

TD C2 : Cinétique chimique

EX 1 – Cinétique des ions peroxodisulfate

► Les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et les ions iodure I^- réagissent en solution aqueuse selon une réaction d'oxydoréduction totale. Le diiode I_2 formé, seule espèce colorée du milieu, est suivi au cours du temps par spectrophotométrie.

Données

— Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$.

— Concentrations initiales dans le mélange réactionnel (concentrations apportées) :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{I}^-]_i = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(l'ion iodure est donc introduit en très large excès).

— Le réactif $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ suit une loi cinétique du premier ordre, de constante de vitesse k :

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

— Loi de BEER-LAMBERT, à la longueur d'onde $\lambda = 470 \text{ nm}$ (maximum d'absorption du diiode) :

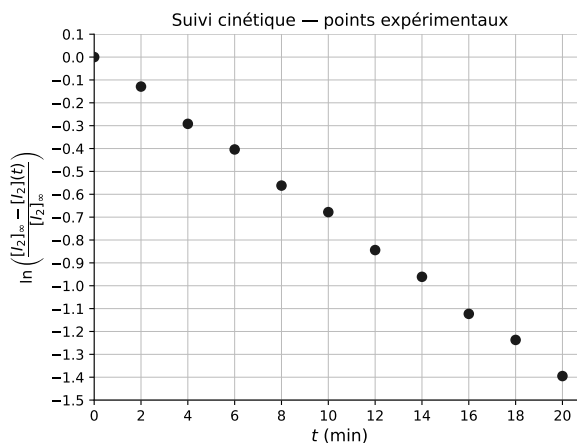
$$A(t) = \beta [\text{I}_2](t) \quad \text{avec} \quad \beta = 0,20 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

- Q 1.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure.
- Q 2.** En exploitant la loi cinétique donnée, établir l'équation différentielle vérifiée par $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$, puis la résoudre pour obtenir $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$ en fonction de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i$, k et t .
- Q 3.** Construire le tableau d'avancement de la réaction (on notera $x(t)$ l'avancement, homogène à une concentration). En déduire l'expression de $[\text{I}_2](t)$ en fonction de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i$, k et t .
- Q 4.** À l'aide de la loi de Beer-Lambert, exprimer $A(t)$ en fonction de β , $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i$, k et t . En supposant la réaction totale, donner l'expression littérale, puis la valeur numérique, de l'absorbance finale A_∞ .
- Q 5.** Montrer que la grandeur

$$y(t) = \ln \left(\frac{[\text{I}_2]_\infty - [\text{I}_2](t)}{[\text{I}_2]_\infty} \right)$$

est une fonction linéaire du temps, et préciser son coefficient directeur.

- Q 6.** Le suivi spectrophotométrique de la réaction a permis de construire le graphique ci-dessous, représentant les points expérimentaux $y(t_i)$ définis à la question précédente.

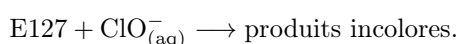


En exploitant ce graphique (par une régression linéaire, ou à partir de deux points choisis le plus loin possible l'un de l'autre), déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse k . On précisera son unité, en cohérence avec celle du temps utilisée sur le graphique.

- Q 7.** En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette transformation. Commenter la cohérence de cette valeur avec l'allure du graphique de la question **Q 6.**

EX 2 – Décoloration de l'érythrosine B - méthode intégrale

▷ L'érythrosine B, notée E127, est un colorant azoïque apparenté à l'éosine, utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments. En présence d'ions hypochlorite ClO^- , l'un des constituants de l'eau de Javel, la coloration s'atténue progressivement sous l'effet de la réaction



On cherche la loi de vitesse de la réaction sous la forme

$$v = k [\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta.$$

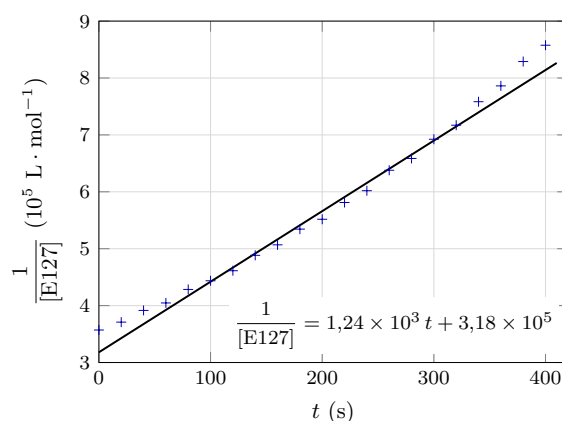
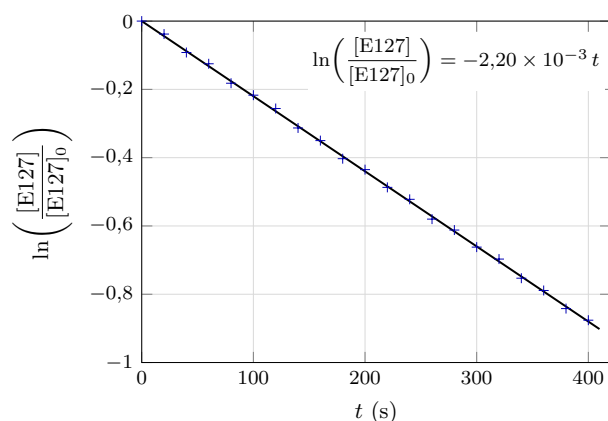
Protocole

- On prépare dans quatre béchers les solutions du tableau ci-dessous, à partir d'une solution d'hypochlorite de sodium de concentration $C = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

- À chacune de ces solutions, on ajoute, à un instant pris comme origine des temps, 10,0 mL d'une solution aqueuse de E127 de concentration $C' = 8,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- On suit l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde à laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe.
- L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

- Q 1.** Calculer les concentrations initiales en ClO^- et en E127 dans la solution 1. Proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse, faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} que l'on définira.
- Q 2.** Montrer que la concentration $[\text{E127}](t)$ peut se déduire de l'absorbance $A(t)$ et de valeurs mesurables à l'instant initial.
- Q 3.** Le suivi réalisé avec la solution 1 a permis de tracer les deux courbes de la figure ci-dessous.



