

LC 21- Cinétique Homogène

Prérequis: Oxydoréduction, spectrophotométrie UV-Visible- Notion d'avancement, loi d'action des masses, dismutation.

Niveau: CPGE

Partie commune MPSI-PCSI-PTSI: **CINÉTIQUE MACROSCOPIQUE**

On ne s'intéressera uniquement à cette partie ici !!

- Dans formation expérimentale

<p>4. Suivi cinétique de transformations chimiques</p> <p>Suivi en continu d'une grandeur physique.</p> <p>Limitation de l'évolution temporelle (trempe) d'un système par dilution, transformation chimique ou refroidissement.</p> <p>Régulation de la température.</p>	<p>Choisir une méthode de suivi tenant compte de la facilité de mise en œuvre, des propriétés des composés étudiés, du temps de réaction estimé ou fourni.</p> <p>Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.</p> <p>Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.</p> <p>Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.</p>
---	--

- Dans les contenus enseignés:

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.
<p>Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.</p> <p>Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p> <p>Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.</p>	<p>Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> <p>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</p> <p>Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</p> <p>Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.</p> <p>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.</p> <p>Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.</p> <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</p> <p>Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p>
Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation	

Partie en plus pour les PCSI:

Il s'agit de la partie cinétique MICROSCOPIQUE

Mécanismes réactionnels Actes élémentaires, molécularité, intermédiaire réactionnel, état de transition. Mécanismes limites des substitutions nucléophiles aliphatiques.	Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire. Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé (état de transition). Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire. Tracer un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes
Interprétation du rôle du catalyseur. Étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).	élémentaires successifs. Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel. Approche numérique : utiliser les résultats d'une méthode numérique pour mettre en évidence les approximations de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'état quasi-stationnaire. Reconnaître les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'état quasi-stationnaire. Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple en utilisant éventuellement les approximations classiques.
Approche de la cinétique en réacteur ouvert Réacteur ouvert parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent, dans le cas où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux. Temps de passage.	Exprimer la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à l'aide d'un bilan de matière instantané. Établir la loi de vitesse à partir de mesures fournies.

Qqs remarques intéressantes

AURELIEN :

"Le programme MPSI aborde la cinétique des réactions nucléaires à travers une étude documentaire. Il est donc possible de traiter ces réactions au cours de la leçon ; néanmoins cela prend du temps et vous en laissera moins pour faire les manips de cinétique et le traitement de données en direct. Je pense que vu le temps imposé, il vaut mieux seulement évoquer ces réactions en conclusion et dire (pourquoi pas) que ce sera abordé en TD."

N LEVY :

"Il vous faut plus d'Exemples/applications

Par exemple: la loi d'Arrhenius avec effet de catalyseur sur le profil réactionnel; qqs commentaires sur les radionucléides

L'horloge à diode et son application sur ChimGéné est une excellente initiative. A conserver précieusement !"

Références:

[1] http://www.david-malka-mpsi.fr/static/mpsi_website/media/CH5-Cinetique.pdf Cours de cinétique prépa, vidéo introductive sympathique. Les références font appel à la vidéo introductive. La vidéo introductive peut se resumer en :

- on a des réactions rapides (explosion), et lentes (dismutation eau oxygénée)
- cinétique explique pourquoi des formes instables d'après la thermo existent
- interet : industriel et contraindre les mécanismes de réaction

[2] Chimie Tout-en-un PCSI ; B.Fosset, J-B Baudin, F.Lahitète, Dunod 4ième édition

[3] Chimie Tout-en-un PCSI/MPSI ; Schott, Valentin, etc... De boeck

[4] Cours d'Aurélien

[5] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal, 2004.

[6] Epreuve orale de chimie, Florence Porteu de Buchère, Dunod 3ième édition

Table des matières :

Introduction:.....	3
I. Réaction chimique et vitesse de réaction.....	4
I.1) Vitesse de réaction:	5
I.2) Méthode de suivi:	6
II. Concentration et vitesse de réaction.....	8
II.1) Ordre d'une réaction	8
II.2. Réduction à un ordre unique	9
II.3 Détermination d'un ordre de réaction.....	10
III. Influence de la température.....	13
Conclusion :	13

Introduction:

Jusqu'ici on a utilisé la loi d'action des masses pour prédire l'état final d'un équilibre chimique. Ces données proviennent de la thermodynamique (cf. leçon 20) mais elles sont insuffisantes pour expliquer l'existence de certains produits comme l'eau oxygénée. En effet

Diapo : eau oxygénée et K^o associés.
(<http://www.lutes.upmc.fr/modules/resources/download/lutes/lutes/annales/chimie/LC104/corrLC104sept05.pdf>)

L'équation de dismutation de l'eau oxygénée a une constante de réaction très supérieure à 1. On peut donc considérer la réaction comme totale. Or l'eau oxygénée existe et est vendue en grande surface.

Prenons un autre exemple : la réaction d'oxydation des ions Iodure par les ions peroxodisulfate et la réaction des ions iodure avec les ions argent.

https://youtu.be/inYff1P_QJM?t=99 iode + peroxodisulfate (le bécher B a du fer pour catalyser...)

