

Suivi cinétique d'une réaction par mesure de volume gazeux Méthode possible lorsque la réaction fait intervenir un gaz.

Dans un ballon, on réalise la réaction entre le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ et l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$). Le dioxyde de carbone formé est recueilli par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée.

Un élève verse dans le ballon, un volume $V_S = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A la date $t = 0 \text{ s}$, il introduit rapidement dans le ballon $2,0 \text{ g}$ de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ tandis qu'un camarade déclenche un chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume V_{CO_2} de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps. Elles sont reportées dans le tableau ci-dessous. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique.

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103

t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
V_{CO_2} (mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

La réaction chimique étudiée peut être modélisée par l'équation :



Données :

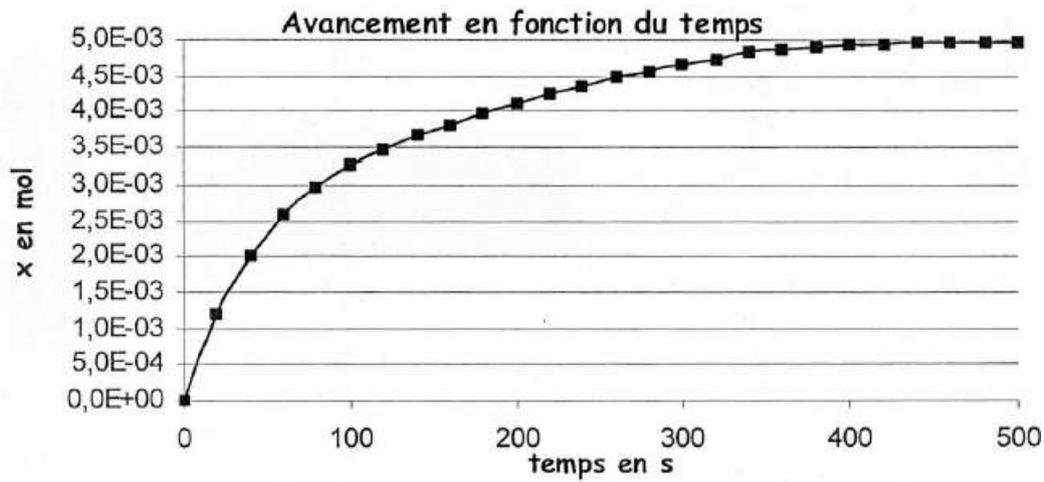
- température du laboratoire au moment de l'expérience : 25°C soit $T = 298 \text{ K}$
- pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- loi des gaz parfaits : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ SI}$
- masses molaires atomiques, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Ca}) = 40$
- densité d'un gaz par rapport à l'air : $d = \frac{M}{29}$, où M est la masse molaire du gaz.

1. Calculer la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$. Dans quelles parties de la grotte ce gaz est-il susceptible de s'accumuler ?
2. Déterminer les quantités de matière initiale de chacun des réactifs.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur x_{max} de l'avancement maximum. Quel est le réactif limitant ?
4. **a)** Exprimer l'avancement x de la réaction à une date t en fonction de V_{CO_2} , T , P_{atm} et R . Calculer sa valeur numérique à la date $t = 20 \text{ s}$.

Après avoir calculer les valeurs de X pour chaque mesure de $V(\text{CO}_2)$ relevées, on peut tracer le graphe représentant l'évolution de x en fonction du temps :

b) Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience. La transformation est-elle totale ?

5. Définir le temps de demi réaction $t_{1/2}$. Déterminer graphiquement sa valeur.
6. La température de la grotte qui doit être explorée par les élèves est inférieure à 25°C .
 - a)** Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse de réaction ?
 - b)** Tracer, sur l'annexe, l'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas.



ETUDE CINETIQUE par suivi chimique

Méthode consistant à doser une espèce chimique dans différents échantillons du mélange réactionnel prélevés à intervalles de temps réguliers.

On veut étudier l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydo-réduction lente entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$. Les couples mis en jeu sont I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$.

L'équation de la réaction est : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ réaction (1)

Pour étudier la cinétique de la réaction (1), on détermine la quantité de diiode I_2 formé à l'instant t , en dosant le diiode par les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$. Les couples mis en jeu lors de cette réaction sont I_2/I^- et $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$.

L'équation de la réaction est : $2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ réaction (2)

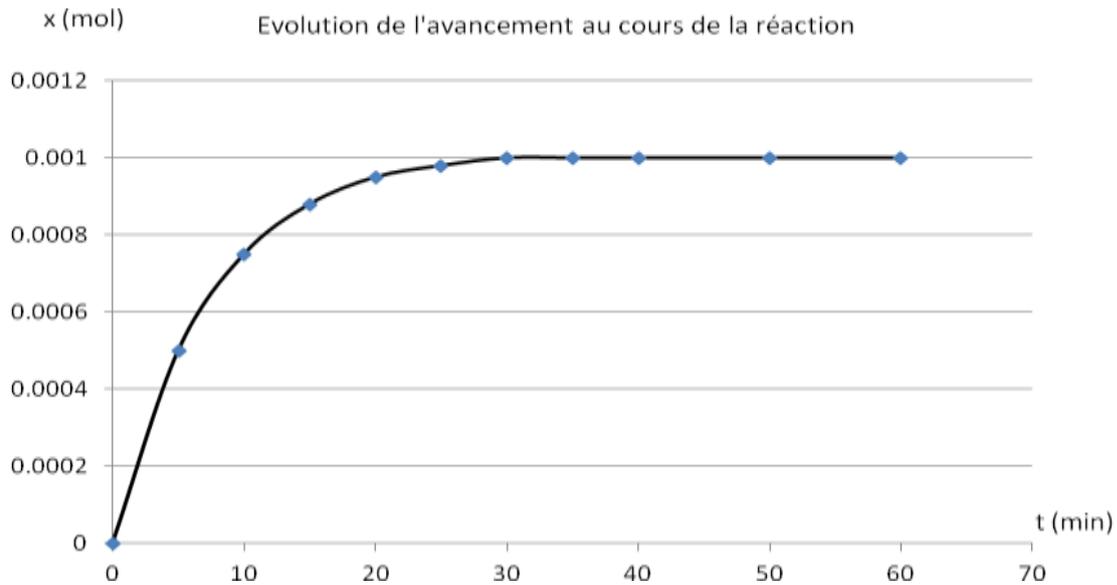
Expérience :

