

Capacités expérimentales de la séance

Cinétique chimique / Rappel du programme

↳ Capacités exigibles

- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

↳ Activités expérimentales

- Choisir une méthode de suivi prenant en compte la facilité de mise en oeuvre, les propriétés des espèces étudiées, la durée de la transformation estimée ou fournie.
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
- Proposer et mettre en oeuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
- Déterminer une énergie d'activation.

Q1 et 2. Les éléments soufre et oxygène se trouvent dans la même colonne de la classification périodique : ils ont le même nombre d'électrons de valence : 6

Pour déterminer les structures de Lewis (modèle basé sur la mise en commun des électrons de valence), on répartit les doublets de façon à ce que les règles de stabilité et les indications fournies soient vérifiées et L'oxygène, élément de la deuxième période, doit nécessairement vérifier la règle de l'octet.

Le soufre, élément de la troisième période, peut être hypervalent ; on utilise ceci pour minimiser les charges.

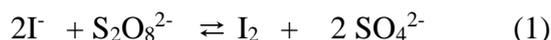
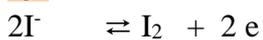
Pour les degrés d'oxydation du soufre dans une espèce on peut

- Soit revenir à la définition (ce qui suppose d'avoir la structure de Lewis de l'espèce),
- soit utiliser la règle générale $\sum do = \text{charge (algébrique) globale}$... mais attention pour les composés présentant une liaison de type peroxyde -O-O-, le degré d'oxydation de chaque oxygène est -I. D'autre part cette règle de calcul ne permet d'accéder qu'à la valeur moyenne du degré d'oxydation.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

Espèce	$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
Nombre de doublets D	$\frac{2*6+8*6+2}{2} = 31$	$\frac{6+4*6+2}{2} = 16$	$\frac{2*6+3*6+2}{2} = 16$	$\frac{4*6+6*6+2}{2} = 31$
Structure de Lewis				
do (S)	Déf: +VI Calcul : $2x + 6(-II) + 2(-I) = -2$ $x = +VI$	Déf: +VI Calcul : $x + 4(-II) = -2$ $x = +VI$	Déf: S1 : 0 S2 : +IV Calcul : $2x + 3(-II) = -2$: $x = +II$: moyenne de 0 et IV	Déf: S1 : 0 S2 : +IV Calcul : $4x + 4(-II) + 2(-I) = -2$ $x = +II$: moyenne de 0 et IV

Q3- Sans difficulté :



La constante d'équilibre de cette réaction , à 25°C , vérifie $0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8/\text{SO}_4} - E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-})$

A. N. $K^\circ = 10^{46}$; la réaction est quantitative

Q4- Le suivi cinétique suppose de pouvoir déterminer (expérimentalement) en fonction du temps la concentration d'au moins une espèce participant à cette réaction .

Conformément au cours de cinétique chimique , on peut – pour déterminer cette concentration- envisager soit une méthode chimique , soit une méthode physique

▪ **méthode chimique** : elle consiste à réaliser un dosage (la plupart du temps titrage) de différents échantillons prélevés du milieu réactionnel à différents instants .

Ce procédé présente l'inconvénient de perturber le milieu réactionnel (modification du volume , des concentrations) au cours du temps . Pour limiter les effets de cette perturbation , il est préférable de travailler sur de grands volumes de milieu réactionnel et d'utiliser des échantillons prélevés de petit volume .

Par ailleurs , il faut connaître une méthode de titrage pour une espèce .

Pour la réaction étudiée , cette dernière condition est bien remplie : le I_2 est classiquement dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Le repérage de l'équivalence est optimisé en introduisant un indicateur coloré : thiodène ou empois d'amidon .

▪ **méthode physique** : elle consiste à mesurer directement dans le milieu une grandeur physique (pH , conductivité , potentiel de la solution , absorbance) en fonction du temps .

La grandeur physique est choisie de façon à ce qu'elle puisse s'exprimer simplement en fonction de la concentration d'une espèce , ou de l'avancement volumique de la réaction étudiée .

Pour la réaction étudiée , on peut envisager de mesurer l'absorbance de la solution car « on sait » que les solutions aqueuses de diiode sont colorées . Les solutions aqueuses de I^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou SO_4^{2-} sont par ailleurs incolores , aussi l'absorbance ne dépendra que de $[\text{I}_2]$. La seule contrainte à vérifier est de travailler en solution très diluée pour avoir une simple relation de proportionalité entre A et $[\text{I}_2]$

Q5-Cf cours de cinétique , détermination de l'ordre d'une réaction ou d'un ordre partiel

Première approche expérimentale

Remarques sur le protocole expérimental

◆ La température est un facteur cinétique : il est indispensable qu'elle soit fixée pendant que la réaction se déroule .

