



Activités de la séquence n°5

Cinétique d'une réaction chimique



Fiches de synthèse mobilisées :

Collection PCM de 1^{ère} :

Fiche n°4 : cinétique d'une réaction chimique

Fiche n°11-b : spectres des rayonnements lumineux

Fiche n°5 : cinétique d'une réaction chimique



Sommaire des activités

ACTIVITÉ 1 :	suivi cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène (<i>version 1</i>)	1
ACTIVITÉ 2 :	suivi cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène (<i>version 2</i>)	3
ACTIVITÉ 3 :	suivi cinétique par spectrophotométrie.....	5

ACTIVITÉ 1 : suivi cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène (*version 1*)

En classe de première, nous avons déterminé à l'aide de suivis cinétiques la vitesse de disparition d'un réactif et la vitesse de d'apparition d'un produit.

Mais quelle relation y a-t-il entre ces vitesses et la concentration des réactifs ?

Nous allons effectuer cette étude dans le cas de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène présent dans les solutions d'eau oxygénée.

1^{ère} partie : Les solutions d'eau oxygénée

DOCUMENT 1 : le peroxyde d'hydrogène

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

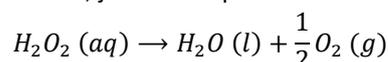
Le peroxyde d'hydrogène possède aussi bien des propriétés oxydantes que réductrices d'où son caractère amphotère.

Le peroxyde d'hydrogène se dismute, cela signifie qu'il se décompose de façon spontanée en subissant à la fois une oxydation et une réduction. Cette réaction est très lente mais elle peut être catalysée par des ions fer III Fe^{3+} .

Solutions mises à disposition et données utiles :

Solutions à disposition	Couples rédox	Pictogramme
Solution d'eau oxygénée H_2O_2 Concentration $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$O_2(g) / H_2O_2$ $E_{O_2/H_2O_2} = 0,69 \text{ V}$ $H_2O_2 / H_2O(l)$ $E_{H_2O_2/H_2O} = 1,76 \text{ V}$	
Solution de chlorure de fer III $Fe^{3+}(aq) + 3 Cl^-(aq)$ Concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		

- Écrire les deux équations de demi-réaction correspondant aux deux couples faisant intervenir le peroxyde d'hydrogène.
- À l'aide des données et de vos connaissances, justifier l'équation de réaction de dismutation ci-dessous :



- Expliquer pourquoi il n'est pas conseillé de conserver trop longtemps des solutions d'eau oxygénée.



2^{ème} partie : Protocole expérimental de suivi cinétique

Afin d'effectuer un suivi cinétique de la réaction, nous allons déterminer les quantités de matière de dioxygène produit par la réaction de dismutation au cours du temps.

DOCUMENT 2 : volume molaire

Une mole de gaz parfait occupe toujours le même volume appelé volume molaire.

Ce volume dépend de la température et de la pression.

Sous la pression atmosphérique et à 0°C, le volume molaire est égal à 22,4 L / mol

Sous la pression atmosphérique et à 20°C, le volume molaire est égal à 24 L / mol

Matériel à disposition

- Espèces chimiques disponibles :
 - Solution d'eau oxygénée à 2,0 mol. L-1
 - Solution de chlorure de fer III à 1,0 mol. L-1
 - Matériel et verrerie :
 - Bécher de 50 mL
 - Pipette jaugée de 10,0 mL et propipette
 - Compte-gouttes
 - Erlenmeyer de 250 mL
 - Agitateur magnétique avec un barreau aimanté
 - Éprouvette graduée de 250 mL
 - Cristallisoir
 - Potence avec pince
 - Tube à dégagement avec bouchon adaptable sur erlenmeyer
 - Chronomètre.
4. Établir la relation entre la quantité de matière de dioxygène et le volume de dioxygène formé.
 5. Proposer, sous forme de schémas, un montage expérimental utilisant le matériel et la verrerie proposée dans le Document 4, permettant de mesurer le volume de dioxygène formé et donc d'en déduire la quantité de matière de dioxygène formé.
 6. Pour cela, vous utiliserez 10,0 mL de solution d'eau oxygénée auxquels vous ajouterez 4 gouttes de chlorure de fer.
 7. Mettre en œuvre le protocole proposé en effectuant des relevés tous les 10 mL de dioxygène formé. Noter vos mesures dans un tableau.

3^{ème} partie : Exploitation des résultats expérimentaux

DOCUMENT 5 : éléments de théorie sur l'ordre d'une réaction

On appelle loi de vitesse, une relation mathématique qui lie la vitesse d'apparition d'un produit ou la vitesse de disparition d'un réactif aux concentrations des réactifs.

$$v(t) = k \times [\text{réactif}_1]^\alpha \times [\text{réactif}_2]^\beta$$

α et β sont appelés ordres partiels par rapport au réactif 1 et 2.

k : constante de vitesse.

