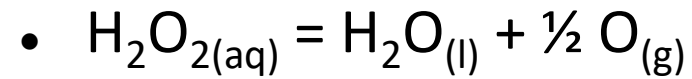


# LC21

---

Cinétique homogène

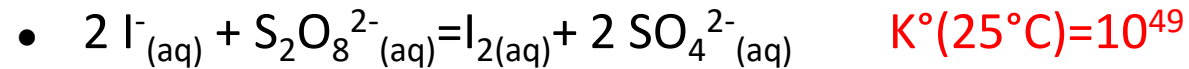
# L'eau oxygenée



$$K^\circ(25^\circ\text{C}) = 3,9 \cdot 10^{18}$$

À utiliser les 30 jours après son ouverture

# Manipulation introductive





Réactions  
thermodynamiquement  
favorables

**Comment et à quelles vitesses se déroulent ces réactions ?**

# Manipulation introductive

- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$        $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^{49}$
  - $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{AgI}_{(\text{s})}$        $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 8,52 \cdot 10^{17}$
- } Réactions thermodynamiquement favorables

## Expérience:

- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$   **Réaction lente**
- $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{AgI}_{(\text{s})}$   **Réaction rapide**

# Oxydation des ions iodure par le peroxodisulfate



Etat initial	$C_0$	$C_0'$	0	0
A l'instant t Avancement = $x(t)$	$C_0 - 2x$	$C_0' - x$	$x$	$2x$

# Suivie spectrophotométrique



Etat initial	$C_0$	$C_0'$	0	0
A l'instant t Avancement = $x(t)$	$C_0 - 2x$	$C_0' - x$	$x$	$2x$

