

Étude expérimentale d'une cinétique chimique

Par Gilles GALLIN-MARTEL et Gérard VINAY
Lycée Charles Baudelaire - 74960 Cran-Gevrier

Cet article permettra aux collègues qui enseignent en terminale S de proposer à leurs élèves une séance de travaux pratiques de **cinétique chimique** utilisant l'électronique et l'optique comme outils.

Il est possible d'y adjoindre une interface et un ordinateur ou plus simplement un voltmètre, une calculatrice programmable et du papier millimétré.

1. SCHÉMA DU MONTAGE ÉLECTRONIQUE À RÉALISER

Se reporter à la figure 1.

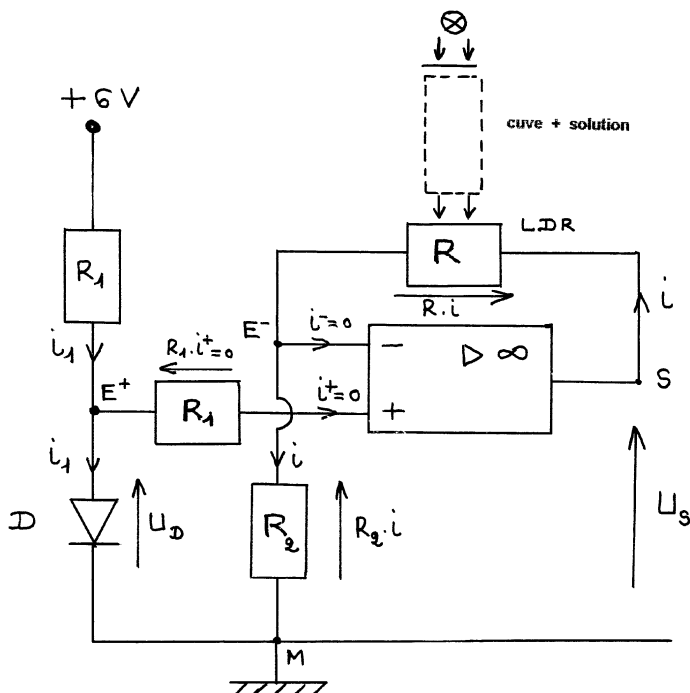


Figure 1

Liste des composants

- $R_1 = 100 \text{ k}\Omega$.
- $R_2 =$ résistance ajustable de $1 \text{ k}\Omega$.
- D = diode 1N4004.
- AO 741.
- R = LDR SR 10-2.55.
- Diamètre 10 mm.
- Résistance à la lumière : $3,75 \text{ k}\Omega$ à 100lx .
- Résistance à l'obscurité : $1 \text{ M}\Omega$.

2. ÉTUDE THÉORIQUE DU CIRCUIT (à ne pas traiter aux élèves)

$$-U_{\text{sat}} < U_S < +U_{\text{sat}} \Rightarrow \text{le régime de l'AO est linéaire} \Rightarrow U_{E_+ E_-} = 0$$

$$U_{E_+ M} = U_D = 0,6 \text{ V} \quad U_{E_+ M} = U_{E_+ E_-} + U_{E_- M} = 0 + R_2 \cdot i$$

$$\text{d'où} \quad U_D = R_2 \cdot i \Rightarrow i = U_D / R_2 = \text{constante}$$

$$\text{maille MSE-M : } U_S - R \cdot i - R_2 \cdot i = 0 \Rightarrow U_S = (R + R_2) \cdot i$$

La photorésistance (LDR) voit sa résistance qui varie avec l'éclairement E suivant la loi :

$$R = K \cdot E^{-\alpha}$$

(où K et α sont des constantes positives)

$$\text{d'où} \quad U_S = (K \cdot E^{-\alpha} + R_2) \cdot i$$

On interpose une cuve entre la photorésistance et la source lumineuse équipée d'un filtre coloré (couleur complémentaire de la couleur de la solution étudiée).

Si la cuve contient le «blanc», l'éclairement de la LDR vaut E_0 .

