

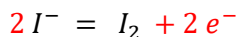
TPC n°07 : Suivi cinétique et loi de vitesse.

« Comment déterminer si l'évolution de la concentration d'un réactif suit une loi de vitesse d'ordre 1 ? »

S'APPROPRIER

1°- Les réactifs appartiennent aux couples oxydant/réducteur suivants ; $S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$ et $I_2(aq)/I^-(aq)$

Les demi-équations sont donc : $S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$



Soit $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$

2°-

		$S_2O_8^{2-}(aq)$	+	$2I^-(aq)$	\rightarrow	$2SO_4^{2-}(aq)$	+	$I_2(aq)$
EI	x = 0	C_2V_2		C_1V_1		0		0
État intermédiaire	x(t)	$C_2V_2 - x(t)$		$C_1V_1 - 2x(t)$		$2x(t)$		$x(t)$
EF	x = x_{max}	$C_2V_2 - x_{max}$		$C_1V_1 - 2x_{max}$		$2x_{max}$		x_{max}

3°- $n_{I^-}^i = C_1V_1 = 1,0 \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{S_2O_8^{2-}}^i = C_2V_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Si les réactifs étaient tous les 2 limitants, $\frac{n_{I^-}^i}{2} = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}^i}{1}$

or $\frac{n_{I^-}^i}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \gg 1,0 \cdot 10^{-4}$ donc les ions iodure sont bien introduits en large excès
et on en déduit $x_{max} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

$$[I_2]_{max} = \frac{n_{I_2}^f}{V_1 + V_2} = \frac{x_{max}}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

4°- On peut utiliser la spectrophotométrie pour le suivi de cette transformation car elle met en jeu **une seule espèce chimique colorée, le diiode I_2** .

5°- Il faut régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du diiode. D'après le document 2, $\lambda_{max} \approx 460 \text{ nm}$

6°- Avant d'utiliser un spectrophotomètre, il faut **faire le blanc pour régler l'absorbance à 0** à l'aide du solvant afin que l'absorbance mesurée ne tienne compte que de l'espèce chimique colorée.

7°- En cinétique, il faut déclencher le chronomètre **pendant** qu'on ajoute le dernier réactif. (ni au début, ni à la fin de l'ajout)

ANALYSER

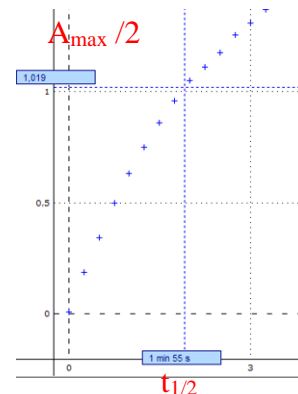
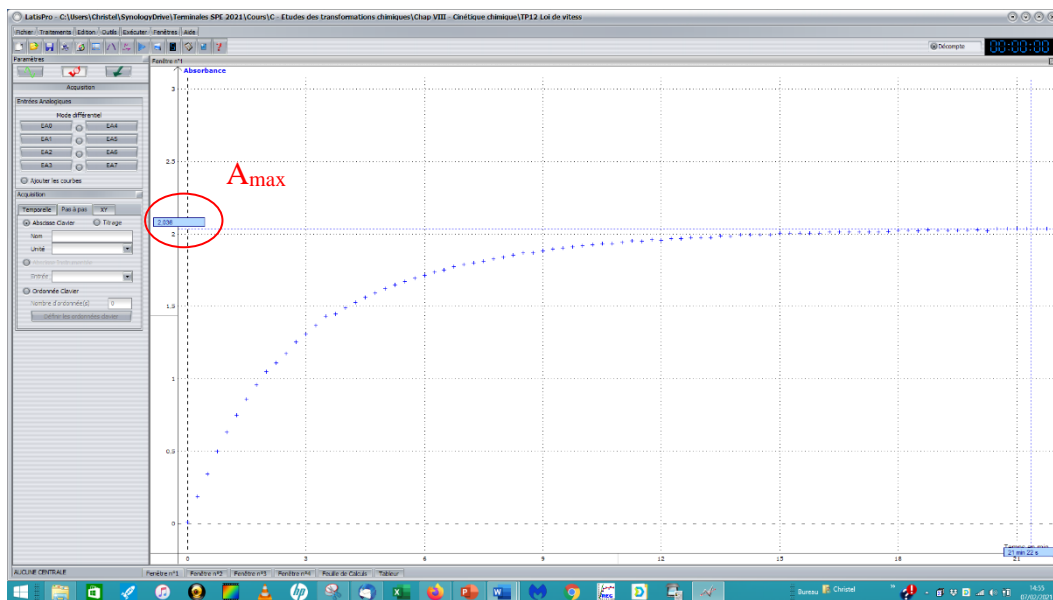
8°- $A_t = k \times [I_2]_t$ donc $[I_2]_t = \frac{A_t}{k}$ et $[I_2]_{max} = \frac{A_{max}}{k}$ ce qui permet d'exprimer $k = \frac{A_{max}}{[I_2]_{max}}$.

