

VITESSE, D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

H. BATIS

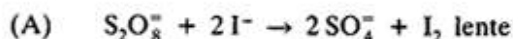
Faculté des Sciences - Département de chimie - 1060 Tunis, (Tunisie).

I. Introduction

La mesure des vitesses ainsi que la détermination des mécanismes par lesquels se forment les produits constituent une voie importante pour la compréhension de la chimie. Il est cependant quelque peu étonnant de voir ces notions parfois ignorées, et, même si elles ne sont pas ignorées, elles sont tardivement introduites dans le cycle de formation scientifique de l'étudiant. Cet état de fait trouvait il y a quelques décennies, sa justification quant les mécanismes réactionnels étaient complètement incompris. L'étude de la vitesse, des facteurs qui l'influencent, ainsi que des mécanismes sont devenus de nos jours, indispensables pour approfondir nos connaissances sur les phénomènes chimiques. Il apparaît, par conséquent, important d'introduire et d'élucider ces notions "assez tôt" dans le cursus de formation de l'étudiant en se basant tant que possible sur des observations expérimentales accessibles à l'étudiant.

Les réactions chimiques s'effectuent plus ou moins rapidement ; certaines sont instantanées et il est difficile d'en mesurer la vitesse (précipitation, réactions acido-basiques) ; d'autres sont beaucoup plus lentes et on étudie aisément la vitesse en suivant l'évolution du système. Les réactions d'oxydo-réduction font souvent partie de cette deuxième catégorie.

L'oxydation d'un ion iodure I^- par l'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ en iode I_2 dont la formation, en milieu dilué, est décelée par la belle couleur bleue communiquée à l'empois d'amidon ; suivant la réaction :



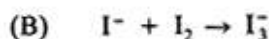
donne lieu à une évolution lente pour laquelle l'équation de vitesse peut-être déterminée directement et où celle-ci n'est pas simplement reliée au schéma réactionnel (A).

La réaction entre $S_2O_8^{2-}$ et I^- a été largement étudiée, et la première étude cinétique est celle de Price (1) en 1898 qui a suivi la réaction en déterminant, dans des prélèvements, la quantité d'iode formé par

titration avec le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. L'auteur a conclu que la réaction est bimoléculaire du fait que la constante a été déterminée à l'aide de l'équation :

$$[1] \quad - \frac{d [S_2O_8^{2-}]}{dt} = K_2 [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

En fait, la constante de vitesse ainsi déterminée décroît à mesure que la réaction (A) évolue*. Cette décroissance est attribuée à la formation de l'ion triiodure I_3^- selon la réaction :



L'effet de cet équilibre sur la réaction globale a été étudié (2,3). L'ion I_3^- réagit avec l'ion $S_2O_8^{2-}$ avec une vitesse moitié moins importante que celle de I^- avec $S_2O_8^{2-}$.

L'équation [1] de la vitesse devient donc :

$$[2] \quad - \frac{d [S_2O_8^{2-}]}{dt} = K_2 [S_2O_8^{2-}] [I^-] + K_2' [S_2O_8^{2-}] [I_3^-]$$

De plus la méthode de prélèvement présente des difficultés pour l'étude de la réaction en fonction de la température (maintenir la température de la solution constante lors de la titration de l'iode) et nécessite une quantité de matière assez importante.

Malgré tous ces inconvénients, plusieurs études ont continué à ignorer, notamment l'effet de I_3^- sur la vitesse (4, 5) en utilisant l'équation [1] de vitesse ou se contentant d'une étude cinétique très sommaire**.

Les objectifs de ce travail sont multiples :

- (i) Proposer une autre méthode permettant de suivre correctement la cinétique de la réaction (A).
- (ii) Etudier l'effet de quelques variables classiques:

* La même observation est faite lors de l'étude cinétique de cette réaction en première année de faculté.

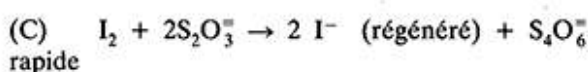
** La réaction (A) est sommairement étudiée en 1ère année de faculté.

concentration d'au moins un réactif (ordre partiel) et température (énergie d'activation).

