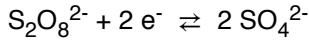


CINÉTIQUE CHIMIQUE - corrigé du TP1

Influence des concentrations, d'un catalyseur, et de la température

1. Principe

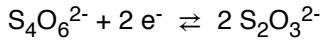
- On étudie la réaction de réduction des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ par les ions iodure I^- ; il s'agit d'une réaction lente, d'ordre 1 par rapport à $S_2O_8^{2-}$:



d'où le bilan : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$.

- Pour étudier l'influence de l'une ou l'autre des concentrations :

◊ Le diiode formé par l'oxydation lente est détruit quasi-instantanément par une réaction très rapide avec des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$:



d'où le bilan : $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 I^-$.

◊ Des ions $S_2O_3^{2-}$ sont introduits en quantité connue ; puis, dès qu'apparaît la coloration brune (ou violette en présence d'amidon), on note le temps Δt mis par la réaction pour former une quantité de I_2 nécessaire pour consommer tous $S_2O_3^{2-}$ introduits.

◊ On cumule les résultats pour plusieurs concentrations initiales.

2. Ordre partiel β par rapport à $[I^-]$

- La température est $T = 18 \pm 2$ °C.

- On ajoute :

◊ $V = 20$ mL de solution de I^- de concentration λC , avec $C = 0,20$ mol.L⁻¹ et λ entre 1,00 et 0,35 ;

◊ $V' = 40$ mL de solution de $S_2O_8^{2-}$ de concentration $C' = 0,10$ mol.L⁻¹ ;

◊ $V'' = 5$ mL de la solution de $S_2O_3^{2-}$ de concentration $C'' = 0,02$ mol.L⁻¹.

- Lors du calcul des concentrations, il est légèrement plus précis de tenir compte de la quantité de $S_2O_8^{2-}$ consommée dans l'intervalle de temps, de l'ordre de 1 % de la quantité initiale ($\Delta\xi = \frac{C''V''}{2} = 0,05$ mmol pour $C'V' = 4$ mmol, compte tenu des concentrations et des coefficients stoechiométriques).

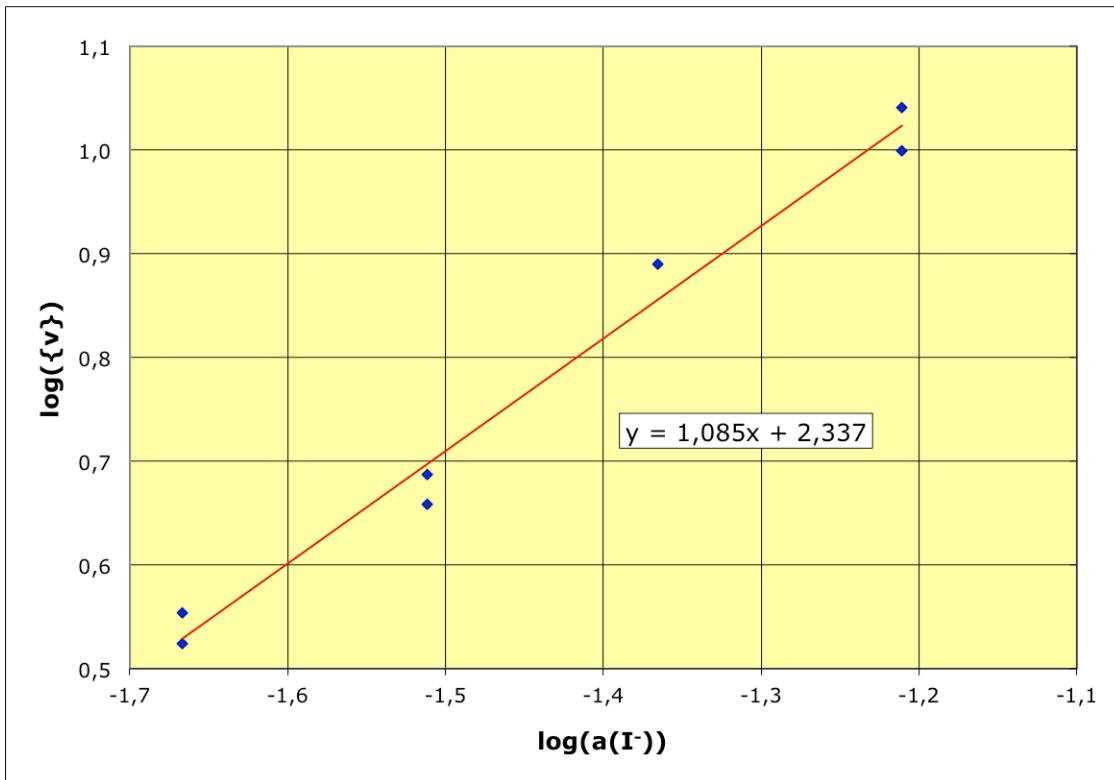
- Lors de l'intervalle, la concentration de I^- est ainsi : $[I^-] = \frac{\lambda CV}{V + V' + V''}$; la concentration moyenne de $S_2O_8^{2-}$ est de même : $[S_2O_8^{2-}] = \frac{C'V' - \frac{C''V''}{2}}{V + V' + V''}$.

