

## TP16 : Énergie d'activation d'une réaction chimique

### CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES TRAVAILLÉES :

- ▷ Préparer une solution de concentration en quantité de matière donnée à partir d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
- ▷ Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

### CAPACITÉS NUMÉRIQUES TRAVAILLÉES :

- ▷ Utiliser la bibliothèque matplotlib pour représenter un nuage de points.
- ▷ Utiliser la fonction polyfit de la bibliothèque numpy pour exploiter des données.

**MATÉRIEL** : pipette jaugée (1mL × 1), pipettes graduées (5mL × 2), propipette, béchers (50mL × 4, 250mL × 1), tubes à essai (× 8), solution de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  à 0,20 mol·L<sup>-1</sup>, solution d'iodure de potassium KI à 0,02 mol·L<sup>-1</sup>, solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  à 0,02 mol·L<sup>-1</sup>, chronomètre, bains thermostatés.



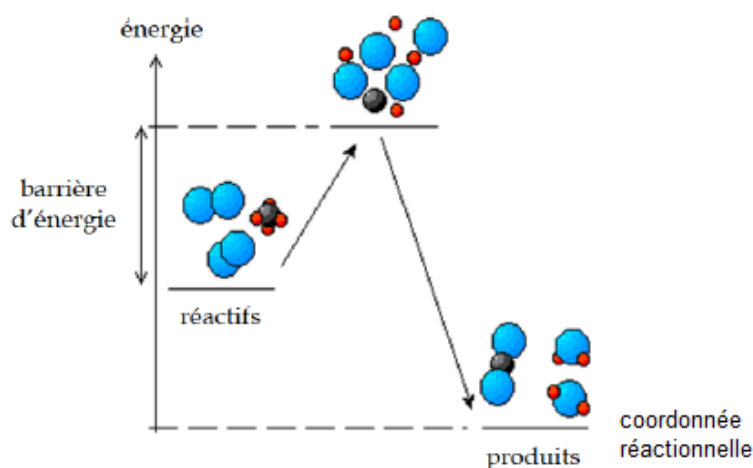
FIGURE 1 – Photographie de Svante August Arrhenius (1859 - 1927), chimiste Suédois lauréat du Prix Nobel de Chimie en 1903

Arrhenius a découvert empiriquement la loi éponyme : la constante de vitesse  $k$  d'une réaction chimique est une fonction de la température absolue  $T$  telle que

$$k(T) = Ae^{-\frac{B}{T}}$$

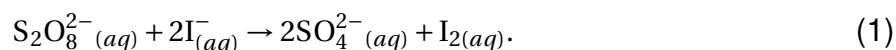
où  $A$  et  $B$  sont deux constantes.

La thermodynamique permet de montrer que  $B = \frac{E_a}{R}$ , où  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la **constante des gaz parfaits**, et  $E_a$  est l'**énergie molaire d'activation** de la réaction.



L'énergie d'activation représente l'énergie à fournir aux **réactifs** d'une réaction chimique pour passer la **barrière de potentiel** qui leur permet de devenir les **produits** de cette réaction.

La transformation étudiée, supposée totale, est celle associée à l'action des ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  sur les ions iodure  $I^-$ , modélisée par la **réaction d'oxydo-réduction** d'équation :



La quantité de matière d'ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  introduite initialement est notée  $n_1$ . Celle des ions iodure  $I^-$  est notée  $n_2$ .

PROBLÉMATIQUE :

Quelle est la valeur de l'énergie molaire d'activation associée à cette réaction ?

## 1 Aspects théoriques

La réaction (1) se déroule dans un réacteur fermé (aucun échange de matière n'a lieu avec le milieu extérieur), parfaitement agité, de température constante et de volume constant. La vitesse volumique de la réaction est notée  $v$ . L'énergie molaire d'activation associée est notée  $E_a$ .

