

Cinétique homogène

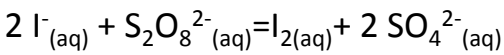
Agrégation 2020

Manipulation introductive :

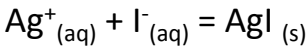
- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ $K^\circ(25^\circ\text{C})=10^{49}$
 - $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{AgI}_{(\text{s})}$ $K^\circ(25^\circ\text{C})=8,52 \cdot 10^{17}$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

Comment et à quelles vitesses se déroulent ces réactions ?

Expérience:



t=0s



t=0s

15 mL de KI à 1 mol/L
+ 10 mL de NaS₂O₈ à 10⁻³ mol/L

t=0s

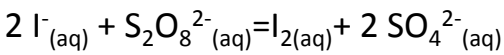
10 mL de AgNO₃ à 10⁻¹ mol/L +
+ 10 mL de KI à 10⁻¹ mol/L

Manipulation introductive :

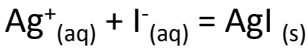
- $2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ $K^\circ(25^\circ\text{C})=10^{49}$
 - $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{AgI}_{(\text{s})}$ $K^\circ(25^\circ\text{C})=8,52 \cdot 10^{17}$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

Comment et à quelles vitesses se déroulent ces réactions ?

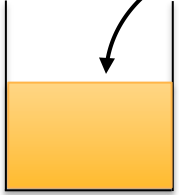
Expérience:



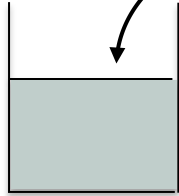
$\Delta t = \text{instantané}$



$\Delta t = 1 \text{ min}$

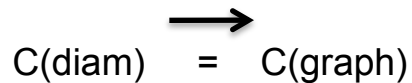


15 mL de KI à 1 mol/L
+ 10 mL de NaS_2O_8 à 10^{-3} mol/L

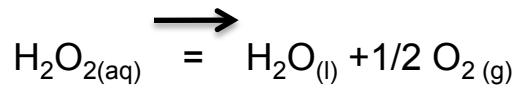


10 mL de AgNO_3 à 10^{-1} mol/L +
+ 10 mL de KI à 10^{-1} mol/L

Exemples de cinétique dans la nature et au quotidien



Réaction très
lente



Réaction lente



Réaction rapide

Cadre d'étude

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

Vitesse volumique de réaction

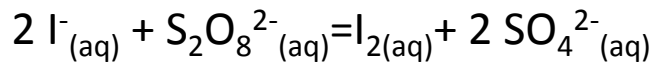


Etat initial	C_0	C_0'	0	0
A l'instant t Avancement = $x(t)$	$C_0 - 2x$	$C_0' - x$	x	$2x$

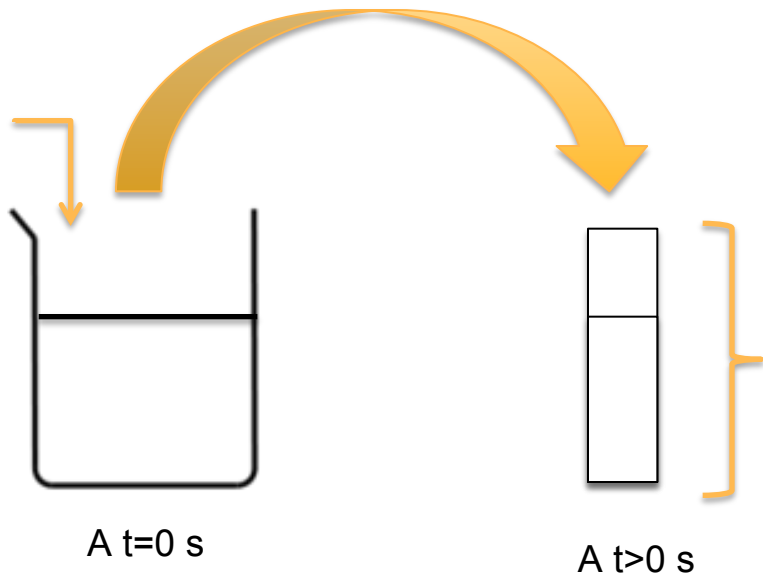
Méthodes de suivi cinétique

	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.