- (iii) Etudier l'effet d'un catalyseur ainsi que de sa concentration sur la vitesse.
- (iv) Proposer un mécanisme en accord avec l'équation de vitesse.

II. Méthode

La méthode consiste à ajouter successivement des petites quantités d'une solution de thiosulfate de sodium au mélange réactionnel. Le thiosulfate réagit très rapidement avec l'iode formé, selon la réaction :



La solution demeure ainsi exempte de I_3^- jusqu'à consommation totale de la quantité de thiosulfate ajoutée, l'iode libéré à l'instant t_1 confère à l'empois d'amidon (quelques gouttes) la coloration bleue et indique qu'il faut ajouter aussitôt une autre quantité de thiosulfate. La coloration bleue réapparaît à l'instant t_2 que l'on note et l'on procède à une nouvelle addition de thiosulfate et ainsi de suite seront notés les temps t_1, t_2, \dots, t_n et seront effectuées les additions de thiosulfate ($v = 0,5 \text{ cm}^3$ par exemple) jusqu'à ce que la coloration bleue mette longtemps à réapparaître (sans être cependant terminée, la réaction touche alors à son terme). Il apparaît donc que la concentration de I^- reste quasiment constante au cours de la manipulation et l'équation de la vitesse [1] se simplifie :

$$[3] \quad \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = K_1 [S_2O_8^{2-}]^n \text{ avec } K_1 = K_2 [I^-]^m$$

En réalité ceci n'est valable que si les concentrations des réactifs et de thiosulfate de sodium sont judicieusement choisis pour que la variation du volume réactionnel soit négligeable devant le volume initial. Cependant l'addition successive de thiosulfate de sodium modifie la force ionique du milieu réactionnel dont l'effet secondaire sur la cinétique de la réaction fera l'objet d'une autre étude.

Les produits utilisés ainsi que leurs concentrations sont rapportés dans le tableau I.

Produits	$K_2S_2O_8$	KI	$Na_2S_2O_3$	Amidon	$Cu(NO_3)_2$	$AgNO_3$	$Hg(NO_3)_2$
Concentration (M)	0,2 $6,2510^{-4}$ $3,12510^{-4}$	0,2 0,1	0,01	2 %	0,02	0,02	0,02

TABLEAU I :

Il est important de demander à l'étudiant de préparer au moins un de ces produits.

III. L'effet de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ sur la vitesse de réaction

Dans cette partie l'étudiant doit vérifier que le pseudo-ordre par rapport au persulfate est égal à 1. Deux concentrations de $K_2S_2O_8$ ($6,2510^{-4}$ et $3,125110^{-4} \text{ mol/l}$) sont utilisées. 25 ml de $K_2S_2O_8$

$\frac{M}{320}$ et $\frac{M}{640}$) sont additionnés à 100 ml KI (0,1 M)

+ 0,5 ml $Na_2S_2O_3$ (0,01 M) + quelques gouttes d'empois d'amidon (2 %). L'instant zéro est l'instant du mélange. Les résultats obtenus à 305,2 K sont portés sur la figure 1 où la forme intégrée de l'équation [3] est utilisée pour $n = 1$. L'incertitude relative apportée sur la variation de volume réactionnel

$(-\frac{\Delta V}{V_{total}})$ est dans ces conditions, inférieure à 8 %.

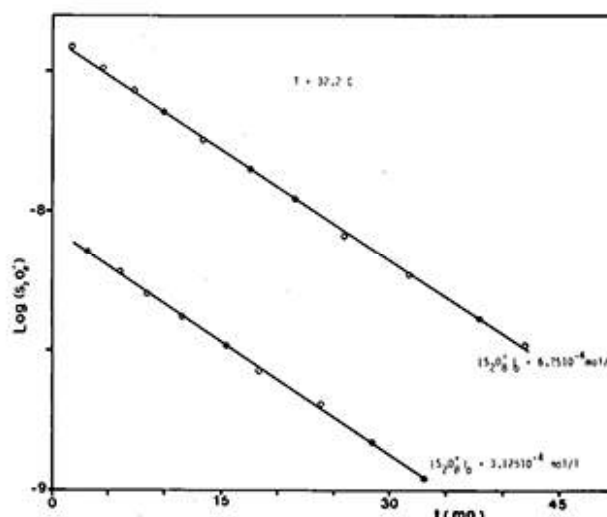


Fig. 1 : Effet de la concentration de persulfate de potassium sur la cinétique réactionnelle.

