Lycée Galilée Gennevilliers

Méthodes cinétiques

chap.2

Jallu Laurent

Méthodes cinétiques

I. Étude d'une transformation

$C_{S_2O_8^{2-}} = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}
$V_{S_2O_8^{2-}} = 0,3$ mL

$C_{I^-} = 5,0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}
$V_{I^-} = 2,7$ mL

- ***La Transformation***

$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ $\qquad S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$

I_2 / I^- $\qquad I_2 + 2\,e^- = 2I^-$

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Réduction du peroxodisulfate par l'iode

- ***L'avancement***

		$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2\,I^-{}_{(aq)}$	$= I_{2(aq)}$ +	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	$n^0_{S_2O_8^{2-}}$	$n^0_{I^-}$	0	0
État intermédiaire « t »	$x = x(t)$	$n^0_{S_2O_8^{2-}} - x$	$n^0_{I^-} - 2x$	x	$2\,x$
État final	$x = x_f$	$n^0_{S_2O_8^{2-}} - x_f$	$n^0_{I^-} - 2x_f$	x_f	$2\,x_f$

- ***L'avancement maximal***

▪ $n^0_{S_2O_8^{2-}} - x_f = 0 \Leftrightarrow x_f = n^0_{S_2O_8^{2-}} = C_{S_2O_8^{2-}} \times V_{S_2O_8^{2-}} = 3,0 \times 10^{-3}$ mmol

Ou

▪ $n^0_{I^-} - 2x_f = 0 \quad \Leftrightarrow \quad x_f = \dfrac{n^0_{I^-}}{2} = \dfrac{C_{I^-} \times V_{I^-}}{2} = 0,68$ mmol

$$\Rightarrow x_f = x_{max} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$ (*le peroxodisulfate est limitant).*

- ***L'état initial***

▪ $[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]^0 = \dfrac{n^0_{S_2O_8^{2-}}}{V_{S_2O_8^{2-}} + V_{I^-}} = 1,0$ mmol.L^{-1}

- $[I^-_{(aq)}]^0 = \dfrac{n^0_{I^-}}{V_{S_2O_8^{2-}} + V_{I^-}} = \mathbf{0{,}45\ mol.L^{-1}}$.

- $[K^+_{(aq)}] = \dfrac{2\,n^0_{S_2O_8^{2-}} + n^0_{I^-}}{V_{S_2O_8^{2-}} + V_{I^-}} = 2\,[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]^0 + [I^-_{(aq)}]^0 \approx \mathbf{0{,}45\ mol.L^{-1}}$

$$\left(\begin{array}{ll} K_2S_2O_8 \rightarrow 2\,K^+ + S_2O_8^{2-} & \\ & K^+ \text{ spéctateur} \\ KI \rightarrow K^+ + I^- & \end{array}\right)$$

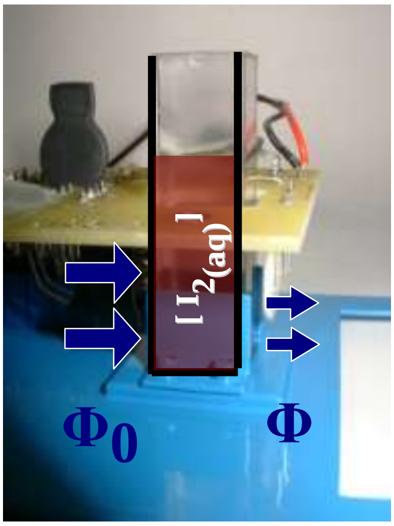
- ***L'état intermédiaire***

$$\left\{\begin{array}{l} n_{S_2O_8^{2-}} = n^0_{S_2O_8^{2-}} - x \\ n_{I^-} = n^0_{I^-} - 2\,x \\ n_{SO_4^{2-}} = 2\,x \\ n_{I_2} = x \end{array}\right\} \Leftrightarrow \left\{\begin{array}{l} [S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}] = [S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]^0 - \dfrac{x}{V} \\ [I^-_{(aq)}] = [I^-_{(aq)}]^0 - 2\dfrac{x}{V} \\ [SO_4^{2-}{}_{(aq)}] = 2\dfrac{x}{V} \\ [I_{2\,(aq)}] = \dfrac{x}{V} \end{array}\right\} \Leftrightarrow \left\{\begin{array}{l} x = V\left([S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]^0 - [S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}]\right) \\ x = \dfrac{V}{2}\left([I^-_{(aq)}]^0 - [I^-_{(aq)}]\right) \\ x = \dfrac{V}{2}\,[SO_4^{2-}{}_{(aq)}] \\ x = V\,[I_{2\,(aq)}] \end{array}\right\}$$