Suivi cinétique de la réaction fil rouge

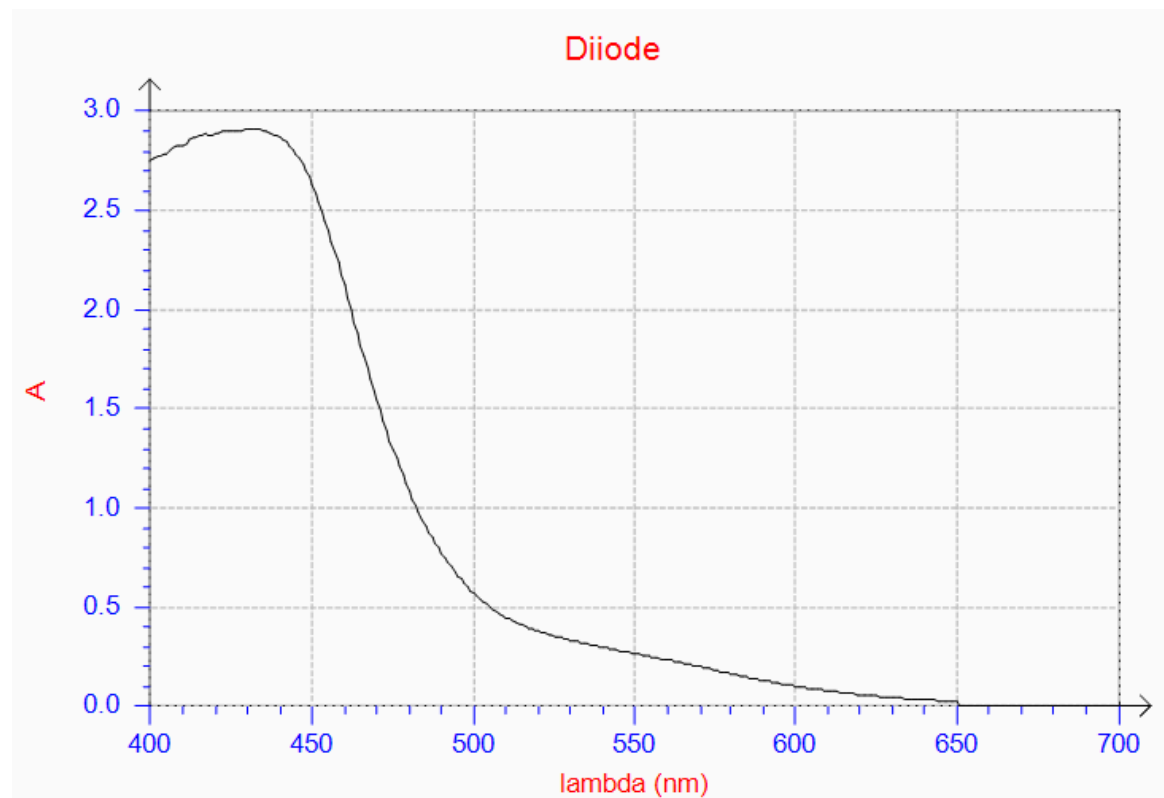


- 15 mL de KI à 1 mol/L
- 5 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 10^{-3} mol/L