Montrer que, dans l'hypothèse $\alpha = 1$ ou $\alpha = 2$, l'une de ces deux courbes doit s'identifier à une droite. En déduire la valeur probable de α .

- Q 4.** Déterminer la constante de vitesse apparente $k_{\text{app},1}$ de la solution 1 à 298 K.
- Q 5.** On exploite de la même façon les suivis réalisés pour d'autres concentrations initiales en ions hypochlorite. Les constantes de vitesse apparentes obtenues sont rassemblées ci-dessous.

$[\text{ClO}^-]_0$ (mol · L ⁻¹)	0,0800	0,100	0,160	0,240	0,320
k_{app} (unité SI)	?	$2,75 \times 10^{-3}$	$4,40 \times 10^{-3}$	$6,60 \times 10^{-3}$	$8,80 \times 10^{-3}$

Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K.

EX 3 – Décomposition de l'éthanal

▷ On place n_0 moles d'éthanal CH_3CHO , seul, dans une enceinte fermée et indéformable, de volume V , maintenue à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est p_0 . L'éthanal se décompose en méthane CH_4 et en monoxyde de carbone CO . Tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

- Q 1.** Nommer les espèces mises en jeu, puis écrire l'équation de la réaction.
- Q 2.** Construire le tableau d'avancement à l'instant t , en fonction de l'avancement $\xi(t)$.
- Q 3.** Montrer que l'on peut suivre l'avancement de la réaction par la mesure d'une seule grandeur physique.
- Q 4.** On constate expérimentalement que la fonction

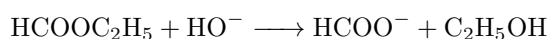
$$F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$$

est proportionnelle à t . Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ce résultat.

- Q 5.** Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

EX 4 – Cinétique de la saponification

▷ On étudie la cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle par une solution aqueuse de soude :

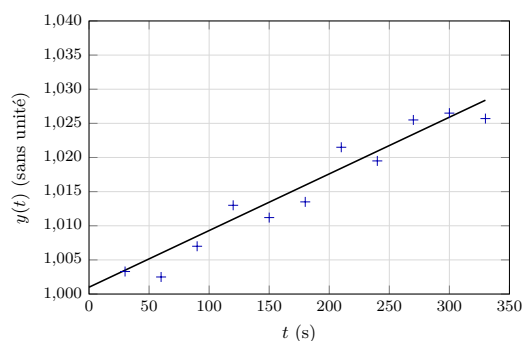


Juste après le mélange, les concentrations sont telles que $[\text{HCOOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{HO}^-]_0 = c_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. La transformation est suivie par conductimétrie.

- Q 1.** Exprimer l'avancement volumique $x(t)$ en fonction de la conductivité $\sigma(t)$ de la solution.
- Q 2.** On fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif, et on note k la constante de vitesse. Montrer que, dans ce cas,

$$y(t) = \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = 1 + c_0 k t.$$

- Q 3.** Le suivi conductimétrique a permis de tracer y en fonction de t sur le graphique ci-dessous.

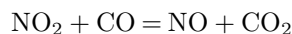


La régression linéaire donne une droite d'équation $y = At + B$, avec $A = 8,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $B = 1,001$. Conclure quant à l'hypothèse faite sur les ordres, puis déterminer la constante de vitesse k .

Q 4. En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

EX 5 – Vitesses initiales

▷ On s'intéresse à la réaction entre le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone, qui a lieu par exemple dans les gaz d'échappement :



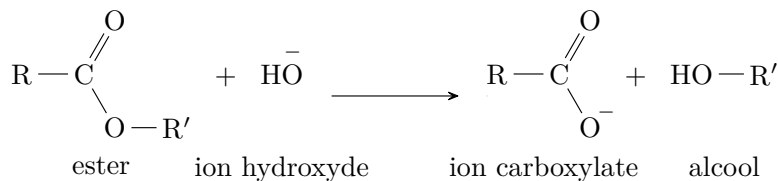
Pour différentes concentrations initiales, on mesure la vitesse initiale v_i de la réaction.

$[\text{NO}_2]_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$[\text{CO}]_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$v_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
0,1	0,1	$0,5 \times 10^{-2}$
0,1	0,4	$8,0 \times 10^{-2}$
0,2	0,1	$0,5 \times 10^{-2}$

Question : En déduire la loi de vitesse initiale de la réaction : on déterminera les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, puis la valeur de la constante de vitesse k .

EX 6 – Hydrolyse d'un ester

▷ On s'intéresse à l'hydrolyse basique d'un ester, noté E :



À l'instant initial, 1 mmol de E est introduite dans 100 mL d'une solution de soude de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure la concentration en ions hydroxyde au cours du temps.

$t \text{ (s)}$	0	10	20	30	40	50
$[\text{HO}^-] \text{ (} 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	10	6,5	4,9	3,9	3,2	2,8

- Q 1.** Montrer que l'expérience permet de déterminer l'ordre global de la réaction.
- Q 2.** Écrire un code Python permettant d'estimer cet ordre par la méthode différentielle. Vous êtes vivement encouragés à écrire et à exécuter réellement ce code sur un ordinateur.
- Q 3.** Écrire un code Python permettant de confirmer cet ordre par la méthode intégrale.
- Q 4.** Déterminer la constante de vitesse k .