[réactif] : concentration du réactif.

Dans le cas d'un seul réactif, cela peut s'écrire : $v(t) = k \times [\text{réactif}]^\alpha$

Détermination de l'ordre de la réaction

- ▶ Si la réaction est d'ordre 0 ($\alpha = 0$) alors la représentation graphique de la concentration [réactif] en fonction du temps est une droite de coefficient directeur $-k$.
- ▶ Si la réaction est d'ordre 1 ($\alpha = 1$) alors la représentation graphique de $\ln \frac{[\text{réactif}]}{[\text{réactif}]_0}$ en fonction du temps est une droite de coefficient directeur $-k$.



- Établir un tableau d'avancement pour déterminer la relation entre la quantité de matière de dioxygène libéré et la quantité de matière de peroxyde d'hydrogène restant au cours du temps.
- En déduire la relation permettant de calculer la concentration $[H_2O_2]$ à chaque date t .
- À l'aide des relations trouvées dans les étapes précédentes, reproduire et compléter le tableau ci-dessous (en précisant les unités des grandeurs).

Temps (.....)	V(O ₂) formé (.....)	n(O ₂) formé (.....)	Avancement x(t) (.....)	n(H ₂ O ₂) restant (.....)	[H ₂ O ₂] (.....)

- À l'aide des résultats expérimentaux, montrer que la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène n'est pas d'ordre 0.
- À l'aide des résultats expérimentaux, vérifier que la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène est d'ordre 1.
- Estimer graphiquement la constante de vitesse k .
- Estimer graphiquement le temps de demi-réaction.

ACTIVITÉ 2 : suivi cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène (version 2)

En classe de première, nous avons déterminé à l'aide de suivis cinétiques la vitesse de disparition d'un réactif et la vitesse de d'apparition d'un produit.

Mais quelle relation y a-t-il entre ces vitesses et la concentration des réactifs ?

Nous allons effectuer cette étude dans le cas de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène présent dans les solutions d'eau oxygénée.

1^{ère} partie : Les solutions d'eau oxygénée

DOCUMENT 1 : le peroxyde d'hydrogène

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

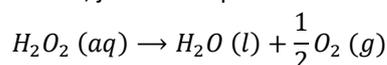
Le peroxyde d'hydrogène possède aussi bien des propriétés oxydantes que réductrices d'où son caractère amphotère.

Le peroxyde d'hydrogène se dismute, cela signifie qu'il se décompose de façon spontanée en subissant à la fois une oxydation et une réduction. Cette réaction est très lente mais elle peut être catalysée par des ions fer III Fe^{3+} .

Solutions mises à disposition et données utiles :

Solutions à disposition	Couples rédox	Pictogramme
Solution d'eau oxygénée H_2O_2 Concentration $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$O_2(g) / H_2O_2$ $E_{O_2/H_2O_2} = 0,69 \text{ V}$ $H_2O_2 / H_2O(l)$ $E_{H_2O_2/H_2O} = 1,76 \text{ V}$	
Solution de chlorure de fer III $Fe^{3+}(aq) + 3 Cl^-(aq)$ Concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		

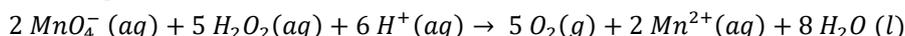
- Écrire les deux équations de demi-réaction correspondant aux deux couples faisant intervenir le peroxyde d'hydrogène.
- À l'aide des données et de vos connaissances, justifier l'équation de réaction de dismutation ci-dessous :



- Expliquer pourquoi il n'est pas conseillé de conserver trop longtemps des solutions d'eau oxygénée.

**2^{ème} partie : Protocole expérimental de suivi cinétique**

Afin d'effectuer un suivi cinétique de la réaction, nous allons déterminer les concentrations en quantité de matière de peroxyde d'hydrogène restant au cours du temps. Pour cela, nous déterminerons la concentration de H_2O_2 en réalisant à différents instants, des dosages du peroxyde d'hydrogène à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium. La réaction support du titrage est :

**Matériel à disposition**

■ Espèces chimiques disponibles :

Pour l'étude cinétique :

- Solution d'eau oxygénée à 0,20 mol. L⁻¹
- Solution de chlorure de fer III à 1,0 mol. L⁻¹
- Pour le dosage :
- Solution de permanganate de potassium de concentration $c_2 = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acidifiée.