- A l'instant $t_0=0s$, on mélange :
Un volume $V_1=10cm^3$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration $C_1=2,0 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$ et un volume $V_2=10,0cm^3$ d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium de concentration $C_2=1,0 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$.
La réaction (1) a alors lieu.
- On répartit rapidement le mélange réactionnel dans 10 tubes à essais contenant chacun 2,0mL de mélange réactionnel
- A l'instant t , on dilue ce prélèvement en lui ajoutant de l'eau glacée et on maintient le mélange dans un mélange eau-glace.
On ajoute au mélange quelques gouttes d'empois d'amidon, qui donne une coloration bleu foncé en présence de diiode, et est incolore en présence d'ions iodure.
On effectue alors le dosage du diiode contenu dans le mélange à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration $C_3=1,25 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$; on note V_{eq} le volume de la solution de thiosulfate versé à l'équivalence.

On réitère les prélèvements et dosages à différents instants et on obtient les résultats suivants :

Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
V_{eq} (mL)	8,0	12,0	14,0	15,2	15,6	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0

1. Montrer que les ions iodure et peroxydisulfates sont en proportion stoechiométriques au début de la réaction.
2. Quel est l'intérêt d'ajouter de l'eau distillée glacée et du bain de glace ?
3. Comment constate-t-on que l'équivalence est atteinte lors des dosages réalisés ?
 - a. Déterminer la quantité $n(I_2)$ dosée dans le tube n°4.
 - b. Quelle aurait été la quantité de diiode formée $n'(I_2)$ à ce moment si on n'avait pas réparti le mélange dans les 10 tubes à essais ?
 - c. Quelle est la relation entre $n'(I_2)$ et l'avancement x de la réaction (1)
4. Comment varie qualitativement la vitesse de la réaction au cours du temps ?



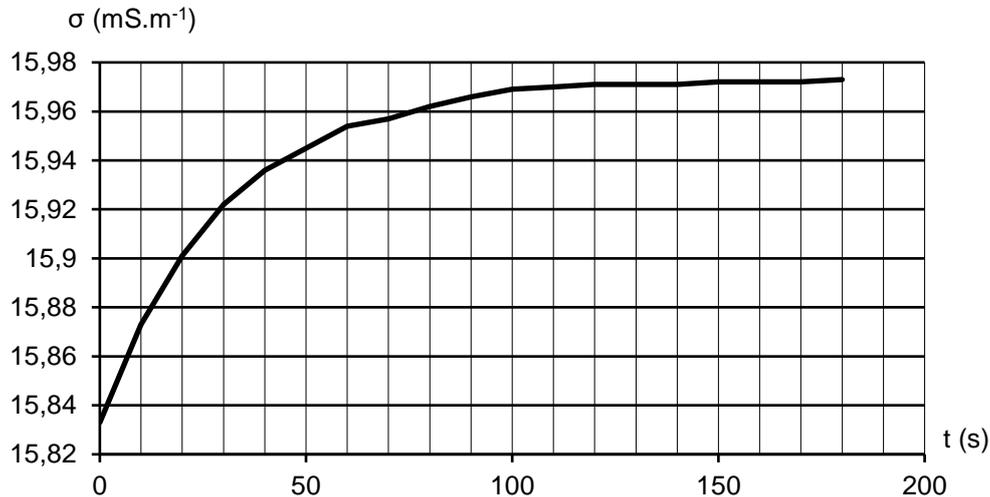
Suivi cinétique d'une réaction par mesure de conductivité Méthode possible lorsque la réaction fait intervenir des ions en solution

On étudie l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydo-réduction lente entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$, lorsqu'on mélange une solution contenant n_2^0 moles d'iodure de potassium et n_1^0 moles de peroxodisulfate de potassium. Les couples mis en jeu sont I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$. L'équation de la réaction est :

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$$

Une étude expérimentale permet de suivre l'évolution de la conductivité du mélange réactionnel au cours du temps ; on rend compte des résultats obtenus dans le graphique ci-dessous.

Evolution de la conductance de la solution



- Donner les expressions des concentrations des divers ions présents dans le mélange en fonction de x et du volume V de la solution.
- On rappelle que la conductance G d'une telle solution a pour expression :

$$\sigma = k (\lambda_1.[S_2O_8^{2-}] + \lambda_2.[I^-] + \lambda_3.[SO_4^{2-}] + \lambda_4.[K^+])$$
Avec λ_i conductivités molaires ioniques (ne dépendent que de l'ion et de la température) et k la constante de cellule.

Montrer que la relation entre la conductance G et l'avancement est de la forme : $\sigma = \frac{1}{V} (A + Bx)$ où V est le volume total de solution, constant pendant la durée de l'expérience.

Pour la suite de l'étude, on donne (dans les conditions de l'expérience) : $A=1,9\text{mS.L}^{-1}$ et $B=42\text{mS.L.mol}^{-1}$.

- Définir l'expression de x en fonction de σ en fonction de A et B.
- Tracer x en fonction de t et déduire de la courbe le temps de demi-réaction.