<https://youtu.be/Zq2s7HLUhSM?t=105> tube : iodure potassium , on ajoute nitrate argent

rq. Verifier dangerosité des produits. Nottament le nitrate d'argent noircie à la lumière si contact avec peau **DONC GANTS.**

Diapo : $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{AgI}(\text{s})$ et K° associés. **2 DIAPOSITIVES**

On observe qu'une réaction se fait de manière instantanée, tandis que l'autre prend plusieurs minutes. Pourtant, comme avec l'eau oxygenée, la constante de réaction indique que la réaction est quantitative. Cependant on ne sait pas à quelle vitesse l'équilibre est atteint ni de quelle manière se déroule la réaction. (on a accès au constante d'équilibre via l'enthalpie standard de réaction que j'ai calculé grâce au potentiel des couples redox.)

Réalisons ces expériences :

Expérience : réactions introductives

- $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{AgI}(\text{s})$ on a pas le temps de voir la réaction → rapide
- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ → on voit la réaction se faire → lente

D'après les concepts vus au lycée

Diapo

Ces deux réactions n'ont donc pas la même vitesse → c'est le domaine d'étude de la cinétique.

Définition : La cinétique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique à priori thermodynamiquement possible.

Intérêt crucial en industrie par exemple ou tout les procédés sont optimisés pour être rapides. Le temps c'est de l'argent pour les industriels.

Nous allons poser le cadre de la leçon. On étudiera des systèmes :

Cadre d'étude : systèmes fermés, homogènes (une seule phase) et isochores (volume constant) et monothermes (température ext est constante)

Transition : Dans un premier temps nous allons définir plus précisément la vitesse de réaction.

I. Réaction chimique et vitesse de réaction

Intéressons-nous à la réaction d'oxydation des ions Iodure par les ions peroxodisulfate vu en intro. **Diapo:**

	$2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	$+ 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
Initialement	C_0	C_0'		0	0
À l'instant t	$C_0 - 2x$	$C_0' - x$		x	2x

Le tableau d'avancement est écrit en fonction des concentrations et non des quantités de matière car le système est isochore.

Rq : écrire la réaction au tableau pour avoir un support autre que les diapositives.

Dans le couple peroxodisulfate/sulfate, le nb d'ox du soufre ne varie pas (+VI), c'est le dg d'ox de l'oxygène qui varie : dans $S_2O_8^{2-}$, les deux oxygènes centraux st au dg d'ox -I et non -II comme les autres Voir la page Wikipédia « Peroxodisulfate » pour plus de détails.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Peroxydisulfate>

I.1) Vitesse de réaction:

Pour étudier la vitesse, nous pouvons suivre la variation de la quantité de matière d'un constituant donné (un réactif ou un des produits). Cependant afin de travailler sur une grandeur extensive (pour que ça ne varie pas en doublant le volume), on divise par le volume. Etant à volume constant on travaille finalement sur la variation de la concentration de ce constituant. (voir cours ch 5)

On voit dans cette réaction que les réactifs sont consommés pour créer des produits. **On veut que les vitesses soient positives :**

On définit **les vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs :**

$$\begin{aligned} v_{\text{disp}, I^-}(t) &= -\frac{1}{V} \frac{dn(I^-)}{dt} = -\frac{d[I^-]}{dt} & v_f(I_2) &= \frac{d[I_2]}{dt} \\ v_{\text{disp}}\{S_2O_8^{2-}\}(t) &= -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} & v_f(SO_4^{2-}) &= \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} \end{aligned}$$

On veut définir une vitesse de réaction qui ne dépende pas du constituant étudié, pour cela on utilise l'avancement qui relie les différentes quantités de matière.

Définition : Vitesse volumique de réaction : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu} \frac{dn}{dt} = \frac{dx}{dt}$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à volume constant (x du tableau d'avancement en mol/L) , **ATTENTION** avec x on a nu le coefficient stochéométrique

A t: $[I^-] = C_0 - 2x$ soit $x = \frac{C_0 - [I^-]}{2}$ d'où $v(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$

Plus largement: $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$

- On a finalement accès aux vitesses de formation et de disparition à travers $v(t)$:

$$v_{\text{disp}, I^-}(t) = -\frac{d[I^-]}{dt} = 2 \cdot v(t)$$

- On décrit souvent une réaction par son **temps de demi-réaction** : temps nécessaire pour obtenir la moitié de l'avancement final. Ceci est analogue au temps de demi-vie des isotopes radioactifs

Exemple d'utilisation du temps de demi-vie: Les décompositions radioactives, utile pour la datation au Carbone 14 par exemple.

Rq: Lire **Dunod PCSI page 232** pour un petit complément sur le C14, il s'agit d'un ordre 1. Et via $t_{1/2}$ on peut réaliser une datation. En effet $t_{1/2}$ permet d'accéder à k et ensuite on utilise $\ln([C14]/[C14]_0) = -k \cdot t_m$ pour déterminer t_m , le temps depuis la mort de l'échantillon. $[C14]_0$ est constant et égal à la concentration dans l'environnement. (validé) [2] p.231-233

Transition: La question qui se pose à présent c'est comment on mesure la vitesse des réactions ?

