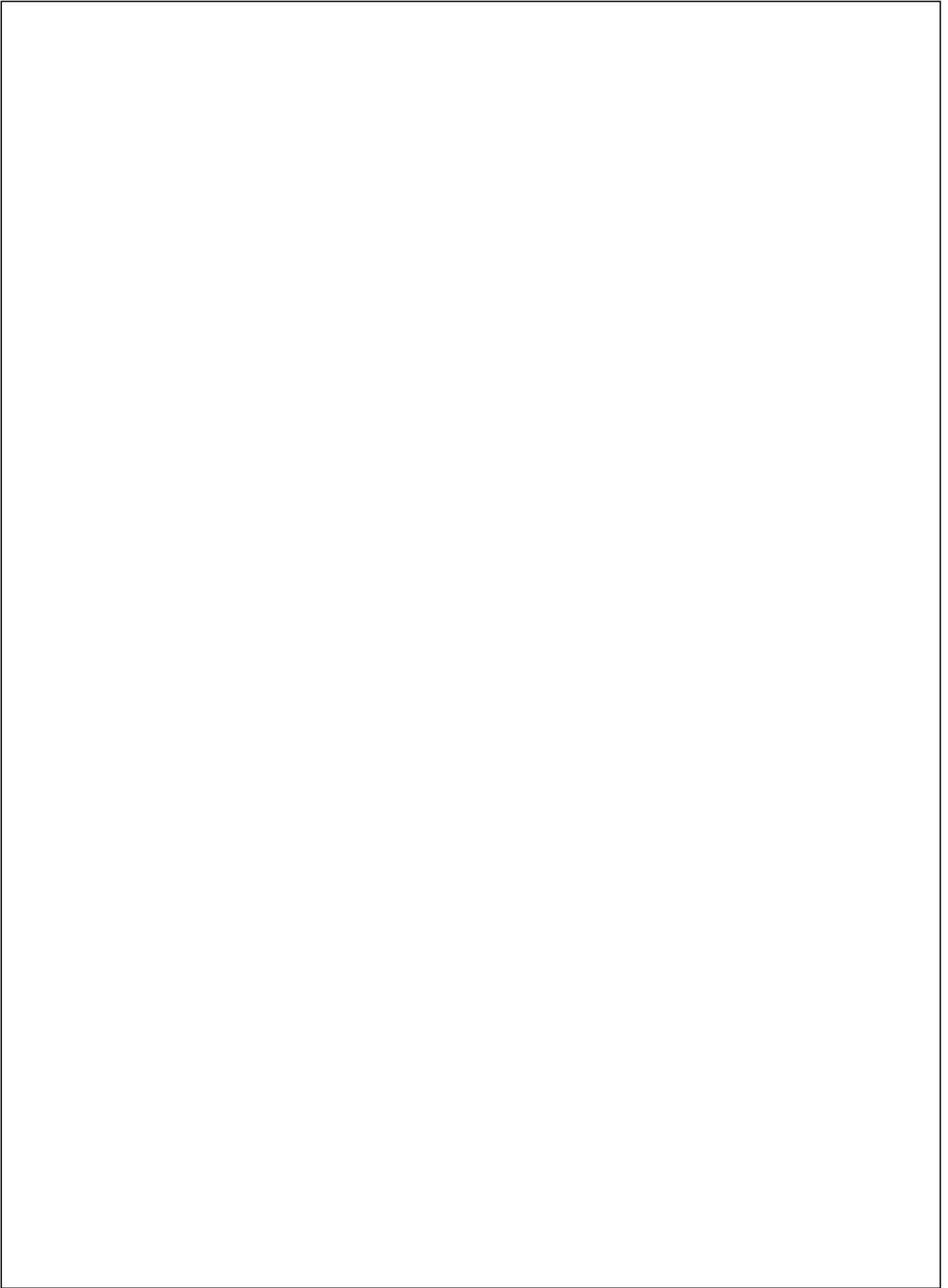
Déterminer par régression linéaire l'énergie d'activation E_A de la réaction.

III) Détermination de l'ordre partiel de Γ

Proposer une méthode pour déterminer l'ordre partiel de Γ .

IV) Méthode des temps de demi-réaction

Proposer une adaptation du protocole pour utiliser la méthode des temps de demi-réaction (indiquer entre autres les volumes choisis pour les différents réactifs).



Cinétique de l'oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate

Matériel - solutions

Dates : mardi 9 février 2021
Salle : B207 ou B208
Classes : PCSII
Professeurs : Emmanuel Vincent

Matériel

quantités OK en 2020

3 résistances chauffantes
5 cuves en plastique
9 chronomètres
9 thermomètres
18 pinces en bois
(9 burettes + 9 bécher de 150 mL + 18 béchers de 50 mL + 9 éprouvettes de 50 mL)

Solutions (quantités pour les 6 séances)

peroxodisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1 L (en 5 portions)
thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1 L (en 5 portions)
iodure de potassium KI $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1,5 L (en 5 portions)
empois d'amidon fraîchement préparé ou thiodène	5 portions
glace	