

TP : Cinétique chimique

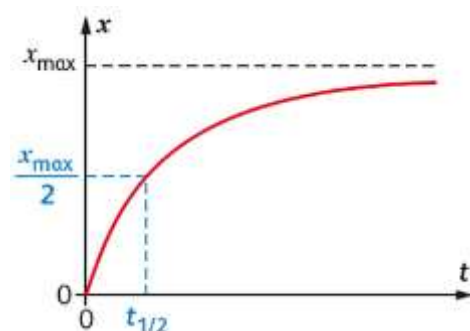
La **cinétique chimique** est l'étude de la vitesse des réactions chimiques.

I. Durée d'une réaction

- La durée d'une réaction est la durée nécessaire pour que le système chimique passe de son état initial à son état final, c'est-à-dire un état dans lequel il n'y a plus d'évolution perceptible.
- Pour une observation à l'œil nu, une réaction est dite rapide lorsqu'elle paraît terminée dès que les réactifs entrent en contact.
Une transformation est dite lente si l'évolution dans le temps des quantités des réactifs et produits peut être suivie pendant plusieurs secondes, minutes ou heures, à l'œil ou par les instruments de mesure usuels du laboratoire.
- Pour décrire la durée d'une transformation on utilise souvent le temps de demi-réaction $t_{1/2}$: il s'agit de la durée au bout de laquelle l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement maximal x_{\max} .

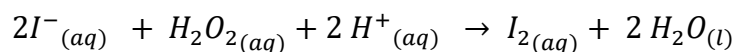
On peut traduire mathématiquement cette définition par :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$



II. Exemple de suivi cinétique : détermination d'un temps de demi-réaction

On étudie la réaction entre l'eau oxygénée H_2O_2 et les ions iodures I^- .



Au cours de cette réaction, il se forme du diiode I_2 , espèce qui colore la solution en jaune-orangé. On peut donc mesurer l'absorbance de cette solution, due à la formation de diiode.

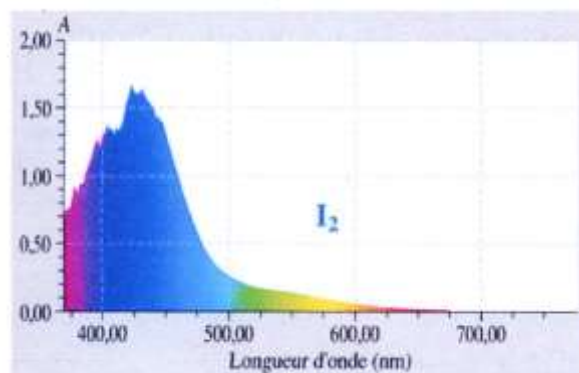
Suivre l'évolution de l'absorbance de la solution en fonction du temps permet de connaître l'évolution de l'avancement x de la réaction.

1. Protocole :

- Choisir la longueur d'onde la mieux adaptée à la mesure de A et étalonner le colorimètre.

$$\lambda =$$

- Paramétrage de Latispro : 1000 points pendant 15 min.
- Dans un bécher de 100mL, on mélange
 - $V_1=20,0\text{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1=1,0 \cdot 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - 10,0mL d'acide sulfurique à $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - 40,0mL d'eau distillée



Attention, les étapes suivantes doivent être réalisées très rapidement (moins de 30s)

- On déclenche l'acquisition au moment où on ajoute $V_2=4,0\text{mL}$ d'eau oxygénée de concentration $C_2=2,6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (9% en masse de peroxyde d'hydrogène) dans le bécher ; on homogénéise le mélange
- on verse rapidement une partie du mélange dans cuve colorimétrique qu'on introduit dans le colorimètre
- Attendre la fin de l'acquisition des mesures et pendant ce temps, commencer à répondre aux question ci-dessous.

