

Cinétique homogène

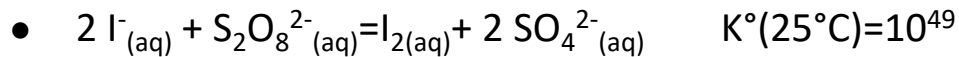
Agrégation

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

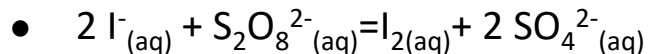
Comment et à quelles vitesses se déroulent ces réactions ?

Manipulation introductive

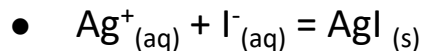


Réactions
thermodynamiquement
favorables

Expérience:



Réaction lente



Réaction rapide

Oxydation des ions iodure par le peroxodisulfate



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

Suivie spectrophotométrique



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

Conditions initiales :

$$C_0 = 0,75 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_0' = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Absorbance : $A = b \times [\text{I}_2]$

Méthodes de suivie cinétique

	Méthode de suivi chimique	Méthode de suivi physique
Avantages	accès direct à la concentration	<ul style="list-style-type: none">• Très pratique.• Suivi continu d'une grandeur directement proportionnel à la concentration.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none">• Long• nécessite de réaliser plusieurs titrages avec trempe préalable des différents échantillon	<ul style="list-style-type: none">• Ne donne pas accès directement aux concentrations.• Sensibles aux réactions parasites.

Exploitation du suivie spectroscopique



Etat initial	$C_0 = \text{excès}$	C_0'	0	0
A l'instant t Avancement = x(t)	$C_0 - 2x = \text{excès}$	$C_0' - x$	x	2x
A l'instant final	excès	$C_0' - x = 0$	C_0'	$2C_0'$

Conditions initiales :

$$C_0 = 0,75 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$C_0' = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Absorbance : $A = b \times [\text{I}_2]$

Méthode intégrale

Réaction : $\alpha A \rightarrow \dots$

Loi de vitesse : $v = k \times [A]^p$

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 - \alpha kt}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-\alpha kt}$ $\Rightarrow \boxed{\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt}$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$ $\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt}$

Méthode intégrale

Réaction : $\alpha A \rightarrow \dots$

Loi de vitesse : $v = k \times [A]^p$

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow [A] = [A]_0 - \alpha kt$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-\alpha kt}$ $\Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt$	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$ $\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt$
$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$	$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$	$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$

Merci