($[K^+_{(aq)}]$ = constante)

II. Colorimétrie (ou spectrophotométrie)

- ***La technique***



Φ0 = Flux lumineux incident
Φ = Flux lumineux émergent

T = Transmittance $\quad T = \dfrac{\Phi}{\Phi_0}$ *(en %)*

A = Absorbance $\quad A = \text{Log}\,\dfrac{\Phi_0}{\Phi}$

$T = 10^{-A} \qquad A = \text{Log}\,\dfrac{1}{T} = -\text{Log}\,T$

$$\boxed{A = k \times [\,X_{(aq)}\,]}$$

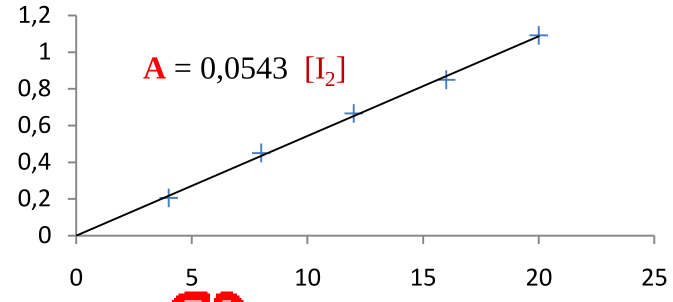
Loi de Beer- Lambert

(**k** constante positive)