I.2) Méthode de suivi:

Nous avons vu en introduction que lors de la réaction d'oxydation des ions Iodure par les ions peroxydisulfate la solution changeait de couleur. L'absorbance d'une solution colorée est directement liée à la concentration de l'espèce colorée par la **loi de Beer Lambert, ici : $A = b \cdot [I_2]$ ou b est une constante** (prerequis + connaissance lycée) (b_0 est le coefficient d'absorption molaire * longueur de la cuve)

Nous pouvons donc, par absorbance, connaître la concentration de diode dans la solution à tout instant.

Diapo : Concentration des espèces (diapo 6)

Rq: Savoir que la substance colorée est en réalité le complexe I_3^- , mais ne pas en parler. I_3^- présente un max d'absorption vers 350 nm mais on travaille à 415 nm pq le coeff d'extinction est très grand à 350 nm (et le spectro qu'on utilise ne descend pas en dessous de 400...), Idée: On pourrait donc travailler à 350 nm avec des concentrations plus faible. Oui mais dans ce cas la réaction serait trop lente (la réaction globale n'est pas d'ordre 1 !). On prend donc une longueur d'onde un peu plus grande, ainsi l'absorbance n'est pas trop élevée avec de telles concentrations.

Montrer la vidéo pour illustrer comment on fait un suivi cinétique par absorption. Dire que on a fait le blanc préalablement.

<https://youtu.be/WudNVc2eOS4?t=86> (utilisation d'un spectro pour réaction entre permanganate de potassium et acide oxalique)

à ce moment nous devons reprendre notre équation support sur le tableau et mettre les quantités de matière initiales que nous avons mis dans le bécher. Ça nous aidera par la suite.

$n_0(I^-) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg n_0(S_2O_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Les ions permanganate de formule MnO_4^- réagissent avec l'acide oxalique de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ suivant l'équation suivante :



Les ions permanganate MnO_4^- colorent la solution en violet / rose. Toutes les autres espèces en solution sont incolores. Le volume molaire dans les conditions de l'expérience vaut $24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour que la réaction ait lieu, le milieu réactionnel doit être acidifié par ajout d'acide sulfurique en excès : les ions H^+ dans l'équation représentent cet ajout mais ne sont pas à considérer comme un réactif.

On mélange initialement un volume $V_A = 50,0 \text{ mL}$ d'acide oxalique à la concentration $C_A = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ de permanganate de potassium à la concentration $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

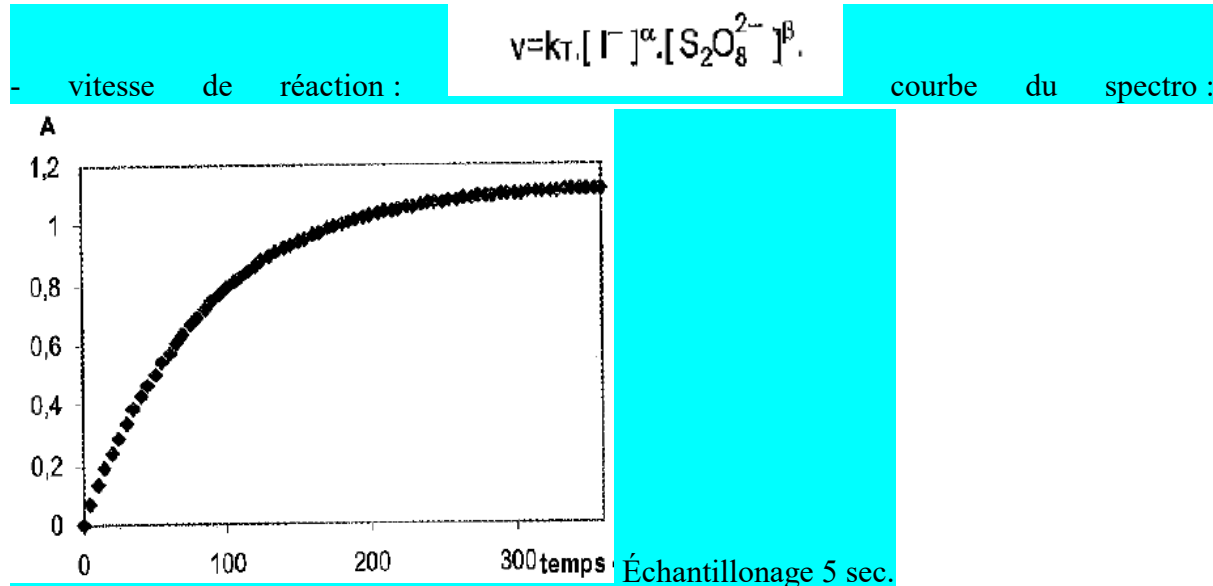
Expérience 1 : suivie spectrophotométrique de la réaction de I^- avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

- en préparation : avoir fait une solution de 15 mL de KI à 1 mol/L et 1 solution de 5 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 10^{-3} mol/L
- Spectro déjà étalonné
- Devant le jury mélanger les deux solutions puis mettre de la nouvelle solution dans une cuve spectro et lancer le suivi

