# Cinétique homogène

Agrégation 2020

### **Manipulation introductive**

• 
$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2 SO_4^{2-}_{(aq)}$$
  $K^{\circ}(25^{\circ}C) = 10^{49}$ 

 $Ag^{+}_{(a\alpha)} + I^{-}_{(a\alpha)} = AgI_{(s)}$ 

Réactions thermodynamiquement favorables

Comment et à quelles vitesses se déroulent ces réactions ?

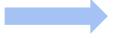
#### **Expérience:**

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



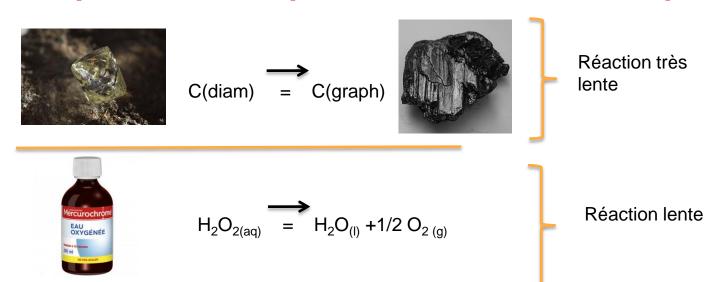
Réaction lente

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



Réaction rapide

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





Réaction rapide

#### Cadre d'étude

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

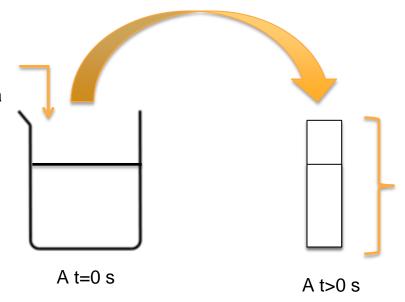
## Vitesse volumique de réaction

	2 I <sup>-</sup> (aq)	$S_2O_8^{2-}(aq) =$	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	X	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

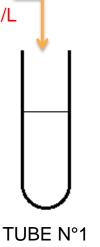
# Méthodes de suivi cinétique

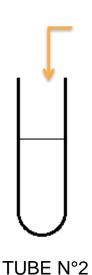
	Méthode de suivi chimique	Méthode de suivi physique
Description de la méthode	Détermination de la concentration d'une espèce par un titrage	Suivi d'une grandeur physique [pH, Absorbance, conductivité, polarimétrie]
Avantages	Directement accès à la concentration	Très pratique. Suivi continu d'une grandeur directement proportionnel à la concentration.
Inconvénients	Long, nécessite de réaliser plusieurs titrages avec trempe préalable des différents échantillons pour arrêter la réaction.	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 mLNaS<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à 10<sup>-2</sup> mol/L





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

### **Exploitation des résultats**

	2 I <sup>-</sup> (aq) +	$S_2O_8^{2-}$ =	l <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	X	2x
A l'instant t final	EXCES	C0'-x=0	$x=C_0'$	2x=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 ?  $t_{1/2} =$ 

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<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

