

Chapitre 9

Décomposition du peroxydisulfate

Un exercice classique de cinétique. La réflexion sur les températures de travail et de conservation est intéressante, il ne faut pas passer à côté !

1/ La réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate est la suivante :



La seule espèce gazeuse en solution est le dioxygène, la mesure de pression permet donc de mesurer une quantité proportionnelle à l'avancement de la réaction.

2/ La réaction est ainsi accélérée et connaissant la valeur de l'énergie d'activation de la réaction, on peut transposer ensuite les résultats à 25°C grâce à la loi d'Arrhénius.

3/ Si la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{H}_2\text{O}] \quad \text{On admettra cette notation pour l'eau dans la mesure où on va la considérer comme constante.}$$

L'eau est le solvant, il est donc en large excès par rapport aux ions peroxydisulfate, on peut donc simplifier la loi de vitesse ainsi :

$$v = kC \quad \text{de plus, par définition de la vitesse volumique de réaction} \quad v = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt}$$

On obtient ainsi l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -2kC \quad \text{soit} \quad C(t) = C(0)e^{-2kt}$$

Si la réaction est bien d'ordre 1, le tracé de $\ln(C)$ en fonction de t devrait être affine. C'est bien le cas, les points sont bien alignés et la droite de régression passe au plus près d'eux. La réaction est donc bien d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. On exploite alors cette régression :

$$k = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

4/ La conservation est faite à $T_1 = 25^\circ\text{C}$. À cette température, la constante de vitesse k' est donnée par :

$$k' = Ae^{-E_a/RT_1}$$

Or, on sait que $k = Ae^{-E_a/RT_2}$, on en déduit en divisant :

$$k' = k \exp \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L'application numérique donne :

$$k' = 3,78 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

D'après les calculs menés en question 3/, la concentration suit l'évolution suivante à 25°C :

$$C(t) = C(0)e^{-2k't} \quad \text{on cherche donc } t_1 \text{ tel que } C(t_1) = 0,99C(0)$$

Ce qui donne :

$$C(0)e^{-2k't_1} = 0,99C(0) \quad \text{soit} \quad t_1 = -\frac{\ln 0,99}{2k'}$$

L'application numérique donne ainsi :

$$t_1 = 1,3 \cdot 10^4 \text{ min} = 9,2 \text{ jours}$$

5/ t_1 ne dépend pas de $C(0)$ donc la durée de conservation à 1% restera d'un peu plus de 4 jours.