► **Toute étude cinétique doit se faire en milieu thermostaté .**

Dans le cadre du TP , le respect de cette condition supposait

1) d'utiliser un bain thermostaté

2) de placer les tubes A et B dans ce bain et d'attendre l'équilibre thermique pour les deux

3) de réaliser le mélange très rapidement dans un tube restant dans le bain thermostaté et de maintenir ce tube dans le bain thermostaté sur toute la durée des mesures .

Tout ceci était indiqué dans l'énoncé

◇ les solutions sont été prélevées avec des pipettes jaugées ou graduées .

◇ On pouvait s'interroger sur la quantité de thiodène à introduire .

Analyser : Le thiodène est un composé qui en présence de I_2 donne un complexe coloré ; le degré de coloration dépendant de la quantité de thiodène et de I_2

Conséquence : la quantité de thiodène à introduire doit être suffisante pour que l'on puisse discerner une coloration pour une très faible quantité de diode .

► Des tests préliminaires (mélange de I_2 et thiodène en quantités variables) auraient permis de répondre à la question

Faire preuve d'autonomie passe par ces tests au lieu de demander « combien faut-il mettre de thiodène ? »....

◇ Autre question légitime : à quoi correspond précisément « le moment où une coloration apparaît » ?

Les premières mesures peuvent être hésitantes , elles permettent de bien comprendre ce qu'est le t_a de début de coloration . Et pour une meilleure précision des résultats , elles doivent être reconduites ...

◇ Enfin , une autre question classique en cinétique chimique : le temps $t = 0$ ou « quand faut-il déclencher le chronomètre ?

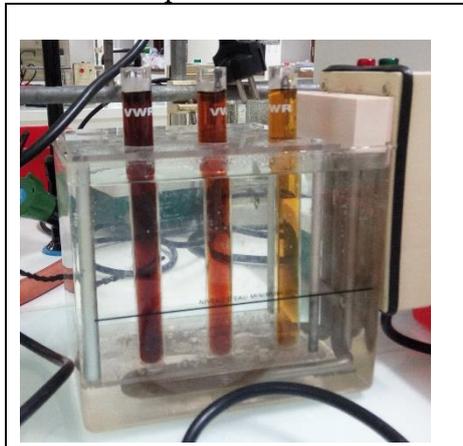
► En pratique il faut veiller à ce que le mélange soit rapidement réalisé .

◇ Ne pas oublier de noter toutes les observations . Par exemple :

1) conformément au texte , il faut bien un certain temps pour que la coloration apparaisse ...mais ce n'est pas forcément du bleu (tout dépend de la quantité de thiodène...)

2) Une fois que la coloration est apparue , elle s'intensifie avec le temps , preuve que la réaction continue à former du diiode ...

En images , l'évolution de la couleur avec le temps :



3) On observe que les valeurs de t_a pour un même tube diminuent quant T augmente , ce qui est compatible avec une vitesse de réaction croissante avec T

Interprétation et exploitation des résultats

1^{ère} étape : S'appropriier – analyser

Lorsqu'on mélange le contenu des tubes A et B, on met en présence des ions iodure et des ions peroxydisulfate : il se produit la réaction 1 et donc du diiode est formé.

Cependant dans le milieu, se trouvent également des ions thiosulfate susceptible de réagir sur le diiode : la réaction 2 se produit donc également.



De plus la **réaction 2 étant instantanée, le diiode est consommé au fur et à mesure qu'il est formé... à condition qu'il reste dans le milieu des ions thiosulfate.**

Ainsi tant qu'il reste des ions thiosulfate, il n'y a pas de diiode dans le milieu et la solution reste incolore. Cependant la quantité de thiosulfate a été fixée et il arrive un moment où ces ions sont totalement consommés, alors le diiode formé ne peut plus réagir selon la réaction 2 : il s'accumule dans le milieu et la solution prend une coloration bleue (coloration résultant du complexe entre le thiodène et I_2). Ainsi

L'apparition de la coloration bleue marque la disparition des ions thiosulfate initialement introduits.