- Dans cette première approche, on étudie une loi partielle : $v = k_\beta \cdot [I^-]^\beta$ avec une constante de vitesse qui dépend de $[S_2O_8^{2-}]$: $k_\beta = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^\alpha$.

- La vitesse (volumique) moyenne sur l'intervalle est : $v = \frac{1}{V_{\text{tot}}} \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{C''V''}{2.(V + V' + V'').\Delta t}$. Les résultats obtenus sont les suivants (plusieurs mesures peuvent être effectuées pour chaque concentration) :

λ	1,00	0,70	0,50	0,35
$[I^-]$ (mmol.L ⁻¹)	62 ± 2	43 ± 2	31 ± 2	22 ± 2
v (μmol.L ^{-1.s-1})	10,5 ± 0,4	7,8 ± 0,4	4,8 ± 0,4	3,4 ± 0,3

- Ces résultats correspondent à : $\beta = 1,08 \pm 0,10$; relativement compatible avec $\beta = 1$ (si on suppose qu'il s'agit d'un nombre entier) :



- On obtient par ailleurs : $\log(\{k_\beta\}) = 2,34 \pm 0,15$ et $k_\beta = 173 \pm 30 \mu\text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$.

3. Ordre partiel par rapport à [S₂O₈²⁻]

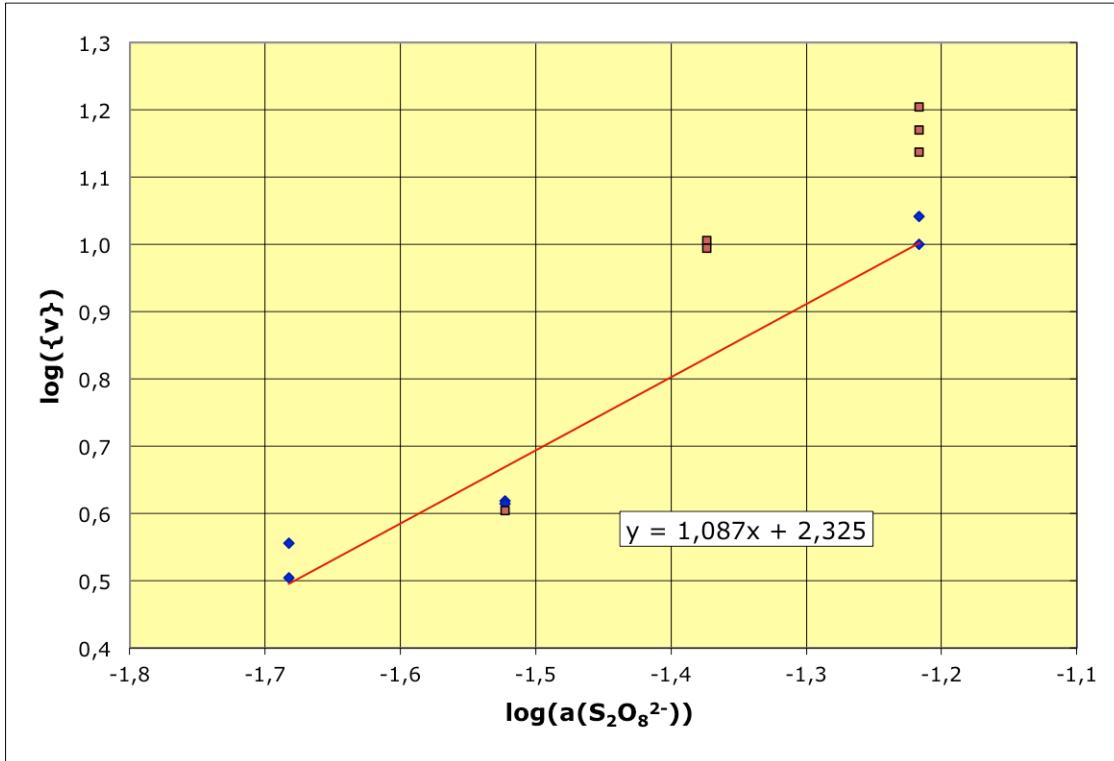
- Lors de l'intervalle, la concentration de I⁻ est ainsi : $[I^-] = \frac{CV}{V + V' + V''}$; la concentration moyenne de S₂O₈²⁻ est de même : $[S_2O_8^{2-}] = \frac{\lambda C'V' - \frac{C''V''}{2}}{V + V' + V''}$.