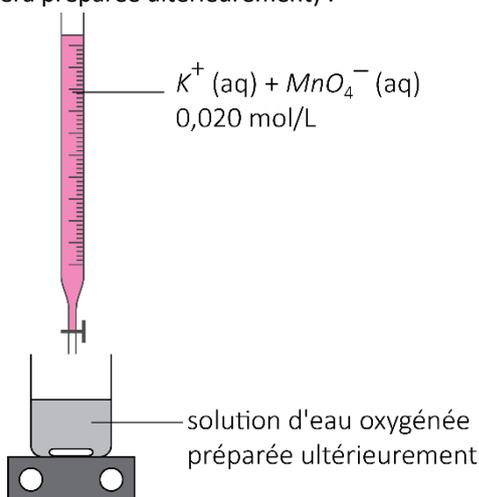
■ Matériel et verrerie :

- 1 bécher de 100 mL
- 8 béchers de 50 mL.
- Agitateur magnétique avec un barreau aimanté
- Pipette jaugée de 5,0 mL
- Poire à pipeter
- Compte-gouttes
- Burette graduée
- Chronomètre

4. Rappeler quel est le rôle d'un dosage. Quel sera dans le cas étudié la solution titrée ? La solution titrante ?
5. L'ion MnO_4^- , de couleur rose fuchsia, est la seule espèce chimique colorée intervenant dans la réaction. Comment pourrions-nous repérer visuellement l'équivalence ?
6. Mettre en œuvre le protocole suivant et noter tous les résultats de mesure dans un tableau.

Protocole :

- Préparer le montage expérimental du titrage, la solution titrante étant la solution de permanganate de potassium (la solution à titrer sera préparée ultérieurement) :



- Préparer 8 béchers numérotés de 1 à 8 contenant chacun un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution d'eau oxygénée .
- Ajouter dans chaque bécher 4 gouttes de chlorure de fer III.
- Déclencher immédiatement le chronomètre.
- Effectuer le titrage correspondant au bécher n°1.
- Noter le volume d'équivalence V_E ainsi que le temps au moment de l'équivalence.
- Au bout de 5 min, effectuer le titrage du bécher n°2 et noter le volume d'équivalence V_E et le temps.
- Effectuer toutes les 5 minutes le titrage des béchers suivants.

**3^{ème} partie : Exploitation des résultats expérimentaux**

- Sachant que l'équivalence d'un dosage correspond au mélange stœchiométrique du réactif titré et du réactif titrant, établir la relation entre la quantité $n_1(\text{H}_2\text{O}_2)$ de peroxyde d'hydrogène et la quantité $n_{2(\text{eq})}(\text{MnO}_4^-)$ d'ions permanganate versée à l'équivalence de chaque dosage.
- En déduire la relation entre la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$, V_1 , C_2 et V_E
- Utiliser un tableur pour construire et compléter un tableau selon le modèle ci-dessous :

Temps (.....)	V_E (.....)	$[\text{H}_2\text{O}_2] =$ (.....)

- À l'aide des résultats expérimentaux, montrer que la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène n'est pas d'ordre 0.
- À l'aide des résultats expérimentaux, vérifier que la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène est d'ordre 1.
- Estimer graphiquement la constante de vitesse k .
- Estimer graphiquement le temps de demi-réaction.

ACTIVITÉ 3 : suivi cinétique par spectrophotométrie

Le but de cette activité est d'effectuer le suivi cinétique de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate pour déterminer l'ordre de la réaction.

1^{ère} partie : questions théoriques – compréhension du suivi cinétique envisagé**Données sur les solutions mises à disposition**

Solutions à disposition	Pictogrammes	Couples
Solution d'ions iodure $I^- (aq)$		$I_2 (aq) / I^- (aq)$ diiodure / ion iodure Le diiodure est de couleur jaune-orange et les ions iodure sont incolores. $E(I_2/I^-) = 0,54 V$
Solution d'ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-} (aq)$		$S_2O_8^{2-} (aq) / SO_4^{2-} (aq)$ Ion peroxodisulfate / ion sulfate Les formes oxydée et réduite sont incolores. $E(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,01 V$

- À l'aide du document 1, indiquer si les ions iodure $I^- (aq)$ sont oxydants ou réducteurs.
- À l'aide du document 1, indiquer si les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-} (aq)$ sont oxydants ou réducteurs.
- Écrire les demi-équations des deux couples proposés.
- Écrire alors l'équation de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate.

Afin d'effectuer le suivi cinétique de cette réaction chimique on souhaite mesurer, à intervalle de temps régulier, la concentration du diiodure, produit formé par cette réaction.