Pour $t < t_a$: les deux réactions (1) et (2) se produisent dans la solution

A un instant très voisin de t_a , on a

Nombre de mole de I_2 formé \cong nombre de mole de $S_2O_3^{2-}$ initial / 2

Soit encore : $[I_2] \cong c/2$ En d'autres termes **$x(t = t_a) = C/2$**

Enfin tant que la réaction 2 peut se produire, les ions iodure consommés au cours de la réaction 1 sont régénérés par cette réaction 2 :

la concentration en ion iodure reste alors constante et égale à la concentration initiale a.

Pour $t > t_a$, la réaction (1) continue à se produire et le diiode généré **après t_a** n'est pas consommé ; la concentration de I_2 effectivement présent dans le milieu s'identifie alors à la quantité totale formée (depuis $t = 0$) moins la quantité totale consommée par la réaction (2)

De même, les ions iodure consommés par la réaction (1) ne sont pas régénérés : leur concentration va donc diminuer.

Q6. Conformément à l'analyse précédente, le bilan de matière s'écrit :

x : avancement volumique de la réaction 1

y : concentration en diiode

	$S_2O_8^{2-}$	I^-	$S_2O_3^{2-}$	I_2	$S_4O_6^{2-}$
$t = 0$	b	a	c	-	-
$t < t_a$	$b - x$	a	$c - 2x$	-	x
$t = t_a$	$b - c/2$	a	-	-	$c/2$
$t > t_a$	$b - x = b - y - c/2$	$a - 2(x - c/2) = a - 2y$	-	$x - c/2 = y$	$c/2$

Q7 On a supposé que la réaction 1 est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs ; la loi de vitesse s'exprime donc selon :

$$v = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

D'autre part, par définition $v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$ ou $v = \frac{dx}{dt}$

Par identification des deux expressions de la vitesse et en introduisant la variable x, on en déduit l'équation différentielle vérifiée par x :

Pour $t \leq t_a$	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)a$
Pour $t > t_a$	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)(a-2x+c)$

La résolution de ces équations différentielles permet de déterminer l'expression de x en fonction du temps.

Pour $t \leq t_a$	Par intégration $\frac{dx}{(b-x)} = kadt$ $-\text{Ln}(b-x) + \text{Ln}(b) = k a t$ ou $\text{Ln}[b/(b-x)] = kat$ soit $x = b [1 - \exp(-akt)]$
Pour $t > t_a$	$\frac{dx}{dt} = k(b-x)(a-2x+c) \Leftrightarrow \frac{dx}{(b-x)(a-2x+c)} = kdt$ $\frac{1}{(b-x)(a-2x+c)} = \frac{1}{A} \left[\frac{1}{b-x} + \frac{2}{a-2x+c} \right]$ avec $A = a+c-2b$ Par intégration entre t et t_a , $x(t_a) = C/2$ $\text{Ln}\left(\frac{a-2x+c}{b-x}\right) - \text{Ln}\left(\frac{a}{b-c/2}\right) = Ak(t-t_a)$

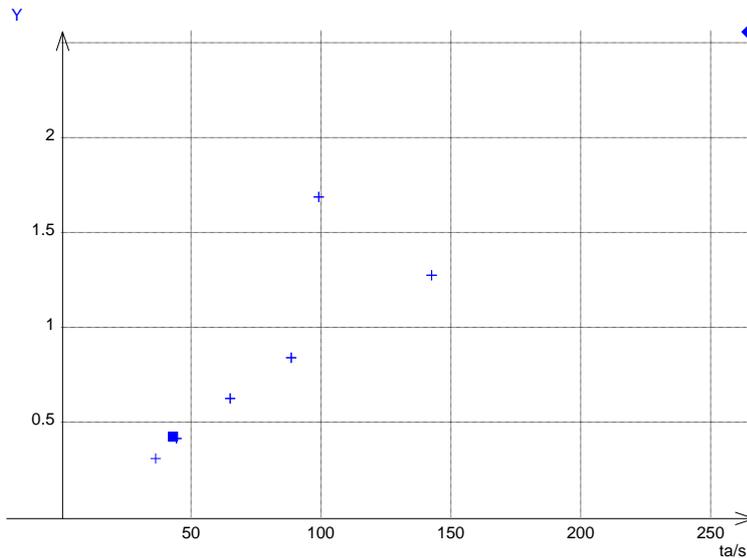
En utilisant l'expression trouvée pour $t \leq t_a$, on en déduit

$$\text{Ln}(b) - \text{Ln}(b - c/2) = ka t_a$$

b- Pour vérifier cette relation (qui permet de vérifier aussi que l'hypothèse d'ordre 1 est bonne) on peut utiliser le logiciel REGRESSI : on introduit une grandeur $Y = (\text{Ln}(b) - \text{Ln}(b - c/2))/a$ après avoir créé un fichier (a, b, c, t_a pour chaque mesure). On trace alors Y en fonction de t_a :

