

Cinétique homogène

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : réactions d'oxydoréduction, loi de Beer-Lambert

Biblio : Tout-en-un MPSI, Mesplède chimie générale et analytique, chimie verte concepts et applications, Porteu de Buchère.

Expériences : expériences avec iodure de potassium et peroxodisulfate de sodium dont catalyse, nitrate d'argent

Intro : en chimie nous avons étudié les processus en jeu et les produits obtenus lors de certaines réactions. Un aspect fondamental de ces réactions est leur vitesse/durée, la **cinétique**. Manip avec KI 1 mol.L⁻¹ et Na₂S₂O₈ 10⁻³ mol.L⁻¹ d'une part et KI 0.1 mol.L⁻¹ et AgNO₃ 0.1 mol.L⁻¹ d'autre part. On va s'intéresser à l'évolution au cours du temps de réactions chimiques ayant lieu dans une seule phase.

I – Vitesse d'une réaction

1) Définitions

Qualitativement on remarque qu'il y a des réactions de durées différentes **slide**. On va quantifier la vitesse. Vitesse volumique de formation du diiode et vitesse volumique de disparition des ions iodure (les deux sont positives grâce au signe). Vitesse de réaction, qui ne dépend ni du constituant étudié ni de la quantité de matière totale, $v = 1/V \, d\xi/dt$, en mol.L⁻¹.s⁻¹. Pour la réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate, vitesse **slide**. La durée d'une réaction est difficile à évaluer, il y en a une qui est plus pratique : **temps de demi-réaction**. On va suivre expérimentalement la réaction qui nous intéresse.

2) Suivi cinétique

Définition suivi cinétique, méthodes chimiques (titrages pour déterminer concentration espèce à différents instants) et physiques (conductimétrie si ions, manométrie si gaz, **spectrophotométrie** si absorbance espèces colorées). Coloration diiode (en fait I₃⁻), suivi de l'absorbance en fonction du temps, Beer-Lambert fait le lien entre absorbance et concentration, temps de demi-réaction.

II – Loi de vitesse

1) Ordre d'une réaction

Pour certaines réactions, notamment celle qu'on étudie, on peut écrire la vitesse sous la forme $v = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q$. On dit que la réaction admet un ordre, k constante de vitesse dépendant de la température, p et q ordres partiels, p+q ordre global. Concentrations et temps de demi-réaction à partir de la loi de vitesse si une seule espèce (faire exemple ordre 1, commentaire sur le temps de demi-réaction) **slide**.

2) Détermination d'un ordre

On va chercher à déterminer les ordres partiels pour la réaction étudiée. On va chercher à réduire à un le nombre de paramètres à déterminer : dégénérescence de l'ordre (ions iodure en large excès). A chaque instant $[I^-] \approx [I^-]_0$ donc $v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^q$ avec $k_{app} = k[I^-]^p$, or $v = -d[per]/dt$ et on a accès aux concentrations via la mesure d'absorbance. $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0(1-A/A_\infty)$. On suppose que la réaction est d'ordre 1 pour le peroxodisulfate : $-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_{app}[S_2O_8^{2-}]$. Intégration, droite et vérification de l'ordre 1 et du temps de demi-réaction, conclusion ordre.

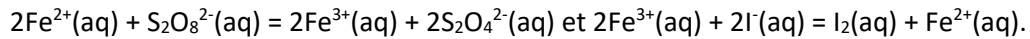
III – Influencer la cinétique

1) Facteurs cinétiques

Réaction dans tubes à différentes températures, interpréter influence température et concentration **slide**, faire le lien avec la loi de vitesse et donner la loi d'Arrhenius, différents types de catalyse.

2) Catalyse homogène

Exemple et manip pour la réaction du début catalysée par les ions fer II (entourer espèces).



Avantages/inconvénients

Conclusion : **slide** intérêt des études cinétiques, expérience quotidienne des facteurs cinétiques, utilité de la catalyse en chimie verte, désintégrations radioactives.

Questions : choix max absorption, sel de Mohr, degrés d'oxydation, dangers, exemples de suivis, diamant et graphite, photosynthèse, cuisine, programme, absorbance, réaction non totale, pot catalytique, trempe, comment voir qu'une réaction est terminée, ordres partiels, réaction sans ordre, Kohlrausch, Van't Hoff, Eyring-Polyani, intermédiaires réactionnels, énergie d'activation, états de transition, catalyse au niveau microscopique, réaction photochimique, autres méthodes de détermination d'ordre.