

ÉTUDE CINÉTIQUE DE QUELQUES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

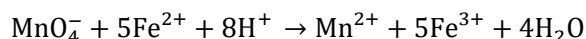
Pouvoir contrôler la vitesse d'une transformation est un enjeu majeur pour augmenter la productivité dans l'industrie, pour diminuer la durée de dégradation des composés chimiques dans l'agro-alimentaire ou pour mieux respecter l'environnement lors des synthèses de produits chimiques. La cinétique chimique a pour but de modéliser l'évolution temporelle des transformations chimiques et d'étudier les facteurs influençant leur durée.

L'objectif de cette activité est d'apprendre à suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique et d'identifier des facteurs cinétiques . . .

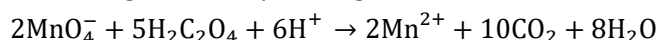
1) Transformations lentes et transformations rapides :

Expérience n°1 (réalisée par le professeur) :

Bécher A : on mélange des ions permanganate MnO_4^- avec des ions fer Fe^{2+} . La réaction qui a lieu a pour équation :



Bécher B : on mélange des ions permanganate MnO_4^- avec de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Équation de la réaction :



Parmi les espèces mises en jeu, seuls les ions permanganate colorent le milieu (violet).

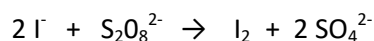
ANALYSER

Q1) Comment peut-on évaluer la durée des réactions de l'exp. n°1 ? Qu'est-ce qu'une transformation rapide ? lente ?

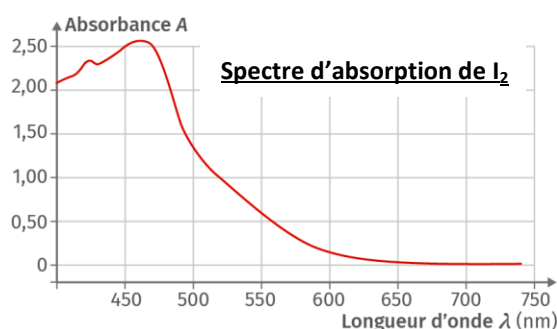
2) Suivi temporel d'une transformation chimique :

Expérience n° 2 :

On souhaite suivre l'évolution au cours du temps de la transformation chimique entre les ions iodure I^- (incolore) et les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (incolore) d'équation :



Il se forme lentement du diiode I_2 (orangé) et des ions sulfate SO_4^{2-} (incolore).




ANALYSER

Q2) Pourquoi le suivi temporel peut-il se faire en mesurant l'absorbance du mélange grâce à un spectrophotomètre ?

Q3) À quelle longueur d'onde va-t-il falloir régler le spectrophotomètre ?

RÉALISER

- Ouvrir le fichier Logger pro (déjà paramétré) et préparer le spectrophotomètre en suivant la fiche d'aide.
- Verser avec précision 1,5 mL de la solution d'ions iodure ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) à $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la cuve du spectrophotomètre
- Ajouter avec précision 1,5 mL de la solution d'ion peroxodisulfate ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) à $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans la cuve **et déclencher instantanément** la mesure temporelle de l'absorbance grâce au bouton  du logiciel.
- Insérer la cuve dans le spectrophotomètre.

L'expérience étant longue (40 min), passer à la partie 3 avant de répondre aux questions ci-dessous ...

Q4) Compléter le tableau d'avancement ci-après puis déterminer le réactif limitant de la réaction ainsi que x_f .

| Équation de la réaction | | 2I^- | + | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | \rightarrow | I_2 | + | 2SO_4^{2-} |
|---|------------------|----------------|---|-----------------------------|---------------|--------------|---|----------------------|
| Quantités de matière à l'état initial $t = 0$ (en mol) | $x = 0$ | | | | | | | |
| Quantité de matière à une date t (en mol) | x | | | | | | | |
| Quantités de matière dans l'état final t_f (en mol) | x_{max} | | | | | | | |

Q5) En déduire la concentration du diiode à l'état final $[\text{I}_2]_f$. (le volume total introduit dans la cuve est $V = 3,0 \text{ mL}$)

Q6) Déterminer A_f par lecture graphique puis en déduire la constante k de la loi de Beer-Lambert pour le diiode.

RÉALISER

- Sur Logger pro, créer une nouvelle colonne pour calculer la concentration de I_2 puis représenter A en fonction de t .
- Faire « échelle auto » avec un clic droit sur le graphe puis imprimer le graphe.
- Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (cf doc.1) grâce à l'outil « pointeur » de LoggerPro, puis reporter les traits de construction sur le graphe imprimé.
- Calculer la vitesse (cf doc.2) aux instants $t = 0, t = 2 \text{ min}, t = 6 \text{ min}, t = 10 \text{ min}, t = 15 \text{ min}, t = 20 \text{ min}, t = 26 \text{ min}$ grâce à l'outil « tangente » de Logger pro



ANALYSER

Q7) Comment évolue la vitesse d'apparition de I_2 au cours de la transformation ? Comment peut-on l'expliquer ?