En remplaçant k par son expression, on obtient $[I_2]_t = \frac{[I_2]_{max}}{A_{max}} \times A_t$

9°- À t = 0 $[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}^i}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

10°- D'après le tableau d'avancement, $[S_2O_8^{2-}]_t = \frac{C_2V_2 - x(t)}{V_1 + V_2} = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} - \frac{x(t)}{V_1 + V_2} = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]_t$

11°- A l'aide du réticule, on mesure A_{max} sur le graphique. On en déduit $A_{max}/2$ et on mesure à l'aide du réticule, l'instant correspondant à $A_{max}/2$. On obtient alors $t_{1/2} = 1 \text{ min } 55 \text{ s}$.



12°-

Démarche

L'acquisition réalisée nous donne l'évolution de l'absorbance du milieu réactionnel en fonction du temps, or nous savons que cette absorbance est proportionnelle à $[I_2]_t$ la concentration en diiode au cours du temps car c'est la seule espèce chimique colorée. De plus nous avons montré que $[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]_t$. On peut donc calculer $[S_2O_8^{2-}]_t$ à l'aide de la feuille de calcul de Latis-Pro et obtenir l'évolution de la concentration en ions $S_2O_8^{2-}$ au cours du temps.

Pour montrer que l'évolution de cette concentration suit une loi d'ordre 1, on peut alors :

Méthode 1 : Vérifier que la courbe $[S_2O_8^{2-}]_t = f(t)$ est modélisable par une fonction exponentielle du type

$$[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 \cdot e^{-kt} \text{ avec un coefficient de corrélation au moins égal à } 0,99.$$

Méthode 2 : Calculer, à l'aide du logiciel, $V_{disp}(S_2O_8^{2-})_t = \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$ et puis tracer $V_{disp}(S_2O_8^{2-})_t = f([S_2O_8^{2-}]_t)$ et vérifier que cette courbe est modélisable par une fonction linéaire avec un coefficient de corrélation au moins égal à 0,99.

Méthode 3 : Calculer, à l'aide de la feuille de calcul, $\ln\left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_t}{[S_2O_8^{2-}]_0}\right)$ puis tracer $\ln\left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_t}{[S_2O_8^{2-}]_0}\right) = f(t)$ et vérifier que cette courbe est modélisable par une fonction linéaire avec un coefficient de corrélation au moins égal à 0,99.

