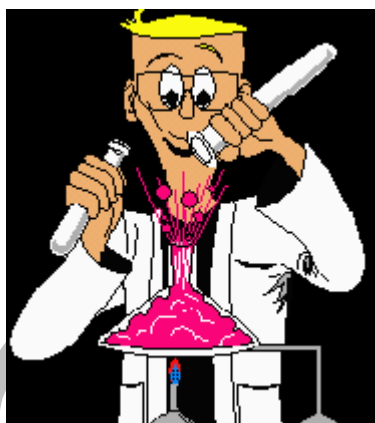


# CINETIQUE CHIMIQUE



(PRE REQUIS DE PREMIERE)

## *Définition d'une réaction chimique*

*Une réaction chimique est le résultat de chocs efficaces et aléatoires de molécules entre elles. L'avancement d'une réaction est égal au nombre de moles de molécules nouvelles. Le but est souvent de trouver les facteurs cinétiques qui améliorent l'avancement, en tenant compte de la nature de la réaction*

## *Réactions d'oxydoréduction*

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur.

Un oxydant est une entité chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une entité chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons

Une oxydation est une perte d'électrons

Une réduction est un gain d'électrons.

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, un oxydant est réduit et un réducteur est oxydé.

**Dans un QCM retenir une seule définition et en déduire les autres**

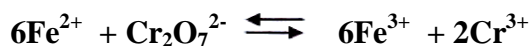
La difficulté est de savoir si un composé se comporte comme un **oxydant** ou comme un **réducteur**.

Suivant la réaction d'oxydoréduction envisagée, un même élément chimique peut jouer différents rôles. La réponse au niveau de terminale se situe obligatoirement dans l'énoncé du problème, ou dans la connaissance des **tables de potentiel redox** (très utile mais hors programme, voir la fin de ce cours)

Une réaction d'oxydoréduction implique **un transfert d'électrons**. Une oxydation est une perte d'électrons alors qu'une réduction est un gain d'électrons.

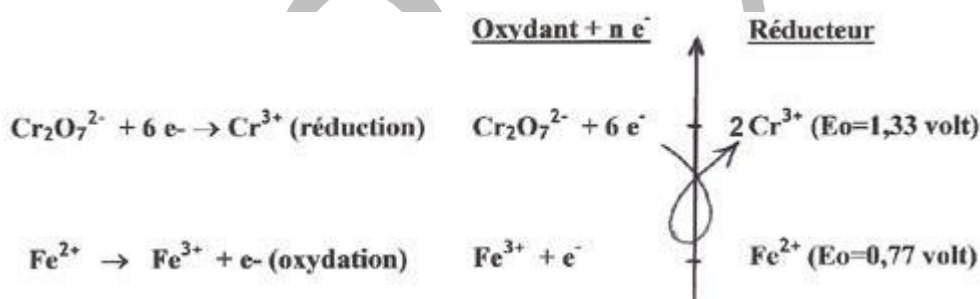
Un agent réducteur perd des électrons, il sera donc oxydé. Un agent oxydant gagne des électrons, il sera donc réduit.

Dans la réaction suivante :



$\text{Fe}^{2+}$  est oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  car le fer perd un électron. C'est l'inverse pour le chrome. Le nombre d'électrons échangés est de 6 après avoir équilibré la réaction.

On peut séparer cette réaction en deux demi réactions, chacune d'elles impliquant un couple redox :

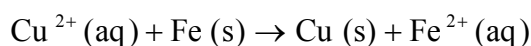


Pour savoir **dans quel sens** une réaction redox a lieu **spontanément**, on peut utiliser la règle du gamma (cf. schéma ci-dessus). Les valeurs permettant de faire ce schéma proviennent du tableau en fin de cours.

On sait également que spontanément, **l'oxydant le plus fort oxyde le réducteur le plus fort**, le couple de référence étant  $\text{H}^+/\text{H}_2$  avec un potentiel standard  $E_0 = 0\text{V}$ .

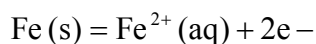
(Pour l'instant il s'agit d'un moyen mnémotechnique)

### **Exemple de réaction d'oxydoréduction**

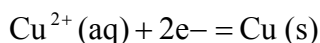


On observe un changement de couleur et la perte en masse du métal fer

Dans l'expérience précédente, un atome de fer perd deux électrons : **il est oxydé**



Un ion cuivre II gagne deux électrons : **il est réduit**

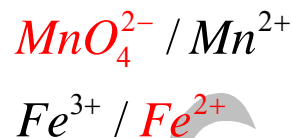


*Le signe = traduit la possibilité de passer d'une forme à l'autre selon les conditions.  
Le nombre d'électrons perdus doit être égal au nombre d'électrons gagnés.  
Vérifier toujours l'égalité des charges entre produits et réactifs*

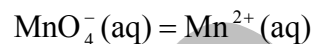
### *Méthode pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction*

Exemple de la réaction entre l'ion permanganate et l'ion ferreux

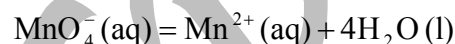
Ecrire les couples en présence et souligner les espèces réactives



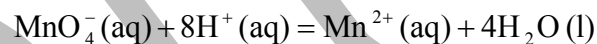
- Isoler une première demi équation électronique



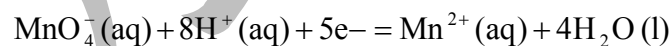
- Assurer la conservation de l'élément oxygène avec des molécules d'eau



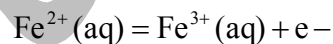
- Assurer la conservation de l'élément hydrogène avec des protons solvatés en milieu acide



- Assurer la conservation de la charge avec des électrons

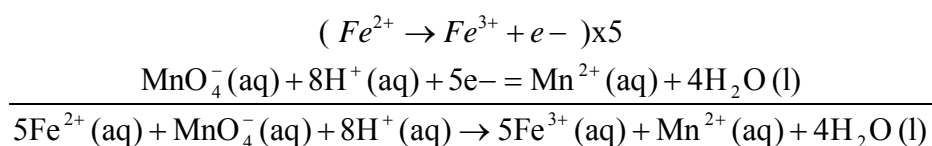


- Refaire les étapes ci-dessus pour l'autre demi équation électronique



- Réunir les deux demi équations électroniques précédentes avec le même nombre d'électron donné et reçus

- En déduire l'équation bilan



# CINETIQUE EN TERMINALE

## Classification qualitative

Trois catégories de transformations chimiques :

### Les transformations quasi instantanées

On dit que la réaction est rapide. Sa durée est inférieure à la seconde. On ne peut pas observer l'évolution de la réaction à l'œil. C'est le cas de certaines réactions de précipitation. La formation du précipité se fait instantanément.