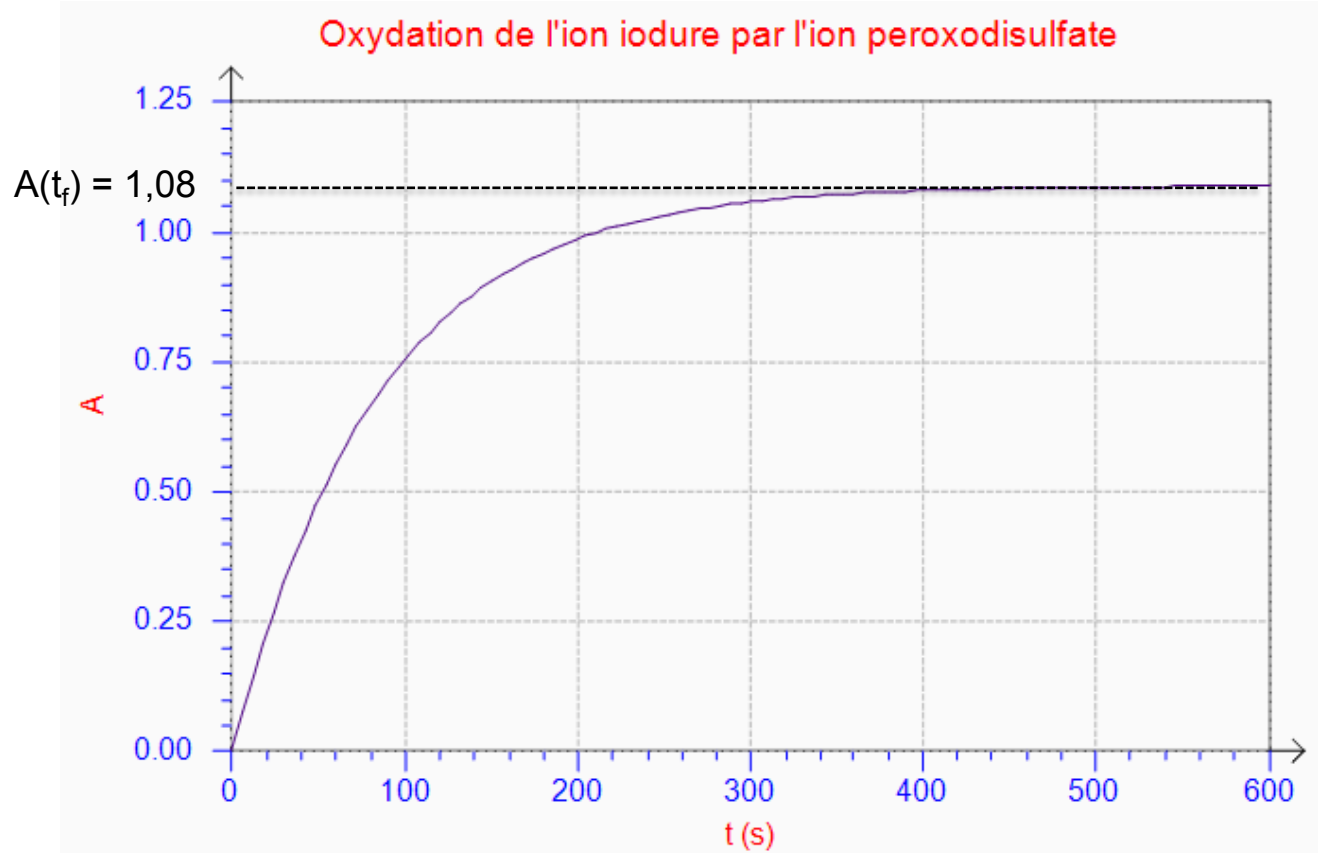


Cuve introduite dans le spectrophotomètre

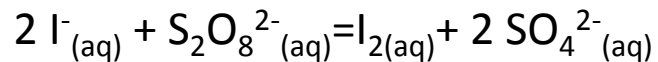
Spectre de I_2



Détermination du temps de demi-réaction



Influence de la concentration

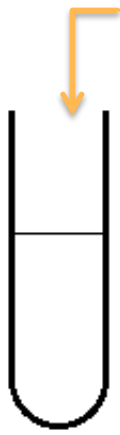


- 15mL KI à 1mol/L
- 5 mL NaS₂O₈ à 10⁻² mol/L



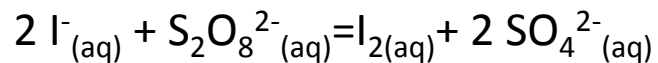
TUBE N°1

- 15mL KI à 1mol/L
- NaS₂O₈ à 10⁻³ mol/L



TUBE N°2

Influence de la concentration

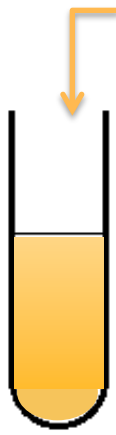


- 15mL KI à 1mol/L
- 5 mL NaS₂O₈ à 10⁻² mol/L



TUBE N°1

- 15mL KI à 1mol/L
- 5 mL NaS₂O₈ à 10⁻³ mol/L



TUBE N°2

Exploitation des résultats

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

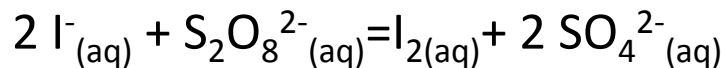
Loi de Beer-Lambert: $A_t = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot [I_2]$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = C_0' - x = \left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) \cdot C_0'$$