IV. L'effet de la température sur la vitesse de réaction

Dans cette partie la réaction (A) est étudiée à quatre températures différentes. La concentration de $K_2S_2O_8$ utilisée est égale à $6,2410^{-4} \text{ mol/l}$. La solution de persulfate est portée à la même température que la solution contenant KI, $Na_2S_2O_3$ et l'empois d'amidon avant de procéder au mélange.

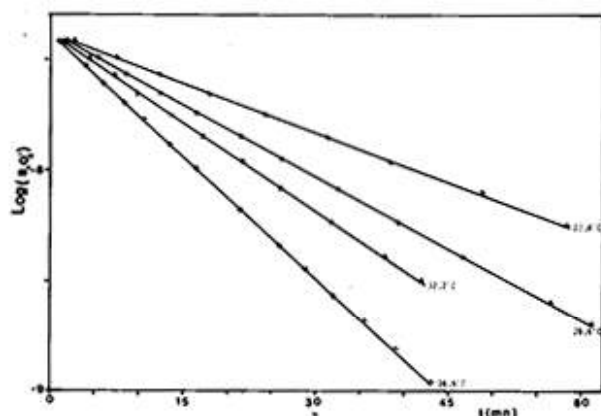


Fig. 2 : Effet de la température sur la cinétique réactionnelle.

Les courbes de la figure 2 donnent la variation de $\text{Log } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en fonction du temps à différentes températures.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour une réaction d'ordre 1 est donné par :

$$[4] \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \text{Log } 2$$

avec $k_1 = k_0 e^{-E_a/RT}$ (équation d'Arrhénius) où k_0 est le facteur de fréquence et E_a l'énergie d'activation. la relation [4] peut être donc transformée en :

$$[5] \quad \text{Log } t_{1/2} = \frac{E_a}{RT} - 0,37 + \text{Log } k_0$$

La courbe de la figure 3 donne une corrélation linéaire satisfaisante entre $t_{1/2}$ et $\frac{1}{T}$ permettant de déterminer une énergie d'activation de 14,7 Kcal/mol.

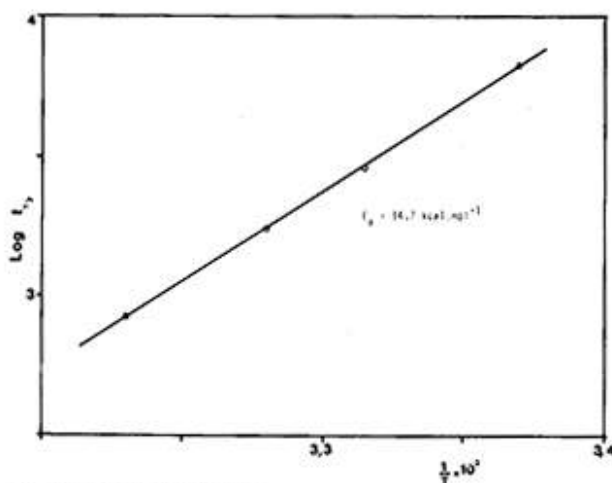


Fig. 3 : Courbe d'Arrhénius.

V. L'effet d'un catalyseur sur la vitesse de la réaction

Un catalyseur accroît la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible. Cette définition qui, lorsqu'elle est mal explicitée, laisse entendre chez l'étudiant que le catalyseur constitue "la baguette magique" en chimie. Par conséquent elle doit être, autant que possible, élucidée par des expériences en travaux pratiques.