pour $t = 27^\circ\text{C}$

N°exp	a	b	c	ta	Y
	mol/L	mol/L	mol/L	s	
7	0,02	0,04	0,004	263,8	2,565
4	0,02	0,06	0,004	98,6	1,695
3	0,04	0,08	0,004	64,5	0,6329
5	0,04	0,06	0,004	88	0,8475
6	0,04	0,04	0,004	142	1,282
2	0,06	0,08	0,004	43,8	0,422
1	0,08	0,08	0,004	35,8	0,3165



Après suppression du point aberrant , la modélisation confirme bien la droite :

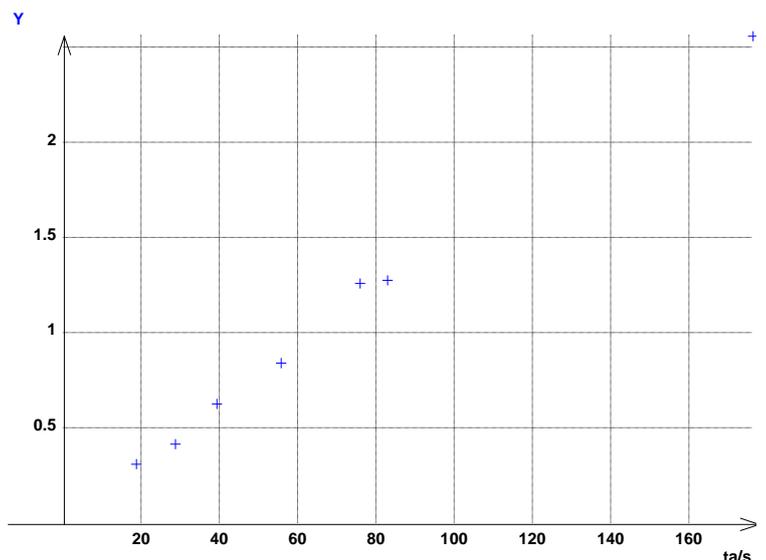
Écart : 3%

Coefficient directeur de la droite : $9,57 \cdot 10^{-3}$; Coefficient de corrélation : 0,999

On en déduit $k (300 \text{ K}) = 9,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ Ls}^{-1}$

Pour $t = 35^\circ\text{C}$

N° Exp.	a	b	c	ta	Y
	mol/L	mol/L	mol/L	s	
4	0,02	0,08	0,004	75,6	1,266
7	0,02	0,04	0,004	176	2,565
3	0,04	0,08	0,004	39	0,6329
6	0,04	0,04	0,004	82,6	1,282
5	0,04	0,06	0,004	55,4	0,8475
2	0,06	0,08	0,004	28,4	0,422
1	0,08	0,08	0,004	18,4	0,3165



La modélisation conduit alors à

Écart : 5,1%

Coefficient directeur de la droite : $1,50 \cdot 10^{-2}$; Coefficient de corrélation 0,998

On en déduit $k (308 \text{ k}) = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ Ls}^{-1}$

c-Pour vérifier la loi d'Arrhénius , on trace Ln K en fonction de $1/T$...

La droite attendue admet pour coefficient directeur E_a / R

A partir des deux valeurs précédentes (forcément alignées !), on trouve

$$E_a = 42,76 \text{ kJmol}^{-1}$$

Deuxième approche expérimentale

1^{ère} étape : S'appropriier – analyser

Le thiosulfate est introduit à l'aide de la burette .

De même que pour la première méthode , lorsque la couleur bleue apparaît , cela signifie que la totalité du thiosulfate introduite a été consommée selon la réaction (2) par le diiode formé par la réaction (1) .

La quantité de thiosulfate consommé étant liée à la quantité de diiode , on peut ainsi évaluer la quantité de diiode formé juste avant que la couleur bleue n'apparaisse :

quantité de diiode formé lorsque la couleur bleue apparaît = $n (S_2O_3^{2-}) / 2$ soit

quantité de diiode formé lorsque la couleur bleue apparaît = $0,05 \cdot n \cdot 10^{-3} / 2$; **n désignant le nombre de mL de solution de thiosulfate versée .**

Q10 . Les ions iodure consommés par la réaction (1) sont régénérés de façon pratiquement instantanée par la réaction (2) .