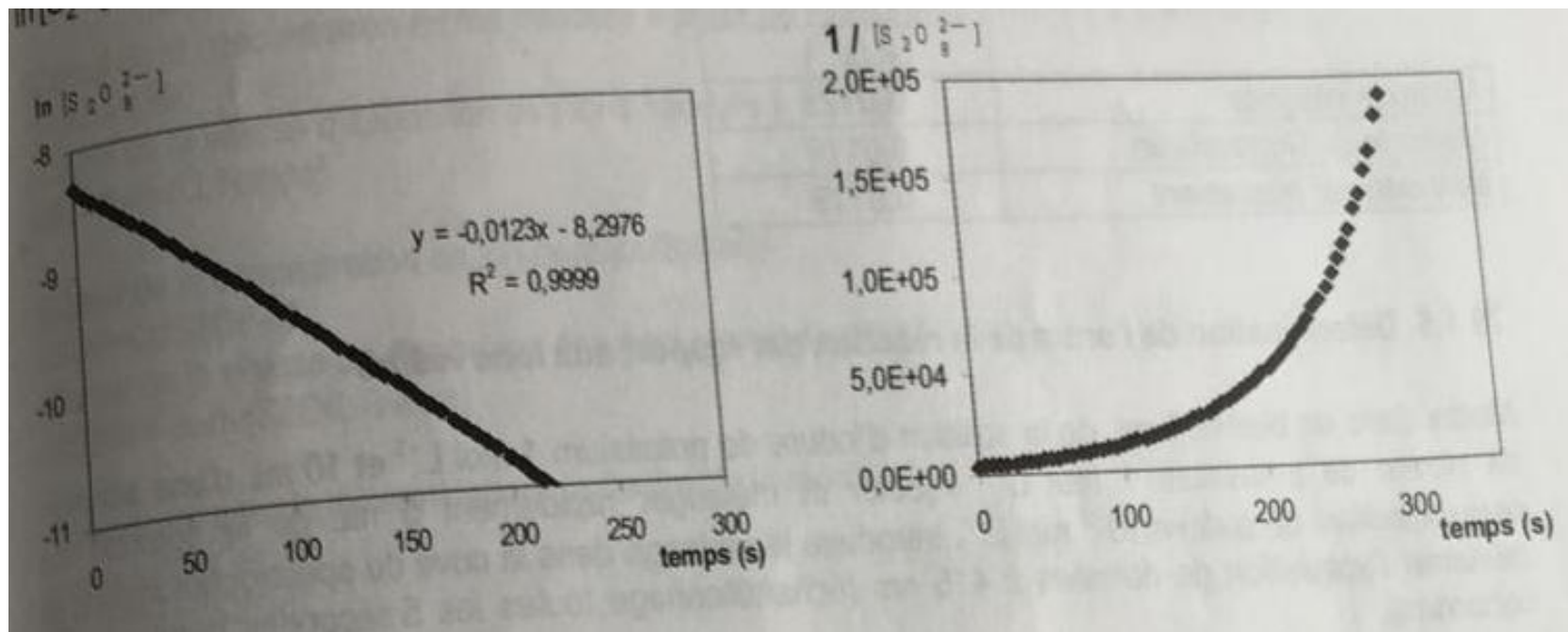
On a accès à $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)$

Méthode intégrale

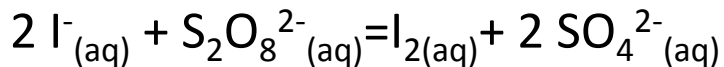


	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - 1. k_{\text{app}}. t$	$\ln\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}\right) = -1. k_{\text{app}}. t$	$\frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} + 1. k_{\text{app}}. t$

Résultats expérimentaux



Méthode intégrale



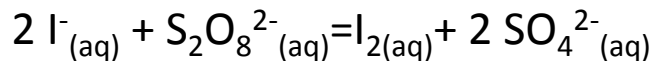
	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - 1. k_{\text{app}}. t$	$\ln\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}\right) = -1. k_{\text{app}}. t$	$\frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} + 1. k_{\text{app}}. t$

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

Pour un ordre 0 : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2. \alpha. k_{\text{app}}}$