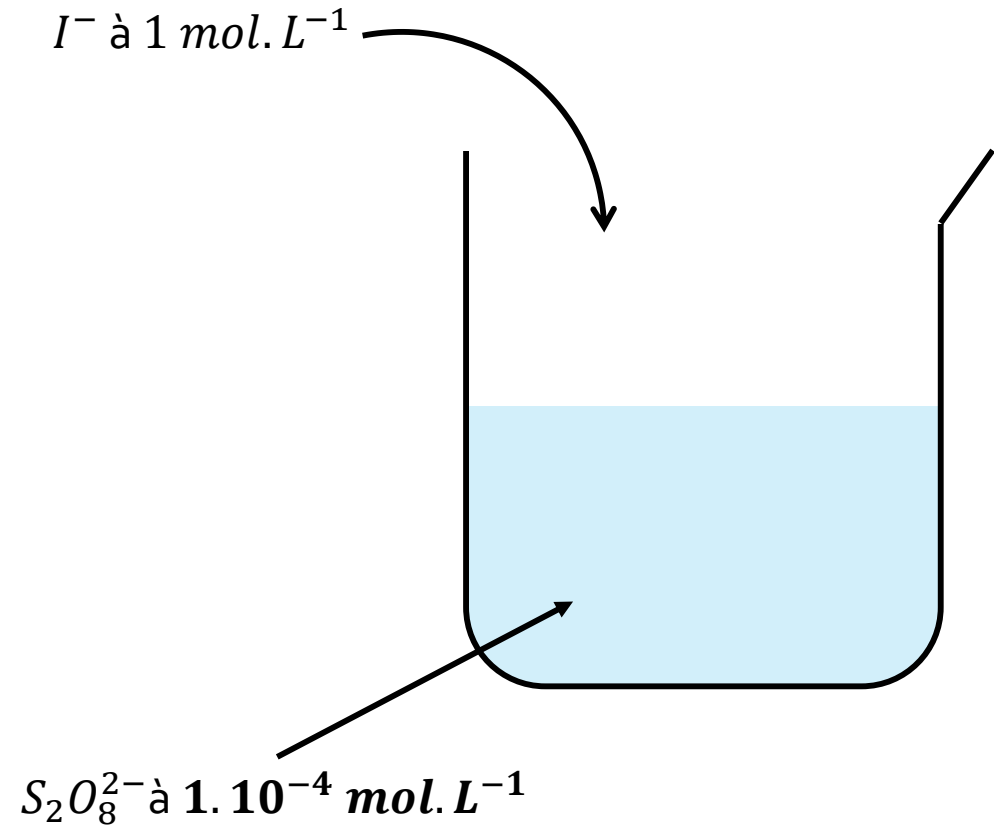
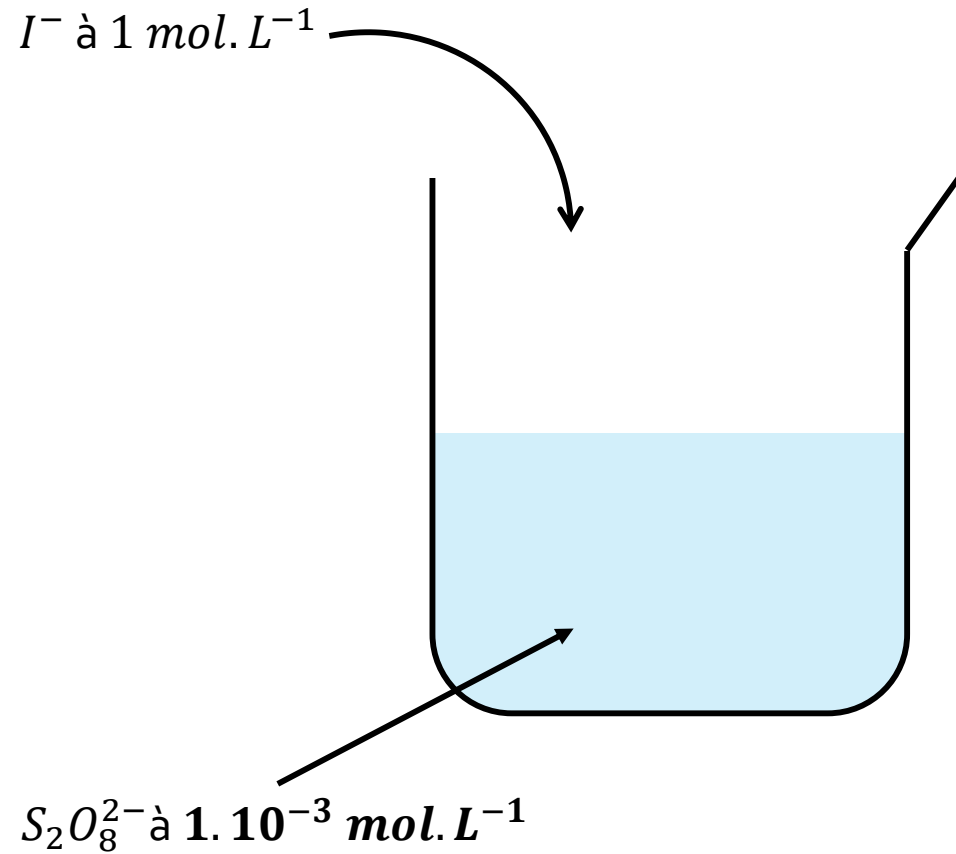
**Conditions initiales :**

$$C_0 = 0,75 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_0' = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

