

## Manipulation n°78

## ■ Réaction du magnésium en milieu acide

## • Objectifs

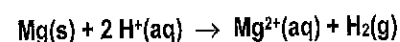
- Mesurer la vitesse d'une réaction.
- Déterminer le volume molaire d'un gaz.

## • Matériel et réactifs

- Magnésium en ruban.
- Solution d'acide chlorhydrique 1 mol L<sup>-1</sup>.
- Verrerie courante et agitateur magnétique.
- Chronomètre.

## • Mode opératoire et résultats

Réaction de formation du dihydrogène :

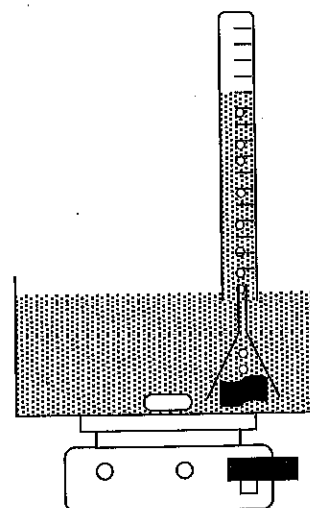


Dans un cristalliseur de 250 mL, verser 200 mL de la solution d'acide chlorhydrique, positionner un entonnoir et le tube gradué (50 mL) selon le montage ci-contre.

Introduire un morceau de magnésium découpé par frottement avec une toile émeri et précisément pesé (4 cm de ruban, environ 0,04 g).

Mesurer le volume de dihydrogène dégagé au cours du temps. Il est nécessaire d'agiter légèrement la solution de façon à conserver une concentration constante en acide au voisinage du magnésium. Calculer la vitesse de formation du dihydrogène.

A la fin de la réaction, tout le magnésium a été oxydé, la quantité de dihydrogène dans le tube gradué est égal à la quantité de magnésium initialement introduite. En déduire le volume molaire du dihydrogène : il est nécessaire de connaître la température de la solution et de négliger la pression partielle de la vapeur d'eau dans le tube à gaz.



## Manipulation n°79

## ■ Réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate

## • Objectifs

- Calculer la vitesse d'apparition d'un produit.
- Mettre en évidence les variations de vitesse au cours d'une transformation.
- Déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif.
- Déterminer une constante de vitesse.
- Déterminer une énergie d'activation.
- Montrer l'effet d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction.

## ■ 79.1. Suivi de la cinétique par spectrophotométrie

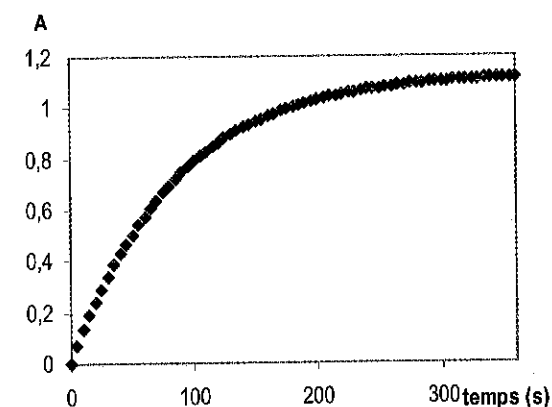
## • Matériel et réactifs

- Solution d'iodure de potassium 1 mol L<sup>-1</sup> ; solution de nitrate de sodium 1 mol L<sup>-1</sup>.
- Solution de peroxodisulfate de sodium 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> ; solution de sel de Mohr 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.
- Spectrophotomètre 415 nm (voir manipulation 3)

Réaction :  $2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$ . La vitesse de cette réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k_r [\text{I}^-]^a [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^b$$

Mettre dans un becher 15 mL de la solution d'iodure de potassium à 1 mol L<sup>-1</sup>. Ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de peroxodisulfate de sodium à 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Introduire le mélange dans la cuve du spectrophotomètre et démarrer l'acquisition de données à 415 nm (échantillonnage toutes les 5 secondes pendant 360 secondes)



Dans cette expérience, la concentration en ions iodure peut être considérée comme constante car les ions iodure sont en très large excès par rapport aux ions peroxodisulfate. De plus, la concentration en ion iodure est suffisamment importante pour permettre la complexation totale du diiode formé avec les ions iodure suivant la réaction :

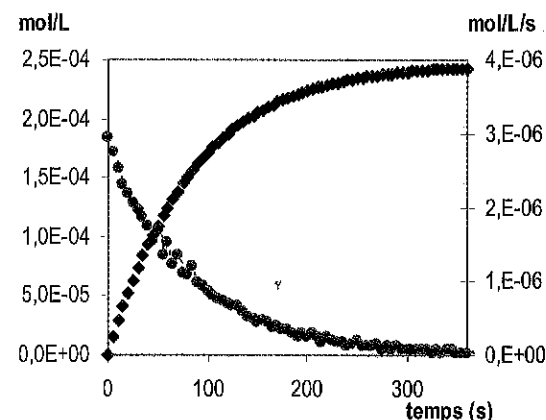


Le complexe  $\text{I}_3^-$  présente une coloration jaune-orange, on mesurera l'absorbance à 415 nm (voir manipulations 3 et 33).

## 79.1.1. Calcul de la vitesse d'apparition du diode

Sachant que le coefficient d'absorption molaire du complexe  $I_3^-$  à 415 nm est égal à  $4360 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , calculer la concentration en complexe dans le becher. Cette concentration est égale à la concentration de diode formé par la réaction étudiée.

La dérivée de la concentration par rapport au temps conduit à la vitesse d'apparition du diode dans le milieu réactionnel.