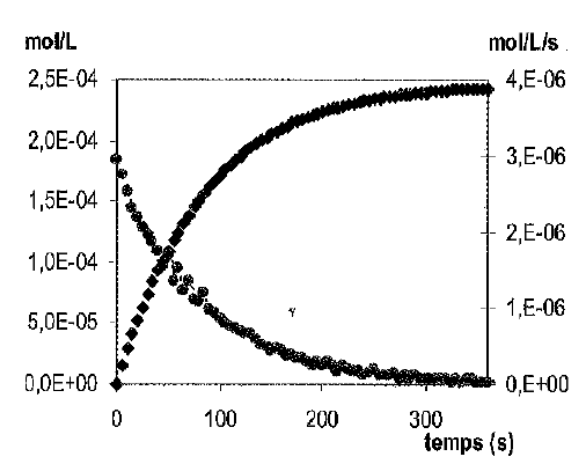
[5] p.199
complément
théorique [6]
p.35

Rq sur l'expérience :

- les ions peroxydisulfate sont le réactif limitant, les ions iodure sont en large excès.
- les ions iodure se complexent en I_3^- avec une constante de réaction $\log(K) \sim 2,5$, réaction totale



- coef absorption molaire triiodure est 4360 L/mol/cm , on remonte donc à $[\text{I}_2]$. On peut faire une dérivée numérique pour accéder à la vitesse d'apparition du diode.



Le suivi spectrophotométrique est lancé, nous y reviendrons plus tard.

Cette méthode de suivi est dite physique car on suit l'évolution d'un paramètre physique dépendant de la concentration des espèces.

Il en existe d'autres.

Méthodes physiques : Spectrophotométrie, conductimétrie, potentiométrie ...

Il existe aussi des méthodes de suivi cinétique dites chimiques : **Titration, CCM**

Chacune de ces méthodes ont leur avantages et inconvénients : **Diapo**

Transition: Peut-on relier la vitesse d'une réaction aux concentrations des différents réactifs ?

II. Concentration et vitesse de réaction

II.1) Ordre d'une réaction

Expérience 2 qualitative :

- 2 tubes à essai contenant 15 mL de KI à 1 mol/L et du sel de Mohr (pour que l'expérience aille plus vite, pour que ce soit plus facilement exploitable)
 - Devant le jury : ajouter dans le premier 5mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 10^{-2}mol/L
 - Devant le jury : ajouter dans le premier 5mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 10^{-3}mol/L
- } Relativement en même temps

FAIRE SLIDE 7 et expliquer

On voit que la réaction avec une concentration plus grande en ions peroxodisulfate est plus rapide que l'autre. La vitesse de cette réaction dépend donc de la concentration et on peut écrire :

$$\text{Loi de vitesse : } v(t) = k \times [\text{I}^-]^p \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q$$

On dit que la réaction admet un ordre.

- **k** est la constante de vitesse. Son unité dépend des valeurs de p et q et elle ne dépend que de la température : **k(T)**. **INSISTER QUE C'EST DIFFÉRENT DE K réaction**

- p et q sont respectivement les ordres partiels par rapport à I^- et $S_2O_8^{2-}$.
- On définit l'ordre global comme la somme des ordres partiels p+q.

La loi de vitesse d'une réaction est l'équation liant la vitesse volumique $v(t)$ aux concentrations des différents constituants.

On peut donc jouer sur la concentration pour diminuer ou augmenter une vitesse de réaction. C'est une des manières de faire une trempe chimique : dilution brutale d'un milieu réactionnel → ralentir considérablement la ou les réactions chimiques dont le milieu réactionnel est le siège

Savoir que trempe chimique : On appelle trempe un refroidissement et une dilution brutale d'un milieu réactionnel. La trempe a pour effet de ralentir considérablement la ou les réactions chimiques dont le milieu réactionnel est le siège.

Exemples de réactions:

- d'ordre 1 (ordre globale égale à 1): les désintégrations radioactives



[2] p.232
+ compl
p.18

- D'autres réactions n'admettent pas d'ordre. Avoir en tête la réaction de formation de bromure d'hydrogène qui est une réaction sans ordre

[2] p.215

Qu'en est-il de la réaction entre les ions iodure et le peroxydisulfate ? On commence par supposer que la réaction admet un ordre. Alors $v(t) = k \times [I^-]^p \times [S_2O_8^{2-}]^q$. Avec deux ordres partiels, on a « deux degrés de liberté » ce qui n'est pas très pratique pour déterminer ces ordres. On va donc chercher à se ramener à la détermination d'un seul ordre à la fois.

II.2. Réduction à un ordre unique

On a l'équation différentielle : $v(t) = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$

Expliquer pourquoi on peut écrire la dérivée à côté, répéter que les deux expressions sont valides pour v.

