

Activité S1.7 : Cinétique III – Suivi cinétique

Cela consiste à suivre l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps, pour cela on cherche à tracer la concentration du réactif en défaut en fonction du temps soit la fonction $[A] = f(t)$.

Méthode de suivi cinétique par dosage : on effectue des prélèvements à intervalles réguliers

- Elle nécessite un prélèvement dans le milieu réactionnel que l'on va doser ; on peut titrer directement le réactif en défaut pour connaître sa concentration ou titrer une autre espèce dont la concentration varie au cours de la réaction et en déduire celle du réactif en défaut.
- Souvent il en résulte une perturbation de la réaction. La durée du dosage étant finie, on ne sait pas précisément à quel instant (t) doit être rapportée la concentration trouvée.
- Il existe des améliorations possibles pour « stopper » la réaction dans les échantillons prélevés :
 - la trempe thermique ; on abaisse brutalement la température de l'échantillon, ce qui diminue fortement la vitesse de la réaction dans l'échantillon ;
 - la trempe chimique ; on détruit l'un des réactifs de l'échantillon (\Rightarrow arrêt de la réaction) ;
 - la dilution dans un solvant approprié ; cela provoque une diminution forte de la réactivité.
- Dosage utilisé : essentiellement des dosages volumétriques directs avec indicateur de fin de réaction (réactions acido-basiques, d'oxydoréduction, de complexation et de précipitation) ;
- Ces méthodes sont souvent peu précises, assez longues et lourdes à mettre en œuvre. De plus, leur utilisation dépend des conditions réelles du dosage et de la durée de l'étude cinétique.

Méthode physique de suivi cinétique : on effectue les mesures en continu (« en direct »)

Mesure spectrophotométrique, on mesure avec un spectrophotomètre l'absorbance A d'une espèce colorée placée dans une cuve et on utilise la loi de Beer-Lambert pour en suivre la concentration :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) l [A]$$

Mesure pH-métrique, on utilise un pH-mètre relié à une sonde de pH-métrie et on suit le pH s'il y a évolution de la concentration des ions oxonium H_3O^+ ou hydroxyde HO^- :

$$pH = -\log([H_3O^+]_{eq}) \Leftrightarrow [H_3O^+]_{eq} = 10^{-pH}$$

Mesure conductimétrique, on utilise un conductimètre relié à une sonde de conductimétrie et on suit la conductivité σ d'une solution contenant des ions Bi^{zi} :

$$\sigma = \sum \lambda(Bi^{zi}) [Bi^{zi}] \quad \text{où } Bi^{zi} \text{ représente les différents ions}$$

Mesure de la pression totale p en phase gazeuse, mélange de gaz parfaits A_i :

$$\text{Pour la pression totale p :} \quad p V = n_T (\text{gaz}) R T.$$

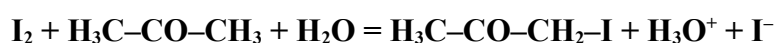
$$\text{Pour la pression partielle } p_i \text{ de } A_i : \quad p_i V = n_i (\text{gaz}) R T \text{ et } p_i = x_i p \text{ et } p = \sum_i p_i$$

$$\text{avec } x_i = \frac{n_i}{n_T} = \text{fraction molaire du constituant } A_i$$

Avec p et p_i en Pascal (Pa), V en m^3 , T en Kelvin, n_T et n_i en mol et $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

activité 7.1 Iodation de la propanone

L'iodation de la propanone en solution aqueuse est une réaction lente qui a pour équation :



- 1°) On note P la propanone, l'ordre partiel par rapport au diiode est nul et la vitesse de la réaction s'écrit : $v = k [P]^p [H_3O^+]^q [I_2]^0$. Dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre par rapport à P et à H_3O^+ , établir la loi de vitesse $[I_2] = f(t)$ en notant k' la constante apparente.

2°) Le diode absorbant dans le visible, sa concentration peut être déterminée par spectrophotométrie. À l'aide de la loi de Beer-Lambert, établir la relation :

$$A = A_0 - \frac{A_0 \times k'}{[I_2]_0} \times t$$

3°) Exprimer k' en fonction de la pente du graphe $A = f(t)$, de son ordonnée à l'origine y_0 et de la concentration initiale $[I_2]_0$.

activité 7.2 Cinétiques d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie.

1°) En supposant la cinétique d'ordre 1, de constante de vitesse k , établir la relation entre C , C_0 , k et t , où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]$ à l'instant t et $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]_0$ à l'instant $t = 0$.

2°) En déduire l'expression suivante où σ_∞ représente la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right) = k \times t$

3°) On place sur un agitateur magnétique un bécher contenant 80 mL, d'un mélange eau-propanone et 20 mL de $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la propanone puis on y introduit la cellule conductimétrique.

On enregistre σ en fonction du temps t , et les valeurs suivantes sont données pour y dans le tableau ci-dessous : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right) = y = f(t)$

t (s)	0	30	60	80	100	120
y	0	0,34	0,66	0,89	1,13	1,33

Vérifier que la cinétique est d'ordre 1. En déduire k et préciser son unité.

activité 7.3 Décomposition de l'éthylamine en phase gazeuse

Dans un récipient de volume constant initialement vide, on introduit de l'éthylamine ; la pression est 7240 Pa au temps $t = 0$.

À la température de l'expérience (730 K), l'éthylamine se décompose selon l'équation bilan :



La mesure de la pression totale P_T à différents instants donne :

P_T (Pa)	7240	7900	9480	11720
temps (min)	0	1	4	10

1°) Trouver la relation entre la pression totale P_T et la pression partielle en éthylamine.

2°) Vérifier que les résultats du tableau sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

3°) Quelle est la constante de vitesse de cette réaction ?