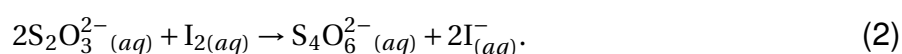
**Q1.** La réaction (1) admet un ordre partiel égal à 1 par rapport à chaque réactif. Écrire l'expression de sa **loi de vitesse**.

**Q2.** Un large excès d'ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  permet une **dégénérescence de l'ordre**. Expliquer ce qu'on entend par là et réécrire la loi de vitesse en faisant apparaître une **constante de vitesse apparente**,  $k_{app}$ , dont vous donnerez l'expression.

La vitesse de réaction est ici une fonction décroissante de la variable temps lorsque la température du milieu réactionnel est fixée, ce qui rend l'expérience longue lorsqu'on veut déterminer la constante de vitesse par suivi cinétique (voir TP précédent).

Pour déterminer l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhenius, il faudrait faire l'expérience plusieurs fois (ce qui serait très long), tracer  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  et modéliser les données par une fonction affine : l'ordonnée à l'origine représenterait la grandeur  $-\frac{E_a}{R}$ , donnant ainsi accès à l'énergie d'activation.

L'astuce consiste à rendre la vitesse volumique de réaction constante, même lorsque la réaction (1) se fait, afin d'obtenir le résultat plus rapidement. Pour cela, une seconde transformation, beaucoup plus rapide que la première et supposée totale, est nécessaire. Celle-ci est associée à l'action des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  sur le diiode  $I_2$ , modélisée par la réaction d'oxydo-réduction d'équation :



La quantité de matière d'ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  initialement introduite est notée  $n_3$ .

**Q3.** Établir deux tableaux d'avancement en quantité de matière, l'un associé à la réaction (1), l'autre à la réaction (2). L'avancement de la réaction (1) à l'instant  $t$  sera

noté  $\xi(t)$  et celui de la réaction (2),  $\xi_2(t)$ .

Les deux réactions ont lieu simultanément, mais la (2) est beaucoup plus rapide.

**Q4.** Tant que la réaction (2) se fait, que dire de la concentration  $[I^-]$  ? En se plaçant toujours avec un excès d'ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$ , réécrire la loi de vitesse et définir une constante de vitesse apparente  $k'_{app}$ . Cette vitesse est-elle maintenant bien une constante ?

**Q5.** Le volume total de la solution est noté  $V$ . Montrer que  $\nu = k \frac{n_1 n_2}{V^2}$ .

**Q6.** Au bout de la durée  $\Delta t$ , la réaction (2) s'arrête car un réactif est limitant. Lequel ? En déduire la valeur de l'avancement final  $\xi_{2f}$  en fonction de  $n_3$ .

**Q7.** L'avancement final de la réaction (1) est noté  $\xi_f$ . Montrer que la vitesse de la réaction (1) peut aussi s'écrire simplement  $\nu = \frac{1}{V} \frac{\xi_f}{\Delta t}$ , où  $\Delta t$  est la durée de l'expérience.

**Q8.** En utilisant la loi d'Arrhenius, montrer qu'il vient la relation

$$\ln(\Delta t) = \ln\left(\frac{\xi_f V}{A n_1 n_2}\right) + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Quelle courbe faut-il alors tracer pour mesurer  $E_a$  ? Comment exploiter les données ?

## 2 Aspects expérimentaux

Il y a quatre expériences à faire. Chacune d'entre elles nécessite deux tubes à essai (un tube A et un tube B). La fin de l'expérience (au bout de la durée  $\Delta t$ ) correspond au moment où le mélange réactionnel change d'apparence.

### Protocole 1 - préparation des réactifs dans le tube A

- Introduire (avec une pipette + propipette) 4,0 mL de la solution de peroxodisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  à  $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans chacun des quatre tubes A.
- Placer les tubes A dans les bains thermostatés disposés sur les paillasses du fond de la salle (un tube A par bain). Comme tous les binômes vont utiliser ces bains, s'assurer de bien reconnaître ses propres tubes !