On va avoir deux méthodes pour ne pas avoir à déterminer deux paramètres (p et q) :

❖ Dégénérescence de l'ordre:

Dans les expériences du suivi cinétique, les ions iodures ont été introduits en large excès : $n_0(I^-) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg n_0(S_2O_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. [4]

La quantité de matière (et donc la concentration) en I^- ne varie presque pas au cours de la réaction → A chaque instant : $[I^-] \sim [I^-]_0$ et donc :

$$v(t) = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q = k[I^-]^p_0[S_2O_8^{2-}]^q = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^q$$

On s'est ramené à la détermination de l'ordre partiel q, on parle de **dégénérescence de l'ordre par rapport à I^-** . Pourquoi dégradation de l'ordre ? la réaction a un ordre apparent global q avec une constante de vitesse k_{app} , mais ce n'est du que aux conditions particulières liées aux quantités initiales de réactifs.

- ❖ **Mélange stœchiométrique :** → détermination de l'ordre global (on peut sauter si on manque de temps, juste le mentionner)

On introduit les réactifs en proportion stœchiométrique : $\frac{[I^-]}{2} = [S_2O_8^{2-}]$ à tout instant, donc

$$v(t) = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q = k \cdot 2^p \cdot [S_2O_8^{2-}]^{q+p} = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^{q+p}$$

Transition : Maintenant qu'on a simplifié le problème au cas d'un ordre unique, quelles sont les méthodes pour déterminer cet ordre ?

II.3 Détermination d'un ordre de réaction

Exploitation de l'expérience du suivi cinétique par absorbance :

[5] p.199

- Montrer la courbe de suivi

(SLIDES) 10 et 11

On obtient la variation de l'absorbance en fonction du temps. La loi de Beer Lambert comme nous l'avons dit plus tôt relie cette absorbance à la concentration en diiode : $A = b \cdot [I_2]$

Dans le cadre de ce suivi, nous avons introduit en excès les ions iodure, la loi de vitesse se met alors sous la forme :

$$v(t) = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^q$$

et on cherche à déterminer l'ordre partiel du peroxydisulfate q grâce à ce suivi cinétique.

On sait que :

$$v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^q$$

Préciser que comme les nombres stœchiométriques sont égaux à 1 $v_{app} = [S_2O_8] = v$

On a donc une équation différentielle par rapport à la concentration en peroxydisulfate.

- ❖ **Première étape :** déterminer $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction de l'absorbance et donc de $[I_2] \rightarrow$ tableau d'avancement

Diapo : SLIDE 12

Pour cette on peut juste montrer le tableau d'avancement sur slide et écrire les relations importantes. Pas la peine de trop détailler.

[6] p.37

$$\left. \begin{array}{l} \text{A l'instant } t : [I_2](t) = x \text{ et } [S_2O_8^{2-}](t) = C_0' - x \\ \text{A l'état final : } [I_2](\infty) = C_0' \text{ et } [S_2O_8^{2-}](\infty) = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A_t = b \cdot [I_2] = b \cdot x \\ A_\infty = b \cdot [I_2]_\infty = b \cdot C_0' \end{array}$$

$$\text{D'où } \frac{A_\infty}{A_t} = \frac{x}{C_0'} ; x = \frac{A_t}{A_\infty} \cdot C_0' \text{ et } [S_2O_8^{2-}] = C_0' - x = \left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) \cdot C_0'$$

- Déterminer $\frac{[S_2O_8^{2-}]}{C_0'} = \left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) \cdot C_0'$ pour tous les tps sur Excel
- Tracer $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps, montrer au jury.

On a la vitesse de disparition d'ions peroxydisulfate et leur concentration dans le temps. Il faut encore déterminer l'ordre partiel q et la constante de vitesse !

- ❖ **Deuxième étape :** Deux méthodes possibles :

- **Méthode différentielle** : (on peut en parler brièvement mais ne pas passer trop de temps)

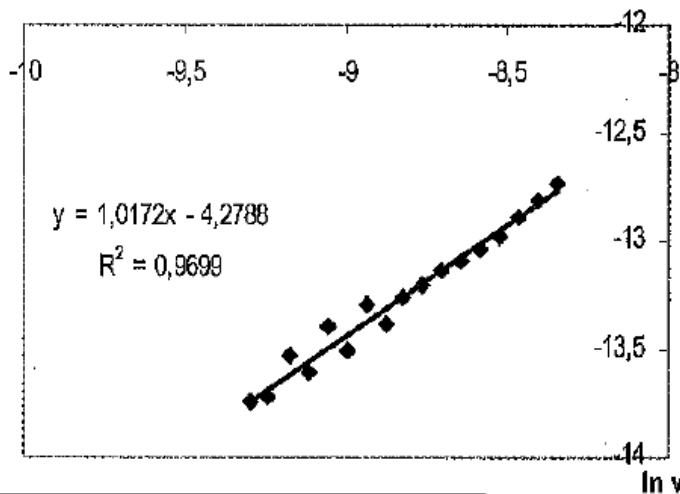
$$v(t) = -\frac{1}{1} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^q \rightarrow \ln(v) = \ln\left(-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}\right) = \ln(k_{app}) + q \cdot \ln([S_2O_8^{2-}])$$

Mettre le 1/1 et le 1 pour montrer que l'on prend en compte le coef stoechio

En traçant $\ln\left(-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}\right)$ en fonction de $\ln([S_2O_8^{2-}]) \rightarrow$ droite de pente q

Inconvénient : Cela nécessite de calculer la dérivée numérique de $[S_2O_8^{2-}]$ par rapport au temps, assez imprécis \rightarrow On ne le fait pas.