On propose, dans cette partie une étude semi-quantitative de l'influence des ions Cu^{2+} , Ag^+ et Hg^{2+} sur la vitesse de la réaction. Le mode opératoire est différent de celui utilisé dans les autres parties. Le mélange réactionnel contenant :

- 10 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M
- 5 gouttes d'amidon 2 %
- 10 ml KI 0,2 M
- 10 ml H_2O
- 3 gouttes de catalyseur
- 20 ml $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 M

est mis à la température du laboratoire, dans quatre béchers dont un sert de témoin (sans catalyseur). Le temps de réaction est le temps mis pour l'apparition de la coloration bleue (Tableau II).

Catalyseur	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M	AgNO_3 0,02 M	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M	Témoin
Temps de réaction(s)	18	87	87	87
	18*	52*	87*	87*

TABLEAU II : Effet catalytique sur la vitesse de réaction.

* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est additionné avant KI.

Lorsque les produits sont additionnés dans l'ordre susmentionné, seul l'ion Cu^{2+} catalyse la réaction. Notons que dans ce cas, le mélange se trouble lorsque lors de l'addition de AgNO_3 après l'addition de KI, (formation probable de AgI : $\text{Ps} = 8,310^{-17}$), et se colore momentanément en présence de Hg_2^{2+} (complexation de Hg^{2+} : $\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_4^{2-}$). Ceci empêche les ions Ag^+ et Hg^{2+} de jouer leur rôle catalytique. En revanche si on additionne le persulfate de potassium avant l'iodure de potassium, l'ion Ag^+ catalyse la réaction mais d'une manière moins efficace que Cu^{2+} . Dans tous les cas Hg^+ ne semble pas avoir de l'effet sur la vitesse de la réaction.

Les temps de réaction obtenus en faisant varier la concentration de Cu^{2+} , sont portés dans le tableau III.

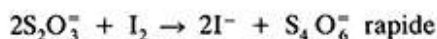
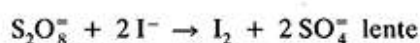
nombre de gouttes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M	1	2	3
Temps (s)	36	25	18

TABLEAU III : Effet de la concentration de Cu^{2+} sur la vitesse de la réaction.

VI. Discussion

La réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions persulfate $S_2O_8^{2-}$ en iode I_2 se prête à une étude cinétique complète. Compte tenu de la durée d'une séance de travaux pratiques (entre 3 et 4 heures), on s'est contenté d'une étude phénoménologique de l'effet catalytique sur la cinétique réactionnelle. Cependant il importe de signaler qu'il est possible de déterminer si le temps le permet, la nouvelle énergie d'activation de la réaction catalysée à l'aide de la méthode indiquée en II.

Les schémas de réactions simultanées ayant lieu dans la solution sont les suivants :

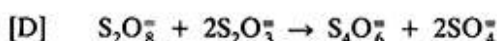


Les potentiels normaux des différents couples intervenant dans ces réactions sont donnés dans le tableau IV.

Couple	I_2/I^-	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
$E^0:(V)$	0,536	2,0	0,09

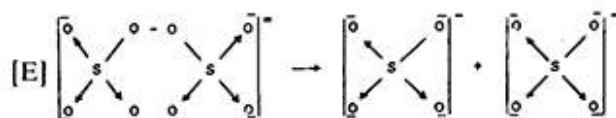
TABLEAU IV : Potentiels normaux E^0 des couples intervenant dans les réactions étudiées.

Il a été montré (9) que la réaction d'oxydation du thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ par le persulfate $S_2O_8^{2-}$ peut avoir lieu :

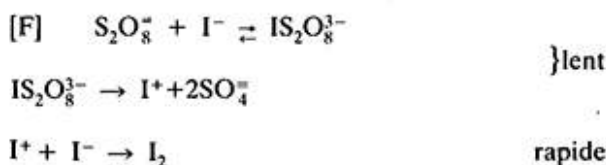


Cette réaction est d'ordre 1 par rapport au persulfate et zéro par rapport au thiosulfate. De plus elle est catalysée par les ions Cu^{2+} (9) ce qui rend difficile l'interprétation des résultats résumés dans les tableaux II et III. La vitesse de la réaction [D] non catalysée est de loin plus faible que celle de la réaction [A]. Il serait, quand même, important de démontrer expérimentalement que la réaction [D] n'ait pas lieu d'une manière appréciable. Ceci a été fait en remplaçant KI par KNO_3 et en laissant la réaction $S_2O_8^{2-}$ - $S_2O_3^{2-}$ se dérouler à 297 K pendant un temps équivalent à celui porté sur la figure 1 (~ 50 mn). Le thiosulfate n'ayant pas réagi a été dosé par une solution d'iode (dosage en retour). Aux erreurs d'expérience près, le nombre de mole de $S_2O_3^{2-}$ est resté quasiment constant.