**Absorbance :**  $A = b \times [\text{I}_2]$

# Expérience avec deux concentrations de peroxydisulfate différentes

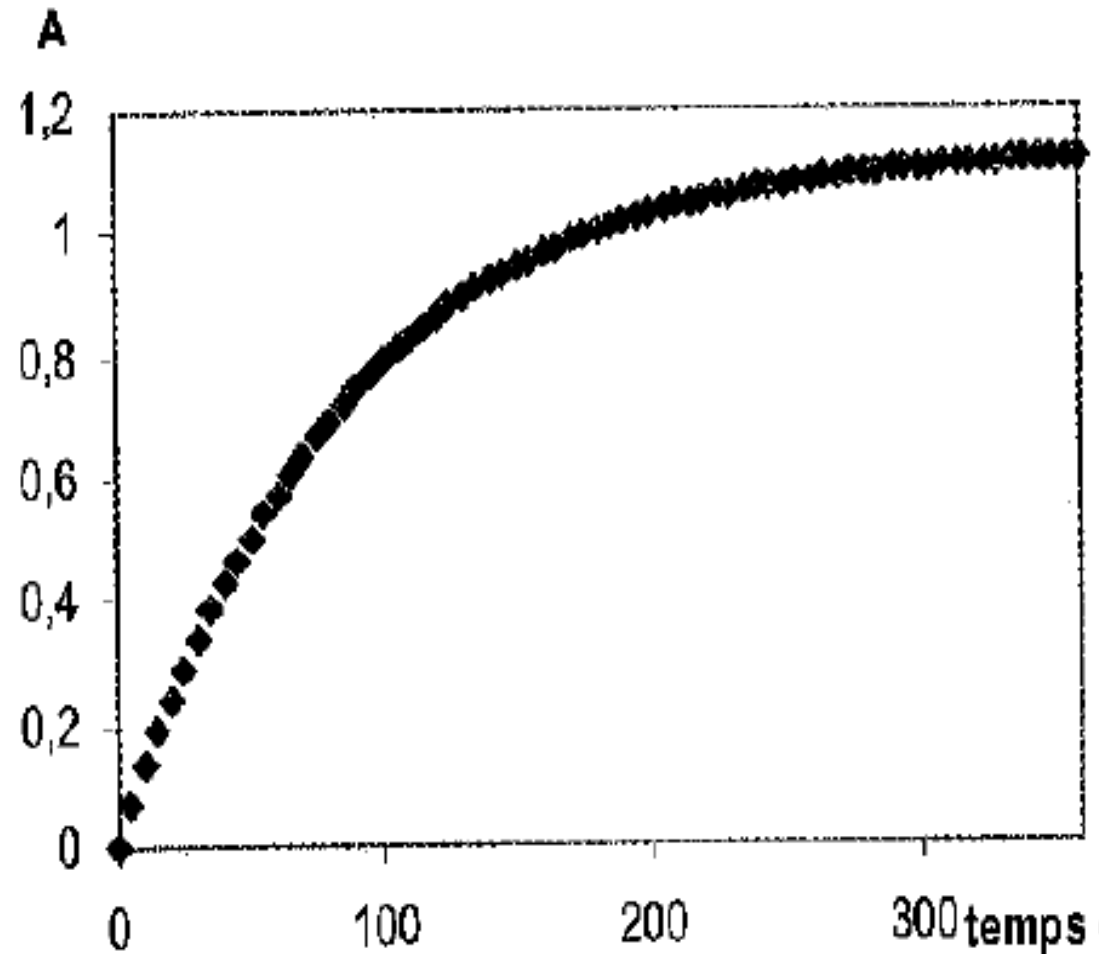


# Méthodes de suivie cinétique

	Méthode de suivi chimique	Méthode de suivi physique
<b>Avantages</b>	accès direct à la concentration	<ul style="list-style-type: none"><li>• Suivi continu d'une grandeur directement proportionnel à la concentration.</li></ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Long</li><li>• nécessite de réaliser plusieurs titrages avec trempe préalable des différents échantillon</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ne donne pas accès directement aux concentrations.</li></ul>