$\ln [S_2O_8^{2-}]$



je laisse la courbe au cas où.

- **Méthode intégrale** : On suppose un certain ordre, on s'attend à une certaine évolution, et on vérifie que ça marche bien.

- Supposons un ordre 1 pour le peroxodisulfate : $q=1$

$$v(t) = -\frac{1}{1} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}] \rightarrow \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]} = -1 \cdot k_{app} \cdot dt$$

Soit en intégrant entre $t=0$ et t :

$$\ln\left(\frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0}\right) = -1 \cdot k_{app} \cdot t$$

De manière générale, pour une réaction $\alpha A \rightarrow \dots$ On procède de la même façon et on obtient pour les ordres 0, 1 et 2

~Diapo 13

- On avait tracé précédemment $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$ et on avait constaté que ce n'était pas une droite : donc pas un ordre 0
- Montrer que si on trace $\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]} = f(t)$ on n'obtient pas une droite : ce n'est pas un ordre 2
- Tracer de $\ln\left(\frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0}\right) = \ln\left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) = f(t)$, on ajuste par une fonction linéaire dont le

coefficient directeur donne k_{app} en s^{-1} .

- Donner $k_{app} = 0.0123 s^{-1}$

Rq [6] p.38 qui fait réf à la p.25:

Il faut noter que la linéarité de la courbe $\ln(1 - \frac{A_t}{A_\infty}) = f(t)$ n'est observée qu'en début d'expérience en raison de la non-dégé d'ordre après qq minutes. On travail sur le début de l'exp.

Pour déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions iodure, il faut refaire un suivi cinétique avec une concentration initiale différente pour les ions iodure (rq. Toujours en large excès). Par exemple une concentration initiale divisé de 3 fois. Ensuite il faut comparer la nouvelle vitesse de réaction avec celle obtenu précédemment. On verrait alors que la vitesse de réaction à été divisé par 3. **Ceci nous dit que l'ordre partiel par rapport aux ions iodure est de 1.** On peut alors trouver la valeur de la constante de vitesse qui s'exprimera en $s^{-1}.L.mol^{-1}$ en utilisant la valeur de la constante apparente de vitesse et la concentration initiale en ions iodure.

Nous avons trouvé alors la loi de vitesse de cette réaction :

$v(t) = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$ avec $k = 0.0158 s^{-1}.L.mol^{-1}$

On s'est intéressé au temps de demi-réaction en début de leçon, celui-ci donne aussi accès à une vérification rapide de l'ordre. En effet le temps de demi-réaction ne dépend pas de la même façon de la concentration initial en réactif selon l'ordre de ce réactif.

- **Détermination de $t_{1/2}$ pour l'ordre 1 :** (si on manque de temps donner simplement la valeur en disant à l'oral comment on la trouve)

Il s'agit donc tu temps $t_{1/2}$ tel que $[S_2O_8^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$ en remplaçant la valeur de $[S_2O_8^{2-}](t_{1/2})$ dans l'équation régissant l'évolution de $[S_2O_8^{2-}]$ on a :

$$\ln(1/2) = -1.k_{app}.t_{1/2} \text{ soit } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{1.k_{app}}$$

Soit un temps de demi-réaction qui ne dépend pas de la concentration initiale en peroxydisulfate.

On trouve pour la réaction étudiée $t_{1/2} = 56s$

De manière générale, pour une réaction $\alpha A \rightarrow \dots$ On procède de la même façon et on obtient pour les ordres 0, 1 et 2 :. **~Diapo 15**

- Donner la valeur expérimentale de $t_{1/2}$, montrer qu'elle n'est pas reliée à la concentration initiale
- comparer avec la valeur théorique trouvée avec le k_{app} déterminé plus haut

Transition : On a vu que la vitesse dépendait de la concentration en réactifs, ça nous a permis de décrire la cinétique d'une réaction. Quels autres paramètres jouent sur la cinétique.

III. Influence de la température

Expérience 3 : influence de la température sur la réaction d'oxydation des ions Iodure par les ions peroxodisulfate :

Si on a le temps, mais ça me paraît très tendu, on peut faire l'horloge chimique, obtenir $k(T)$ et remonter à l'énergie d'activation par ajustement. A rebosser d'ici les oraux si j'ai le temps... Cf [5] p 204 [6] p.35

- Préparer 9mL de KI à 1 mol/L et 3mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 10^{-2}mol/L ou à 10^{-3}mol/L (voir ce qui est le mieux)
- mélanger 3ml de KI et 1mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans un tube à essai dans la glace
- mélanger 3ml de KI et 1mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans un tube à essai à T_{amb}
- mélanger 3ml de KI et 1mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans un tube à essai dans u bain marie

On constate que les réactions chimiques sont plus rapides quand on augmente la température. Une application classique est le réfrigérateur qui ralentis les réactions liées à la décomposition des aliments.

Cette constatation expérimentale a été théorisée :

En 1889, Arrhenius a proposé une loi empirique :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

k: constante de vitesse à la température T

Ea: Energie d'activation en J.mol.⁻¹. Correspond à la barrière d'énergie à franchir pour effectuer la réaction.