Initialement , on a (pour la solution de KI dans le bécher) un nombre de moles de I^- égal

$n_0 = 0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$ pour un volume total de 20 mL de solution ,

soit une concentration initiale $C_0 = 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-3}$.

Pour la solution contenue dans la burette , la concentration initiale en iodure s'exprime selon :

$$C' = \frac{25 \cdot 0,2}{25 + 75} = 0,05 \text{ molL}^{-1} = \frac{1}{20} \text{ molL}^{-1}$$

Quand on ajoute n mL de la solution contenue dans la burette , le nombre de moles d'ions iodure peut

s'exprimer selon $n = n_0 + \frac{n \cdot 10^{-3}}{20}$

Le volume total de la solution étant alors de $(20 + n)$ mL.

On en déduit une concentration $C = \frac{n_0 + \frac{n \cdot 10^{-3}}{20}}{(20 + n) \cdot 10^{-3}} = \frac{1 + \frac{n}{20}}{(20 + n)} = \frac{20 + n}{20(20 + n)}$

La concentration en ions iodure est bien constante : $C = \frac{1}{20} \text{ molL}^{-1}$

Q11 - La concentration initiale en ion thiosulfate de la solution contenue dans la burette s'exprime selon :

$$C' = \frac{75 \cdot \frac{8}{30}}{25 + 75} = \frac{3}{4} \cdot \frac{8}{30} = \frac{2}{10} = 0,2 \text{ molL}^{-1}$$

A l'instant t_n , on a ajouté n mL de la solution de thiosulfate , soit d'après ce qui précède

$$[I_2]_{\text{formé}, n} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_{\text{introduit}}}{2} = \frac{0,2 \cdot n}{2(20 + n)}$$

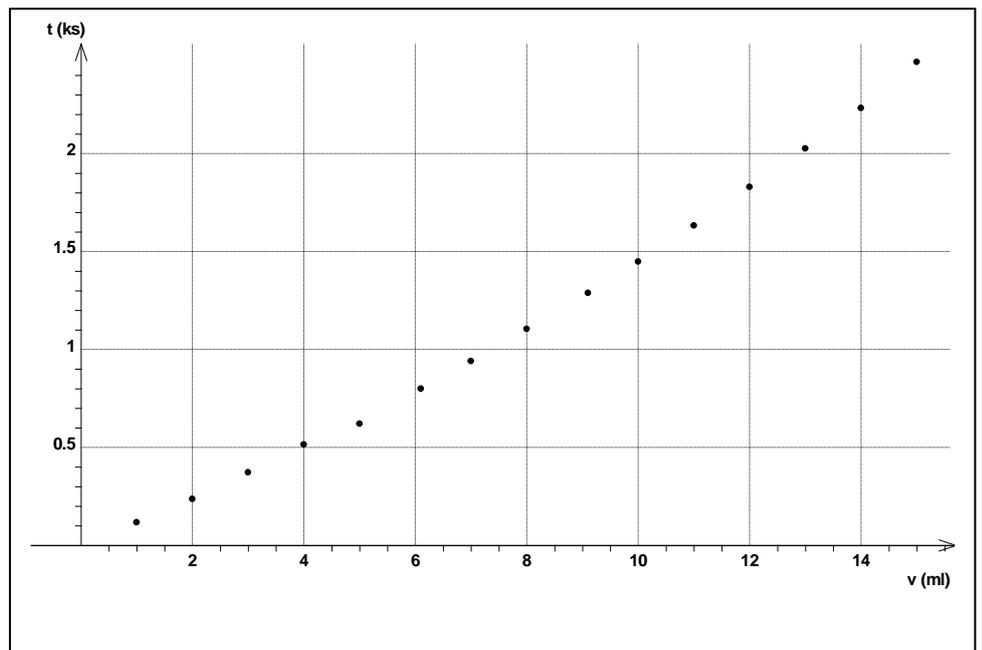
Le nombre de mole de peroxydisulfate restant alors en solution s'exprime selon :