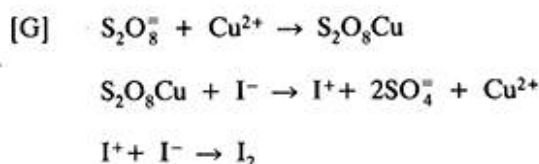
Pour rendre compte des résultats cinétiques obtenus, il est impératif d'envisager un processus cinétiquement lent faisant intervenir les deux particules réagissantes $S_2O_8^{2-}$ et I^- et permettant la rupture de la liaison O-O de l'ion persulfate :



Le transfert d'électrons de I^- à l'ion $S_2O_8^{2-}$, affaiblit la liaison O-O, et peut être considéré comme une étape limitante. Le complexe ainsi formé se désintègre pour donner naissance, transitoirement, à l'ion I^+ . Ce dernier réagit, selon une réaction rapide, avec I^- pour donner I_2 :



Ce mécanisme rend aussi compte de l'effet accélérateur (catalyseur) d'un ion métallique tel que Cu^{2+} . Ce dernier, en se combinant avec $S_2O_8^{2-}$, facilite davantage le transfert d'électron entre I^- et le complexe activé :



Il apparait bien, d'après ce mécanisme que l'effet catalytique des ions Ag^+ ne peut être que partiel ou nul : nul, si on ajoute $AgNO_3$ à la solution contenant I^- ($Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$), partiel, si la solution d'iodure est ajoutée à la fin.

L'absence d'effet catalytique des ions Hg^{2+} s'explique par la formation du complexe HgI_4^{2-} ($Hg^{2+} + 4I^- \rightarrow HgI_4^{2-}$) provenant de la dissolution de HgI_2 dans la solution contenant un excès d'iodure.

VII. Conclusion

La série d'expériences proposés permet d'envisager, pour un enseignement de travaux pratiques de chimie, une approche cinétique de la réaction chimique assez originale pour l'étudiant débutant le cursus universitaire. Selon la durée de la séance de travaux pratiques, l'étudiant est appelé à :

- déterminer au moins un ordre partiel par rapport à un réactif (l'autre étant fourni par l'enseignant) et écrire l'équation de la vitesse de la réaction.
- étudier l'effet de la température sur la vitesse réactionnelle pour déterminer les constantes de vitesse,
- étudier l'effet d'un catalyseur sur la vitesse de la réaction.

L'étudiant est ainsi amené à réfléchir sur les étapes intermédiaires possibles permettant d'expliquer ses propres résultats cinétiques et sur le rôle d'un complexe activé dans la formation des produits (rupture et/ou formation de liaisons, changement de type d'hybridation des orbitales moléculaires, modification des polarités des liaisons...). Il serait important de mettre à la disposition de l'étudiant une documentation traitant du sujet et lui permettant d'avoir des bases de réflexion.

*Soumis en mai 1986
accepté en octobre 1986*

RÉFÉRENCES

1. T.L. Price, *Z. Physik. Chem.*, 1898, 27, 474.
2. C.V. King et E. Jette, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1034.
3. C.V. King et E. Jette, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1048.
4. E.S. Amis et J.E. Potts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2883.
5. C.V. King et O.M. Knudson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 687.
6. Y.K. Cupter et S.J. Ghosh, *Inorg and Nuclear chem.*, 1959, 11, 62.
7. D.M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 152.
8. A.A. Frost et R.G. Pearson "Kinetics and Mechanism" 1st ed. J. Willey and Sons, N. Y., 1953, p. 133.
9. C.H. Sorum et J.O. Edward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1204.