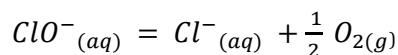


Cinétique chimique – Exercices supplémentaires

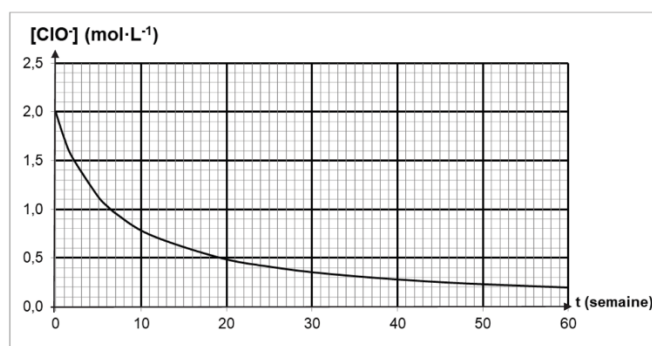
Qualité de l'eau

La qualité de l'eau des bassins doit sans cesse être surveillée pour éviter tout problème de prolifération d'algues ou tout dérèglement pouvant nuire à la santé des baigneurs. Un traitement de l'eau des piscines grâce aux ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ est envisageable :



Il faut sans cesse surveiller le taux de $ClO^-_{(aq)}$ et l'ajuster si nécessaire en utilisant par exemple des solutions d'eau de Javel. La décomposition de l'ion hypochlorite est lente, de sorte que la concentration de l'ion hypochlorite dans les solutions commerciales d'eau de Javel diminue lentement au cours du temps.

La courbe de la figure suivante représente l'évolution de la concentration en ion hypochlorite $[ClO^-]$ pour une solution de concentration initiale $[ClO^-]_0 = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ maintenue à la température $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. L'unité utilisée pour l'axe des abscisses est la semaine.



- 1) Dans l'hypothèse d'un ordre 0, puis d'un ordre 1, déterminer l'expression de la concentration en ions hypochlorites en fonction du temps. Quelle hypothèse faut-il éliminer ?
- 2) Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans l'hypothèse précédente retenue, puis de trois quarts de réaction $t_{3/4}$ (il ne reste plus qu'un quart de la concentration initiale). Quelle est la relation entre ces deux grandeurs ?
- 3) Déterminer sur le graphe les valeurs des temps de demi-réaction et de trois quarts de réaction. Conclure.
- 4) Dans l'hypothèse d'un ordre 2, déterminer l'expression de la concentration en ions hypochlorites en fonction du temps.
- 5) Calculer à l'aide du graphique (en moles par litre par semaine) la valeur de cette vitesse juste après la date $t = 0$ semaine.

Le tableau 1 donne les valeurs de la vitesse de réaction v à différentes dates.

| | | |
|---|-------|-------|
| $t \text{ (semaine)}$ | 6,5 | 19,5 |
| $[ClO^-] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 1 | 0,5 |
| $v \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{semaine}^{-1})$ | 0,076 | 0,019 |

Tableau 1 - Données expérimentales de vitesses de disparition de l'ion $ClO^-_{(aq)}$

- 6) L'hypothèse d'une réaction de décomposition de l'ion hypochlorite d'ordre 2 est-elle valide ? Si c'est le cas, déterminer la valeur de la constante de vitesse.

Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction suivie par spectrophotométrie

On étudie la réaction en solution aqueuse à 25°C : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-} + I_2$ (1)

Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{46.3}$, .

Réaction étudiée

- 1) Exprimer la constante d'équilibre K en fonction des diverses concentrations à l'équilibre.
- 2) D'après la valeur de K° , la réaction est-elle, dans l'état final $t \rightarrow +\infty$, totale ? quasi-totale ?

Dans cette réaction, seul le diiode est coloré. Il est jaune-brun lorsqu'il est dissout dans l'eau.

Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

- 3) Qu'appelle-t-on absorbance d'une solution ? Quelle est son unité ? Comment la mesure-t-on ?
- 4) Énoncer la loi de Beer-Lambert. Si on souhaite utiliser cette loi, par exemple pour mesurer des concentrations, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Pourquoi ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ? Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxodisulfate. À l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à $0,250 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et 15 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium à $6,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

- 5) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. En déduire à quel ordre partiel n ou bien p on pourra accéder par cette expérience. Donner l'expression de la constante cinétique apparente.

On obtient les résultats suivants :

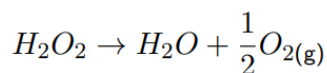
| t (min) | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|
| A | 0 | 0.349 | 0.670 | 0.940 | 1.178 |

Après plusieurs heures, l'absorbance se fixe à la valeur $A_\infty = 2,925$.

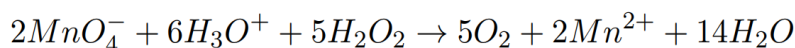
- 6) On fait l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1. Déterminer quelle expression de l'absorbance et de A_∞ il faut tracer en fonction du temps pour obtenir une représentation linéaire.
- 7) Faire le tracé précédent, l'exploiter : vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante apparente de vitesse.
- 8) Expliquer dans quelles conditions de concentrations il faut se placer pour que l'expérience donne accès à l'ordre global de la réaction.
- 9) On trouve alors que l'ordre global vaut 2. Donner n , p et la constante cinétique réelle k de la réaction.

Dismutation de l'eau oxygénée

On étudie la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée à une température T donnée. En présence de perchlorure de fer jouant le rôle de catalyseur, l'eau oxygénée H_2O_2 en solution aqueuse se décompose selon la réaction



On effectue, sur ce mélange réactionnel, des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement H_2O_2 restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$). On travaille en milieu acide (pH voisin de zéro). Dans ce cas, MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} par H_2O_2 suivant la réaction :



À chaque essai, on prélève un volume $V_0 = 10 \text{ cm}^3$ à doser et on mesure le volume équivalent V_{1eq} , de la solution de permanganate pour doser l'eau oxygénée restante. On désigne par C la concentration à un instant t en H_2O_2 et par C_1 la concentration de la solution de permanganate. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de V_{1eq} obtenues à différents instants :

| | | | | | | |
|----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t \text{ (s)}$ | 0 | 180 | 360 | 540 | 720 | 900 |
| $v_{1,eq} \text{ (cm}^3\text{)}$ | 12,3 | 8,4 | 6,1 | 4,1 | 2,9 | 2,0 |

- 1) Montrer que la concentration C en H_2O_2 est proportionnelle au volume V_{1eq} de solution de permanganate versée : $C = \alpha V_{1eq}$ où α est un coefficient que l'on déterminera.
- 2) On postule un ordre 1 par rapport à H_2O_2 . Établir la relation existant entre le volume $V_{1eq}(t)$, $V_{1eq}(0)$ et la constante de vitesse k .
- 3) Vérifier par régression linéaire l'ordre de dismutation de l'eau oxygénée.
- 4) En déduire la valeur de la constante de vitesse k à la température T et la durée $t_{1/2}$ de demi-réaction.