2. Exploitation :

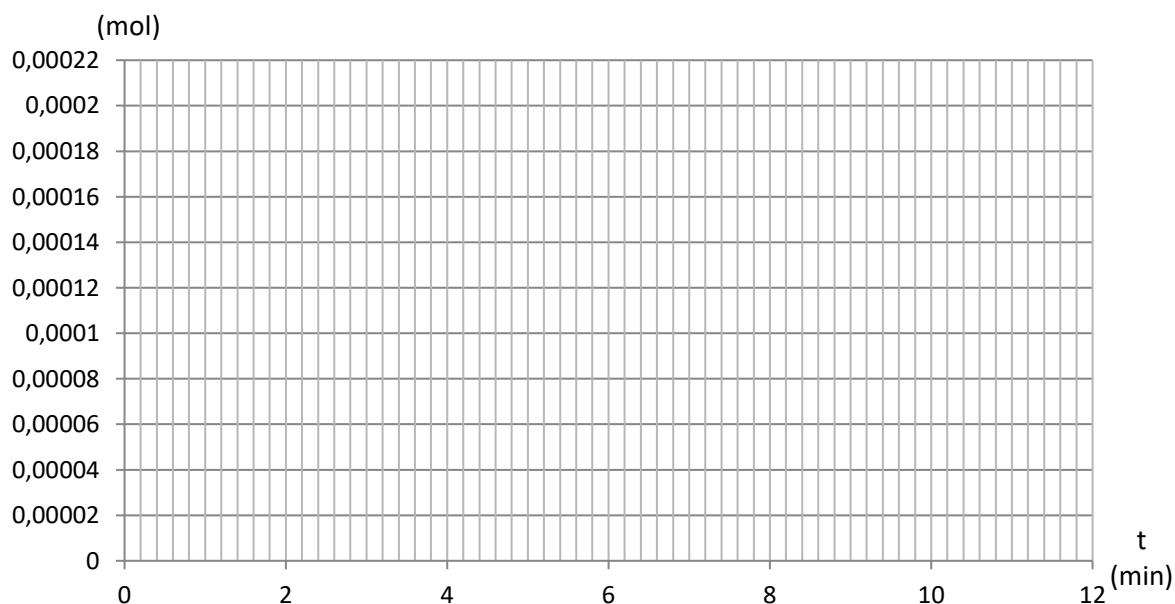
- a. Calculer les quantités initiales de I^- et H_2O_2 mis en présence au début de la réaction, dans le bécher où on a réalisé le mélange.
On considérera par la suite que les ions H^+ introduits pour acidifier le milieu sont introduits en large excès.
- b. Compléter tableau d'avancement ci-dessous et déterminer x_{max} .

| | $2I^-_{(aq)}$ | $+ H_2O_{2(aq)}$ | $+ 2H^+_{(aq)}$ | $= I_{2(aq)}$ | $+ 2H_2O_{(l)}$ |
|-----------|---------------|------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| $x = 0$ | | | excès | | |
| x | | | excès | | |
| x_{max} | | | excès | | |

- c. En déduire quel est le réactif limitant.
- d. A l'aide de la loi de Beer-Lambert et du tableau d'avancement établi dans la question précédente, montrer que la relation entre x et A est :

$$x = \frac{A}{A_{max}} \cdot x_{max}$$

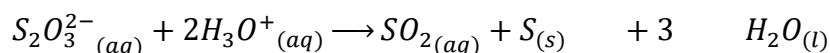
- e. A partir de la courbe obtenue, déterminer A_{max} .
- f. En utilisant les fonctionnalités du logiciel, faire calculer x .
- g. Afficher $x(t)$ en fonction de t et déterminer $t_{1/2}$.
Au bout de combien de fois $t_{1/2}$ peut-on considérer que la réaction étudiée est terminée ?
- h. Tracer sur le graphe ci-dessous l'évolution des quantités suivantes : x , n_{I_2} et n_{I^-}



- i. La méthode utilisée permet-elle de déterminer le temps de demi-réaction de n'importe quelle réaction ? Justifier.

III. Mise en évidence de quelques paramètres cinétiques :

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ se transforme progressivement en milieu acide selon la réaction d'oxydoréduction d'équation :



La formation de particules de soufre solide en suspension opacifie le milieu réactionnel initialement limpide.

Problème : quels paramètres peuvent modifier la durée de la transformation ?

Information : La vitesse de réaction est microscopiquement proportionnelle au nombre de rencontres entre les molécules.

Hypothèses : Formuler des hypothèses pour répondre au problème posé.

Vérification des hypothèses : expérimentation

On dispose du matériel suivant :

- Solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+{}_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$) de concentration $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$) de concentration $C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Verrerie usuelle, Plaque chauffante Glace Chronomètre

Protocole : pour chaque conditions du tableau ci-dessous

- Introduire dans un bécher (toujours de même taille) placé sur une croix dessinée sur un papier blanc :
 - n mL d'eau ;
 - p mL de la solution de thiosulfate de sodium ;
 - q mL de la solution d'acide chlorhydrique.
- Déclencher le chronomètre **au moment où on ajoute l'acide chlorhydrique**
- Se placer au dessus du bécher et mesurer la durée Δt nécessaire à la disparition de la croix.

| Expérience | n | p | q | Température |
|------------|----|----|----|--|
| 1 | 10 | 20 | 20 | ambiante |
| 2 | 0 | 30 | 20 | ambiante |
| 3 | 0 | 20 | 30 | ambiante |
| 4 | 10 | 20 | 20 | < 10°C (solutions placées dans un bain de glace avant déclenchement) |
| 5 | 10 | 20 | 20 | > 40°C (solutions placées dans l'eau chaude avant déclenchement) |

Résultats :

| Expérience | Paramètre changeant | Concentrations effectives | | Température (°C) | Δt |
|------------|---------------------|---------------------------|------------|------------------|------------|
| | | $[S_2O_3^{2-}]$ | $[H_3O^+]$ | | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 4 | | | | | |
| 5 | | | | | |

Conclusions : confirmer ou infirmer les hypothèses formulées