

LC26 : CINÉTIQUE HOMOGÈNE (CP)

Prérequis

- cinétique formelle
- spectrophotométrie

Idées directrices à faire passer

- choix de la méthode de suivi
- choix des conditions expérimentales
- lois de vitesse sont expérimentales (hormis pour les actes élémentaires)

Commentaires du jury

- les exemples doivent être probants et facilement exploitables
- garder un regard critique sur les méthodes et les résultats expérimentaux
- on cherche à montrer que l'on peut remonter expérimentalement aux grandeurs cinétiques

Bibliographie

- [1] Chimie PCS, Grecias, Tec & Doc
- [2] 100 manipulations de chimie générale et analytique, Mesplède, Bréal (pour les réactions de dosage)
- [3] Florilège de chimie pratique, Daumarie, Hermann (pour les réactions de dosage)

- manipulation n°1 : suivi cinétique de la réaction entre I^- et $S_2O_8^{2-}$. on se place en large excès de I^- et à température ambiante (mais régulée par un thermostat)
- manipulation n°2 : suivi cinétique de la réaction entre I^- et $S_2O_8^{2-}$. on se place en proportion stoechiométrique pour les réactifs et à température ambiante (mais régulée par un thermostat)
- **attention** prendre concentration assez élevée et ne pas aller à t grand, il faut conserver la condition $[I^-] \ll [I_2]$
- **attention** sur les conditions stoechiométriques : on consomme trois I^- pour un $S_2O_8^{2-}$!!

Introduction :

- rappeler l'objet de la cinétique et en quoi ça complète une approche thermodynamique de la chimie
- on choisit une approche expérimentale, le formalisme de la cinétique chimique étant supposé connu
- ici, on cherche à être quantitatif : remonter aux grandeurs de réaction

Dans toute la suite, on procédera à trois manipulations inspirées du Mesplède p199 manipulation n°79. Les manipulations 1 et 2 seront effectuées en préparation seulement tandis que la manipulation 3 sera effectuée devant le jury (d'un bout à l'autre). **Lancer cette manipulation à la fin de la partie I.**

I Suivi expérimental d'une loi des vitesses

1 Rappels : vitesse et ordre d'une réaction [1]

- chapitre 5 du Grecias
- définir cinétique homogène
- définir vitesse de réaction (à volume constant)
- loi des vitesses, ordre partiel
- insister sur le fait que c'est purement expérimental
- ordre initial (parler d'auto-catalyse et d'auto-inhibition pour justifier que l'ordre n'est pas conservé)

Ne pas parler de la loi de Van't Hoff (ce n'est pas l'objet de la leçon).

2 Méthode de suivi d'une réaction [1]

2.1 méthodes chimiques

- chapitre 6 du Grécias
- être rapide sur la présentation (peu utilisé)
- insister sur les problèmes liés à la méthode

2.2 méthodes physiques

- faire la liste de quelques techniques classiques
- insister sur la méthode spectrométrique que l'on développera (donner la loi de Beer-Lambert)

2.3 Présentation de l'expérience [2]

- équation-bilan
- expliquer que la réaction de complexation $I^- + I_2 = I_3^-$ est totale dans les conditions de l'expérience -> conclure
- présenter sur transparent la manipulation
- manipulation n°3 : idem que manipulation n°1 avec température différente
- préciser l'utilisation du suivi par spectro dans ce cas (une unique espèce absorbante, choix de la longueur d'onde)

II Détermination expérimentale d'une loi des vitesses

1 Détermination d'un ordre partiel [1] et [2]

- chapitre 5 du Grécias
- définir l'approximation
- expliquer l'intérêt de cette approximation sur la détermination expérimentale d'un ordre partiel
- appliquer au cas étudié dans la manip n°1 : s'assurer de la validité de l'approximation

2 Méthode d'exploitation [1]

- chapitre 6 du Grécias
- on fait l'étude sur la manip n°1
- méthode intégrale : à faire en montrant un cas qui marche et un cas qui ne marche pas (puisque l'on doit supposer l'ordre de la réaction)
- méthode différentielle : à faire
- méthode des vitesses initiales : à mentionner
- méthode du temps de demi-réaction : à mentionner

3 Détermination de l'ordre global [1] et [2]

- on fait l'étude sur la manip n°2
- s'assurer que pour les temps de réaction considérés on reste bien en excès de I^- par rapport à I_3^-

III Influence de la température

1 Constatation expérimentale [1] et [2]

- chapitre 5 du Grécias
- k dépend a priori de T
- on utilise la manip n°1 et n°3
- on en déduit alors par méthode différentielle $k(T_1)$ et $k(T_2)$

2 Energie d'activation [1]

- donner la loi d'Arrhénius
- préciser que c'est une loi purement empirique

- interpréter la signification du facteur préexponentiel et de l'énergie d'activation
- montrer que les deux valeurs de k permettent d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation

Conclusion

- bilan : faire le bilan des paramètres que l'on a réussi à déterminer. Citer d'autres facteurs influant la cinétique que la température et la concentration (nature du solvant, catalyseur)
- ouverture : vers les mécanismes réactionnels (chapitre 8 du Grécias)

Q/R

1. Mécanisme de la réaction ?
2. Interpréter la couleur de I_3^-
3. Comment fonctionne un conductimètre ? Comment mesure-t-on une résistance ?
4. Autre modèle que la loi d'Arrhénius.
5. Définir dismutation.
6. Quelle est la durée de vie de l'état de transition ?
7. nombre d'oxydation de $S_2O_8^{2-}$ et SO_4^{2-}