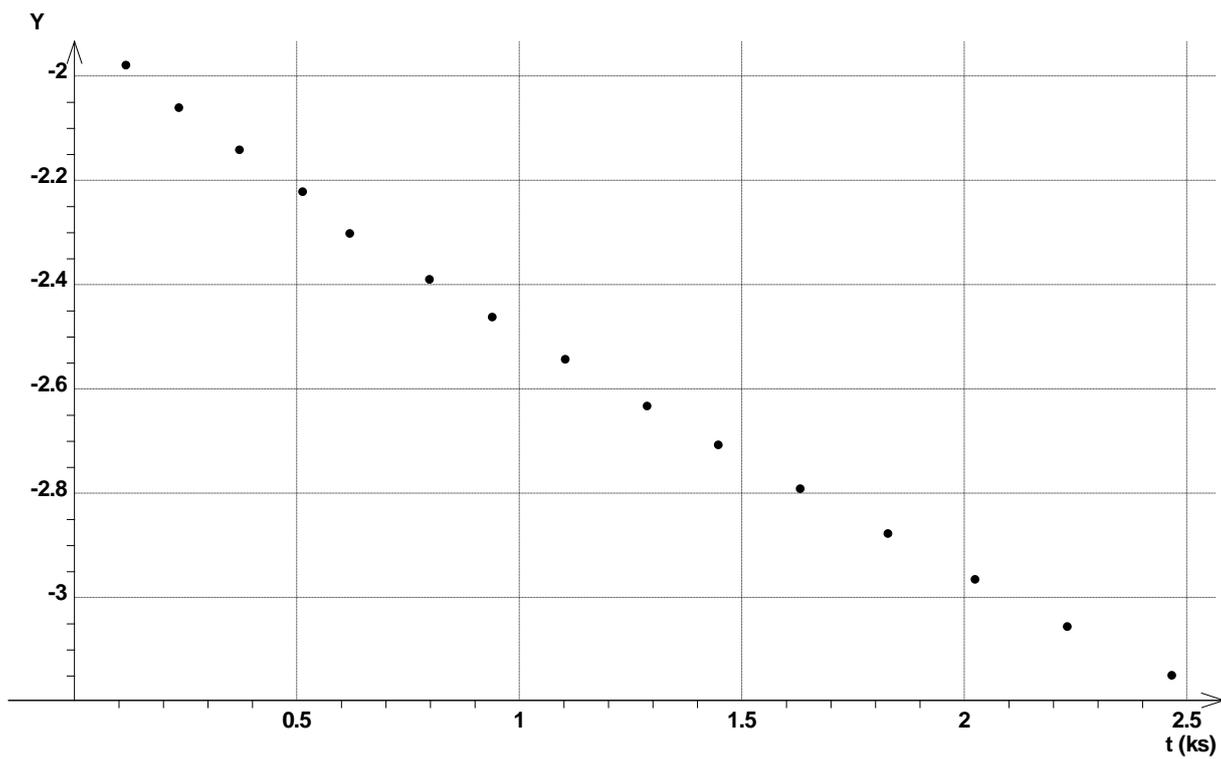
$n = n(\text{initial}) - n(\text{I2})$ avec $n(\text{initial}) = 0,2 * 15 * 10^{-3} = 3 * 10^{-3}$ mole .

D'où $[S_2O_8^{2-}] = \frac{3 * 10^{-3}}{(20+n)10^{-3}} - \frac{0,2n}{2(20+n)}$ soit $[S_2O_8^{2-}] = \frac{6 - 0,2n}{2(20+n)} = \frac{30 - n}{10(20+n)} \text{ molL}^{-1}$

Q12- Initialement on avait supposé que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme $v = k [S_2O_8^{2-}]^a [I^-]^b$
 Ensuite , on a montré que $[I^-]$ est constante , alors la relation précédente peut se réécrire : $v = k_1 [S_2O_8^{2-}]^a$
 avec $k_1 = [I^-]^b$
 Enfin on fait l'hypothèse supplémentaire que l'ordre par rapport aux ions peroxodisulfate est égal à 1 , ce qui équivaut à $a = 1$.
 Dans ces conditions , après intégration de l'équation différentielle, on obtient :
 Pour vérifier graphiquement que la réaction est d'ordre 1 , il suffit alors de vérifier que la représentation des variations de $\text{Ln} [S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps correspond à une droite , le coefficient directeur de cette droite s'identifie à la constante de vitesse.

v	t	Y=
ml	s	$\text{Ln} \left[\frac{30 - n}{10(20 + n)} \right]$
1	117	-1.98
2	236	-2.061
3	372	-2.142
4	514	-2.223
5	620	-2.303
6.1	799	-2.391
7	940	-2.463
8	1104	-2.544
9.1	1288	-2.634
10	1448	-2.708
11	1632	-2.792
12	1829	-2.878
13	2025	-2.966
14	2232	-3.056
15	2467	-3.15





Résultats modélisation

Ecart : 0,97 %

Coeff de corrélation : 0,99757

Coefficient directeur = $4,94 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$