Chapitre 1. Cinétique chimique

Se positionner

1 . Pour diminuer la concentration d'une solution aqueuse, il faut
① faire une dissolution ② faire une dilution ③ ajouter du soluté ④ ajouter de l'eau

2 . On dissout 2 moles d'hydroxyde de sodium dans un litre d'eau, pour obtenir une solution de concentration 2 mol·L^{-1}. Le solide ionique se dissocie selon l'équation de réaction :

$NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$.

La concentration $[Na^+]$ en ion sodium dans la solution est :
① 2 mol·L^{-1} ② 1 mol·L^{-1} ③ 4 mol·L^{-1}

3 . On dissout 4,0 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau pour fabriquer 1,0 L de solution. La masse molaire de l'hydroxyde de sodium vaut 40 g.mol^{-1}. On obtient une solution de concentration :
① 10 mol·L^{-1} ② 0,10 mol·L^{-1} ③ 1,6 g·L^{-1} ④ 16 g·L^{-1}

4 . Pour une transformation totale, l'avancement final est l'avancement maximal :
① VRAI ② FAUX

5 . On considère la réaction d'oxydoréduction dont l'équation de réaction est : $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$
On mélange une mole d'ion cuivre avec trois moles de métal zinc. L'avancement final sera :
① 1 mole ② 2 moles ③ 3 moles

6 . En solution aqueuse les ions iodure réagissent avec le peroxyde d'hydrogène H2O2 (eau oxygénée). Les deux couples en jeu sont : I_2/I^- et H_2O_2/H_2O. Choisir l'équation de réaction modélisant cette transformation chimique :

① $I_2 + H_2O_2 \rightarrow I^- + H_2O$
② $I_2 + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightarrow 2\ I^- + 2\ H_2O$
③ $I^- + H_2O_2 \rightarrow I_2 + H_2O$
④ $2\ I^- + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightarrow I_2 + 2\ H_2O$
⑤ $2\ I^- + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2\ H_2O$

Indiquer le réactif réducteur : . . . . . .

Indiquer le réactif oxydant : . . . . . .

7 . On considère la réaction d'oxydoréduction dont l'équation de réaction est :

$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(\ell)}$

On mélange 2 moles de MnO_4^- et 8 moles de Fe^{2+}.
a. le réactif limitant est ① MnO_4^- ② Fe^{2+}
b. L'avancement final est : ① 1,6 mol ② 2 mol ③ 2,5 mol ④ 5 mol ⑤ 8 mol



Pour réviser : pages 77, 78, 80 et 81

Chapitre 1. Cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution des transformations chimiques au cours du temps.

Activité 1. Transformations rapides ou lentes ?

. . . . . .

▶ Expérience n°1 : Transformation entre les ions permanganate et les ions fer (II) en milieu acide

On donne l'équation de la réaction :

$$MnO_{4\,(aq)}^{-} + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(\ell)}$$

Dans un bécher on introduit :

- quelques millilitres d'une solution acidifiée de sel de Mohr (contenant des ions Fe^{2+}) ;
- quelques gouttes de solution de permanganate de potassium, progressivement, en agitant.

👁 Observation : . . . . . .

1. Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous parait : ❒ instantanée ou rapide
❒ lente ou très lente

▶ Expérience n°2 : Réaction de l'eau oxygénée avec les ions iodure en milieu acide

On donne l'équation de la réaction :

$$2\,I^{-}_{(aq)} + 2\,H^{+}_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(\ell)} + I_{2\,(aq)}$$

Dans un bécher on introduit :- quelques millilitres d'une solution d'iodure de potassium ;
- quelques gouttes d'acide sulfurique diluée ;
- quelques gouttes d'une solution d'eau oxygénée, progressivement, en agitant.

👁 Observation : . . . . . .

2. Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous parait : ❒ instantanée ou rapide
❒ lente ou très lente

3. Proposer deux transformations chimiques courantes (pouvant se dérouler dans la vie quotidienne) qui vous paraissent instantanées. On ne demande pas les équations de réaction mais seulement la description des situations.

