

Décomposition du peroxydisulfate

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfate SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier (production d'ions H^+) la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25 °C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium ($2 Na^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration initiale $C_0 = 10,0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80 °C .

t (min)	0	50	100	150	200	250
C ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

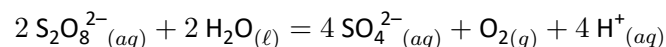
Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $\mathcal{E}_a = 140\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1) Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate en utilisant que des nombres stœchiométriques entiers. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
- 2) Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80 °C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25 °C ?
- 3) Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
- 4) Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution à 25 °C sans que sa concentration ne varie de plus de 1 % ?
- 5) Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?



Correction

1) La réaction traduisant l'instabilité des ions peroxodisulfate est la suivante :



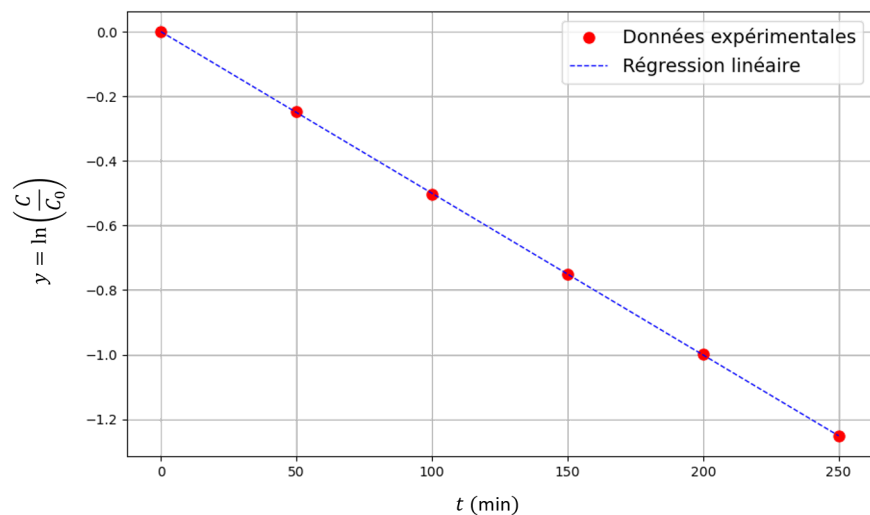
La seule espèce gazeuse en solution est le dioxygène, la mesure de pression permet donc de mesurer une quantité proportionnelle à l'avancement de la réaction.

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 péroxodisulfate, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \Rightarrow \frac{dC}{C} = -2k dt \Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -2kt$$

On effectue une régression linéaire en posant $y = \ln(C/C_0)$ et $x = t$. Les points sont visuellement bien alignés, ce qui valide l'hypothèse de l'ordre 1.



La pente $2k$ de la régression $y = -2k \times x$ vaut :

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

4) Déterminons la constante de vitesse k' à 25 °C avec la loi d'Arrhénius.

$$k = A e^{-\varepsilon_a/RT} \quad \text{et} \quad k' = A e^{-\varepsilon_a/RT'}$$

Ainsi :

$$k' = k \frac{e^{-\varepsilon_a/RT'}}{e^{-\varepsilon_a/RT}} = k \exp\left(\frac{\varepsilon_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right]\right) = 3,78 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

D'après ce qui précède, à 25 °C on a donc :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -2k't$$

On cherche t_1 tel que $C = 0,99 \times C_0$. donc :

$$\ln(0,99) = -2k't_1 \Rightarrow t_1 = -\frac{\ln(0,99)}{2k'} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ min} = 9,2 \text{ jours}$$

5) Le temps t_1 ne dépend pas de C_0 (spécifique de l'ordre 1) donc la durée de conservation à 1 % restera d'un peu plus de 9 jours.