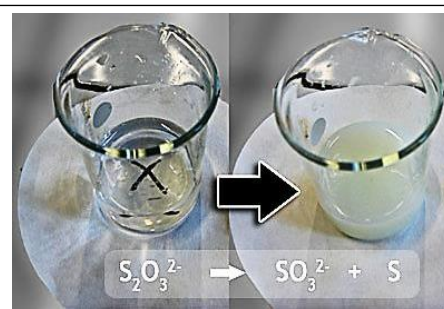
3) Facteurs cinétiques :

Divers paramètres, appelés facteurs cinétiques, agissent sur la rapidité d'évolution d'une transformation chimique. Nous allons mettre en évidence deux d'entre eux : la concentration et la température.

Expérience n° 3 :

En milieu acide les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ réagissent lentement avec les ions hydrogène H^+ pour donner du soufre solide S et du dioxyde de soufre SO_2 :

Le soufre reste en suspension dans la solution et le mélange s'opacifie progressivement. La rapidité d'évolution du système peut s'évaluer en mesurant la durée t_d nécessaire à la disparition visuelle d'un motif (exemple : une croix) placé sous le bécher et toujours observé dans les mêmes conditions.



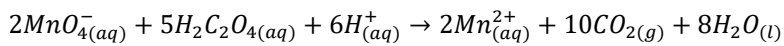
RÉALISER

- Prélever 10 mL d'une solution de thiosulfate de sodium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette graduée
- Prélever 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette graduée
- Mélanger les deux solutions dans un bécher placé sur « une croix » et déclencher le chronomètre.
- En attendant que la croix « disparaisse », garder un œil sur le premier bécher tout en préparant un deuxième mélange avec 10 mL d'une solution de thiosulfate de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Mesurer le durée nécessaire à la disparition de la croix dans le deuxième becher.

ANALYSER Q8) En déduire l'influence de la concentration sur le vitesse d'évolution d'une transformation chimique.

Expérience n° 4 :

On étudie est la réaction entre les ions permanganate MnO_4^- et l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ d'équation :



Si l'ion permanganate est le réactif limitant, la disparition de la couleur violette indique la fin de la réaction.



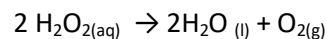
RÉALISER

- Prélever 10 mL d'une solution acide oxalique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette graduée
- Prélever 10 mL d'une solution de permanganate de potassium acidifié à $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette
- Mélanger les deux solutions dans un bécher et déclencher le chronomètre pour mesurer la durée de disparition de la couleur.
- Refaire l'expérience avec des solutions préalablement chauffées dans un bain-marie.

ANALYSER Q9) En déduire l'influence de la température sur le vitesse d'évolution d'une transformation chimique.

4) La catalyse :

Avant de teindre les textiles, ces derniers sont blanchis par une solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). En effet H_2O_2 se décompose spontanément en dioxygène, molécule oxydante :



Cette transformation est lente et donc traditionnellement les tissus étaient lavés à haute température, opération couteuse en énergie. L'étude du mécanisme réactionnel de cette réaction a montré qu'elle peut être accélérée en présence d'ions ferriques, de platine ou de catalase, sans que ces derniers ne soient consommés comme réactifs . . .

Retrouvez la
blancheur originelle
de votre linge !



Expérience n°5 (réalisée par le professeur) :

- Dans 4 tubes à essais marqués A, B, C et D verser quelques mL d'eau oxygénée et les placer dans un bain marie à 50°C . Noter vos observations . . .
- Le bécher A servira de témoin.
- Introduire dans le bécher B, un morceau de platine
- Dans le bécher C, quelques goutte d'une solution concentrée de chlorure de fer (III) ($Fe^{3+}_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$)
- Dans le bécher D, un petit morceau de navet contenant une enzyme, la catalase.

ANALYSER

Q10) Pourquoi n'observe-t-on pas ou très peu de dégagement de dioxygène dans le bécher A ?

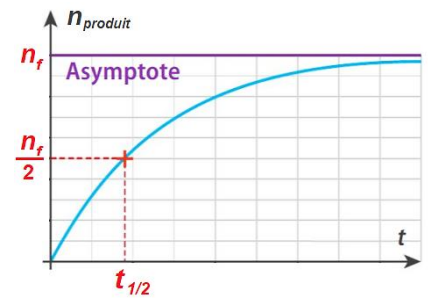
Q11) Pourquoi le platine, les ions fer III et la catalase peuvent être considérés comme des catalyseurs ?