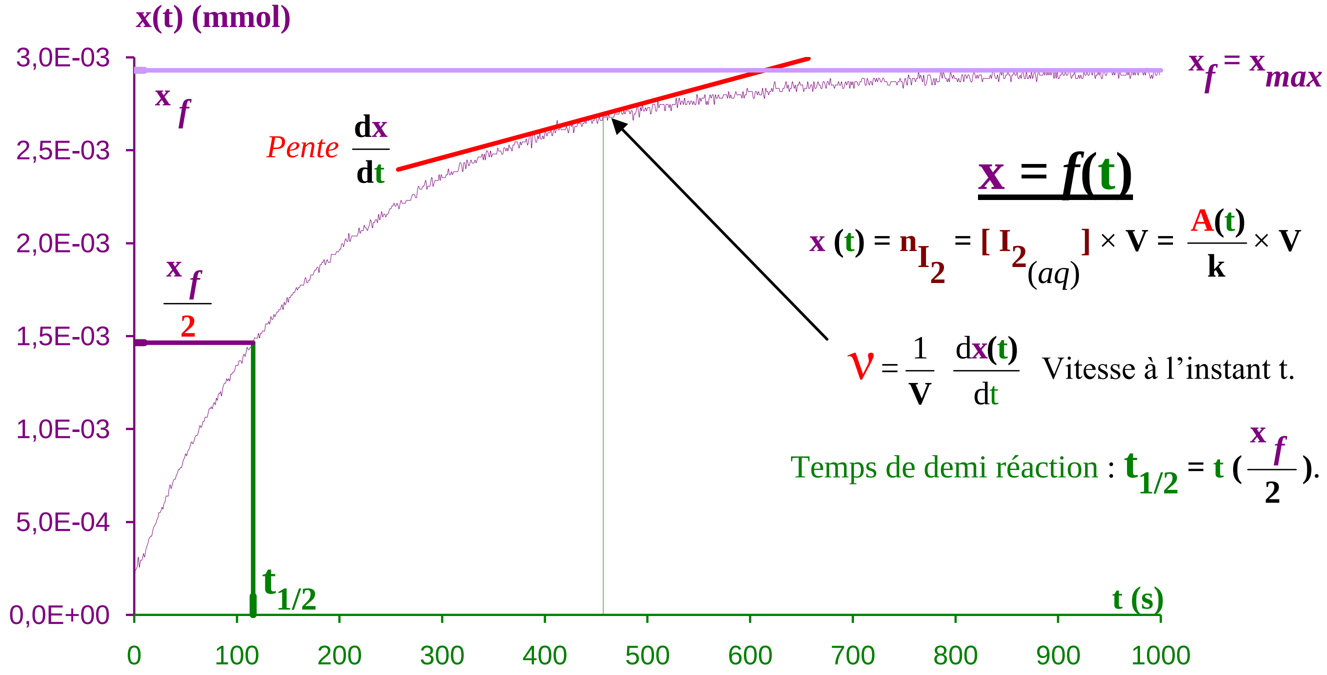
- ***Application***

❶ Étalonnage pour déterminer la valeur de **k**, à partir d'une gamme connue $[I_{2(aq)}]$.

c	A
mmol.L-1	
4	0,206
8	0,45
12	0,665
16	0,849
20	1,09



❷ Suivi de l'avancement de la transformation : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.



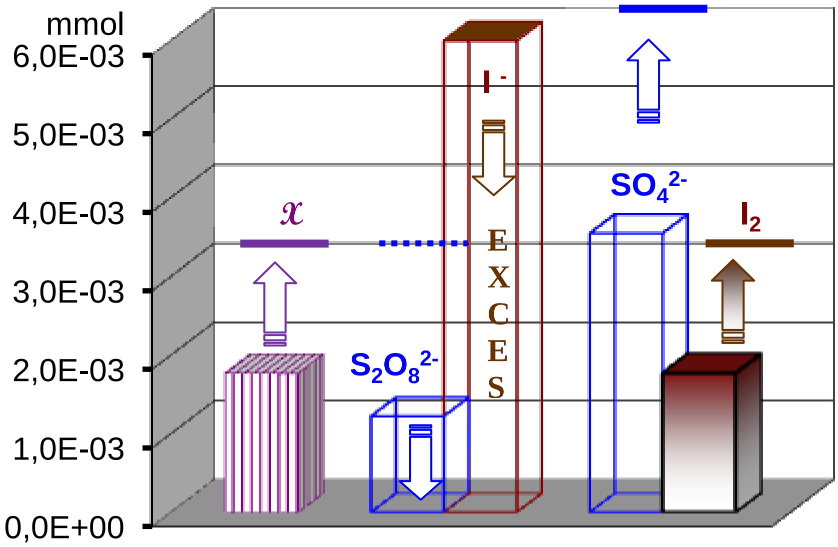
$\underline{x = f(t)}$

$$x(t) = n_{I_2} = [I_{2(aq)}] \times V = \frac{A(t)}{k} \times V$$

$$v = \frac{1}{V}\,\frac{dx(t)}{dt}$$ Vitesse à l'instant t.

Temps de demi réaction : $t_{1/2} = t\left(\frac{x_f}{2}\right)$.

		$S_2O_{8\,(aq)}^{2-}$	+ $2\,I^-_{(aq)}$	$= 2\,SO_{4\,(aq)}^{2-}$	+ $I_{2(aq)}$
***État intermédiaire* « t »**	$x = x(t)$	$n^0_{S_2O_8^{2-}} - x$	$n^0_{I^-} - 2x$	$2\,x$	x

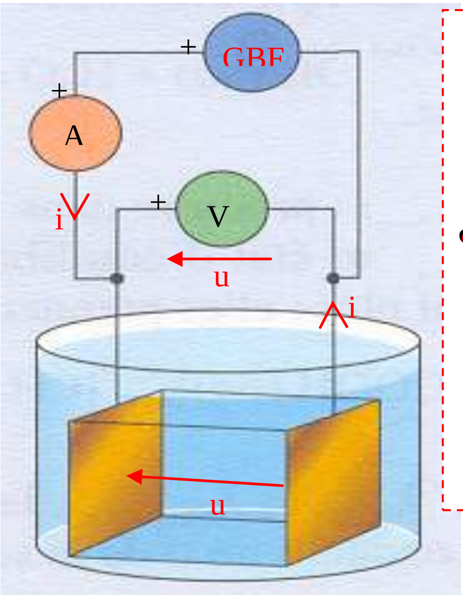


III. Conductimètrie

- ***La technique***

$$\boxed{G = k \times \sigma}$$

($\mathbf{k} = \frac{S}{\ell}$ constante de cellule en m)