### Les transformations lentes.

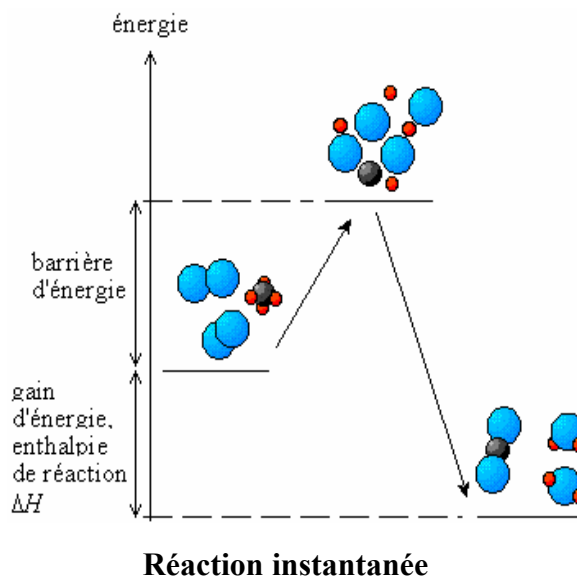
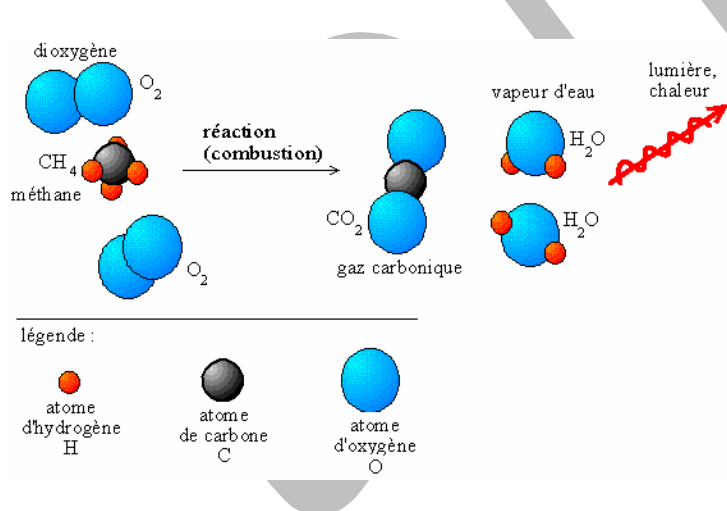
Une réaction est lente si sa durée est de l'ordre de quelques secondes à plusieurs minutes. On peut observer l'évolution de la réaction.

### Les transformations extrêmement lentes ou infiniment lentes

Une réaction est infiniment lente si sa durée est de l'ordre de plusieurs jours à plusieurs semaines. On ne peut pas observer l'évolution de la réaction à l'œil.

Attention les considérations thermochimiques ne sont pas au programme de terminale mais il est intéressant de les avoir présentes à l'esprit.

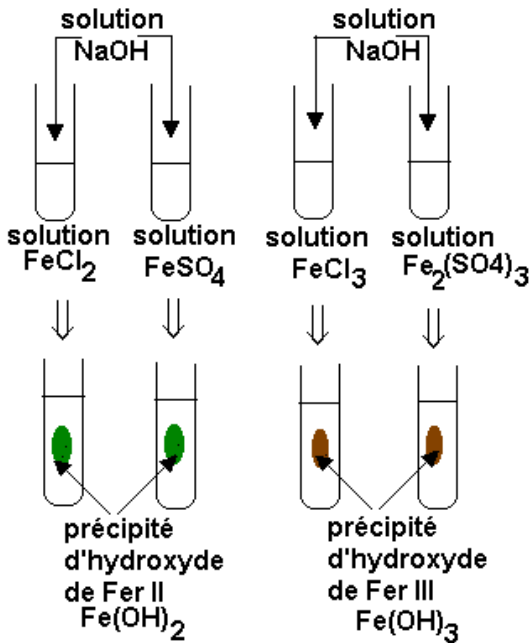
Ne pas confondre réaction **instantanée** et **spontanée**



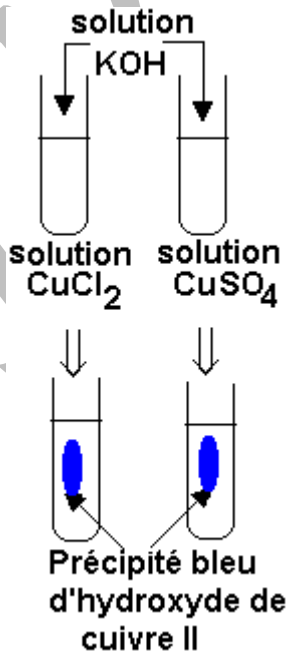
- Une réaction spontanée n'est pas forcément instantanée
- Dans une équation chimique, on ne met une flèche que lorsque la réaction est totale (donc jamais en terminale)

## Transformation rapide ou quasi instantanée

Réactions de précipitation souvent employées comme test d'identification



L'équation de la formation de l'hydroxyde de Fer II est :  
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe(OH)}_2$   
- L'équation de la formation de l'hydroxyde de Fer III est :  
 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3$



La couleur des deux solutions est la même, bleue. Elle est due à la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

On ajoute à chaque tube quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de potassium. On constate la formation dans chacun de deux tubes du même précipité qui est l'**hydroxyde de Cuivre II** de couleur bleue.

Les ions qui participent à la formation de ce précipité bleu sont les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les ions  $\text{OH}^-$ .

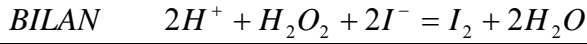
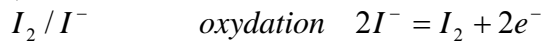
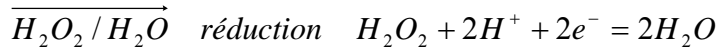
L'équation de formation de l'hydroxyde de Cuivre II est :  
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu(OH)}_2$

## *Transformation lente*

### Exemple de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

Écrire l'équation de la réaction chimique.

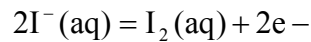
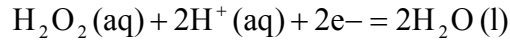
On mélange  $H_2O_2$  et  $I^- (K^+, I^-)$



Les  $H^+$  sont apportés par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$

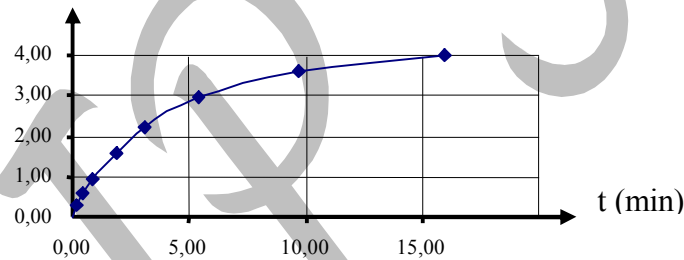
L'empois d'amidon sert de test d'identification de  $I_2$  (bleu)

### Equation bilan

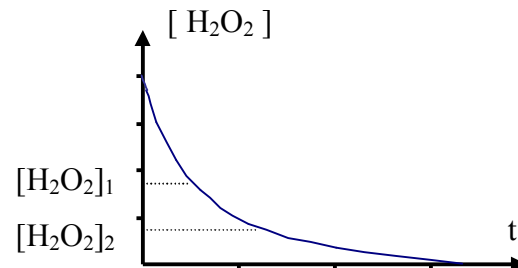
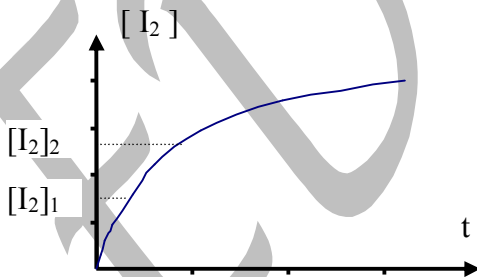