### Protocole 2 - préparation des réactifs dans le tube B

- Introduire (avec une pipette + propipette) 2,0 mL de la solution de iodure de potassium KI à  $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans chacun des quatre tubes B.
- Dans chacun, y ajouter 1,0 mL de la solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  à  $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 2 gouttes d'empois d'amidon.
- Placer les tubes B dans les bains thermostatés disposés sur les paillasses du fond de la salle (un tube B par bain). Comme tous les binômes vont utiliser ces bains, s'assurer de bien reconnaître ses propres tubes !

### Protocole 3 - mélange des réactifs et suivi cinétique à une température T donnée

- Après une dizaine de minutes, retirer rapidement le tube B d'un bain thermostaté, puis verser rapidement son contenu dans le tube A, encore plongé dans ce bain. Rapidement, secouer verticalement le contenu du tube A, tout en le laissant plongé dans le bain. En effet, il faut absolument limiter toute modification de la température T du mélange réactionnel. Déclencher alors le chronomètre. Cet instant est pris comme l'instant initial  $t = 0$ .

- Attendre patiemment que le mélange réactionnel change d'apparence. Arrêter le chronomètre dès que c'est le cas. Noter cette durée  $\Delta t$ . Cela peut durer entre une dizaine de secondes et une dizaine de minutes selon la température T.
- Répéter les opérations pour les trois autres bains thermostatés.

**Q9.** Calculer  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ . Quels sont les ions en excès ?

**Q10.** Quel est l'intérêt d'introduire de l'empois d'amidon dans le mélange réactionnel alors que le diiode  $I_2$  donne une couleur jaune-brun à la solution ?

### 3 Capacité numérique : régression linéaire

Une **régression linéaire** est la recherche de la droite d'équation  $y = ax + b$  passant par un **nuage de points** expérimentaux  $(x_i, y_i)$  en minimisant les écarts entre cette droite et ces points. Le script Python, non complété, est fourni ci-dessous et disponible en téléchargement sur Cahier de Prépa.

**Q11.** Compléter le script Python en utilisant les résultats expérimentaux précédents : température T et durée  $\Delta t$ . Tracer l'allure des deux courbes obtenues et appeler l'enseignant pour validation.

**Q12.** Quelle est la valeur de l'énergie molaire d'activation  $E_a$  de la réaction (1) ? L'exprimer en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt # pour le tracé

# Constantes et résultats expérimentaux
R = ..... # constante des gaz parfaits
T = np.array([....., ....., ....., .....]) # température, en K
Deltat = np.array([....., ....., ....., .....]) # durée Delta t,
en s
invT=1/T # inverse de T
invRT=invT/R*1000 # ATTENTION à la multiplication par 1000
lnDeltat = np.log(Deltat)

# Représentation du nuage de points avec la bibliothèque matplotlib
plt.title("Recherche de l'énergie d'activation  $E_{\mathrm{a}}$ ") #
titre du graphique
plt.plot(invRT, lnDeltat, "x", label="valeurs expérimentales") # tracé
de la courbe, avec chaque point expérimental représenté par une
croix
plt.xlabel(" $\frac{1}{RT}$  (.....)") # grandeur et unité sur l'axe
des abscisses
plt.ylabel(" $\ln(\Delta t)$  (.....)") # grandeur et unité sur
l'axe des ordonnées

# Si le nuage de points semble bien pouvoir être modélisé par un
relation affine, du type  $a x + b$  (ici  $\ln Deltat_{mod} = E_a * invRT + b$ ), alors la fonction polyfit de la bibliothèque numpy permet de
faire une régression linéaire
Ea,b = np.polyfit(invRT, lnDeltat, 1) # paramètres à prendre en
compte dans la régression linéaire (polynôme de degré 1)
lnDeltat_mod = [Ea*i+b for i in invRT] # modèle
plt.plot(invRT, lnDeltat_mod, "--", label="valeurs modélisées") #
tracé de la courbe associée au modèle
plt.legend() #affichage de la légende
plt.grid() # affichage d'une grille
plt.show() # affichage du graphique
print(Ea,b) # Python retourne les valeurs de Ea et b
```