**DOCUMENT 1 : rappels de spectrophotométrie**

Quand on éclaire une solution colorée, une partie de la lumière est absorbée par les espèces chimiques en solution. Pour une couleur donnée, ce sont les radiations correspondant à la couleur complémentaire qui sont majoritairement absorbées.

Pour réaliser des mesures d'absorbance, on utilise un spectrophotomètre et il faut le régler sur la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance pour que l'incertitude sur la mesure soit la plus petite possible.

Selon la loi de Beer-Lambert l'absorbance A est proportionnelle à la concentration en quantité de matière de l'espèce colorée qui absorbe la lumière.

DOCUMENT 2 : domaine visible et cercle chromatique

cercle chromatique et quelques longueurs d'onde remarquables

5. Si l'on fait réagir des ions iodure et des ions peroxydisulfate, comment va évoluer la concentration en quantité de matière du diiode dans le mélange au cours du temps ?
6. Comment va alors évoluer la couleur du milieu réactionnel au cours du temps ?
7. Comment va évoluer l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps ?
8. À l'aide des documents 2 et 3, expliquer pourquoi les mesures d'absorbance devront être effectuées à une longueur d'onde λ proche de 475 nm pour effectuer le suivi cinétique envisagé.

2^{nde} partie : mise en œuvre du suivi cinétique**Matériel à disposition**

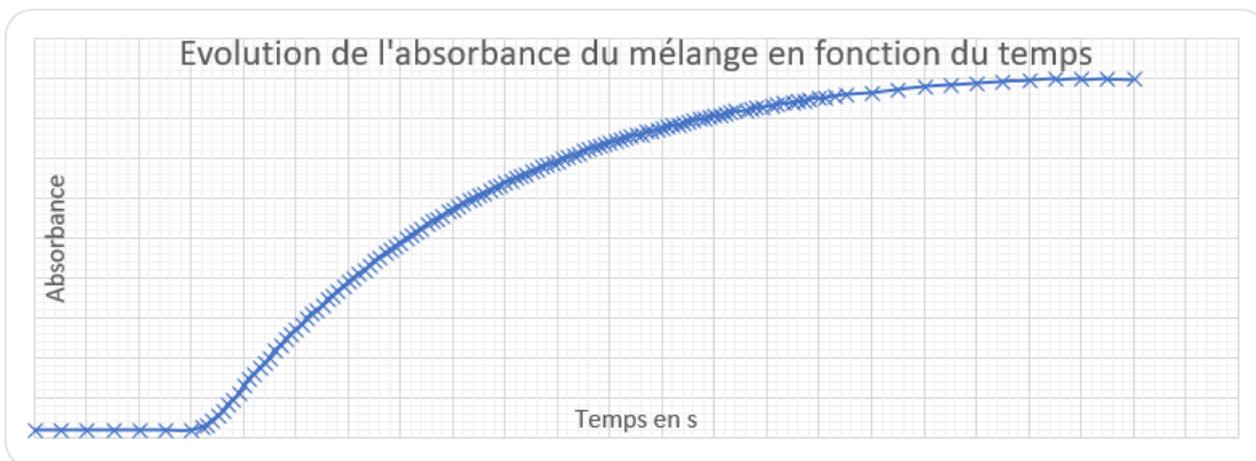
- Solution d'iodure de potassium de concentration $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$
- Solution de peroxydisulfate de potassium de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$
- Solution de peroxydisulfate de potassium de concentration $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$
- Spectrophotomètre relié à un ordinateur.
- Cuves de spectrophotométrie
- Éprouvette graduée de 50 mL
- Éprouvette graduée de 20,0 mL
- 1 bécher de 100 mL.
- 1 bécher de 50 mL
- 1 agitateur en verre

**DOCUMENT 3 : Méthode pour déterminer l'ordre d'une réaction**

Lorsqu'on étudie le temps de demi-réaction :

- si le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est proportionnel à la concentration initiale du réactif \Rightarrow on dit que la réaction est d'ordre 0 par rapport à ce réactif
- si le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif \Rightarrow on dit que la réaction est d'ordre 1 par rapport à ce réactif

Un suivi cinétique a été effectué, en mesurant l'absorbance d'un mélange de 50 mL de solution d'iodure de potassium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 20 mL de solution de peroxydisulfate de potassium à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au cours du temps. Voici la courbe obtenue :



9. À l'aide du document 3, expliquer comment on pourra vérifier que la réaction étudiée est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate.
10. Effectuer alors un suivi cinétique en mesurant l'absorbance d'un mélange de 50 mL de solution d'iodure de potassium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 20 mL de solution de peroxydisulfate de potassium à $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
11. Exploiter les courbes obtenues et conclure sur l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate.