

MONTAGE 10

**Expériences illustrant la notion de vitesse de réaction et permettant la mesure de sa valeur.
L'aspect énergétique pourra être abordé.**

Introduction

- Définition et formule de la vitesse volumique de réaction
- Equation de vitesse
- Aspect énergétique non abordé

I. Réactions lentes / Réactions rapides

1. Réaction rapide

Dans un tube à essai, introduire 2 mL de solution de nitrate de plomb à 0,1 mol/L et ajouter 2 gouttes d'iodure de potassium à mol/L. Observer.

La formation du précipité jaune d'iodure de plomb est instantanée. Comme la plupart des réactions de précipitation, la réaction est très rapide (moins d'une seconde).

2. Réaction lente

Dans un bécher, verser 20mL de solution d'iodure de potassium à 0,5 mol/L et 10mL de solution contenant des ions peroxodisulfate à 0,1 mol/L.

La cinétique d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate est une réaction relativement lente. Ceci peut s'expliquer d'un point de vue électrostatique : les deux espèces sont chargées négativement, il y a donc beaucoup de répulsions, la réaction est donc par conséquent assez lente. Petit à petit, le milieu devient jaunâtre, par formation du diiode (jaune).

II. Facteurs influençant la cinétique

1. La concentration

Dans trois béchers, introduire 25 mL d'iodure de potassium. Rajouter ensuite 5 mL de solution contenant des ions peroxodisulfate de différentes concentration : 0,01 mol/L, 0,05 mol/L et 0,1 mol/L. Observer.

Afin de bien montrer le phénomène, on pourra poser les béchers sur un rétroprojecteur ou poser les béchers sur des feuilles où est inscrit une croix. La concentration étant un facteur cinétique, on voit nettement l'augmentation de formation du diiode en solution avec la concentration. On aurait pu également faire varier la concentration des ions iodure.

2. La température

Introduire dans trois tubes à essai 2 mL d'iodure de potassium à 0,5 mol/L, 3 mL d'eau oxygénée à 0,05 mol/L et quelques gouttes d'acide sulfurique à 1 mol/L. Placer un tube à essai dans un bain de glace, un autre à température ordinaire et le dernier dans un bain-marie à 50°C. Observer la formation de diiode dans les différents tubes.

L'apparition de la couleur brune est d'autant plus rapide que la température du milieu réactionnel est élevée. La vitesse volumique de formation du diiode croît avec la température. Il faut interpréter ceci d'un point de vue énergétique : à une température donnée, toutes les molécules n'ont pas la même énergie cinétique : certains chocs sont donc efficaces et d'autres non. Une élévation de température correspond à un accroissement de l'agitation moléculaire et donc à une augmentation du nombre de chocs efficaces.

3. Le catalyseur

Dans deux béchers, introduire 10 mL d'acide oxalique à 0,1 mol/L, 5 mL de permanganate de potassium à 0,1 mol/L et 1 mL d'acide sulfurique à 3 mol/L. Dans l'un des deux béchers, rajouter 1 mL d'ions manganèse. Observer.

Dans le bécher contenant les ions manganèse, la décoloration est instantanée alors que dans l'autre bécher la réduction des ions permanganate est très lente. Il ne faut pas oublier de rajouter l'acide concentré au risque de faire précipiter les ions sous forme de dioxyde de manganèse, ce qui rendrait la solution colorée (marron clair). Les ions manganèse à la fois produit et catalyseur de la réaction.

III. Mesure d'une vitesse de réaction

1. Mesure de la vitesse

Réaliser le spectre d'absorption de la solution de permanganate de potassium 10^{-3} mol/L. Introduire dans une cuve à spectro 2 mL d'un mélange $V = 10$ mL de permanganate de potassium acidifié 10^{-3} mol/L et $V = 10$ mL d'acide oxalique 0,1 mol/L. Relever l'absorbance de la solution toutes les 20 s, pendant 300 secondes, en se plaçant au maximum d'absorption (535 nm).

La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance de la solution en fonction de la concentration des espèces colorées en solution. Ici la seule espèce colorée est l'ion permanganate. On a donc une relation directe entre la vitesse volumique de la solution et l'absorbance de la solution. On déterminera la vitesse de la réaction en plusieurs instants pour montrer sa variation au cours du temps, connaissant la valeur du coefficient d'extinction molaire des ions permanganate.

2. Calcul de k – ordre de la réaction

On a utilisé des concentrations permettant de négliger la variation de concentration en acide oxalique. On peut donc appliquer le principe de la dégénérescence de l'ordre, en supposant l'ordre partiel par rapport aux ions permanganate égal à 1.

$$\left. \begin{aligned} v &= k[\text{MnO}_4^-]^\alpha [(\text{COOH})_2]^\beta \text{ avec } [(\text{COOH})_2] = \text{cte} \\ v &= -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} \end{aligned} \right\} -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k'[\text{MnO}_4^-] \text{ d'où } \ln\left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_t}{[\text{MnO}_4^-]_0}\right) = -k'.t$$

Il suffit donc de tracer soit le logarithme népérien de la concentration en fonction du temps soit la concentration comme une fonction exponentielle du temps. On doit trouver une droite (ce qui confirme l'ordre partiel par rapport aux ions permanganate égal à 1) de coefficient directeur égal à $-k'$, k' étant le coefficient apparent de vitesse. Pour retrouver la valeur de k , il suffit de multiplier k' par 10 (concentration en acide oxalique = 0,1 mol/L).

On aurait pu traiter l'aspect énergétique en faisant une seconde mesure à une température différente.

Conclusion

- Importance de connaître vitesse de réaction point de vue industriel
- Importance de l'utilisation des catalyses
- Notion de vitesse étudiée en TS : estérification/hydrolyse