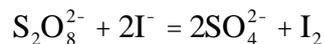
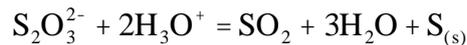
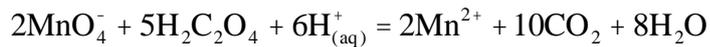


Suppléments cinétique chimique

Situations à résoudre :

- 1) Une réaction (lente) est à écrire, la courbe $x = f(t)$ est donnée, ainsi que les quantités de matière initiales. Tracer les courbes $[réactifs] = f(t)$ et $[produits] = f(t)$
- 2) Définition de la vitesse, modélisation d'une courbe $x = f(t)$: déterminer l'ordre de la réaction.
- 3) Expression du temps de demi-réaction selon l'ordre.
- 4) Quelle peut être l'utilité d'avoir ainsi (expérimentalement) pu modéliser l'évolution $x(t)$?

Réactions supports (celles vues en cours dans la partie « facteurs cinétiques ») pour 1) :

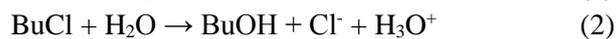
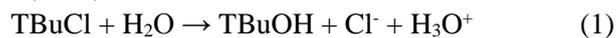


Ainsi que :

- Réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène par le diiode ;

(Les quantités de matière apportées seront données à chaque fois)

Pour 2), 3) et 4) :



Un suivi cinétique correspondant à la réaction (1) a été réalisé et nous disposons de la courbe $c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = f(t)$ (voir projection et exploitation pendant la séance)

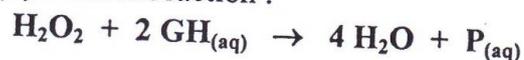
Nous modéliserons cette courbe puis nous tacherons de déterminer si la réaction possède un ordre et lequel.

Pour la réaction (2) il a été choisi (suite à une forte intuition...) de tracer une courbe : $\frac{1}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = f(t)$ et on obtient une droite décroissante (ne passant pas par l'origine du repère).

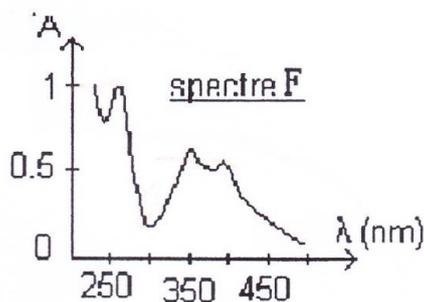
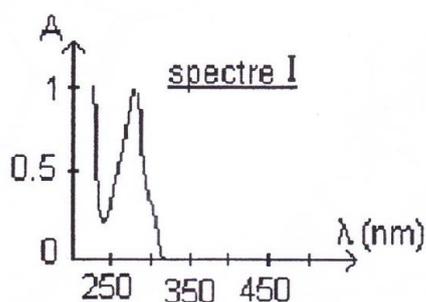
Page suivante, exercice sur suivi cinétique par spectrophotométrie UV : spectres avant et après réaction, choix de λ , exploitation de la courbe $A = f(t)$ qui est une droite passant par l'origine (détermination de $t_{1/2}$, de l'ordre).

On étudie l'oxydation d'un composé, le gaïcol (GH), par l'eau oxygénée en milieu aqueux, tamponné par des phosphates, de telle sorte que le pH soit constant et égal à 7,0.

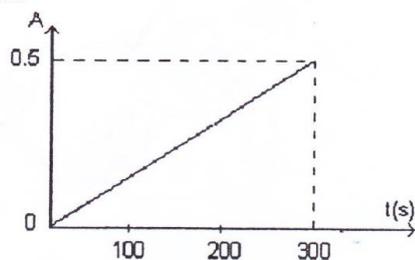
On obtient le produit (P) selon la réaction :



On suit la cinétique de la réaction par spectroscopie UV. Pour cela, on mesure l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . On enregistre au temps de réaction $t = 0$ le spectre I du mélange initial, puis en fin de réaction, le spectre F du mélange final.



- 1) Dans quel domaine de longueur d'onde doit-on se placer pour suivre au mieux la cinétique de la réaction ? Justifier.
- 2) En se plaçant à une longueur d'onde convenable, on suit l'apparition du produit (P) en mesurant l'absorbance A en fonction du temps. En partant de concentrations voisines en GH et H_2O_2 , on obtient la courbe ci-dessous. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes et leurs unités.



- 3) Donner l'ordre de la réaction par rapport à GH et à l'eau oxygénée, ainsi que l'expression de la vitesse.
- 4) Calculer la vitesse d'apparition de (P) en indiquant l'unité choisie.

Données : $\epsilon_{\text{max}} = 2500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\ell = 1 \text{ cm}$ (trajet optique de la cuve).

Annexe 1 : Vitesse d'une réaction chimique

- Notion générale de vitesse grandeur caractérisant la variation temporelle d'une grandeur x

au cours du temps t : $\frac{Dx}{Dt}$.

- Application à la transformation chimique : la grandeur dont on suit l'évolution et la variation dans le temps doit être liée aux quantités de matières de réactifs et de produits. La plus commode est manifestement l'avancement. Les vitesses associées aux transformations

chimiques, les vitesses de réaction vont se définir à partir de $\frac{Dx}{Dt}$ (ou $(x_2-x_1)/(t_2-t_1)$)

- $\frac{Dx}{Dt}$ est toutefois une valeur moyenne (entre les instants t_1 et t_2). Si nous souhaitons exprimer une vitesse instantanée $v(t)$, nous pouvons considérer l'expression précédente entre deux dates

t et $t + \Delta t$ en faisant tendre Δt vers zéro, $v(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Dx}{Dt}$ sera noté $\frac{dx}{dt}(t)$, c'est la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction à un instant t .

- $\frac{dx}{dt}(t)$ est une vitesse de réaction (en mol.s^{-1}) mais on utilise volontiers la notion de vitesse volumique de réaction :

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

(V étant le volume du milieu réactionnel)

("volumique" : par unité de volume, v s'exprime donc en $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$)

- On détaillera comment connaître la valeur de $\frac{dx}{dt}(t)$ à partir d'un graphe $x = f(t)$ (coeff. directeur de la tangente à la courbe à t)

Annexe 2 : ordre d'une réaction

Une réaction chimique est d'ordre n si sa vitesse peut s'exprimer en tant que grandeur proportionnelle aux concentrations des réactifs exprimées à une puissance globale égale à n .

Illustration à partir d'une réaction $A + B \rightarrow C$

Si $v = k[A]$ ou $v = k[B]$, la réaction est d'ordre 1

Si $v = k[A][B]$ ou $v = k[B]^2$ ou $v = k[A]^2$, la réaction est d'ordre 2

Si, par exemple, $v = k[A][B]^2$, la réaction est d'ordre 3

Etc.

Et si $v = k$, la réaction est d'ordre 0.

k est la constante de vitesse, son unité dépend de l'ordre de la réaction.

N.B. : toutes les réactions n'ont pas forcément un ordre.