4. Même question pour deux transformations qui vous paraissent lentes ou très lentes.

5. Proposer deux actions qui vous semblent pouvoir accélérer une transformation chimique.

Activité 2. Une augmentation de température, ça accélère, mais pourquoi ?

. . . . . .

1. Rappeler un exemple de la vie courante qui illustre le fait qu'une augmentation de température accélère les transformations chimiques.

On se propose ici de l'illustrer expérimentalement en suivant l'évolution d'une transformation particulière en fonction de la température.
La transformation étudiée est **l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée** (ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2) en milieu acide. C'est la même que l'expérience 2 de l'activité 1.
L'équation de la réaction correspondante est : $H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(\ell)}$

C'est une transformation lente ; la formation de diiode se traduit par l'apparition d'une coloration jaune-brun.

Protocole (réalisé au bureau du professeur)

- *Préparer trois béchers de 150 mL contenant respectivement :*
  ***1)** de l'eau avec des glaçons (température voisine de 0°C)*
  ***2)** de l'eau à température ambiante voisine de 20°C)*
  ***3)** de l'eau chaude de la bouilloire (température voisine de 50°C)*
- *Préparer trois tubes à essai contenant 2 mL (éprouvette) de solution d'eau oxygénée de concentration 0,10 mol·L^{-1} et 2 mL (éprouvette) d'acide sulfurique de concentration 0,50 mol·L^{-1}.*
  - Plonger chaque tube dans un bécher différent, qui joue donc le rôle de bain-marie.
  - Préparer enfin trois petits béchers contenant chacun 4 mL de solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) de concentration 0,20 mol·L^{-1} (prélèvement en deux fois à l'aide d'une pipette plastique).
- *Ajouter <u>en même temps</u> le contenu de chaque bécher dans les 3 tubes contenant l'eau oxygénée.*

2. Faire un schéma de l'expérience. Observer, noter l'évolution de la couleur dans les trois tubes et conclure.

À partir de votre exemple initial ou de l'expérience qui vient d'être réalisée, on ne peut pas généraliser le résultat à toutes les transformations chimiques. Pourtant, l'effet de la température est bien toujours le même.

3. Surligner ou souligner dans le texte ci-dessous ce qui permet de faire cette généralisation sur l'effet de la température sur la cinétique d'une transformation.

Modèle microscopique simplifié d'une transformation chimique

Lorsque deux entités s'entrechoquent, leurs énergies peuvent être suffisantes pour casser des liaisons et en établir d'autres. Cependant, il n'y a pas forcément modification des liaisons dès qu'il y a choc car il faut certaines conditions bien particulières (orientation des molécules, choc "frontal" ou non....). On distingue donc <u>les chocs dit **efficaces** qui donnent lieu à de nouvelles entités</u>, et les chocs inefficaces qui laissent les entités intactes. Tout choc a une certaine probabilité d'être efficace et cette probabilité dépend de la transformation chimique considérée et des conditions dans lesquelles la transformation a lieu.

4. Ce texte permet également de prévoir l'influence d'un autre facteur cinétique dans le cas des réactifs en solutions aqueuses. Indiquer, en justifiant par une phrase, cet autre facteur cinétique.

Activité 3. Comment mettre en évidence le facteur cinétique concentration ?

. . . . . .

Pour vérifier l'effet de la concentration d'un des réactifs, on se propose de réaliser le protocole suivant.

Protocole

- *Préparer 3 tubes à essais contenant V_1 = 4,0 mL d'une solution à C_1 = 0,20 mol·L^{-1} d'une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) (pipette plastique en 2 fois pour chaque tube)*
- *Avec les précautions nécessaires, introduire dans trois béchers les volumes de solutions indiqués ci-contre (2 éprouvettes).*
- *Verser <u>en même temps</u> le contenu d'un tube à essais dans chacun des béchers.*

	Eau oxygénée à 0,10 mol·L^{-1}	eau distillée	Acide sulfurique à 0,50 mol·L^{-1}
tube 1	4,0 mL	4,0 mL	4mL
tube 2	6,0 mL	2,0 mL	4 mL
tube 3	8,0 mL	0 mL	4 mL

1. Faire un schéma de l'expérience.
2. Indiquer le réactif dont on a modifié la concentration initiale.
3. En déduire ce qu'on doit observer si la concentration est bien un *facteur cinétique*.