Q12) Associer à chaque catalyse les qualificatifs suivants : hétérogène, homogène, enzymatique.

Document 1 : Le temps de demi-réaction

Dans le cas d'une transformation totale le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de matière du réactif limitant initialement présent.

En conséquence, $t_{1/2}$ correspond également au temps nécessaire pour former la moitié d'un produit d'une transformation totale.



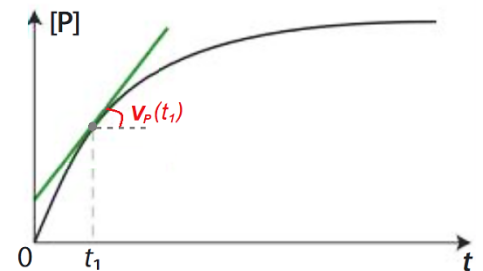
Document 2 : Vitesse volumique d'apparition d'un produit lors d'une transformation chimique

La **vitesse volumique d'apparition** du produit **P** à la date t vaut :

$$v_P(t) = \frac{d[P]}{dt}$$

[P] en moles par litre (mol.L^{-1})
 t en secondes (s)
 v_P en moles par litre et par seconde ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

À une date t donnée, la vitesse volumique d'apparition du produit **P** est égale au **coefficient directeur de la tangente** à la courbe $[P](t)$.



CORRECTION

1) Transformations lentes et transformations rapides :

Expérience n°1 (professeur) :

Dans un bécher A , verser 10 mL d'une solution de sulfate de fer (II), ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Dans un bécher B, verser 10 mL d'une solution d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $5,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L

Ajouter simultanément dans chaque bécher 5 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) à $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L de manière à déclencher les réactions d'équations suivantes :

Q1) Comment peut-on évaluer la durée des réactions de l'exp. n°1 ? Qu'est-ce qu'une transformation rapide ? lente ?
Grâce à la décoloration du mélange réactionnel. Une transformation est rapide lorsque sa durée est trop courte pour être suivie à l'œil nu ($< 1\text{s}$).

Q2) Pourquoi le suivi temporel peut-il se faire en mesurant l'absorbance du mélange grâce à un spectrophotomètre ?
Car I_2 est la seule espèce colorée : au fur et à mesure où elle se forme, la teinte est de plus en plus foncée. En mesurant A avec un spectro, on peut en déduire $[\text{I}_2]$ grâce à la loi de Beer-Lambert : $[\text{I}_2] = A/k$

Q3) À quelle longueur d'onde va-t-il falloir régler le spectrophotomètre ?

Celle correspondant au max d'absorption de I_2 : 470 nm

| Équation de la réaction | | 2I^- | + | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | \rightarrow | I_2 | + | 2SO_4^{2-} |
|---|------------------|----------------|---|-----------------------------|---------------|--------------|---|----------------------|
| Quantités de matière à l'état initial $t = 0$ (en mol) | $x = 0$ | | | | | | | |
| Quantité de matière à une date t (en mol) | x | | | | | | | |
| Quantités de matière dans l'état final t_f (en mol) | x_{max} | | | | | | | |

D'après le tableau : $x = n(\text{I}_2) = C(\text{I}_2) \times V_{\text{total}}$

Or d'après la loi de Beer-Lambert : $C(\text{I}_2) = A/k$

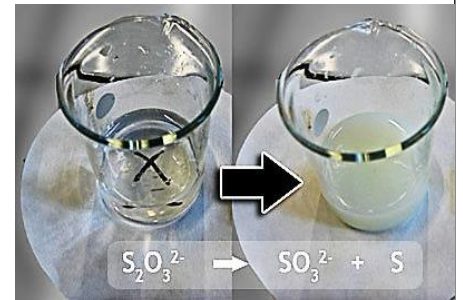
D'où : $x = A \times V_{\text{total}}/k$ AN : $x = A \times 3 \cdot 10^{-3} / 515$

3) Facteurs cinétiques :

Divers paramètres, appelés facteurs cinétiques, agissent sur la rapidité d'évolution d'une transformation chimique. Nous allons mettre en évidence deux d'entre eux : la concentration et la température.

Expérience n° 3 :

En milieu acide les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ réagissent lentement avec les ions hydrogène H^+ pour donner du soufre solide S et du dioxyde de soufre SO_2 :
Le soufre reste en suspension dans la solution et le mélange s'opacifie progressivement. La rapidité d'évolution du système peut s'évaluer en mesurant la durée t_d nécessaire à la disparition visuelle d'un motif (exemple : une croix) placé sous le bécher et toujours observé dans les mêmes conditions.



Matériel :

- 2 béchers identiques de 100 mL, éprouvettes graduées de 25 mL, un chronomètre
- Solution S_1 , S_2 et S_3 de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentrations respectives $c_1 = 0,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_3 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Solution S' d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) de concentration $c' = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$