Si la cuve contient la solution de concentration C, l'éclairement de la LDR vaut E.

La transmittance de la solution étudiée est égale à $T = E/E_0$.

La densité optique ou absorbance de la solution vaut :

$$A = -\log T = -\log (E/E_0) = \log (E_0/E)$$

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

ε = coefficient d'extinction molaire.

L = longueur de la cuve.

$$\text{D'où : } \log (E_0/E) = \varepsilon \cdot L \cdot C \Rightarrow \ln (E_0/E) = 2,3 \varepsilon \cdot L \cdot C$$

$$\Rightarrow E_0/E = e^{2,3 \varepsilon \cdot L \cdot C}$$

$$\text{ou encore : } E = E_0 \cdot e^{-2,3 \varepsilon \cdot L \cdot C}$$

On peut reporter ce résultat dans la tension de sortie :

$$U_S = (K \cdot i \cdot E^{-\alpha} + R_2 \cdot i)$$

$$U_S = K \cdot i \cdot E_0^{-\alpha} \cdot e^{2,3 \alpha \cdot \varepsilon \cdot L \cdot C} + R_2 \cdot i$$

$$U_S = K \cdot i \cdot E_0^{-\alpha} \cdot e^{2,3 \alpha \cdot \varepsilon \cdot L} \cdot e^C + R_2 \cdot i$$

On utilise la formule de Mac-Laurin pour faire un développement limité de e^x ($x > 0$ et voisin de 0) $e^x = e^0 + x \cdot (de^x/dx)_{x=0} = 1 + x$.

La solution étudiée aura, par la suite, une concentration finale C_f égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

$$e^{C_f} = e^{0,01} = 1,01005$$

$$\text{à comparer avec } 1 + C_f = 1,01000$$

L'erreur relative de ce développement est de :

$$(1,01005 - 1,01000)/1,01005 = 0,005 \%$$

D'où :
$$e^C = 1 + C$$

$$U_S = K \cdot i \cdot E_0^{-\alpha} \cdot e^{2,3 \alpha \cdot \varepsilon \cdot L} + K \cdot i \cdot E_0^{-\alpha} \cdot e^{2,3 \alpha \cdot \varepsilon \cdot L} \cdot C + R_2 \cdot i$$

On en déduit l'expression de C suivante :

$$C = \left(\left(E_0^{-\alpha} \cdot e^{-2,3 \alpha \cdot \varepsilon \cdot L} \right) / K \cdot i \right) \cdot U_S - \left(R_2 \cdot E_0^{-\alpha} \cdot e^{-2,3 \alpha \cdot \varepsilon \cdot L} + K \right) / K$$

La concentration C de la solution est fonction affine de la tension U_S , soit : $C = a \cdot U_S + b$.

3. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA FORMULE $C = a \cdot U_S + b$ ET DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS a ET b

On décide d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- en excès par une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 en milieu acide : $3 I^- + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow I_3^- + 2 H_2O$.

Il se forme l'ion complexe triiodure I_3^- de couleur jaune dont l'absorption maximale a lieu pour la longueur d'onde $\lambda = 455 \text{ nm}$ (située dans le **bleu**). On glissera un **filtre bleu** dans le porte-filtre.

Pour étalonner l'appareil ainsi constitué on dispose d'une solution mère à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de diiode dans l'iodure de potassium en excès. Cette solution est obtenue en dissolvant 1,27 g de diiode en paillettes dans l'iodure de potassium à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pour faire 500 cm^3 de solution. On prépare une gamme d'étalonnage dans cinq béchers numérotés de 1 à 5.

Numéro du bécher	Solution mère	Eau distillée	$[I_3^-] = C$
1	100 cm^3	0	$0,010 \text{ mol.L}^{-1}$
2	80 cm^3	20 cm^3	$0,008 \text{ mol.L}^{-1}$
3	60 cm^3	40 cm^3	$0,006 \text{ mol.L}^{-1}$
4	40 cm^3	60 cm^3	$0,004 \text{ mol.L}^{-1}$
5	20 cm^3	80 cm^3	$0,002 \text{ mol.L}^{-1}$

Tableau 1

On introduit alors environ 20 cm^3 de la solution du bécher numéro 1 dans une boîte tic-tac que l'on place dans le boîtier en aggloméré entre la LDR et le trou lumineux (cf. figure 2).