- Dans cette seconde approche, on étudie une loi partielle : $v = k_\alpha[S_2O_8^{2-}]^\alpha$ avec une constante de vitesse qui dépend de [I⁻] : $k_\alpha = k.[I^-]^\beta$.

- La vitesse (volumique) moyenne sur l'intervalle est de façon analogue :

λ	1,00	0,70	0,50	0,35
$[S_2O_8^{2-}]$ (mmol.L ⁻¹)	61 ± 2	42 ± 2	30 ± 2	21 ± 2
v ($\mu\text{mol.L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	10,5 ± 0,4	(échec)	4,2 ± 0,4	3,4 ± 0,3

◊ remarque : un certain nombre de mesures douteuses ont dû être éliminées.

- Ces résultats correspondent à : $\alpha = 1,09 \pm 0,15$; relativement compatible avec $\alpha = 1$ (si on suppose qu'il s'agit d'un nombre entier) :



- On obtient par ailleurs : $\log(\{k_\alpha\}) = 2,33 \pm 0,20$ et $k_\alpha = 211 \pm 40 \mu\text{mol.L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Connaissant les deux ordres partiels, on obtient enfin : $k = 3620 \pm 70 \mu\text{mol.L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à partir de k_β ; $k = 4350 \pm 100 \mu\text{mol.L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à partir de k_α (résultats vaguement compatibles, mais il semble que des difficultés expérimentales ont été rencontrées lors des manipulations).