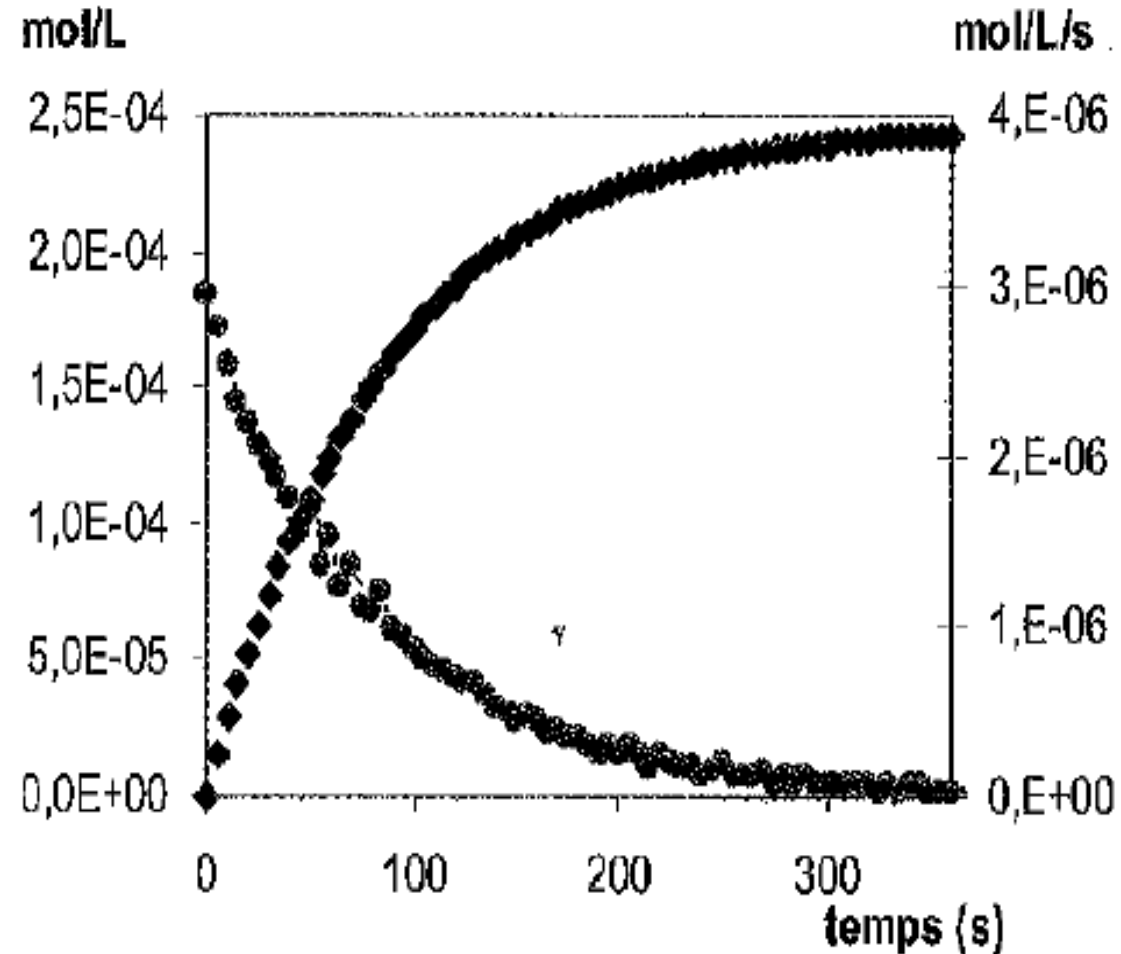


# Absorbance en fonction du temps



$$[I_2] = \frac{A}{4360} \text{ mol.L}^{-1}$$

# Vitesse d'apparition de diode



$$v_{app} = \frac{d[I_2]}{dt} \text{ mol. L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

# Exploitation du suivie spectroscopique

	$2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$			
Etat initial	$C_0 = \text{excès}$	$C_0'$	0	0
A l'instant t Avancement = $x(t)$	$C_0 - 2x = \text{excès}$	$C_0' - x$	$x$	$2x$
A l'instant final	excès	$C_0' - x = 0$	$C_0'$	$2C_0'$