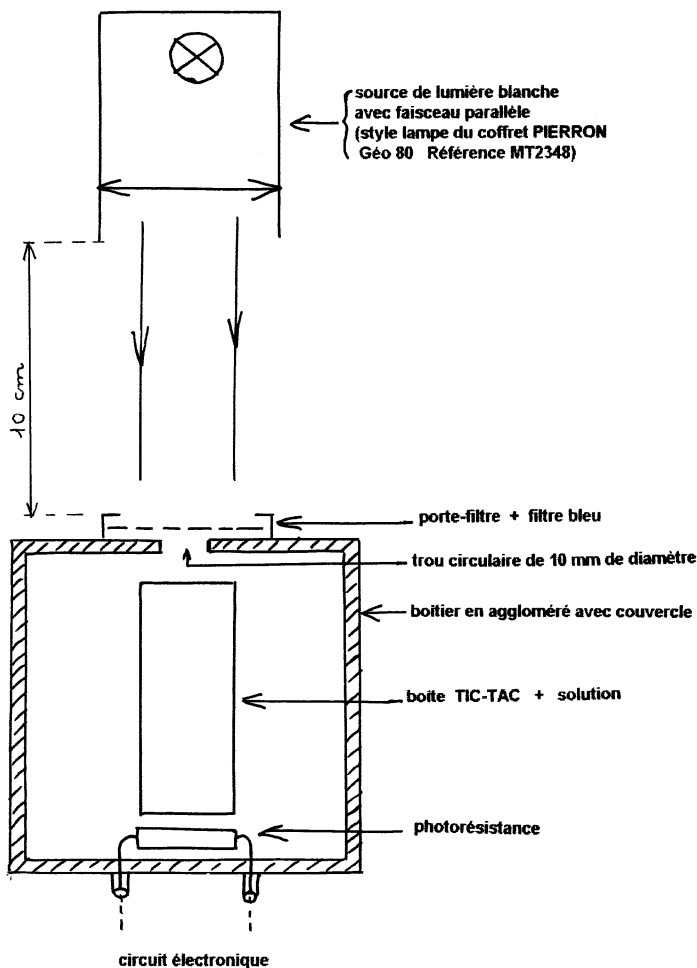


Figure 2

On ferme le couvercle. On règle la tension U_S sur une valeur $<$ ou $=$ à 10 V en manœuvrant la résistance variable R_2 . On note la valeur exacte de U_S dans le tableau 2.

On ne modifiera plus la valeur de R_2 .

On vide la boîte tic-tac et on y introduit la solution du b cher numéro 2. On ferme le couvercle puis on note la nouvelle valeur de U_S . On procède de la même façon pour les autres solutions.

C (en mol.L ⁻¹)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
U _S (en V)					

Tableau 2

On fait une **régression linéaire** (LR)   la calculatrice électronique en rentrant successivement les cinq couples de mesures (U_S , C). On en déduit les coefficients a et b ainsi que le coefficient de corélation r :

$$a = \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1}.\text{V}^{-1} \quad b = \dots\dots\dots \text{mol.L}^{-1} \quad r = \dots\dots\dots$$

Remarque : On peut aussi tracer la courbe $C = f(U_S)$ à l'ordinateur à l'aide de l'interface CASSY (cf. figure 3).