A: facteur pré-exponentiel, de même dimension que k.

Rq: Avoir profil réactionnel en tête (même ac rôle catalyseur et IR)

Rq: Le facteur préexponentiel A traduit la fréquence des collisions (il est en fait relié à l'entropie). Pour plus de détails, lire PCSI DUNOD p 275 et suivantes, puis PC/PC* Dunod p 593 et suivantes. NE PAS LE DIRE, CA PARAÎT GALERE... Mais l'avoir en tête au cas où..

Oq commentaires à faire :

- Pour les questions avoir en tête que certaines réaction sont plus rapide à froid:
Cf. [2] p.241 : Oxydation du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO₂) par O₂
- Principe du réfrigérateur
- On a tout pour comprendre le principe de la trempe chimique : dilution + refroidissement, pour [2] p 219 diminuer énormément vitesse de réaction.

Rq: La loi d'Arrhenius est empirique. Il existe une équation similaire, l'équation d'Eyring, qui relie la vitesse de la réaction chimique à la température. Cette équation est théorique et est basée sur la thermodynamique statistique. Bien que cette équation soit hors programme, il ne me paraît pas aberrant que le jury vous pose une question en lien avec l'équation d'Eyring si vous avez fait une très bonne leçon et que vous répondez bien aux questions. (la page wikipédia sur l'équation d'Eyring est très courte et contient l'essentiel, lire les 4 première lignes suffit).

Conclusion :

- ❖ Outil important d'amélioration de la cinétique : la catalyse (diminution de l'énergie d'activation avec formation d'un intermédiaire réactionnel, cf. profils d'énergie réactionnelle).

Questions posées par Aurélien en 2018 :

- 1) Expérience 1 : Quel précipité ? Pourquoi avoir mis des gants ? Nitrate d'argent, tâche noire, sinon diiode
- 2) A T ambiant le diiode est sous quel forme ? Solide
- 3) Quelle est la propriété de la famille des éléments du diiode ? Oxydant
- 4) Dans quel cas une réaction n'admet pas d'ordre ?
- 5) Quand est-on sûr que les coefficients stœchiométriques sont les ordres partiels ?
- 6) Quels sont les critères d'un processus élémentaire ?
- 7) Que dit la loi de Van't Hoff dans ce processus ?
- 8) Distinction entre méthode physique et chimique ?
- 9) Suivi spectro vous avez utilisé des gants et en même temps l'ordi ?
 - 10) Pourquoi avoir utilisé une cuve en plastique ? Dans le visible
 - 11) La réaction a commencé avant, cela pose-t-il problème pour le suivi cinétique ? non car la réaction ici est d'ordre 1.
 - 16) Méthode intégrale. Redémontrer le temps de demi -réaction pour un ordre 2.
 - 17) Autres méthodes que la méthode intégrale ? avec les vitesses initiales
 - 18) Loi d'Arrhenius, c'est une loi empirique ? oui
 - 19) Loi établis à partir de la loi d'Arrhenius ? Théorie de Eyring ?
 - 20) Profil réactionnel d'une réaction catalysée et non catalysée. Faire le schéma
 - 22) Conclusion : effet de solvant, exemple ? SN. Quel solvant pour favoriser une SN1 ? Polaire
 - 23) Un exemple de réaction photochimique ? mécanisme de la vue sur la rétine de l'œil (isomère Z ou E) Ou Photo isomérisation acide maléique.

Question posées à Lolita: (voir CR pour les réponses)

Question 1 : sur la première partie, tu nous as parlé de réactions favorables thermodynamiquement. Comment ça se vérifie avec les données que tu nous montres ?
Réponse 1 : $K^\circ \gg 1 \rightarrow$ Sens direct de manière quantitative.

Question 2 : Si on avait des constantes de l'ordre de 10^3 , faudrait-il prendre en compte un autre paramètre ?

Question 2 bis : Si on a un K° de l'ordre de 10^3 , est-on sûr qu'elle est favorable thermodynamiquement ?

C'est ok pour des concentrations usuelles. Si c'est très dilué ou très concentré ça ne va pas forcément marcher. La limite 10^3 stipule qu'il faille vérifier la gamme de concentration. Sinon on calcule l'avancement.

Question 3 : Tu nous as donné des exemples de réactions rapides et lentes. Dans le cas de H_2O_2 tu as mis un égal et une flèche. Que voulais-tu signifier par là ?

Question 3 bis : Les informations avec les flèches ou les égales donnent une information thermodynamique et cinétique ?

Question 3 ter : Quand on met un égal, ça signifie quoi alors ?

Question 4 : Tu nous as parlé de vitesse de formation et de disparition qui sont d'une part positive et d'autre part négative. C'est possible, ça, d'avoir une vitesse négative comme tu la définis ? Attention, on définit les vitesses positives !

Question 4 bis : Où est donc l'erreur ? Que faut-il bien remarquer dans l'expression de la vitesse de disparition ?

Question 4 ter : Si on voulait avoir une représentation graphique de la vitesse, que faudrait-il faire ?