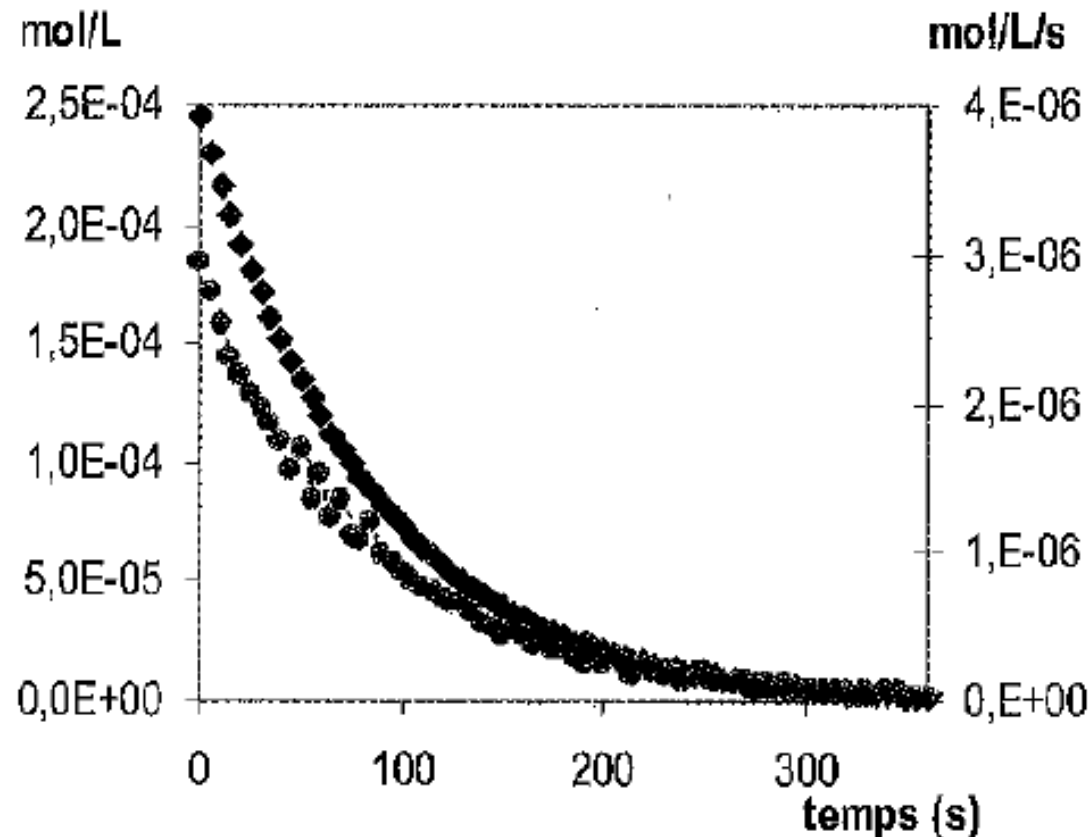
**Conditions initiales :**

$$C_0 = 0,75 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_0' = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

**Absorbance :**  $A = b \times [\text{I}_2]$

# Concentration et vitesse de disparition des ions peroxosulfate



$$[S_2O_8^{2-}] = C_0' - [I_2], \text{ mol.L}^{-1}$$

$$v = v_{disp} = \frac{d[I_2]}{dt} \text{ mol. L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