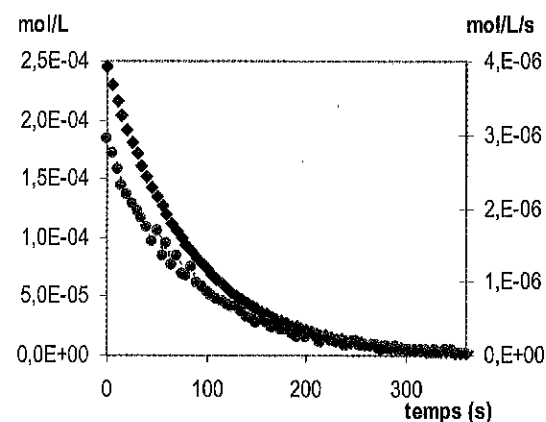


## 79.1.2. Détermination de la concentration en ions peroxydisulfate et de la vitesse de disparition de ces ions

La concentration en ions peroxydisulfate est égale à la concentration initiale en ions peroxydisulfate diminuée de la concentration de diode formé.

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]$$

L'opposé de la dérivée de la concentration par rapport au temps conduit à la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate dans le becher. Cette vitesse est égale à la vitesse d'apparition du diode.



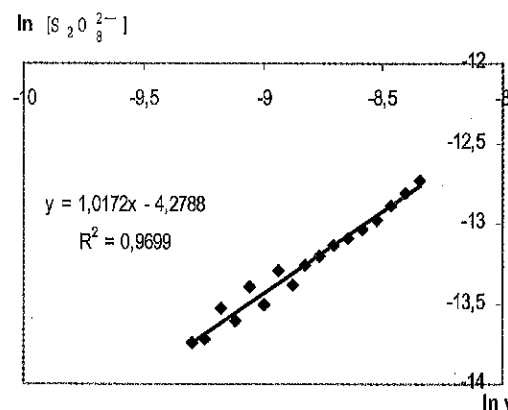
## 79.1.3. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate

## • Méthode différentielle

$$\ln v = \ln k + \beta \cdot \ln [S_2O_8^{2-}]$$

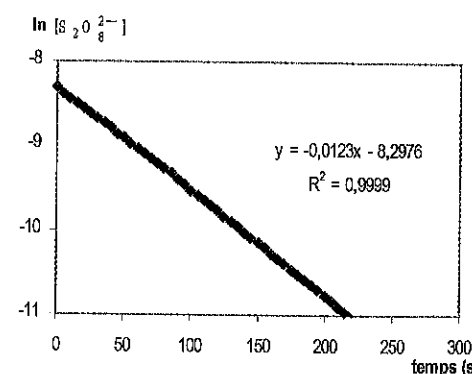
La droite  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln[S_2O_8^{2-}]$  est une droite de pente  $\beta$ .

La pente obtenue est de 1,017, l'ordre par rapport aux ions peroxydisulfate est égal à 1.

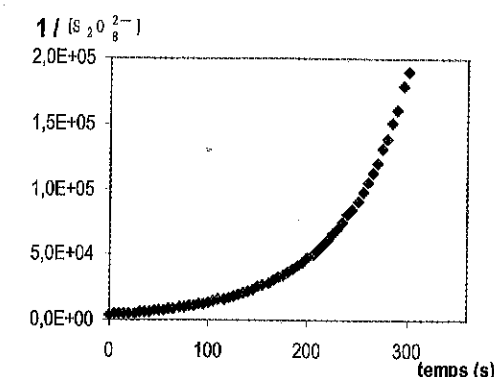


## • Méthode intégrale

Ordre 1  
 $\ln [S_2O_8^{2-}] = \ln [S_2O_8^{2-}]_0 - k \cdot t$



Ordre 2  
 $1 / [S_2O_8^{2-}] = 1 / [S_2O_8^{2-}]_0 + k \cdot t$

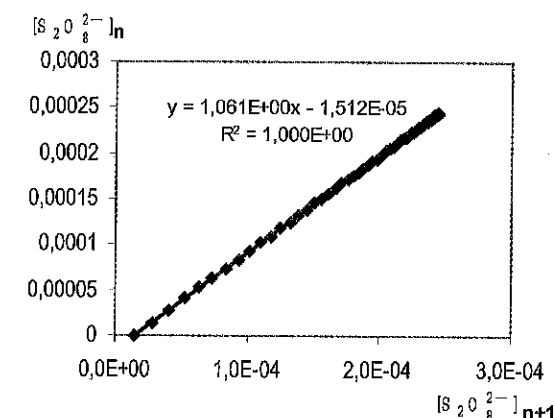


Seul l'ordre 1 donne une droite en accord avec le modèle proposé

## • Méthode de Guggenheim

Si la réaction est du premier ordre, pour des absorbances mesurées à des intervalles de temps égaux, la courbe  $A_n = f(A_{n+1})$  est une droite de pente  $\exp(k \cdot \Delta t)$

La droite obtenue est en accord avec un ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate.



## • Ajustement des données sur un modèle

En supposant que la réaction est du premier ordre par rapport aux ions peroxydisulfate, l'absorbance doit varier suivant une relation du type :  $A = A_{\max} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t))$  où  $A_{\max}$  représente l'absorbance maximale obtenue lorsque la réaction est terminée.

La modélisation peut se faire directement à l'intérieur des logiciels d'acquisition et de traitement des données. Elle conduit à des résultats satisfaisants avec les paramètres  $A_{\max} = 1,135$  et  $k = 0,0119 \text{ s}^{-1}$  ce qui est en accord avec une réaction d'ordre 1.

De façon à tenir compte du fait que les premiers points de mesure sont quelquefois décalés dans le temps par rapport à l'origine des temps prise avec l'appareil, on peut modifier l'équation d'ajustement sous la forme :  $A = A_{\max} \cdot (1 - \exp(-k \cdot (t + \text{decalt})))$ .