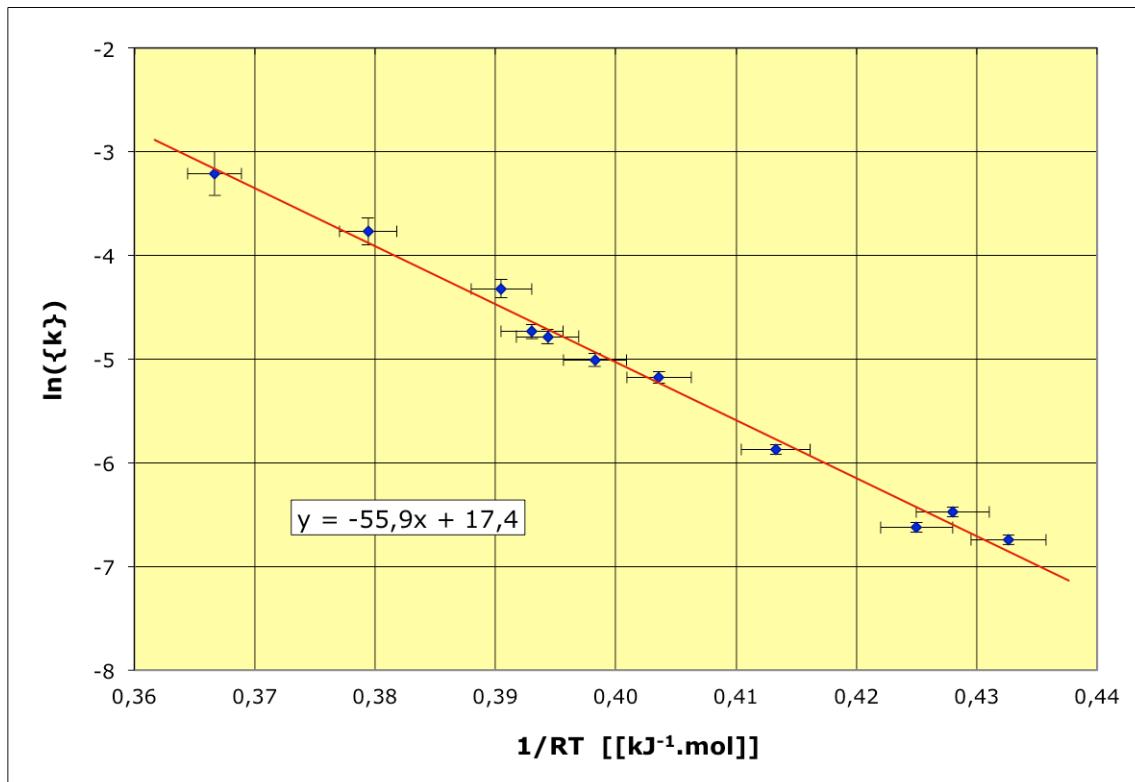
◊ remarque : si on observe des ordres partiels légèrement différents de 1, c'est peut-être parce qu'il se produit en même temps un peu de réaction directe entre $S_2O_8^{2-}$ et le contre-réactif $S_2O_3^{2-}$; ceci aurait pour effet d'augmenter un peu la cinétique apparente.

4. Influence de la température

- Les résultats obtenus pour d'autres températures sont moins précis à cause de la difficulté à maintenir une température à la fois homogène dans le récipient et constante pendant l'expérience.
- L'analyse en a été faite d'une manière analogue, mais en se limitant à vérifier la compatibilité des données avec les ordres $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ (imposés), on en déduit les variations de k en fonction de la température.

T (°C)	5 ± 2	8 ± 2	10 ± 2	18 ± 2	25 ± 2	29 ± 2
1/RT (kJ ⁻¹ .mmol)	433 ± 3	428 ± 3	425 ± 3	413 ± 3	404 ± 3	398 ± 3
k (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	1,18 ± 0,06	1,55 ± 0,07	1,33 ± 0,06	2,82 ± 0,14	5,7 ± 0,3	6,7 ± 0,4
ln(k)	-6,74 ± 0,05	-6,47 ± 0,05	-6,62 ± 0,05	-5,87 ± 0,05	-5,18 ± 0,05	-5,01 ± 0,05

T (°C)	32 ± 2	33 ± 2	35 ± 2	44 ± 2	55 ± 2
1/RT (kJ ⁻¹ .mmol)	394 ± 3	393 ± 3	390 ± 3	379 ± 3	367 ± 3
k (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	8,4 ± 0,6	8,8 ± 0,6	13,3 ± 1,2	23,1 ± 3,0	40,3 ± 8,5
ln(k)	-4,78 ± 0,07	-4,73 ± 0,07	-4,32 ± 0,09	-3,77 ± 0,13	-3,21 ± 0,21