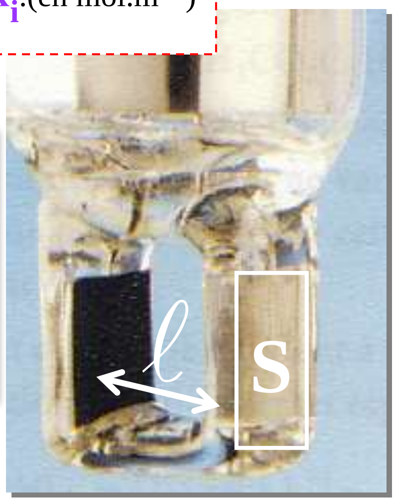
R = Résistance : $R = \frac{U}{I}$ (en Ω)

G = Conductance : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ (en S)

σ = Conductivité : $\sigma = \sum_{1}^{n} \lambda_i \left[X_i\right]$ (en $S.m^{-1}$)

λ_i **= Conductivité molaire ionique de l'espèce ionique** X_i. (en $S.m^2.mol^{-1}$)

$[X_i]$ = Concentration molaire de l'espèce X_i.(en $mol.m^{-3}$)



- ***Application***

❶ Étalonnage pour déterminer la valeur de **k**, à partir d'une solution de KCl. à 0,10 mol.L^{-1}.

❷ Suivi de l'avancement de la transformation : $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$.

À l'instant t où l'avancement **x** = **x (t)** :

$$\sigma(t) = \lambda_{S_2O_8^{2-}}\left[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}\right] + \lambda_{I^-}\left[I^-{}_{(aq)}\right] + \lambda_{SO_4^{2-}}\left[SO_4^{2-}{}_{(aq)}\right] + \lambda_{K^+}\left[K^+{}_{(aq)}\right] + \lambda_{HO^-}\left[HO^-{}_{(aq)}\right] + \lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+{}_{(aq)}\right]$$

$$\sigma(t) = \lambda_{S_2O_8^{2-}}\left(\left[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}\right]^0 - \frac{x}{V}\right) + \lambda_{I^-}\left(\left[I^-{}_{(aq)}\right]^0 - 2\frac{x}{V}\right) + \lambda_{SO_4^{2-}}\left(2\frac{x}{V}\right) + \lambda_{K^+}\left[K^+{}_{(aq)}\right] + \lambda_{HO^-}\left[HO^-{}_{(aq)}\right] + \lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+{}_{(aq)}\right]$$

Or $\sigma(t_0 = 0) = \lambda_{S_2O_8^{2-}}\left[S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}\right]^0 + \lambda_{I^-}\left[I^-{}_{(aq)}\right]^0 + \lambda_{K^+}\left[K^+{}_{(aq)}\right] + \lambda_{HO^-}\left[HO^-{}_{(aq)}\right] + \lambda_{H_3O^+}\left[H_3O^+{}_{(aq)}\right]$

D'où $\sigma(t) = \sigma(0) - \left(\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 2\lambda_{I^-} - 2\lambda_{SO_4^{2-}}\right) \times \frac{x}{V}$

Attention aux unités
1 m^3 = 1000 L

Et $x(t) = V \times \dfrac{\sigma(0) - \sigma(t)}{\left(\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 2\lambda_{I^-} - 2\lambda_{SO_4^{2-}}\right)} = \dfrac{V}{k} \times \dfrac{G(0) - G(t)}{\left(\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 2\lambda_{I^-} - 2\lambda_{SO_4^{2-}}\right)}$

La courbe obtenue est identique à celle de la méthode précédente.