$[I_2]$  en mol  $\cdot L^{-1}$

On mesure la concentration en diiode dans le milieu réactionnel en fonction du temps :

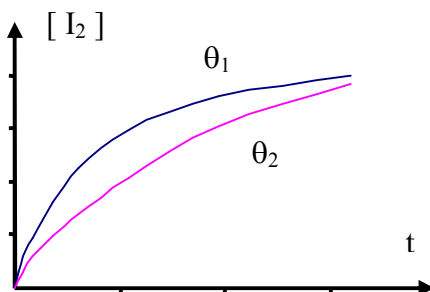


### Influence de la concentration sur l'allure de la courbe

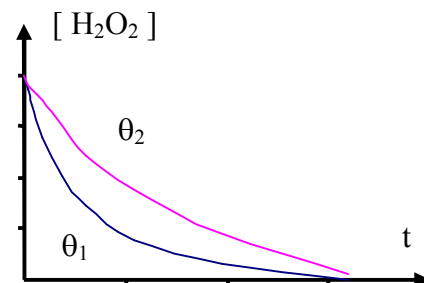


**Les vitesses de la formation d'un produit et de la disparition d'un réactif diminuent quand la concentration des réactifs diminue.**

### Rôle de la température sur les coefficients de pente



$$\theta_1 > \theta_2$$



**A concentration égale, les vitesses de la formation d'un produit ou de la disparition d'un réactif augmentent avec la température.**

Exemple de la dismutation du thiosulfate de soufre

Écrire l'équation de la réaction de dismutation

Réaction du thiosulfate		Le thiosulfate est à la fois réduit en soufre et oxydé en dioxyde de soufre, on dit qu'il est <b>dismuté</b>
$\overrightarrow{S_2O_3^{2-} / S}$	<i>réduction</i> $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S + 3H_2O$	
$\overleftarrow{SO_2 / S_2O_3^{2-}}$	<i>oxydation</i> $S_2O_3^{2-} + H_2O = 2SO_2 + 2H^+ + 4e^-$	
	<b>BILAN</b> $S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S + SO_2 + H_2O$	

## *Comment acquérir les données numériques*

### 1) Méthode chimique

**Méthode destructive**, peu commode pour les raisons suivantes:

a) Il faut titrer soit l'un des réactifs, soit l'un des produits pour déterminer  $x = f(t)$  avec le tableau d'évolution.

b) L'étude est effectuée en discontinu. Pour être valable, tous les autres paramètres expérimentaux doivent rester constants, ce qui est difficilement réalisable.

On effectue souvent une **trempe** sur le produit à doser :

**L'échantillon à doser est dilué dans de l'eau glacée pour stopper la réaction. La trempe met en jeu simultanément les facteurs cinétiques concentration et température.**

c) Il faut effectuer des prélèvements dans le milieu réactionnel ou disposer de plusieurs échantillons. Dans tous les cas, il faut travailler sur des **quantités relativement importantes**.

### 2) Méthodes physiques

1) **Conductimétrie** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions subissant une transformation, la mesure de la conductivité permet d'accéder à la concentration de ces ions.

2) **PH-métrie** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions oxonium  $H_3O^+$  subissant une transformation, la mesure du pH donne accès à la concentration de ces ions.

3) **Mesure de volume ou de pression** : lorsqu'un gaz est mis en jeu.

4) **Spectrophotométrie** : Utilisée lorsque l'une des espèces mises en jeu est colorée.

Ces méthodes physiques sont de plus en plus utilisées pour les raisons suivantes :

Les mesures se font en **continu**, elles sont **rapides**, elles nécessitent de **faibles quantités de matière**.

**Toutes ces méthodes sont mises en œuvre dans des problèmes de bac, dont la résolution doit être assimilée.**

## Cinétique et avancement

**Vous devez maîtriser la mise en forme des données sous la forme d'un tableau d'avancement**

L'avancement **X** est la **quantité de matière** de l'un des produits.

Vitesse volumique de réaction

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

(V est le volume total de la solution exprimé en litre)

Soit la réaction

A + 2B → 3C + 4D				
T = 0	N <sub>a</sub>	N <sub>b</sub>	0	0
En cours	N <sub>a</sub> - x	N <sub>b</sub> - 2x	3x	4x
final	N <sub>a</sub> - x <sub>f</sub>	N <sub>b</sub> - 2x <sub>f</sub>	3x <sub>f</sub>	4x <sub>f</sub>

$[I_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot V_{\text{éq}}}{2 \cdot V_{\text{échantillon}}} X_{\text{max}}$  correspond au réactif limitant (à ne pas confondre avec **X<sub>f</sub>** qui correspond à la **quantité de produit réellement obtenu**)

**Relation entre les vitesses des différents éléments :**

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{d(A-x)}{dt} = -\frac{d(B-2x)}{dt} = +\frac{d(C-3x)}{dt} = \frac{d(D-4x)}{dt}$$

$$v = \frac{dy}{dt} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dB}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dD}{dt}$$

### Attention

Le signe - signifie qu'il s'agit de la vitesse de disparition d'un réactif

La valeur numérique doit toujours être positive et suivie de l'unité correcte

Elle est égale à l'opposée du coefficient de pente de la tangente.