# Méthode intégrale

Réaction :  $\alpha A \rightarrow \dots$

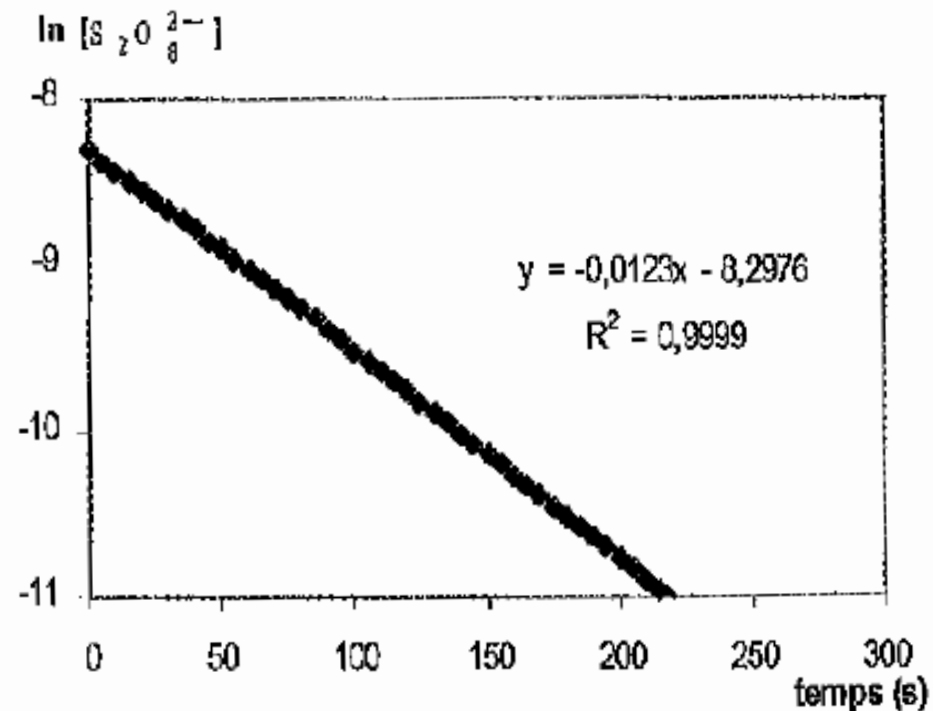
Loi de vitesse :  $v = k \times [A]^p$

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$ $\Rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 - \alpha kt}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-\alpha kt}$ $\Rightarrow \boxed{\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$ $\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt}$

# Courbes obtenues pour ordres 1 et 2

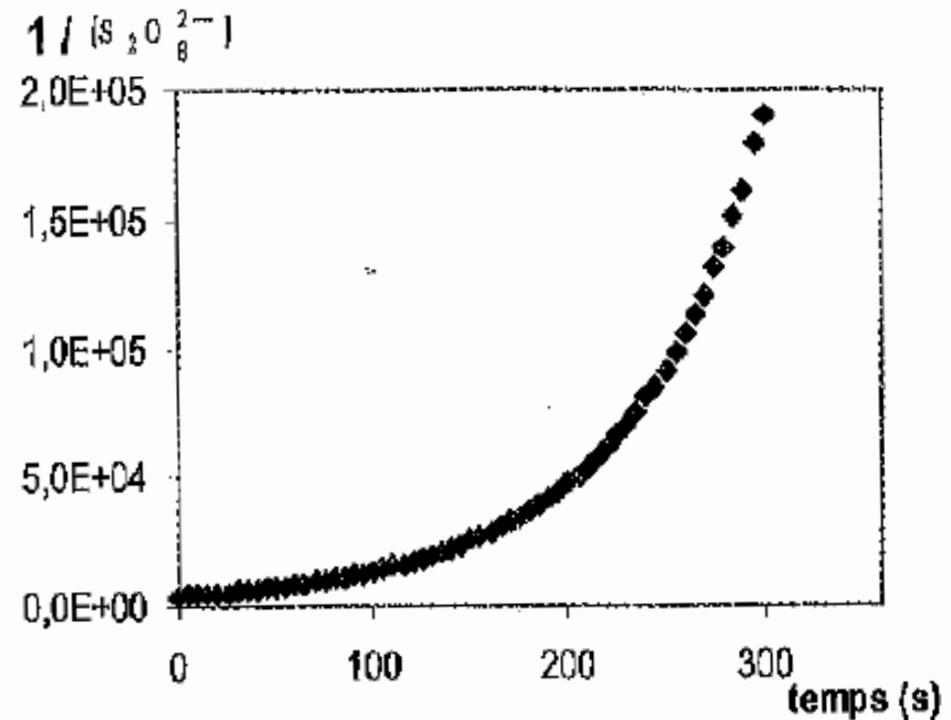
Ordre 1

$$\ln[S_2O_8^{2-}] = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k.t$$



Ordre 2

$$1/[S_2O_8^{2-}] = 1/[S_2O_8^{2-}]_0 + k.t$$



# Méthode intégrale

Réaction :  $\alpha A \rightarrow \dots$

Loi de vitesse :  $v = k \times [A]^p$

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 - \alpha kt}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-\alpha kt}$ $\Rightarrow \boxed{\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$ $\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt}$
$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}}$	$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}}$	$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}}$