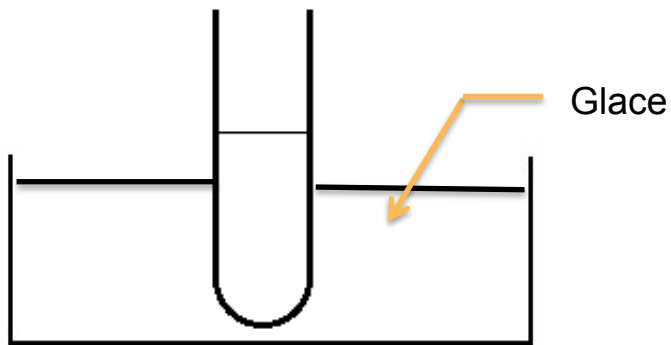
Pour un ordre 2 : $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0. \alpha. k_{\text{app}}}$

Influence de la température sur une réaction

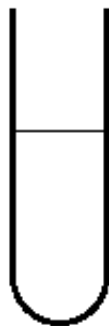


Préparation du mélange réactionnel initial:

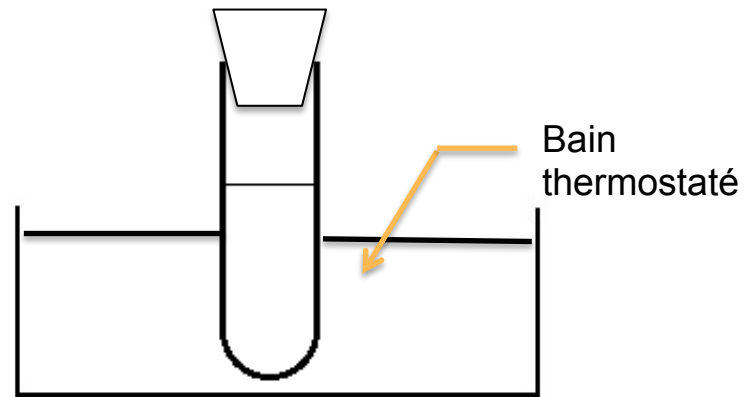
- Eau distillée (tube à essai à mi hauteur) 10mL
- 1mL de KI à 0,1 mol/L
- 1mL de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 0,1 mol/L



TUBE N°1

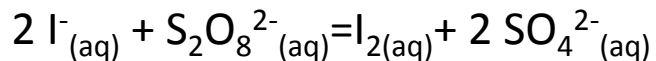


TUBE N°2



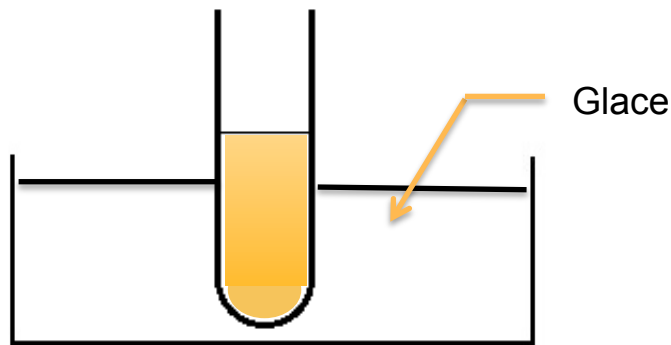
TUBE N°3

Influence de la température sur une réaction



Préparation du mélange réactionnel initial:

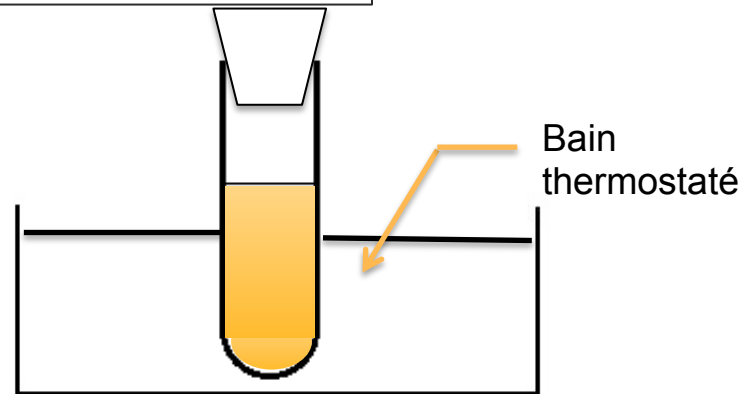
- Eau distillée (tube à essai à mi hauteur) 10mL
- 1mL de KI à 0,1 mol/L
- 1mL de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 0,1 mol/L



TUBE N°1



TUBE N°2



TUBE N°3