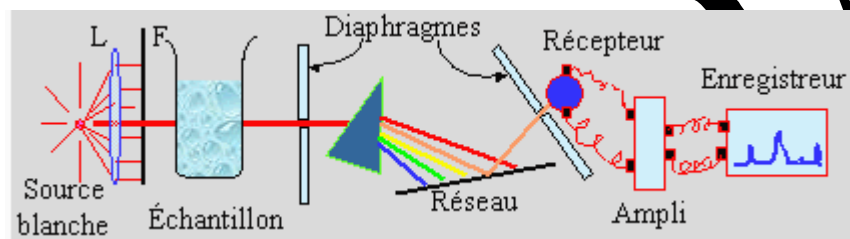


# Problèmes classiques

*L'acide oxalique  $H_2C_2O_4$  et l'ion permanganate  $MnO_4^-$*

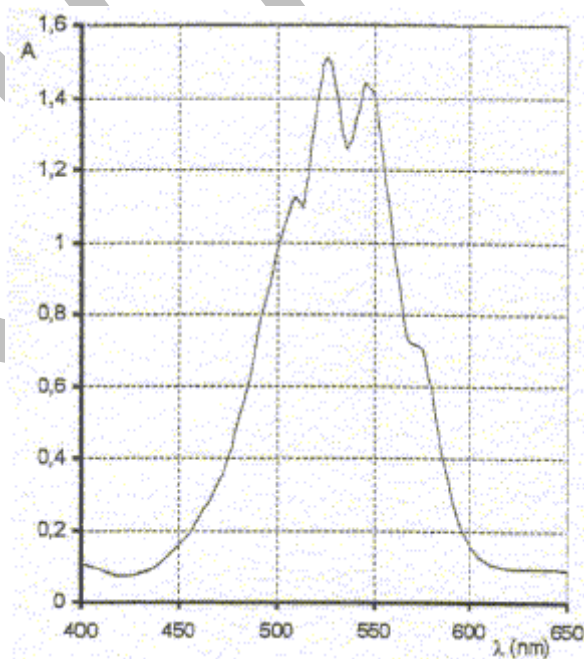
*Suivi par spectrophotométrie.*

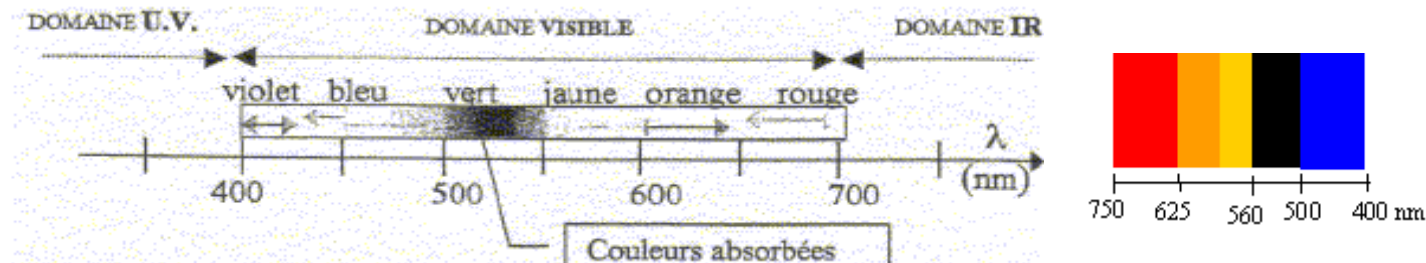
Réglage du spectrophotomètre :



Afin d'effectuer les mesures de l'absorbance du milieu réactionnel, on doit régler la longueur d'onde de la lumière dans la gamme de longueurs d'onde que la solution va absorber principalement (la complémentaire de la coloration observée).

Dans la réaction étudiée seule l'ion permanganate est coloré. Pour choisir cette longueur d'onde on effectue le spectre d'absorption d'une solution diluée de permanganate de potassium.





Dans quelle gamme de longueur d'onde doit-on choisir la lumière produite par le spectrophotomètre ?

La solution de permanganate de potassium absorbe le vert (bande noire). La gamme de longueur d'onde absorbée est 500 - 560 nm.

Le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde donnant le maximum d'absorption.

Quelle est la couleur de l'ion permanganate en solution aqueuse ?

La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée, donc la solution de permanganate de potassium est violette.

Expérience :

Dans un bécher de 50 mL on mélange  $V_1 = 10$  mL d'une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration  $C_1 = 0,001$  mol/L.

On ajoute une spatule de nitrate de manganèse II,  $Mn(NO_3)_2$  ; les ions  $Mn^{2+}$  catalysent la réaction. On suppose que le volume de la solution ne varie pas lors de la dissolution de ce solide.

A l'instant  $t=0$ , on ajoute  $V_2=10$  mL d'une solution d'acide oxalique de concentration  $C_2= 0,01$  mol/L. On homogénéise le mélange et on verse immédiatement une partie du mélange dans une cellule du spectrophotomètre. Toutes les minutes on note les valeurs de l'absorbance de la solution.

temps (min)	1	2	3	4	5	6	7	8
absorbance A	0,65	0,42	0,275	0,175	0,115	0,075	0,045	0,03

On rappelle que l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration molaire des ions permanganate. Dans les conditions de l'expérience  $A= 2000 [MnO_4^-]$

La réaction est une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les couples oxydant / réducteur suivants :  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  ;  $CO_2 / H_2C_2O_4$

La réaction est totale.

1. Ecrire l'équation de la réaction.

a) Ecrivez de manière claire les données

Solution  $MnO_4^-$   $C_1 = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>  $V_1 = 10$  mL

Solution  $H_2C_2O_4$   $C_2 = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>  $V_2 = 10$  mL

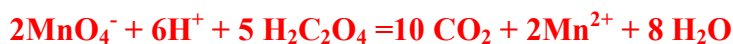
b) Ecrire les couples en présence

c) Ecrire les demi équations

Réduction de l'ion permanganate :

$2 \times \{ MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O \}$  (réduction = gain d'électrons)

## Oxydation de l'acide oxalique :



Montrer que le protocole est tel que l'acide oxalique est en excès

## Quantité de matière initiale

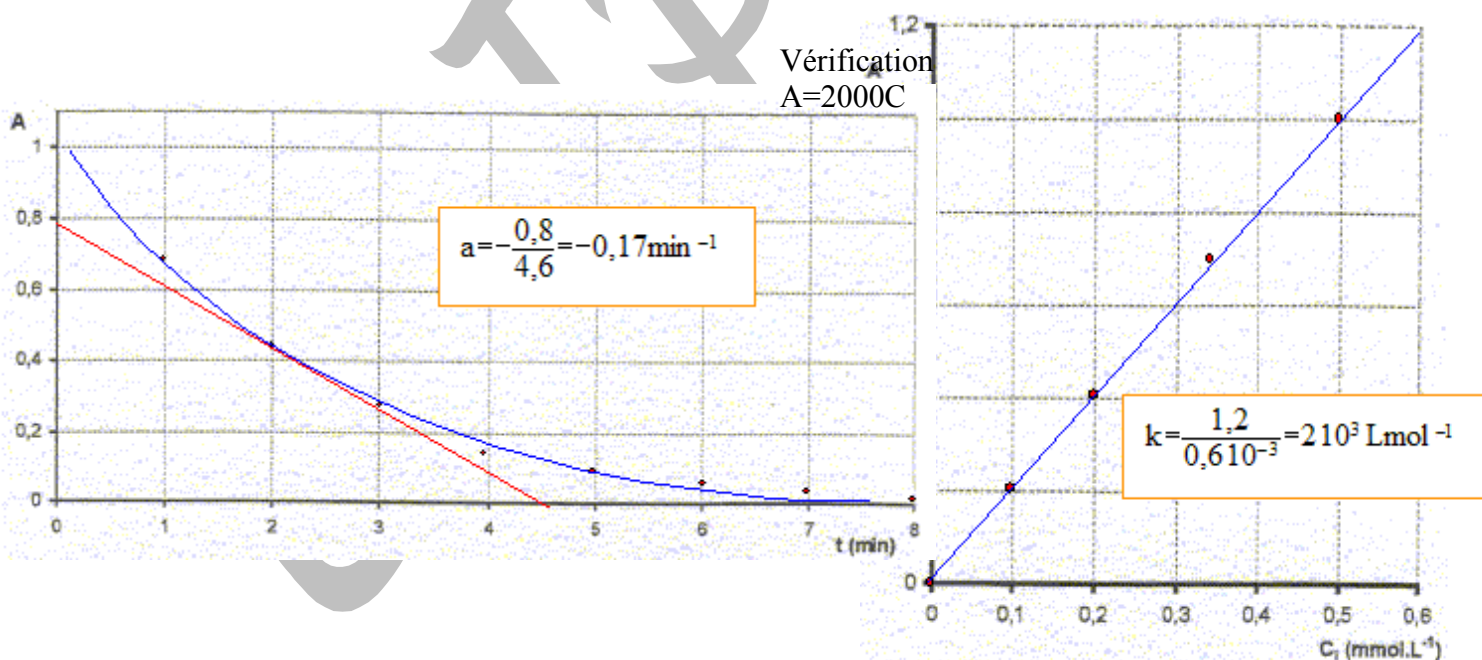
$$\underline{n_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-3} \times 0,01 = 10^{-5} \text{ mol} = 0,01 \text{ mmol}}$$

$$\underline{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} := 0,01 \times 0,01 = 10^{-4} \text{ mol} = 0,1 \text{ mmol}}$$