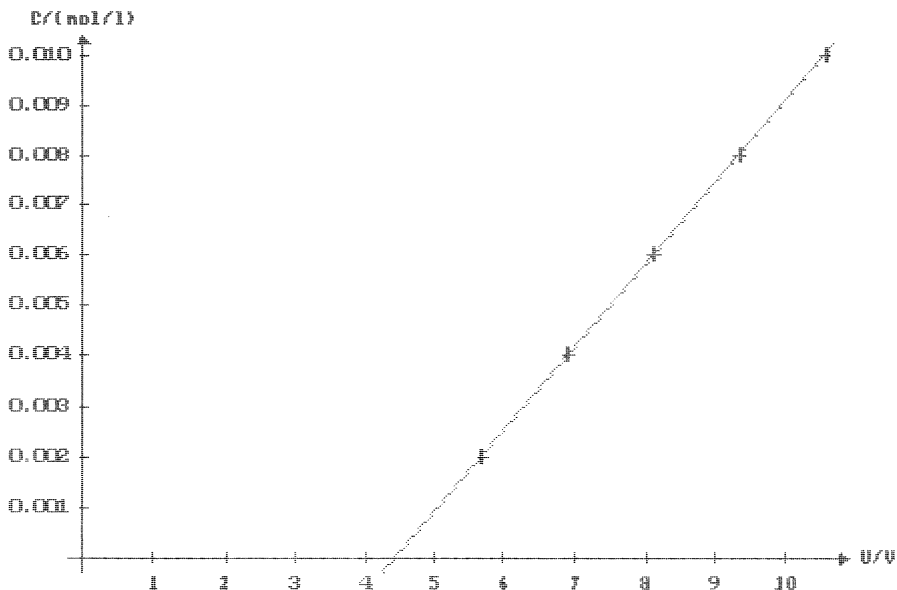


Figure 3

4. ENREGISTREMENT DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

On peut enregistrer cette cinétique de deux façons :

- soit avec une interface et un ordinateur,
- soit avec un chronomètre, une calculatrice programmable et du papier millimétré.

4.1. Utilisation d'une interface et d'un ordinateur

On peut utiliser, par exemple, l'interface CASSY avec son logiciel LH/multimètre.

La tension U_S est enregistrée sur l'entrée analogique B. On choisit l'automatisme : une mesure toutes les vingt secondes. On programme la formule numérique établie précédemment : $C = a \times U + b$.

Dans la boîte tic-tac on introduit d'abord 10 cm^3 de H_2O_2 à $0,020\text{ mol.L}^{-1}$ puis deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On prépare alors 10 cm^3 de solution de KI à $0,2\text{ mol.L}^{-1}$. On les verse dans la boîte tic-tac, on place cette dernière dans le boîtier, on ferme le couvercle et on déclenche l'enregistrement en appuyant sur la touche F1. Au bout de quatre cent vingt secondes on arrête les mesures et on choisit de représenter la courbe de la fonction $C = g(t)$ (cf. figure 4).

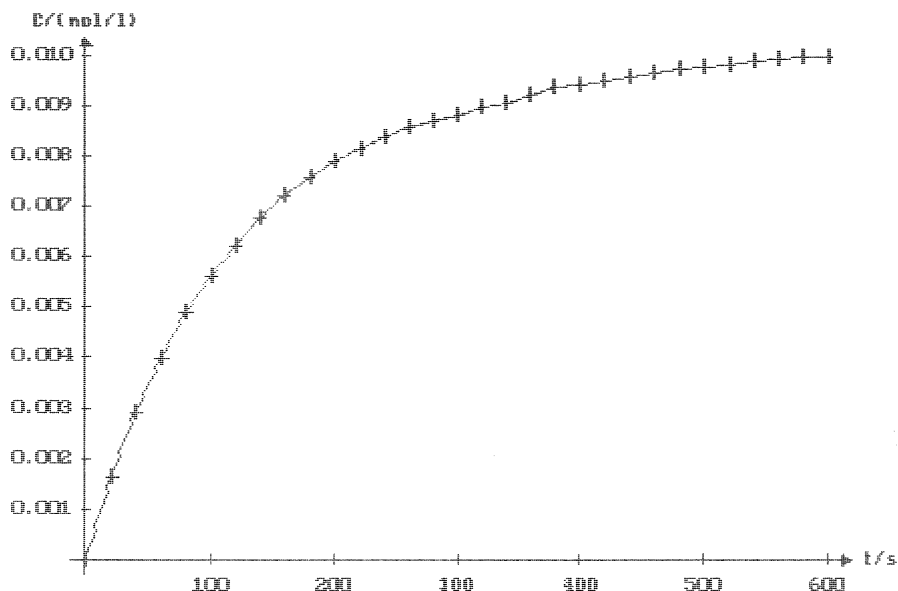


Figure 4

4.2. Utilisation d'un chronomètre et d'une calculatrice programmable

On peut utiliser, par exemple, une calculatrice programmable CASIO.