VALIDER

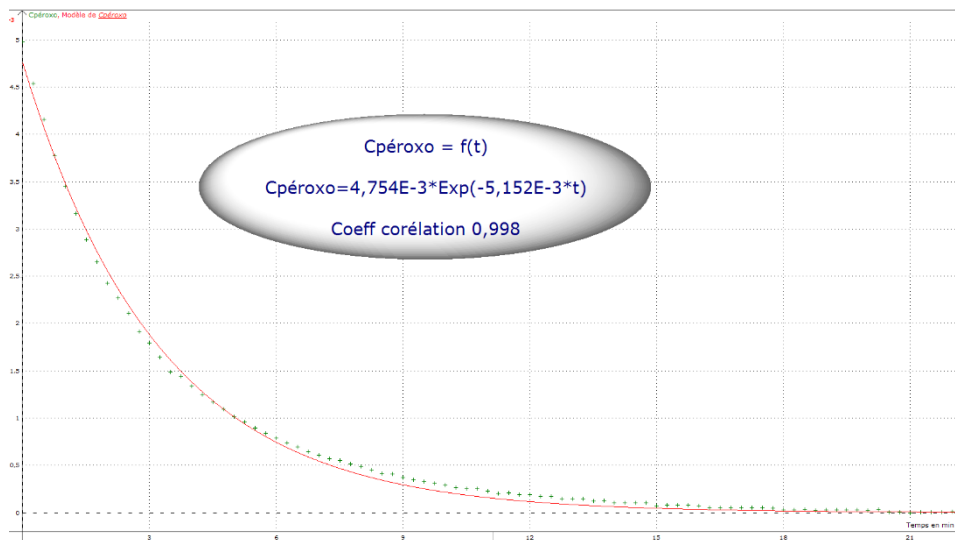
$$CI2 = 5e-3 * Absorbance / 2,036$$

$$Cpéroxo = 5e-3 - CI2$$

$$Vpéroxo = - \text{deriv}(\text{Modèle de } Cpéroxo ; \text{Temps})$$

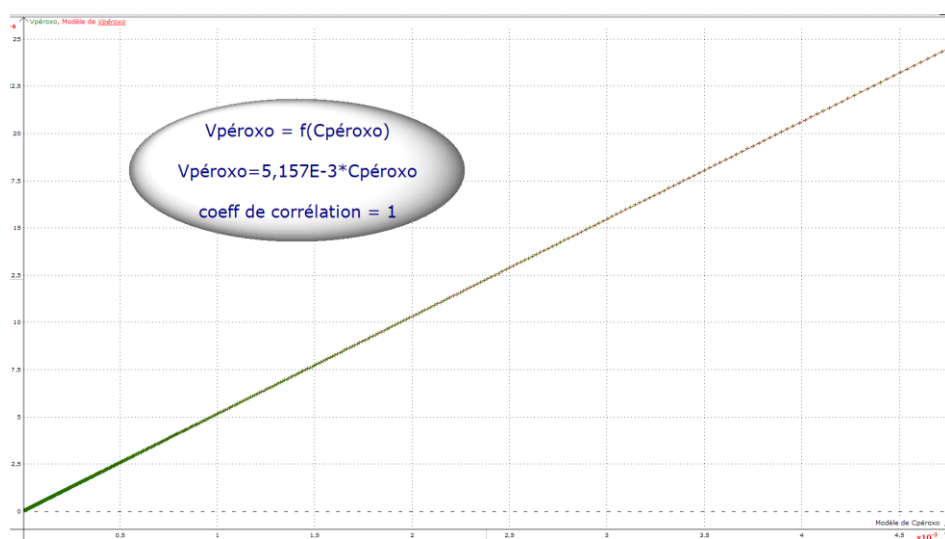
$$L = \ln(\text{Modèle de } Cpéroxo / 5e-3)$$

Méthode 1



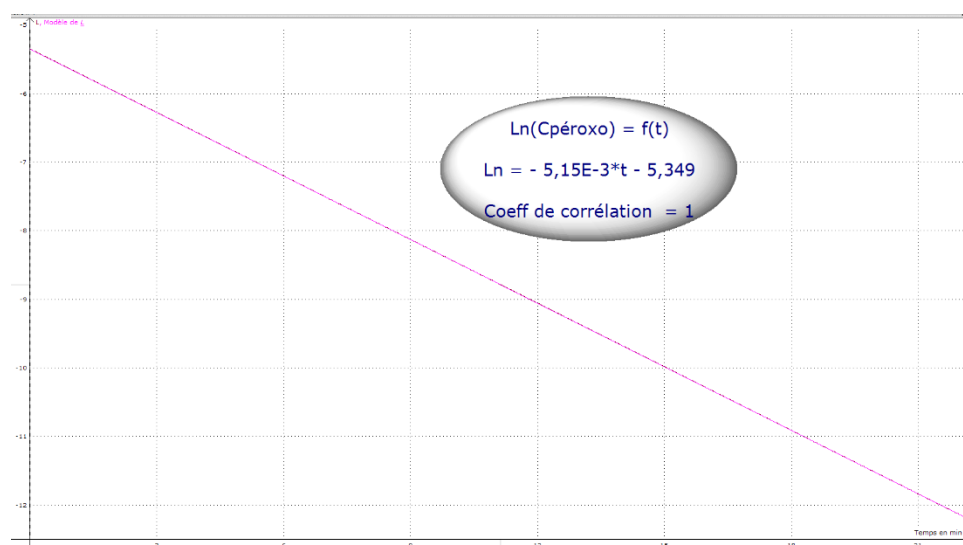
La courbe $[S_2O_8^{2-}]_t = f(t)$ est bien modélisable par une fonction exponentielle avec un coefficient de corrélation de 0,99 donc la vitesse de réaction suit bien une loi d'ordre par rapport aux ions peroxydisulfate.

Méthode 2



La courbe $V_{\text{disp}}(S_2O_8^{2-})_t = f([S_2O_8^{2-}]_t)$ est bien modélisable par une fonction linéaire avec un coefficient de corrélation de 1, donc la vitesse de réaction suit bien une loi d'ordre par rapport aux ions peroxydisulfate.

Méthode 3



La courbe $\ln([S_2O_8^{2-}]_t) = f(t)$ est bien modélisable par une fonction affine avec un coefficient de corrélation de 1, donc la vitesse de réaction suit bien une loi d'ordre par rapport aux ions peroxydisulfate.

Question bonus : On sait que pour une loi de vitesse d'ordre 1, $V_{\text{disp}}(S_2O_8^{2-})_t = k \times [S_2O_8^{2-}]_t$ ou $\ln([S_2O_8^{2-}]_t) = -k \times t + \ln([S_2O_8^{2-}]_0)$.

Pour déterminer k , il suffit de noter le coefficient directeur de la droite obtenue par la méthode 2 ou de celle obtenue par la méthode 3. Dans les 2 cas on obtient $k = 5,15 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.