On construit le tableau d'avancement

	$2\text{MnO}_4^-$	$5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$+ 6\text{H}^+$	=	$10 \text{CO}_2$	$+ 2\text{Mn}^{2+}$	$+ 8 \text{H}_2\text{O}$
initial	$10^{-5} \text{ mol}$	$10^{-4} \text{ mol}$	excès		0	0	solvant
en cours	$10^{-5} - 2x$	$10^{-4} - 5x$			$10x$	$2x$	solvant
final	$10^{-5} - 2x_{\text{max}} = 0$ $x_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	$10^{-4} - 5x_{\text{max}}$ $= 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$			$10x_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$2x_{\text{max}} = 10^{-5} \text{ mol}$	solvant

2. Représenter sur un graphique les valeurs de l'absorbance en fonction du temps.



D'après la loi de Beer Lambert l'absorbance est toujours proportionnelle à la concentration

Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction, puis en fonction de l'absorbance.

Soit  $A = 2000 (10^{-5} - 2x)/V$  et en dérivant par rapport au temps :

$$dA/dt = 2000 * (-2) / V dx / dt \text{ ou } \boxed{v = 1/V dx/dt = -1/4000 dA/dt}$$

a) A l'aide du graphe déterminer la valeur de cette vitesse à la date  $t = 4$  min.

$$v(t=4 \text{ min}) = 0,083/4000 = \underline{2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}$$

b) A l'aide des données du protocole déterminer l'absorbance de la solution à la date  $t=0$ , valeur inaccessible à la mesure.

$[\text{MnO}_4^-]_{t=0}$  dans le mélange avant que la réaction ne débute :  $10^{-5} / ((10+10) 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

$$\boxed{A_{t=0} = 2000 [\text{MnO}_4^-]_{t=0} = 2000 * 5 \cdot 10^{-4} = 1}$$

c) Déterminer par le calcul la concentration de l'ion permanganate lorsque l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final de la réaction. En déduire le temps de demi réaction.

Le temps de demi réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de la valeur de l'avancement final. La réaction étant totale, l'avancement final est égal à l'avancement maximal soit  $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

$$x_{1/2} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = (10^{-5} - 2x)/V \text{ avec } V = 0,02 \text{ L}$$

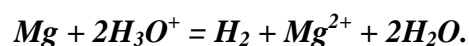
$$[\text{MnO}_4^-] = (10^{-5} - 2 * 2,5 \cdot 10^{-6}) / 0,02 = \underline{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

$$A = 2000 [\text{MnO}_4^-] = 2000 * 2,5 \cdot 10^{-4} = 0,5$$

on reporte sur la courbe , on en déduit  $t_{1/2} = 1,7 \text{ min}$

## Étude cinétique en suivant la pression

L'expérience suivante a pour but de déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium dont l'équation de la réaction est :



La transformation est supposée totale.

Protocole :

Dans un ballon on introduit un volume  $L=10 \text{ mL}$  d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Cl}^-$ ) de concentration  $C= 8 \text{ mol/L}$ . A l'instant initial on plonge un ruban de magnésium de longueur  $L= 5,1 \text{ cm}$ . Très rapidement on ferme le ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre. On note régulièrement la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

Données : masse linéique du ruban de magnésium :  $\mu = 1 \text{ g/m}$  ; masse molaire du magnésium :  $24,3 \text{ g/mol}$ ;

Volume du ballon vide :  $V_0 = 100 \text{ mL}$  ;  $P_{\text{atm}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ;  $T = 293 \text{ K}$  ;  $R = 8,31 \text{ S.I}$

## Étude théorique de la réaction :

1. Déterminer les quantités de matière de chacun des deux réactifs à l'état initial.

### Quantité de matière initiale

Mg : masse (g) / masse molaire (g/mol)

Masse =  $1 \cdot 0,051 = 0,051$  g donc  $0,051/24,3 = 2,1 \cdot 10^{-3}$  mol = 2,1 mmol.

Ion oxonium : concentration (mol/L) fois volume (litre) =  $8 \cdot 0,01 = 0,08$  mol = 80 mmol

2. Déterminer la valeur  $x_{max}$  de l'avancement maximal.

3. A l'instant initial, la pression dans le ballon est égale à la pression atmosphérique. Au fur et à mesure de la production de gaz, la pression va augmenter. Son expression générale est  $P = P_{atm} + P(H_2)$  où  $P(H_2)$  est la pression du dihydrogène occupant tout le volume disponible dans le ballon.

- Donner l'expression de la quantité de matière de dihydrogène produit en fonction de l'avancement  $x$ .

- En déduire l'expression de l'avancement  $x$  en fonction de la pression totale  $P$  des volumes  $V_0$  et  $V$ , de la température  $T$  et de  $P_{atm}$ . On considère que  $H_2$  se comporte comme un gaz parfait.

### Suivi de la pression

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
P ( $10^5$ Pa)	1,1	1,13	1,24	1,34	1,41	1,48	1,54	1,6	1,65

1. Calculer les valeurs de l'avancement  $x$  de la réaction aux dates étudiées.

	Mg	+ 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	= H <sub>2</sub>	+ Mg <sup>2+</sup>	+ 2H <sub>2</sub> O.
initial	2,1 mmol	80 mmol	0	0	
en cours	2,1-x	80-2x	x	x	
final	2,1-x <sub>max</sub> =0 x <sub>max</sub> = 2,1 mmol	80-2x <sub>max</sub> =75,8 mmol	x <sub>max</sub> = 2,1 mmol	x <sub>max</sub> = 2,1 mmol	

2. Représenter graphiquement l'évolution de l'avancement en fonction du temps

$$x = n_{H_2} = P_{H_2} (V_0 - V) / (RT)$$

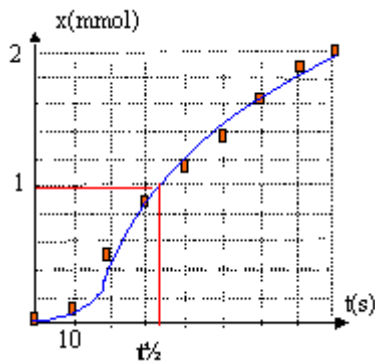
$$P_{H_2} = P - P_{atm}$$

$$x = (P - P_{atm})(V_0 - V) / (RT). \text{ (volume en m}^3\text{)}$$

$$x = 10^5 (P - 1,1)(0,1 - 0,01) 10^{-3} / (8,31 \cdot 293)$$

$$x = 3,7 \cdot 10^{-3} (P - 1,1). \text{ exprimé en mol}$$

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
P ( $10^5$ Pa)	1,1	1,13	1,24	1,34	1,41	1,48	1,54	1,6	1,65
$x = 3,7 \cdot 10^{-3} (P - 1,1)$	0	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$



Définir le temps de demi réaction  $t^{1/2}$  et déterminer graphiquement sa valeur.