On y écrit le petit programme ci-dessous qui permettra d'obtenir instantanément les valeurs de la concentration C correspondant aux valeurs de U_S mesurées au cours de la réaction.

```

Lbl 1 : " A " ? ---> A : " B "
? ---> B : Lbl 2 : " US " ? --->
U: AxU+B ---> C : C ▲
Goto 2

```

A et B correspondent aux coefficients.

a et b calculés précédemment.

On met en route la cinétique comme précédemment et on déclenche le chronomètre.

Toutes les vingt secondes, on mesure la tension U_S que l'on introduit dans le programme de la calculatrice en vue d'obtenir la concentration C .

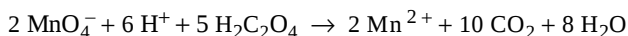
t (en s)	20	40	60	80	100	120	140	etc.
U_S (en V)								
C (en mol.L ⁻¹)								

Tableau 3

On représente alors sur papier millimétré la courbe de la fonction $C = g(t)$.

5. AUTOCATALYSE : OXYDATION DE L'ACIDE OXALIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

L'équation de cette réaction s'écrit :



Cette réaction se fait en milieu acide ; les ions H^+ sont apportés par l'acide sulfurique concentré.

On peut suivre la disparition des ions MnO_4^- au cours du temps. La couleur de ces ions est violette et la longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 545 nm dans le **vert**.

On glissera donc un **filtre vert** dans le porte-filtre.

MODE OPÉRATOIRE

1 - On peut régler l'automatisme sur dix secondes si on enregistre avec l'ordinateur.

2 - Dans un bécher on verse 9 ml de permanganate de potassium à 0,01 mol.L⁻¹ et 51 ml d'eau distillée. On agite.

3 - On remplit la boîte tic-tac avec cette solution, on place la boîte tic-tac dans le boîtier et on ferme le couvercle. On règle alors la tension

U_S sur une valeur proche de 10 V en manœuvrant la résistance variable R_2 .

4 - On prépare ensuite le mélange réactif ; dans un bécher on verse successivement 50 ml d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ à $0,066 \text{ mol.L}^{-1}$, 1 ml d'acide sulfurique concentré et 9 ml de permanganate de potassium $KMnO_4$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

5 - On remplit immédiatement la boîte tic-tac avec une partie de ce mélange réactif, on place la boîte tic-tac dans le boîtier, on ferme le couvercle et on déclenche le chronomètre (ou bien la touche F1).

6 - On remplit le tableau de mesures :

U_S (en V)	9,38				3,76
t (en s)	0	10	20	etc.	350

Tableau 4

7 - On déduit les coefficients a et b de la fonction affine $C = a \cdot U_S + b$ avec les valeurs initiale et finale de U_S :

$$\text{à } t = 0 \quad C = 0,01 \times 9/60 = 0,00150 \text{ mol.L}^{-1} \quad U_S = 9,38 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{0,0015 = 9,38 a + b} \quad (1)$$

$$\text{à } t = 350 \text{ s} \quad C = 0 \quad U_S = 3,76 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{0 = 3,76 a + b} \quad (2)$$

On en déduit :

$$b = -3,76 a \quad \text{et} \quad a = 0,0015 / (9,38 - 3,76) = 0,00027 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

$$b = -3,76 \times 0,00027 = -0,001 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d'où :} \quad \mathbf{C = 0,00027 U_S - 0,001}$$

C (en mol.L^{-1})	0,00150				0
t (en s)	0	10	20	etc.	350

8 - On trace la courbe de la fonction $C = g(t)$ (cf. figure 5).

