

LICENCE - 2S3MPC : UE3-CHIMIE 3A

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Session de Janvier 2008

Durée : 1 heure

Remarques :

- L'épreuve doit se faire sans document
- Toutes les réponses devront avoir leur justification

Bon courage à toutes et à tous

Barème : 1) : 4 points ; 2) : 4 points ; 3) : 4 points ; 4) : 2 points ; 5) : 3 points ; 6) : 3 points.

OXYDATION DE L'HYDROGÉNO-SULFITE DE SODIUM

La vitesse de la réaction d'oxydation, en milieu aqueux dilué, de HSO_3^- en SO_4^{2-} par H_2O_2 peut se mettre sous la forme :

$$d[\text{SO}_4^{2-}] / dt = k [\text{HSO}_3^-]^a [\text{H}_2\text{O}_2]^b [\text{H}^+]^d$$

Pour déterminer expérimentalement a, b et d, on réalise deux séries d'expériences.

Première série : dans une solution tampon, on mélange H_2O_2 et NaHSO_3 . Les concentrations initiales sont celles indiquées dans le tableau. On mesure le temps au bout duquel il reste une concentration en HSO_3^- égale à 8.10^{-5} mol/L.

	H_2O_2 (mol/L)	HSO_3^- (mol/L)	Temps (s)
Expérience 1	$4,0.10^{-4}$	$4,0.10^{-4}$	200
Expérience 2	$1,0.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$	50

Seconde série : on mesure le temps de demi-réaction par rapport à HSO_3^- .

	H_2O_2 (mol/L)	HSO_3^- (mol/L)	pH tampon	$t_{0,5}$ (s)
Expérience 3	0,001	$4,0.10^{-5}$	6	138
Expérience 4	0,001	$1,5.10^{-5}$	6	138
Expérience 5	0,001	$1,5.10^{-5}$	7	1380

.../...

- 1) Etablir l'équation-bilan de la réaction d'oxydation étudiée.
- 2) Calculer la constante de vitesse apparente pour les expériences 1 et 2 en considérant la réaction d'ordre global apparent 2.
- 3) En utilisant la seconde série d'expériences, déterminer l'ordre partiel par rapport à HSO_3^- . Justifier. En déduire l'ordre partiel en H_2O_2 .
- 4) Calculer les constantes de vitesse apparentes pour les expériences 4 et 5.
- 5) Montrer à partir de ces valeurs que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à H^+ .
- 6) Donner la valeur numérique de la constante de vitesse de réaction k .