Le temps de demi réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de la valeur de l'avancement final : le graphe indique environ  $t^{1/2} = 34$  s.

3. Déterminer les valeurs des pressions  $P_{max}$  et  $P_{1/2}$  (respectivement pression maximale et pression au temps de demi-réaction).

$$x = 3,7 \cdot 10^{-3} (P - 1,1) \text{ donne } P = 1,1 + x / 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ (pression en bar)}$$

$$P_{max} = 1,1 + 2,1 / 3,7 = 1,67 \text{ bar}$$

$$P^{1/2} = 1,1 + 1,05 / 3,7 = 1,38 \text{ bar}$$

4. Au bout de 80 s, peut-on dire que la réaction est terminée ? Justifier.

Au bout de  $t=80$ s, l'avancement est très proche de la valeur  $x_{max}$  (soit 2,1 mmol) : on peut considérer la réaction pratiquement terminée.

### Influence de certains paramètres

1. Si on avait utilisé la même masse de magnésium que précédemment mais sous forme de limaille (poudre fine), la valeur du temps de demi réaction aurait-elle été plus grande ou plus petite que dans l'expérience précédente ? Justifier.

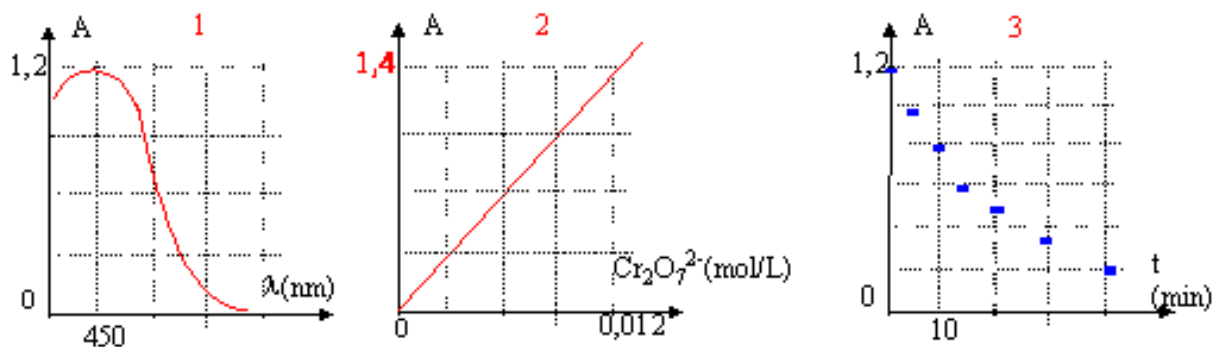
La réaction s'effectue à la surface du magnésium solide : en augmentant la surface du solide (en utilisant une poudre), on augmente la surface de contact entre les réactifs ; en conséquence la vitesse de la réaction va augmenter. Alors  $t^{1/2}$  diminue et sera inférieur à la valeur précédente.

2. Même question si on avait placé le ballon dans un cristalliseur d'eau chaude.

La vitesse de la réaction augmente avec la température : alors  $t^{1/2}$  sera inférieur à 34 s si on travaille à une température plus élevée.

## Suivi de réaction par spectrophotométrie

L'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'oxydant du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ . L'acide oxalique est le réducteur  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  du couple  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 / \text{CO}_2$ .



1. *Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit entre l'ion dichromate et l'acide oxalique en milieu acide.*

**Pour R-Cl : masse molaire = 92,6 g/mol ; densité d= 0,85.**

**Réduction de l'oxydant :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$**

**Oxydation du réducteur : 3 fois  $\{ \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \}$**

**Oxydo-réduction:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6 \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$**

**$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6 \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$**

2. *On suit l'évolution de la réaction par spectrophotométrie.*

- A quelle longueur d'onde faut-il se placer (figure 1) pour déterminer le plus précisément possible la concentration des ions dichromate ? Justifier.
- Justifier la couleur orangée de la solution.

**On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption soit 450 nm.**

**La solution absorbe dans le bleu ; la couleur complémentaire du bleu est le jaune, couleur de la solution contenant les ions dichromates.**

3. *Justifier l'utilité du graphe n°2.*

- Déterminer l'équation  $A = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$

**A partir de solutions étalons de concentrations connues, on trace la courbe d'étalonnage pour  $\lambda = 450 \text{ nm}$  : à partir de la mesure de l'absorbance de la solution à titrer. On peut alors en déduire la concentration.**

**L'absorbance est proportionnelle à la concentration en ion dichromate ( figure 2) ; déterminer le coefficient directeur de la droite : ce coefficient vaut :  $1,4 / 0,012 = 116,7 \text{ L mol}^{-1}$ .**

**$A = 116,7 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  ou  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8,7 \cdot 10^{-3} A$**

4. *A t=0 on réalise le mélange suivant :*

- $v_1 = 10 \text{ mL}$  acide oxalique à  $C_1 = 0,4 \text{ mol/L}$  ;
- $v_2 = 10 \text{ mL}$  solution acidifiée dichromate de potassium à  $C_2 = 0,02 \text{ mol/L}$

On agite et on place une partie du mélange dans une cuve dans un spectrophotomètre. On relève l'absorbance ( figure 3).

Déduire de la courbe  $A=f(t)$  la représentation graphique de  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = f(t)$

Le graphe  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = f(t)$  a même allure que le graphe  $A= f(t)$  car  $A$  et  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  sont proportionnelles.

5. Dresser le tableau d'évolution du système.

Quantité initiale des réactifs (mol) = concentration (mol/L) fois volume (L)

Dichromate :  $0,02 \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,2 \text{ mmol}$

Acide oxalique :  $0,4 \cdot 0,01 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4 \text{ mmol}$

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+3 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	+8 $\text{H}^+$	--> 2 $\text{Cr}^{3+}$	+ 6 $\text{CO}_2$	+ 7 $\text{H}_2\text{O}$
initial	0,2 mmol	4	excès	0	0	solvant
en cours	0,2-x	4-3x		2x	6x	
final	$0,2-x_{\text{max}} = 0$	$4-3x_{\text{max}} = 4-3 \cdot 0,2 = 3,4 \text{ mmol}$		$2x_{\text{max}}$	$6x_{\text{max}}$	

$0,2-x_{\text{max}} = 0$  donne  $x_{\text{max}} = 0,2 \text{ mmol}$  ;

Le réactif limitant est l'ion dichromate.

6. Montrer que l'avancement  $x$  est relié à l'absorbance  $A$  par la formule :  $x = (0,2-A/6) \cdot 10^{-3}$ .

- Calculer  $x$  pour différentes valeurs et tracer la courbe  $x= f(t)$ .

- Trouver le réactif limitant et déterminer le temps de demi réaction en supposant la réaction totale.

