

## La cinétique - contenus thématiques

### Les capacités exigibles au programme :

- Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.

### Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.

- Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques

**Capacité numérique :** à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.

### Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

### Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction

**Capacité numérique :** établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.

Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.

Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.

**Capacité numérique :** établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

## La cinétique - Activités expérimentales

### Notions et contenus : Suivi cinétique de transformations chimiques

Suivi de l'évolution temporelle d'une grandeur physique.

Limitation de l'évolution temporelle (tremp) d'un système par dilution, transformation chimique ou refroidissement. Régulation de la tempe .

**Capacités exigibles :** Choisir une méthode de suivi prenant en compte la facilité de mise en oeuvre, les propriétés des espèces étudiées, la durée de la transformation estimée ou fournie.

Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.

Proposer et mettre en oeuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.

Déterminer la valeur d'une énergie d'activation .

### Préliminaires : vocabulaire spécifique à la cinétique chimique

S'assurer que la définition de termes ou expressions suivants est connue :

Vitesse volumique d'une réaction , vitesse de consommation (ou disparition) d'un réactif , vitesse de formation ( ou apparition ) d'un produit

Loi de vitesse / Facteurs cinétiques / Ordre partiel et ordre global / Dégénérescence d'ordre

Loi empirique d'Arrhénius

Tremp

Temps de demi-réaction .

**Q1.** Quel est le paramètre physique qu'il est nécessaire de contrôler lors d'une expérience de cinétique chimique ?

**Q2.** Indiquer quels sont les deux principaux modes expérimentaux permettant de simplifier une loi de vitesse, préciser dans chaque cas quelles sont les caractéristiques cinétiques que l'on peut déterminer.

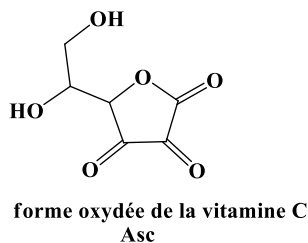
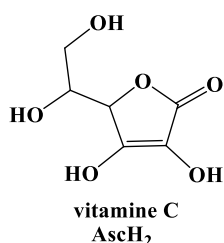
**Q3.** Rappeler le principe, les avantages / inconvénients des méthodes chimiques et des méthodes physiques utilisables pour le suivi temporel d'une réaction.

**Q4.** On souhaite vérifier la loi de vitesse communément admise pour la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane (RCl), exemple de substitution nucléophile.

Proposer un protocole permettant de vérifier cette loi de vitesse et de déterminer la constante de vitesse  $k$ .

**Echantillon à préparer** : 1 mL de RCl (liquide,  $M = 92 \text{ gmol}^{-1}$ , densité = 0,851) dans 50 mL de solvant S1 constitué d'un mélange eau-propanone dans les proportions massiques 50% eau- 50% acétone

**Q5.** La vitamine C, ou **acide ascorbique** (noté  $\text{AscH}_2$ ), est d'importance pour l'organisme puisqu'elle permet, notamment, *via* son rôle d'antioxydant, de limiter la quantité de radicaux libres, néfastes pour les cellules.



**L'objectif est d'étudier la cinétique d'une réaction illustrant les propriétés réductrices de la vitamine C, en l'occurrence sa capacité à réduire les ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  en ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .**

▪ **Solutions mises à votre disposition**

Solution aqueuse d'acide ascorbique  $C_0 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Solution aqueuse d'acide nitrique  $C_a = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$

Solution aqueuse de ferricyanure de potassium ( $3 \text{ K}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ )  $C = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  : on peut constater que cette solution est colorée en jaune.

▪ **Données :**

\*Les solutions aqueuses d'acide ascorbique et de son oxydant conjugué sont incolores ; il en est de même pour les solutions aqueuses de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et les solutions aqueuses d'acide nitrique.