Question 5 : Es-tu donc sûre que la vitesse de disparition va être $-2 \cdot v$?

Question 6 : Tu nous as parlé de méthodes chimiques pour faire un suivi cinétique. Tu nous as parlé de trempe. C'est quoi une trempe ? Dilution + refroidissement

Question 6bis : Pourquoi c'est intéressant de refroidir le milieu réactionnel ?

Question 6 ter : Il y a une autre solution pour diminuer la vitesse de réaction. Laquelle ?

Question 7 : A propos des méthodes physiques, tu pourrais nous donner les lois qui permettent de relier la concentration et les paramètres physiques ? (Absorbance, Polarimétrie, Conductimétrie)

Question 7 bis : On a donc un lien de proportionnalité entre une concentration et la grandeur mesurée. Est-ce la même chose lorsqu'on mesure le pH ?

Question 8 : Sur le tableau d'avancement, il y a une petite erreur ...

Question 9 : Tu nous as montré que selon l'ordre, on trouvait via l'équation différentielle différentes solutions. Peux-tu nous ré-expliquer ce à quoi ça sert et comment ça marche ?

Question 10 : Si on avait des mesures de $t_{1/2}$, que faudrait-il tracer pour vérifier qu'on a un ordre 0, 1 ou 2 ?

Question 11 : Tu as dit que l'unité de k_{app} peut varier selon l'ordre. A l'ordre 1 tu nous as dit que k_{app} s'exprimait en s^{-1} . Quelle serait l'unité pour les ordres 0 ou 2 ?

Question 12 : Dans la loi d'Arrhenius, R c'est quoi ? Ca vaut quoi ?

Question 13 : Comment pourrions nous trouver une expérience quantitative pour voir l'influence de la température sur la vitesse de réaction ?

Question 13 bis : En admettant qu'on refasse l'expérience en spectrophotométrie, quelle jeux de donnée obtiendrions nous et comment les exploiterions nous ?*a différentes températures

Question 13 ter : Comment avec ces données obtenir la valeur de l'énergie d'activation ?

Question 14 : Imaginons que des élèves tracent ça dans un exo, quel autre paramètres pourraient-ils obtenir via la pente et l'ordonnée à l'origine ?

Question 15 : Si on voulait faire une étude cinétique en phase gazeuse, au lieu de la concentration on s'intéresserait à quoi ?

Question 16 : De façon général, peut on définir différents types d'ordre ? Peut il dépendre du temps ?

Question 17 : Quelle difficulté peux tu prévoir pour les élèves ? Et sur quels points va t il falloir bien insister ? De manière générale sur la leçon.

Question 18 : vous avez la même leçon quasiment au niveau lycée. Quelle différence entre cette leçon et celle de niveau lycée ?

Question 18 bis : qu'est ce qui est commun ?

Question 19 : Cette leçon pourrait très bien être menée en parallèle d'un TP. Sur quoi insisterons nous sur le suivi photométrique d'un point de vue expérimental ? Quels type de cuves ? Choix de la longueur d'onde / Choix de la cuve

Question 19 bis : Quelle longueur d'onde vont-ils être amené à choisir pour faire le suivi ? celle associé au max d'absorption // En l'occurrence c'est pas vrt le max (cf remarque)

Question 19 ter : quelle étape préalable y a t-il avant de faire le suivi ? Faire le blanc, pas du bulle ...

Question Agir : En raison du confinement, le ministère demande une continuité pédagogique. Qu'est-ce que c'est ? Quelles difficultés sont à prévoir, en particulier vis à vis des élèves ? A part les questions d'inégalités matérielles, quelles difficultés va t on rencontrer ? Et vis à vis de la psychologie, quelles problématiques va-t-on rencontrer ? Quels sont les armes mis à la disposition des élèves et des professeurs pour réaliser la continuité pédagogique ? Et comment les exploiter ? Ça correspond à quoi les classes inversées ? Le prof intervient à quel moment dans la classe inversée ?

Liste de matériel:

- Plaque chauffante OU bain thermostaté
- Cristallisoirs
- Glace
- 15 tubes à essai histoire d'être tranquille avec quelques bouchons
- Porte tube
- Spectrophotomètre
- Cuves à spectro
- Barre de verre pour agiter
- Béchers de 100mL/ etc ...

Liste de produits chimiques

exp 1: Qualitative

$$pK_s(\text{AgI})=16,08 \Rightarrow s=9.E(-9)$$

100 mL Nitrate d'argent à 0,1 mol/L voire concentration beaucoup plus faible

100mL KI à 1 mol/L voire concentration beaucoup plus faible mais on en a besoin à 0,1 pour la dernière exp

Exp 2: détermination ordre:

Selon MES-GA p.199

100mL de Iodure de potassium à 1 mol/L (besoin de 15mL pour une exp)

100 mL Peroxodisulfate à 10^{-3} mol/L et à **10^{-2} mol /L (pour l'expérience sur l'influence de la concentration)**

100mL Solution de sel de Mohr à 10^{-3} mol/L (si besoin est)

Exp 3: Influence de la température:

100mL de peroxodisulfate à 10^{-1} mol/L

KI à 0,1 mol/L

Addendum sur les experiences :