Quantité de matière d'ion dichromate restant en solution à une date  $t$  :  $(0,2- x) \text{ mmol}$

Volume de la solution : 20 mL

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] (0,2-x) / 20 = 8,7 \cdot 10^{-3} A$  (résultat trouvé ci dessus)

$0,2-x = 20 \cdot 8,7 \cdot 10^{-3} A = 0,174 A$

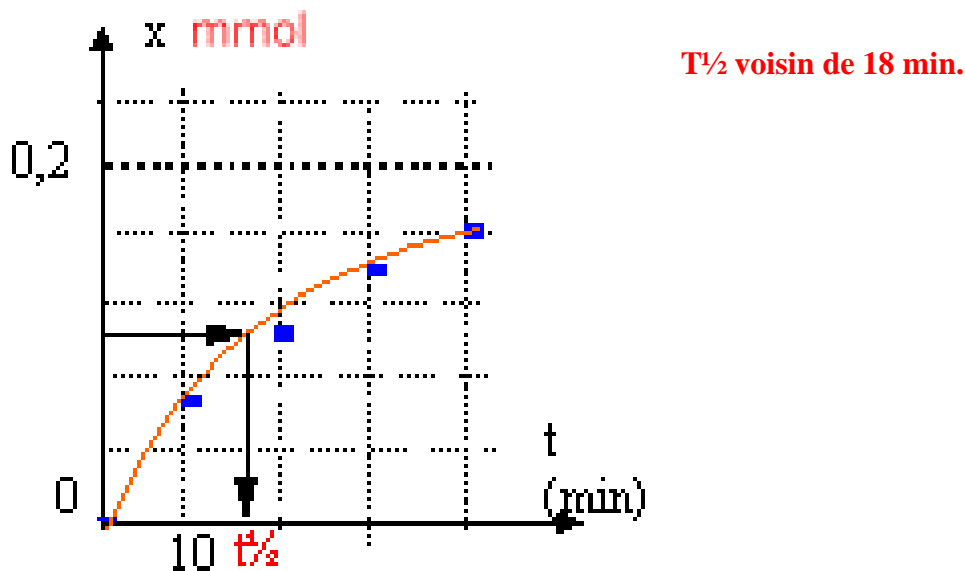
$x = 0,2-0,174 A = 0,2 -A/6 \text{ mmol}$  ou bien  $(0,2 -A/6) \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

temps (min)	0	10	20	30	40
A(lecture graphe 3)	1,2	0,8	0,5	0,3	0,2
x(mmol)	0	0,0667	0,117	0,15	0,167

Le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final.

L'avancement final est égal à l'avancement maximal pour une réaction totale.



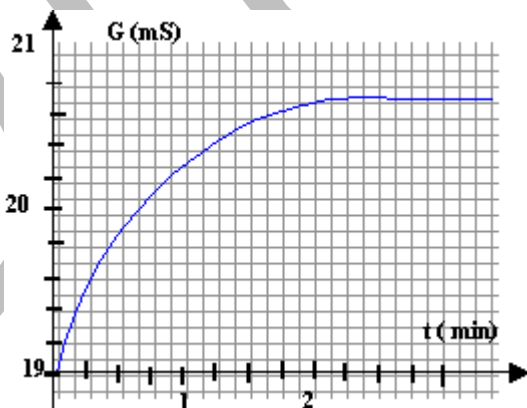


## Etude cinétique par conductimétrie

On s'intéresse à la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  et les ions iodures  $I^-$  en solution aqueuse.

Couples oxydant / réducteur :  $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$  et  $I_2 / I^-$ .

Dans un bécher on introduit un volume  $V_1 = 40$  mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium ( $2K^+ ; S_2O_8^{2-}$ ) de concentration  $C_1 = 0,1$  mol/L. À l'instant  $t=0$ , on ajoute  $V_2 = 60$  mL d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+ ; I^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,15$  mol/L. On obtient la courbe suivante :



1. Ecrire les demi équations électroniques pour chacun des deux couples qui interviennent dans cette réaction.

**Réduction de l'ion peroxodisulfate :  $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$**

**Oxydation de l'ion iodure :  $2I^- \rightarrow 2e^- + I_2$ .**

2. En déduire l'équation de la réaction entre les ions peroxodisulfates et les ions iodures.



3. En notant  $x$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ , donner les expressions des concentrations des diverses espèces présentes dans le mélange en fonction de  $x$  et du volume  $V$  de la solution. On négligera les ions oxonium et hydroxyde minoritaires devant les autres ions.

	$S_2O_8^{2-}$	$+2I^-$	$\rightarrow 2SO_4^{2-}$	$+ I_2$
initial	$40 \cdot 0,1 = 4 \text{ mmol}$	$60 \cdot 0,15 = 9 \text{ mmol}$	0	0
en cours	$4-x$	$9-2x$	$2x$	$x$
fin	$4-x_{\max}=0$ $x_{\max}=4 \text{ mmol}$	$9-2x_{\max}=1 \text{ mmol}$	$2x_{\max}=8 \text{ mmol}$	$x_{\max}=4 \text{ mmol}$

À la date  $t$ , concentration des espèces présentes :

$$[S_2O_8^{2-}] = (4-x)/V$$

$$[I^-] = (9-2x)/V$$

$$[SO_4^{2-}] = 2x/V$$

$$[I_2] = x/V$$

4. On rappelle que la conductance  $G$  d'une telle solution a pour expression  $G = k(\lambda_1[S_2O_8^{2-}] + \lambda_2[I^-] + \lambda_3[SO_4^{2-}] + \lambda_4[K^+])$  où les  $\lambda_i$  représentent les conductivités molaires ioniques (qui ne dépendent que de la nature de l'ion et de la température) et  $k$  la constante de cellule. Montrer que la relation entre la conductance  $G$  et l'avancement  $x$  de la réaction est de la forme :

$G = 1/V(A+Bx)$  où  $V$  est le volume constant de la solution, et  $A$  et  $B$  des constantes  $A = 1,9 \text{ mS L}$  et  $B = 42 \text{ mS L mol}^{-1}$ .

$$[K^+] = (40 \cdot 0,1 \cdot 2 + 60 \cdot 0,15) / 100 = 0,17 \text{ mol/L}$$

$$G = k/V(\lambda_1(4-x) + \lambda_2(9-2x) + \lambda_3 2x + \lambda_4 0,017)$$

$$G = k/V(4\lambda_1 + 9\lambda_2 + 0,017\lambda_4 + (2\lambda_3 - \lambda_1 - 2\lambda_2)x).$$

5. Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement  $x$ . En déduire son expression en fonction de  $G$ .

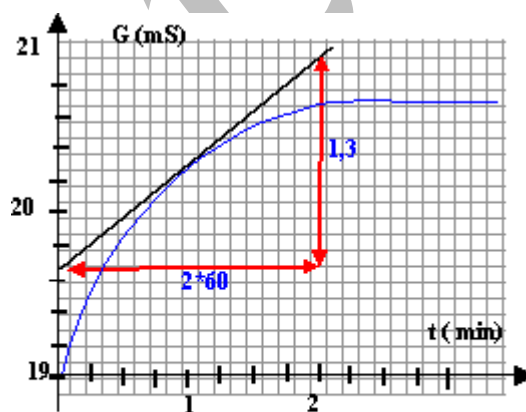
Vitesse volumique de la réaction :  $v = 1/V dx/dt$

$$G = 1/V (A+Bx);$$

Dériver par rapport au temps cette expression

$$dG/dt = B/V dx/dt \text{ soit } v = 1/B dG/dt.$$

6. A l'aide du graphique, déterminer la valeur de la vitesse volumique à la date  $t = 1 \text{ min}$ .



$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{t=1\text{min}} = \frac{1,3}{120} = 0,0108 \text{ mS s}^{-1}$$

$$v(t=1 \text{ min}) = 1/42 \cdot 0,0108 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

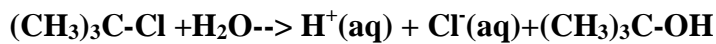
7. En utilisant le résultat précédent, déterminer graphiquement l'instant à partir duquel on peut que considérer la réaction est terminée.