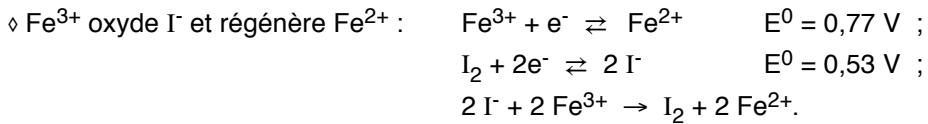
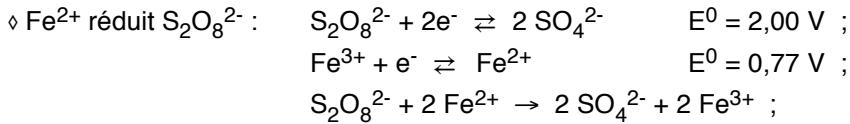


- Les résultats suivent globalement la loi d'Arrhenius : $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$; $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$; avec un "facteur de fréquence" : $k_0 = (3,6^{+5,3}_{-2,1}) \cdot 10^7 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ et une énergie d'activation : $E_a = 55,9 \pm 2,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

5. Influence d'un catalyseur

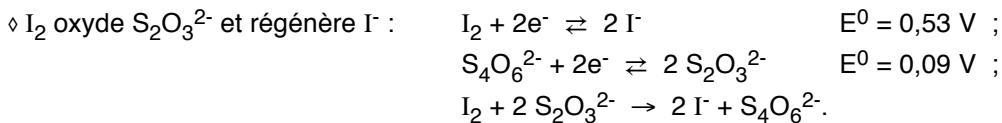
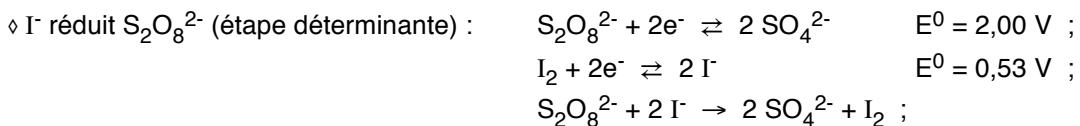
5.1. Principe

- Le mécanisme de catalyse est le suivant :



\diamond remarque : ce mécanisme n'est possible que pour : $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) > E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^0(\text{I}_2/\text{I}^-)$.

- De même : $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) > E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) > E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$; donc on peut considérer que I^- catalyse la réaction entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Dans la mesure où, en l'absence du catalyseur I^- , cette réaction serait extrêmement lente (négligeable), la cinétique observée en présence de I^- est celle de l'étape limitante du mécanisme de catalyse, qui est l'étape de réaction de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ avec le catalyseur I^- (réaction étudiée ici) :



5.2. Résultats expérimentaux

- On prépare une solution de $(\text{FeSO}_4 ; 7 \text{H}_2\text{O})$ à 100 g.L^{-1} ; on mesure le volume d'une goutte pour les pipettes utilisées : 69 gouttes dans 4 mL. Le volume ajouté de 1 à 10 gouttes reste quasi négligeable en comparaison du volume total.
- On vérifie que la présence de Fe^{2+} accélère la réaction. Les mesures sont toutefois moins faciles car les ions Fe^{3+} formés au cours de l'intervention du catalyseur causent une coloration qui perturbe l'observation de celle due aux ions tri-iodure (complexes entre I_2 et I^-) où avec l'indicateur amidon.
- On constate que l'augmentation de k (par rapport à la réaction non catalysée) peut sembler grossièrement proportionnelle à la quantité de catalyseur ajoutée).

Ce résultat suggère que la réaction se fait par deux mécanisme en même temps : celui avec catalyseur, proportionnel à la quantité de catalyseur, s'ajoute au mécanisme simple.

Il semble toutefois net que la limite pour les faibles quantités de catalyseur reste très supérieure à la valeur de k sans catalyseur ; il ne s'agit donc pas d'une simple proportionnalité.

