

TD C0

Partie2

Cinétique chimique

A. Décomposition des ions peroxodisulfates _____ ●○○

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfates SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25°C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $Na_2 S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80°C.

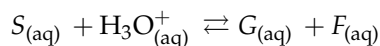
$t \text{ (min)}$	0	50	100	150	200	250
$C \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxodisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
2. Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80°C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25°C ?
3. Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
4. Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?
5. Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

B. Hydrolyse du saccharose _____ ●○○

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à pH = 5,0. Cette solution tampon permet à la concentration en ions H_3O^+ de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

$t \text{ (min)}$	0	100	250	500	750	1000
$[S] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

1. En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S .

2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.
3. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à $\text{pH} = 3,8$, et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante vitesse apparente $k'_{\text{app}} = 2,22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

4. En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium H_3O^+ .
5. Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction, et préciser son unité.

C. Énergie d'activation ● ○ ○

La réaction de réduction de N_2O_5 en NO_2 suit une cinétique d'ordre 1. Sa constante de vitesse k est donnée pour plusieurs températures dans le tableau ci-dessous.

$\theta (^{\circ}\text{C})$	25	35	55	65
$k (10^{-5} \text{ s}^{-1})$	1,72	6,65	75,0	240

La loi d'ARRHÉNIUS est-elle vérifiée? Si oui, calculer l'énergie d'activation.