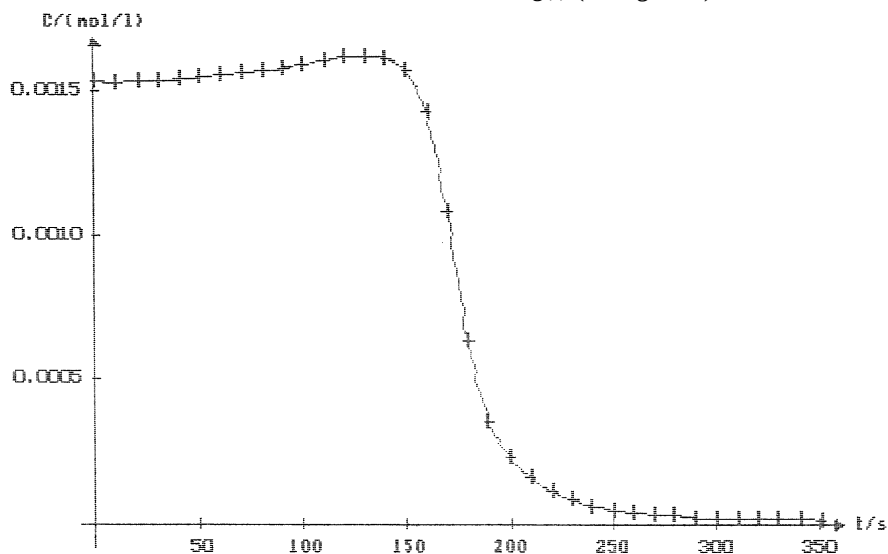


Figure 5

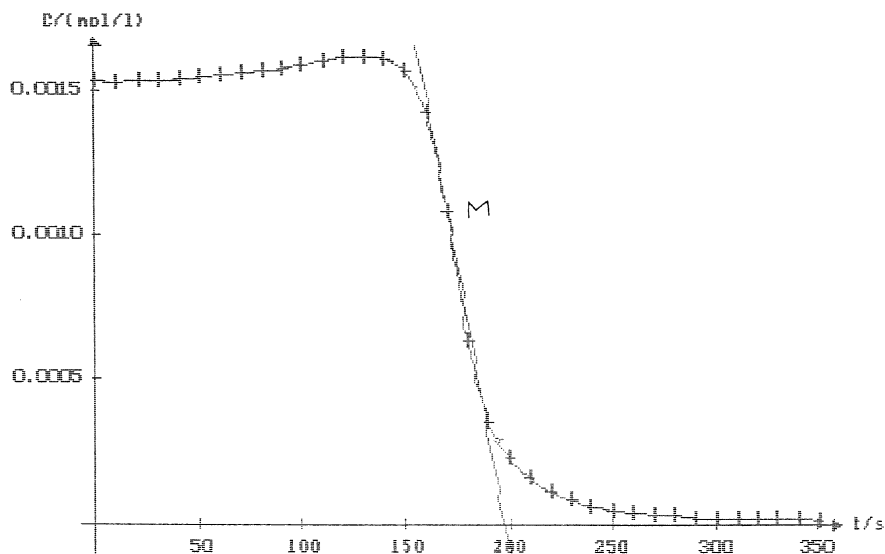


Figure 6

9 - On peut éventuellement calculer la vitesse instantanée au point M (cf. figure 6, p. 11) :

$$V = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

SUR CASSY

- On appuie sur la touche F9 pour faire apparaître le curseur sur le graphique.
- On amène le curseur sur le point M avec les touches de déplacement (latéral ou vertical).
- On établit la limite gauche en appuyant simultanément sur les touches Ctrl |⇔| et ←.
- On établit la limite droite en appuyant simultanément sur les touches Ctrl |⇔| et ←.
- On appuie sur la touche F2 pour tracer la tangente en M à la courbe.
- On appuie simultanément sur les touches F2 et ALT pour avoir la vitesse en M au signe près.