Si  $dG/dt = 0$  (tangente horizontale) la vitesse de la réaction est nulle ; la réaction est alors terminée.

Lecture graphe : à partir de  $t = 2$  min la réaction peut être considérée comme terminée.

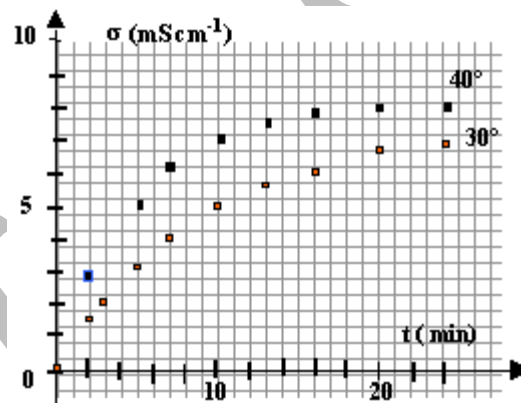
## Réaction suivie par conductimétrie

Le chlorure de tertiobutyle ( $(CH_3)_3C-Cl$ ) peut réagir avec l'eau :



Par la suite ( $(CH_3)_3C-Cl$ ) sera noté **R-Cl** et ( $(CH_3)_3C-OH$ ) sera noté **R-OH**.

Dans deux béchers différents on introduit 30 g d'eau et 20 g d'acétone. L'un des béchers est maintenu à  $40^\circ C$ , l'autre à  $30^\circ C$ . Quand l'équilibre thermique est atteint on plonge la sonde du conductimètre dans l'un des béchers et on met en route l'agitation. On ajoute alors 1 mL de tertiobutyle et on suit l'évolution de la conductivité  $\sigma$  en fonction du temps. On fait de même avec l'autre bécher.



1. Calculer la quantité initiale  $n_0$  de tertiobutyl R-Cl

Quantité de matière initiale de R-Cl :  $n_0$  (mol) = masse (g) / masse molaire (g/mol)

Masse (g) = densité \* volume (mL) =  $0,85 * 1 = 0,85$  g

$n_0 = 0,85 / 92,6 = 9,18 \cdot 10^{-3} = \underline{9,18 \text{ mmol}}$ .

2. Dresser le tableau d'évolution du système. A  $t_{\text{infini}}$ , la réaction supposée totale est terminée.

	R-Cl	eau	-->H <sup>+</sup>	+ Cl <sup>-</sup>	+ R-OH
initial	9,18 mmol	excès	0	0	0
en cours	9,18-x		x	x	x
final	9,18-x <sub>max</sub> = 0		x <sub>max</sub> = 9,18 mmol	x <sub>max</sub> = 9,18 mmol	x <sub>max</sub> = 9,18 mmol

$9,18 - x_{\text{max}} = 0$  donne  $x_{\text{max}} = 9,18 \text{ mmol}$

3. Quelles sont les espèces chimiques responsables de l'évolution de la conductivité ?

- Exprimer  $\sigma_{\text{infini}}$  conductivité au bout d'un temps très long en fonction de  $n_0$  et V ( volume total)
- Exprimer  $\sigma_t$  conductivité au bout d'un temps t en fonction de  $n_0$  et V .
- Montrer que  $x = n_0 \sigma_t / \sigma_{\text{infini}}$  (x: avancement de la réaction)

Les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  et les ions  $\text{H}^+$  sont responsables de l'évolution de la conductivité  $\sigma$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) c$$

$\lambda_{\text{H}^+}$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-}$  conductivité molaire ionique (  $\text{S m}^2/\text{mol}$  )

[  $\text{H}^+$  ] en  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

4. Calculer  $x$  à différentes dates pour les température  $30^\circ$  et  $40^\circ\text{C}$ . Regrouper les résultats sous forme d'un tableau. On donne  $\lambda_{\text{infini}} = 8,4 \text{ mS cm}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  et  $\lambda_{\text{infini}} = 7,6 \text{ mS cm}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

- Tracer les graphes  $x = f(t)$  pour les deux températures.
- Justifier les positions relatives des deux courbes
- Admettent-elles la même limite ?
- Calculer dans chaque cas le temps de demi réaction.

Pour R-Cl : masse molaire =  $92,6 \text{ g/mol}$  ; densité  $d = 0,85$ .

Au bout d'un temps très long, la réaction est terminée : celle ci étant totale l'avancement final est égal à l'avancement maximal et  $c = x_{\text{max}} / V = n_0 / V$

$$\sigma_{\text{infini}} = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) n_0 / V$$

$$\text{de même : } \sigma_t = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) x / V$$

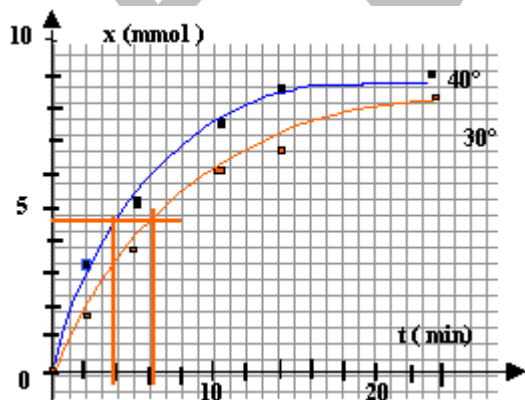
$$\sigma_t / \sigma_{\text{infini}} = x / n_0 \text{ d'où } x = n_0 \sigma_t / \sigma_{\text{infini}}$$

à  $30^\circ\text{C}$  :

date t (min)	0	2	5	10	14	25
$\sigma_t$ (lecture graphe)	0	1,5	3	5	5,5	7
$\sigma_t / \sigma_{\text{infini}}$	0	0,2	0,4	0,66	0,72	0,92
$x = n_0 \sigma_t / \sigma_{\text{infini}}$ (mmol)	0	1,8	3,6	6	6,6	8,4

à  $40^\circ\text{C}$  :

date t (min)	0	2	5	10	14	25
$\sigma_t$ (lecture graphe)	0	3	5	7	8	8
$\sigma_t / \sigma_{\text{infini}}$	0	0,36	0,6	0,83	0,95	0,95
$x = n_0 \sigma_t / \sigma_{\text{infini}}$ (mmol)	0	3,3	5,4	7,6	8,7	8,7



La température est un facteur cinétique : plus la température est élevée plus la durée de la transformation est courte.

D'où la position de la courbe bleue.

Ces deux courbes, issues de mesures expérimentales, admettent à peu près la même limite à savoir  $x_{\text{max}}$  voisin de  $n_0 = 9,18 \text{ mmol}$ .

Le temps de demi réaction est le temps au bout duquel  $x = \frac{1}{2} x_{\text{final}}$ .

À  $30^\circ\text{C}$  :  $t_{1/2} = 6 \text{ min}$

A  $40^\circ\text{C}$  :  $t_{1/2} = 4 \text{ min}$ .