Activité 3 - Pour aller plus loin…

4. Pour pouvoir comparer les vitesses auxquelles se font les transformations dans les trois béchers par l'observation, il faut respecter une condition indispensable au sujet de l'état final. Indiquer cette condition.
5. Remplir le tableau d'avancement ci-dessous (en mol) pour le bécher 3 et en déduire que la condition est bien respectée pour les trois béchers.

		$H_2O_{2(aq}$	$+ 2I^-_{(aq)}$	$+ 2H^+_{(aq)}\rightarrow$	$I_{2(aq)}$	$+ 2\ H_2O_{(\ell)}$
État initial	x=0					
État intermédiaire	x					
État final	$x=x_{max}$					

6. Calculer la concentration $[I_2]_{final}$ pour les trois béchers.

Activité 4. Comment suivre précisément l'évolution d'une transformation ?

. . . . . .

Dans le cas d'une réaction lente, le suivi à l'œil n'est ni toujours possible ni très précis. Si l'on veut suivre quantitativement l'évolution d'une transformation, il faut utiliser un capteur qui mesure une grandeur reliée à la concentration ou à la quantité d'un réactif ou d'un produit.

1. Compléter le tableau ci-dessous.

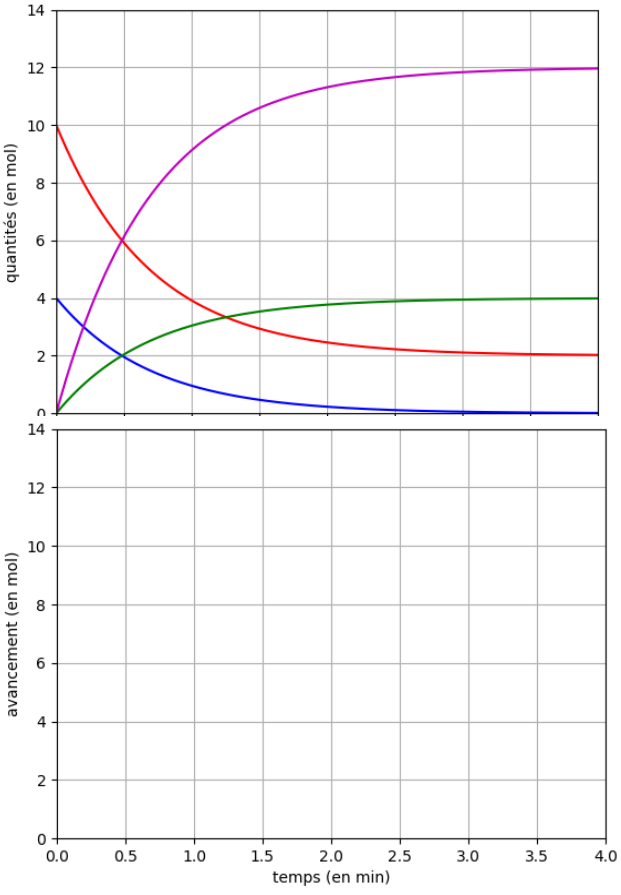
Transformation lente à étudier	Capteur le plus adapté	Suivi qualitatif possible à l'œil
Formation d'un acide		❒
Formation d'une espèce colorée		❒
Disparition d'une espèce colorée		❒
Formation d'une espèce ionique incolore		❒
Disparition d'une espèce ionique incolore		❒
Formation d'un gaz dans une enceinte fermée		❒

Capteurs disponibles au laboratoire :
- thermomètre
- voltmètre
- colorimètre
- conductimètre
- pH-mètre
- pressiomètre

Les courbes ci-dessous proposent une représentation modélisée de l'évolution des quantités des réactifs et des produits pour une transformation dont l'équation de réaction serait :

$$A + 2\ B \rightarrow C + 3\ D$$

2. Attribuer une espèce chimique à chaque courbe.
3. Indiquer en justifiant le réactif limitant.
4. Indiquer en justifiant si la transformation semble terminée à la fin du suivi.
5. Proposer ci-dessous dans le repère vierge l'évolution approximative de l'avancement.
6. Avec une autre couleur, proposer une courbe représentant l'évolution de l'avancement si la transformation était réalisée à une température plus élevée.



