

MC 17 : Cinétique chimique

Plan et transition

I- Détermination d'une loi de vitesse **

A) Calcul d'un ordre partiel par dégénérescence de l'ordre

Mesplède p. 199 : oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfate (manip 224)

Phase de manip : **Lancement réaction + prise de point**

Note : Faire la manip avec prélèvement micropipette, directement dans la cuve (diviser par 10 les volumes)

Tr : On a accès seulement à une constante apparente qui dépend de la concentration de I^- et de l'ordre partiel de I^- .

B) Vers une valeur de constante de vitesse

Mesplède p.199 : Variation de la concentration de I^-

Phase de manip : **Dilution de KI et tracé de courbe**

Note : Faire la manip avec 4 concentrations (KI à 1 ; 0,8 ; 0,5 et 0,2M)

Attention à modifier la concentration de I^- (dilution dans la cuve)

Tr : Les études cinétiques permettent d'accéder à la constante de cinétique. Mais celle-ci dépend de paramètre dont nous allons étudier l'influence.

II- Facteurs influençant la cinétique chimique

A) Influence de la température

Daumarie florilège p. 71 : solvolysé du bromure de tertiobutyl (manip 290)

Phase de manip : **Lancement de réaction + mesure de σ**

Note : A faire avec le bromure au lieu du chlorure

Tr : La température modifie la constante de vitesse k en modifiant l'énergie apportée au système. Néanmoins, il ne modifie pas l'état de transition, contrairement au solvant

B) Influence du solvant

Daumarie florilège p. 71 : solvolysé du bromure de tertiobutyl dans 2 solvants

Phase de manip : **Refaire un mélange en changeant les solvants**

Note : A faire aussi à différentes T pour avoir l'énergie d'activation

Tr : Pour modifier la cinétique, on peut aussi modifier le profil réactionnel en introduisant un catalyseur

III- Amélioration de la cinétique par la catalyse

Artero p. 135 + Fosset p. 334 : oxydation de l'ion tartrate catalysé par $Co(II)$ (manip 258)

Phase de manip : **Lancement de réaction + trempe**

Note : Faire UV-VIS de $CoCl_2$, du complexe catalyseur, de l'intermédiaire et du final

Faire la réaction sans catalyseur

Attention à bien rendre étanche le système avec du parafilm

Discours

Introduction :

- ◆ Deux aspects : **thermodynamique et cinétique**. Ici, seulement cinétique, toutes les réactions seront possible thermodynamiquement.
- ◆ Étude de la cinétique = **étude de la vitesse des réactions chimiques**
- ◆ Intérêt des études cinétique :
 - Pratique : **estimation du temps de réaction** (utile pour les industriels, diminution du coût)
 - Analytique : **information sur le mécanisme** de la réaction, sur les étapes cinétiquement limitantes
- ◆ Pour les **réactions admettant un ordre**, constant et indépendant du temps et des concentrations : vitesse relié aux concentrations des réactifs et à la constante de vitesse selon une **loi empirique**
- ◆ Plusieurs méthodes pour suivre la concentrations des espèces et donc remonter à la cinétique
- ◆ Paramètres qui influencent k et que nous allons étudier : solvant et température (**loi d'Arrhenius**)

Manip 1 :

- v relié à la dérivée temporelle des quantités de matière
- mesure de l'avancement donne accès à la vitesse
- 2 réactifs donc détermination de l'ordre par **dégénérescence de l'ordre** (I^- en excès)
- **Absorbance de I_3^-** mesuré donne accès à l'avancement donc à la vitesse
- On fait l'hypothèse d'**ordre 1** pour $S_2O_8^{2-}$, méthode intégrale
On trace $\ln(1 - A/A_\infty) = f(t) \Rightarrow$ pente k_{app}

Support : Équation de réaction, potentiel standard, calculs

Manip 2 :

- On fait varier $[I^-]$ et on mesure k_{app} à chaque fois
- On trace $\ln(k_{app}) = f([I^-]) \Rightarrow$ pente = ordre partiel, ordonnée à l'origine = $\ln(k)$

Support : calculs

Manip 3 et 4 :

- H_2O = solvant donc forcément en excès $\Rightarrow$ **dégénérescence de l'ordre**
- Mécanisme de $S_N1 \Rightarrow$ **première étape cinétiquement limitante**
- Loi d'Arrhenius $\Rightarrow k$ dépend directement de T
- $\ln k = \ln A - E_a/RT \Rightarrow$ accès à E_a
- **Intermédiaire chargé** donc solvant polaire stabilise (**interaction de VdW**)
- Solvant dissociant qui facilite la rupture de la liaison

Support : Mécanisme, profils énergétique (à modifier par rapport aux livres), loi d'Arrhenius

Manip 5 :

- Formation d'un complexe tartrate complexe (II) (rose fuschia)
- **Intermédiaire vert $\Rightarrow$ cobalt (III)** assez inerte vis-à-vis de la substitution
- Couleur verte jusqu'à conso totale de H_2O_2 donc **Co(II) $\rightarrow$ Co(III) est surement plus rapide que les autres étapes**

- Vitesse d'apparition de CO_2 mais pas forcément vitesse de réaction

Support : E° sur une échelle, équation de réaction

Conclusion : L'étude cinétique nous a permis d'extraire des données telles que constante de vitesse et ordre de réaction.

On peut **modifier** la constante de vitesse en jouant sur des facteurs tels que **température, solvant ou force ionique** de la solution.

On peut aussi modifier la cinétique de la réaction en modifiant le mécanisme réactionnel par **l'ajout d'un catalyseur**.

Ceux-ci vont d'ailleurs être utilisés la plupart du temps que ça soit en chimie fine ou en chimie industriel. Dans ce dernier cas, on préférera quand c'est possible, utiliser des catalyseurs hétérogènes.

On peut calculer des TOF et des TON pour quantifier l'activité des catalyseurs