\*Potentiels standard redox à  $25^\circ\text{C}$

$E^\circ (\text{AscH} / \text{AscH}_2) = 0,13 \text{ V}$       $E^\circ (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,36 \text{ V}$

**On suppose que la réaction admet un ordre partiel par rapport à chacun des réactifs et que la loi de vitesse s'exprime selon  $v = k_H [\text{AscH}_2]^p [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^q$  avec  $k_H$  constante de vitesse dépendant du pH du milieu.**

**Dans la suite les réactifs seront introduits en proportions stoechiométriques et la réaction sera réalisée en milieu acide ; les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont introduits en excès de façon à ce que leur concentration puisse être considérée pratiquement constante au cours du temps.**

**5a.** Expliquer pourquoi la spectrophotométrie peut être retenue comme méthode du suivi cinétique de la réaction.

• La longueur d'onde de travail peut-elle être fixée à  $\lambda = 400 \text{ nm}$  ? Décrire l'expérience qui permettrait de confirmer votre réponse.

• Etablir dans les conditions retenues l'expression de l'absorbance en fonction du temps.

• Le spectrophotomètre utilisé permet d'enregistrer l'évolution de l'absorbance en fonction du temps ; il suffit de compléter le paramétrage : durée d'acquisition (exemple : 15 minutes) / Intervalle de temps entre 2 mesures (exemple : 30 s) / début des mesures ( exemple : 1 minute après le démarrage )  
Préciser le protocole expérimental à mettre en œuvre .

**5b.** Expliquer pourquoi la potentiométrie pourrait aussi être retenue comme méthode de suivi . Préciser le matériel nécessaire à ce suivi et établir l'expression de la grandeur mesurée en fonction du temps .  
5c.

**Q6.** On souhaite vérifier que la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est d'ordre 1 par rapport aux ions iodure et d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate.

Equation bilan de la réaction étudiée :  $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightleftharpoons I_2 + 2SO_4^{2-}$  (1)

**6a.** Proposer une méthode de suivi cinétique de la réaction , en analysant les inconvénients éventuels ;

**6b .** En supposant qu'un suivi expérimental permette de tracer la courbe donnant les variations de  $[S_2O_8^{2-}]$  en fonction du temps , présenter schématiquement une démarche pour vérifier les ordres partiels et déterminer l'énergie d'activation de la réaction .

**6c .** Analyser le protocole suivant

◆ Dans un erlenmeyer préparer la solution S :

25 mL d'une solution de KI à  $0,2 \text{ molL}^{-1}$  + 75 mL de  $Na_2S_2O_3$  ( $8 / 30 \text{ molL}^{-1}$ )

**Ce mélange est placé dans la burette .**

◆ Dans un bécher , on introduit

5 mL d'une solution de KI  $0,2 \text{ molL}^{-1}$  puis

1 mL de la solution de la burette

+ pointe de spatule de thiodène . : la solution reste incolore

On introduit – le plus rapidement possible – 15 mL de solution de  $S_2O_8^{2-}$   $0,2 \text{ molL}^{-1}$  ( S'assurer que cette dernière solution est bien homogène )

Lorsque tout le  $S_2O_8^{2-}$  a été introduit , noter la température du mélange ( $T_{exp}$ ) et déclencher le chronomètre .

Noter le temps  $t_1$  pour lequel la coloration violette apparaît et ajouter alors rapidement 1 mL du mélange contenu dans la burette : la solution redevient incolore .

Attendre à nouveau que la coloration violette réapparaisse et noter le temps  $t_2$  ....

Répéter ces opérations jusqu'à 15 mL de mélange versé .

### ***Interprétation et exploitation des résultats expérimentaux***

Montrer qu'à tout instant, la concentration en ions  $I^-$  reste constante dans le bécher.

Montrer qu'à l'instant  $t_n$ , on a :  $[S_2O_8^{2-}] = \frac{30 - n}{10(20 + n)}$

Montrer graphiquement que l'ordre partiel par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  est égal à 1. Déterminer la constante de vitesse apparente  $k_1(T_{exp})$  ainsi que le temps de demi-réaction.