Pour comparer différentes évolutions, on utilise souvent la grandeur temps de demi-réaction définie de la façon suivante :

> Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la date pour laquelle l'avancement de la transformation a atteint la moitié de sa valeur finale ; ainsi $t_{1/2}$ est tel que $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

7. Estimer, dans le cas imaginaire ci-dessus, la valeur du temps de demi-réaction.
8. Comment évolue le temps de demi-réaction si la transformation se fait plus vite ? Illustrer graphiquement votre réponse.

Activité 5. Pour étudier l'évolution temporelle, suivons l'absorbance…

. . . . . .

Dans cette activité, on réalise un suivi expérimental de la concentration d'un produit, seule espèce chimique colorée du mélange. On utilise donc la mesure de l'absorbance de la solution.

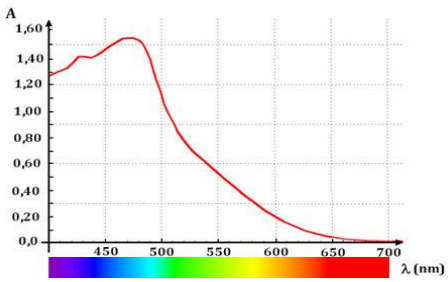
A. Principe de l'étude expérimentale

On étudie la cinétique de la **transformation lente** mais totale entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, dont l'équation de réaction est : $2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow I_{2\,(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

Pour étudier cette cinétique, on suit l'évolution de l'absorbance *A* du mélange.

1. Indiquer comment va évoluer l'absorbance du mélange.
2. Rappeler le nom et l'expression de la loi permettant de déterminer $[I_2]$ à partir de la mesure de l'absorbance.

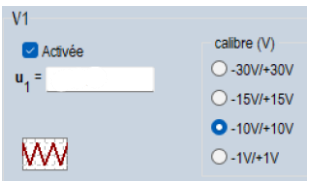
Spectre d'une solution de diiode

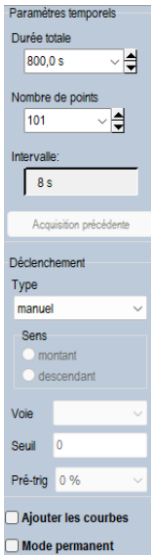


Protocole

- Choisir la longueur d'onde 525 nm et vérifier en soulevant le couvercle que la couleur de la lumière émise (. . . . .) est conforme à cette longueur d'onde.
- Pour faire l'étalonnage du colorimètre à l'aide d'un "blanc", on met une cuve contenant de l'eau distillée et on choisit "étalonnage".
- Relier la sortie du colorimètre à l'entrée V1 de la carte d'acquisition en veillant aux branchements (couleurs). La tension mesurée en volt correspond à la valeur de l'absorbance.
- Brancher la carte d'acquisition à l'ordinateur (port USB).
- Lancer le logiciel Mesures Electriques, choisir SYSAM CAMPUS puis valider.
- Paramétrage de l'acquisition :
  - entrée V1 (calibre -10V/+10V voir ci-contre)
  - paramètres temporels (voir ci-contre) :

    Durée d'acquisition : 800 s – Nombre de points : 101 points (donc 8 s entre 2 mesures)





- Réalisation du mélange
  - Prélever à l'éprouvette graduée $V_1 = 10{,}0$ mL d'une solution $(K^+ + I^-)$ de concentration en soluté apporté $C_1 = 1{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}$. Verser cette solution dans un bécher.
  - Préparer dans une autre éprouvette graduée $V_2 = 10{,}0$ mL d'une solution $(2\,K^+ + S_2O_8^{2-})$ de concentration en soluté apporté $C_2 = 0{,}020\ mol{\cdot}L^{-1}$
- ***Attention***, phase de mélange : une fois le mélange réalisé, il ne faudra pas trainer (**lire les 2 étapes ci-dessous pour anticiper**) :
  - Ajouter le contenu de l'éprouvette au bécher et **démarrer l'acquisition au moment du mélange** en appuyant sur Démarrer l'acquisition, agiter légèrement le bécher à la main.
  - Sans trainer, prélever une partie du contenu du bécher pour remplir une cuve et placer la cuve dans le colorimètre, **mettre à l'obscurité avec le capot**. Vérifier que l'absorbance augmente.

