# Cinétique homogène

Agrégation 2020

#### **Manipulation introductive**

• 
$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)}^{-} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$$

$$\bullet \qquad \mathsf{Ag^+}_{(\mathsf{aq})} + \mathsf{I^-}_{(\mathsf{aq})} = \mathsf{AgI}_{(\mathsf{s})}$$

Réactions thermodynamiquement favorables

Comment et à quelles vitesses se déroulent ces réactions ?

#### **Expérience:**

$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-} = I_{2(aq)}^{-} + 2 SO_4^{2-} = I_{(aq)}^{-}$$



Réaction lente

$$Ag^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)} = AgI_{(s)}$$



Réaction rapide

#### Exemples de cinétique dans la nature et au quotidien



$$C(diam) = C(graph)$$



Réaction très lente



$$H_2O_{2(aq)} = H_2O_{(I)} + 1/2 O_{2(g)}$$

Réaction lente



Réaction rapide

#### Cadre d'étude

- Système homogène
- Transformation isochore
- Transformation monotherme
- Réacteur fermé

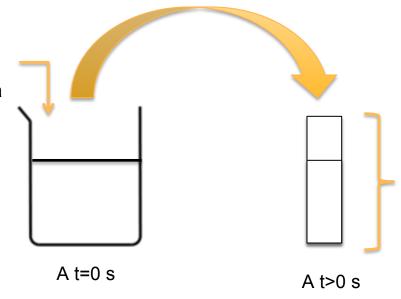
# Vitesse volumique de réaction

	2 I- <sub>(aq)</sub> -	+ $S_2O_8^{2-}(aq) =$	l <sub>2(aq)</sub> +	2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
Etat initial	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> '	0	0
A l'instant t Avancement = x(t)	C <sub>0</sub> -2x	C <sub>0</sub> '-x	х	2x

# Suivi cinétique de la réaction fil rouge

$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)}^{-} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$$

- 15 mL de KI à 1mol/L
- 5 mL deNaS $_2$ O $_8$  à  $10^{-3}$  mol/L



Cuve introduite dans le spectrophotomètre

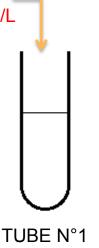
# Méthodes de suivi cinétique

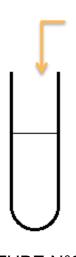
	Méthode de suivi chimique	Méthode de suivi physique
Description de la méthode	Détermination de la concentration d'une espèce par un titrage (on peut réaliser un suivi par CCM)	Suivi d'une grandeur physique [pH, Absorbance, conductivité, polarimétrie]
Avantages	Directement accès à la concentration	Très pratique. Suivi continu d'une grandeur directement proportionnel à la concentration.
Inconvénients	Long, nécessite de réaliser plusieurs titrages avec trempe préalable des différents échantillon	Ne donne pas accès directement aux concentrations. Sensibles aux réactions parasites.

#### Influence de la concentration

$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)}^{-} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$$

- 15mL KI à 1mol/L
- $5 \text{ mLNaS}_2O_8 \text{ à } 10^{-2} \text{ mol/L}$





- 15mL KI à 1mol/L
- NaS<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à 10<sup>-3</sup>
   mol/L

### **Exploitation des résultats**

	2 I <sup>-</sup> (aq)	$S_2O_8^{2-}_{(aq)} =$	<b>I</b> <sub>2(aq)</sub> +	2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
Etat initial	C <sub>0</sub> (EXCES)	C <sub>0</sub> '	0	0
A l'instant t Avancement = x(t)	C <sub>0</sub> -2x (EXCES)	C <sub>0</sub> '-x	Х	2x
A l'instant t final	EXCES	C0'-x=0	x=C <sub>0</sub> '	2x=2.C <sub>0</sub> '

**Loi de Beer-Lambert:**  $A_t = \varepsilon(\lambda) . I.[I_2]$ 

$$[S_2O_8^{2-}] = C_0' - x = (1 - \frac{A_t}{A_\infty}). C_0'$$

On a accès à  $[S_2O_8^2]=f(t)$ 

#### Méthode intégrale

$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)}^{-} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$$

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$[S_2O_8^{2-}]=f(t)$	$[S_2O_8^2]=[S_2O_8^2]_0-1.kapp.t$	$ln(\frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0}) = -1. kapp. t$	$\frac{1}{[S_2O_8^2]} = \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_0} + 1. kapp. t$

Quelle est le temps de demi-vie,  $t_{1/2}$ , de la réaction ?  $t_{1/2} = \frac{ln(2)}{1.kap}$ 

Pour un ordre 0 : 
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot kapp}$$

Pour un ordre 2 : 
$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot \alpha \cdot kapp}$$

#### Influence de la température

$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)}^{-} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$$

Préparation du mélange réactionnel initial:

- Eau distillée (tube à essai à mi hauteur) 10mL ??
- 1mL de KI à 0,1 mol/L
- 1mL de  $K_2S_2O_8$