Pendant la mesure, traiter les questions de la partie B.

B. Étude théorique de l'état final

3. Compléter numériquement le tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant.

		$2\,I^-_{(aq)}$	$+\ S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$I_{2(aq)} +$	$2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
		quantités en mol				
EI	x=0		n_0 =			
État intermédiaire	x					
EF	$x=x_{max}$					

4. Exprimer la concentration $[I_2]$ en fonction de l'avancement x, et calculer la valeur théorique (notée $[I_2]_{max}$) de la concentration en diiode à la fin de la transformation (on note V le volume total de la solution).
5. Justifier que les 3 grandeurs x, $[I_2]$ et A aient toutes le même type d'évolution au cours du temps.
6. À l'aide de la valeur expérimentale de l'absorbance maximale et de la valeur théorique de $[I_2]_{max}$, calculer la constante de proportionnalité entre A et $[I_2]$: k= . . . . . .
7. Estimer le temps de demi-réaction grâce à l'outil *Pointeur* disponible dans le menu *Outils*.
8. À quel instant le transformation vous parait-elle la plus rapide ? Est-ce cohérent avec ce que vous savez des facteurs cinétiques ?

Lorsque l'acquisition est terminée, cliquer sur pour envoyer les données acquises dans Regressi.

Activité 5 - suite

On peut aussi quantifier l'évolution du système chimique avec la grandeur suivante.

Vitesse volumique d'apparition du diiode

Pour quantifier l'évolution au cours du temps, on définit la vitesse volumique d'apparition du diiode comme la dérivée de la fonction $[I_2](t)$: en physique-chimie on note $V_{app}(I_2)(t) = \frac{d[I_2](t)}{dt}$

Graphiquement, elle correspond au **coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t.**

Expérimentalement, comme en mécanique, on peut approcher la vitesse d'apparition au point ***n*** par :

$$V_{app}(I_2)(t_n) \approx \frac{[I_2](t_{n+1})-[I_2](t_{n-1})}{t_{n+1}-t_{n-1}}$$

9. Indiquer en justifiant comment évolue la vitesse volumique d'apparition du diiode au cours du temps et discuter la cohérence avec votre réponse à la question 9.

Activité 6. Et si on parlait variation des vitesses…

. . . . . .

Dans cette activité on exploite les données expérimentales de l'activité 5 à l'aide du langage Python.

💻 Dans un éditeur de texte, supprimer les deux premièrese lignes de votre fichier texte afin de ne garder que les données numériques. Enregistrer le ficher en repérant bien sa localisation.

C'est ce fichier qu'il faudra choisir lorsqu'on exécutera le script Python fourni.

💻 Copier, dans votre dossier personnel, les scripts Python «cinétique_activite_6.py» et «import_donnees_cinetique.py» disponibles sur **www.prof-vince.fr**

Travail n°1 Donner les valeurs de **Vtot** (volume total) et **k** puis traduire en langage python, en utilisant les variables, l'expression de la concentration en diiode [I_2] (notée **C_I2**) en fonction de A, absorbance. Vérifier que la formule saisie dans le script pour le calcul de la concentration en $S_2O_8^{2-}$ est conforme à votre tableau d'avancement.

- - - - - - - - - - - -

Travail n°2 En vous inspirant de la définition de la vitesse volumique d'apparition donnée à la fin de l'activité précédente, taper le code permettant de calculer une valeur approchée de la vitesse volumique d'apparition du diiode `Van` au point ***n.***

- - - - - - - - - - - - -

Vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate

La vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate est l'opposé de la dérivée de $\left[S_2O_8{}^{2-}\right](t)$:

$$V_{disp}(S_2O_8{}^{2-})(t) = -\frac{d[S_2O_8{}^{2-}](t)}{dt}.$$

1. Exprimer $\left[S_2O_8{}^{2-}\right]$ en fonction de $[I_2]$ puis justifier que $V_{disp}\left(S_2O_8{}^{2-}\right)(t) = V_{app}(I_2)(t)$.

Travail n°3 Compléter le script python, dans la boucle, pour faire calculer la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate `Vdn` au point **n** (on aura intérêt à utiliser les valeurs du tableau Va).

- - - - - - - - - - - - -

On cherche à savoir comment la vitesse évolue en fonction de la concentration en $S_2O_8{}^{2-}$.

2. D'après vos connaissances sur les facteurs cinétiques, **choisir** une affirmation parmi les trois suivantes :

- ❒ La vitesse de disparition augmente si $\left[S_2O_8{}^{2-}\right]$ diminue.
- ❒ La vitesse de disparition diminue si $\left[S_2O_8{}^{2-}\right]$ diminue.
- ❒ La vitesse de disparition est indépendante de $\left[S_2O_8{}^{2-}\right]$.

Loi de vitesse d'ordre 1

On dit que la vitesse $V_{disp}(t)$ suit une **loi d'ordre 1 par rapport au réactif « ion peroxodisulfate»** si elle est proportionnelle à la concentration $\left[S_2O_8{}^{2-}\right]$. C'est-à-dire : $V_{disp}(S_2O_8{}^{2-}) = a \times \left[S_2O_8{}^{2-}\right]$ avec a une constante.

Travail n°4 Compléter le code permettant de tracer l'évolution de la vitesse volumique de disparition en fonction de la concentration en peroxodisulfate restant, en indiquant l'abscisse puis l'ordonnée.

💻 Exécuter le script, enregistrer l'image obtenue, la copier dans un traitement de texte et l'imprimer.

En s'appuyant sur les courbes obtenues, répondre aux questions suivantes (justifier en indiquant la courbe utilisée).

3. Indiquer comment évoluent les vitesses de disparition et d'apparition.

4. Justifier qu'on pouvait prévoir leur valeur finale.

5. Indiquer si la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate suit ici une loi d'ordre 1 ? Corriger éventuellement votre réponse à la question 4.

Activité 7. Un autre moyen d'accélérer les transformations…

. . . . . .

L'eau oxygénée H_2O_2 peut aussi réagir sur elle-même (une telle réaction est une *dismutation*) :

$$2\ H_2O_{2\,(aq)} \rightarrow O_{2\,(g)} + 2\ H_2O_{(\ell)}$$

Dans un tube à essai, mettre un peu d'une solution d'eau oxygénée.

1. Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous parait : ❒ instantanée ou rapide
❒ lente ou très lente

Cette transformation peut être accélérée dans certaines conditions, sans utiliser ni le facteur température ni le facteur concentration.

Protocole

Dans 3 petits tubes à essais et un bécher, on verse 2 à 3 mL d'une solution d'eau oxygénée concentrée.

	ajout	*observations*	
Tube 1	*Quelques gouttes de la solution de chlorure de fer III.*		
Tube 2	*petit bout de fil de platine (à récupérer vu son prix !)*		

2. On dit que la transformation a été **catalysée**. Utiliser vos observations pour identifier les catalyseurs de cette réaction et proposer deux propriétés d'un catalyseur.

3. On distingue la **catalyse homogène** (lorsque le catalyseur est dans le même état physique, *gaz*, *liquide* ou *solide*, que les réactifs) et la **catalyse hétérogène**. Compléter la dernière colonne du tableau ci-dessus en indiquant le type de catalyse.

Pour aller plus loin… Dans la solution de chlorure de fer III, qu'est-ce qui agit et comment ?

1. Écrire la réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et les ions fer (III)

2. Il est apparu des ions fer (II) dans la réaction précédente. Écrire la réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions fer (II).

3. Ces deux réactions d'oxydoréduction ont lieu très rapidement et simultanément. Écrire l'addition de ces deux réactions d'oxydoréduction et montrer que l'on retrouve l'équation de dismutation de l'eau oxygénée.

Conclure en répondant à la question en gras ci-dessus.

Données : couples oxydant/réducteur Fe^{3+}/Fe^{2+} H_2O_2/H_2O O_2/H_2O_2