

Evolution temporelle d'un système chimique.

I - Vitesse de réaction

1. Mise en évidence
2. Définition

Manip: - Etaloner le spectre et le régler au max d'abs soit $\lambda = 585 \text{ nm}$
(Fibrite) - Préparer une soude à 1 mol.L^{-1} et filtrer à l'acide oxalique (cahier 4/13)
- 4x 100 ml de soude : 1, 0.75, 0.5 et 0.25 mol.L^{-1}
(faire au livre la manip pour une solution)

II - Lois de vitesse

1. Protocole expérimental - Prepa le spectre (blanc à $\lambda = 585$ sur la soude)
2. ~~Definition~~ Notion d'ordre de react - 2 ml de BBP → ajout à la soude on lance le chrono
3. Analyse des résultats - pts toutes les 30 sec ~ 30 minutes.

III - Loi d'Arrhenius.

3) Temps de demi-réaction

Prérequis: - Loi de Beer-Lambert (spectrophot) - catalyse?
- Critère d'évolution/Avant de réactions.
- Equation différentielle (ordre 1, 2)

Messages: - Réactions s'effectuent à des vitesses différentes (quelles soient thermo favorable ou non!)
- Important de quantifier ces aspects en particulier pour optimiser un processus industriel.
- Il existe des facteurs cinétiques comme la température

I. Notion de vitesse de réaction

ou réacteur

Hypothèses de travail: système fermé (sans échange de matière)
(pour commencer).

- isotherme (T est)
- homogène (une phase).

Si on reprend l'exemple d'intro: $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

On déf la vitesse volumique de formation d'un produit comme:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \quad v_{\text{O}_2} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif:

$$v_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

avec $[v]$ $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

↳ plusieurs vitesses pas pratique pour définir ce qui se passe pour le système (

De manière générale pour une réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Vitesse volumique de réaction: $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$

V en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Slide

II. Lois de vitesses

1) Objectif: Etudier la vitesse de réaction en fonction de la concentration.

Protocole: ~~Pré~~ Réaction étudiée: Slide.

Protocole: Mesurer l'absorbance en fonction du temps pour différentes concentrations de soute.

On prépare à 1 M on lance

2) On va chercher à modéliser l'évolution temporelle de la vitesse volumique de réaction

2) Notion d'ordre de réaction

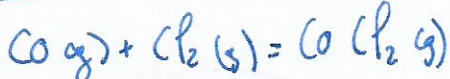
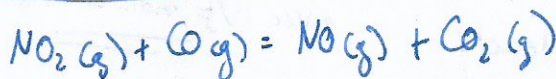
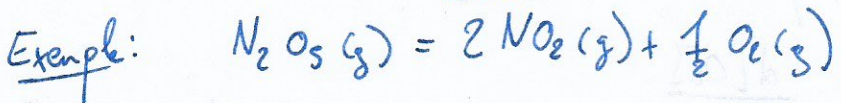
Définition: Une réaction admet un ordre si la vitesse volumique de réaction (ou loi de vitesse) peut s'écrire:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

où k est la constante de vitesse

α et β les ordres partiels et $n = \alpha + \beta =$ ordre global de la réaction.
= "combinaison d'espèces interagissantes"

1) Unité de k dépend de la réaction!

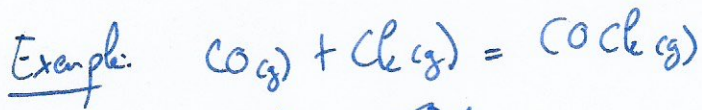


loi de vitesse ^{expérimentale}	Unité de k
$v = k [N_2O_5]$	s^{-1}
$v = k [NO_2]^2 [CO]^0$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$v = k [CO] [Cl_2]^{3/2}$	$mol^{-3/2} \cdot L^{3/2} \cdot s^{-1}$

Astuce $[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, il suffit de faire l'analyse dim!

Définition: Régénérescence d'ordre

Si l'un des réactifs est introduit en proportion beaucoup plus grande que les autres on peut considérer que sa concentration est quasi-constante au cours du temps.
L'ordre global de la réaction est alors réduit: il y a dégenérescence.



$t=0 \quad 10^{-3} \quad \text{1} \quad 0$

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2} \rightarrow v = k_{\text{app}} \frac{[\text{Cl}_2]^{3/2}}{[\text{CO}]} \quad \text{ou} \quad k_{\text{app}} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{Cl}_2]^{3/2}}$$

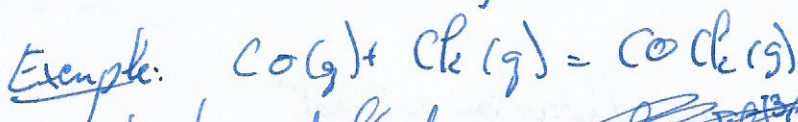
3) Temps de demi-réaction

Def: On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$, le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant initialement introduit a été consommé.

\Rightarrow c'est le temps caract de la réaction

Pourquoi? \Rightarrow le temps de fin de réaction n'a pas de sens.

Pour le déterminer, il faut intégrer la loi de vitesse.



Hypot degré d'ordre: $v = k_{\text{app}} [\text{CO}]$

$$v = - \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{CO}] \Rightarrow \frac{d[\text{CO}]}{dt} + k_{\text{app}} [\text{CO}] = 0$$

\rightarrow séparation des variables.

$$\frac{d[\text{CO}]}{[\text{CO}]} = - k_{\text{app}} dt \Rightarrow \int_{[\text{CO}]}^{\infty} \frac{d[\text{CO}]}{[\text{CO}]} = - \int_0^{t_{1/2}} k_{\text{app}} dt$$

$$\left[\ln [\text{CO}] \right]_{[\text{CO}]}^{\infty} = - k_{\text{app}} [t]_0^{t_{1/2}} \Rightarrow \left[t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}} \right]$$

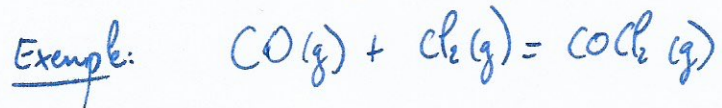
Astuce: [V]: ~~mol L⁻¹ s⁻¹~~, ~~il suffit de faire de l'analyse dimensionnelle!~~

3) Temps de demi-réaction

Def: On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$, le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant initialement introduit a été consommée.

⇒ c'est le temps caractéristique de la réaction.

Pour le déterminer, il faut intégrer la loi de vitesse.



4) Analyse des résultats

↳ on recup la donnée

↳ show data book

↳ hypothèse ordre 1 _{partiel} \Rightarrow trace en $\log \ln\left(\frac{A_{t_0}}{A}\right)$ vs t

↳ on relève le k_{app}

$$\ln \frac{A_{t_0}}{A} = k_{app} (t - t_0)$$

↳ on fit et relève k_{app}

$$k_{app} = k [\text{OH}^-]^y \Rightarrow \ln k_{app} \text{ vs } \ln [\text{OH}^-]$$

$\rightarrow y \sim 1 \Rightarrow$ ordre partiel = 1

$$k_{\text{tab}} = 7.4 \cdot 10^{-2}$$

\Rightarrow ordre global 2 \Rightarrow 2 espèce interagissent en accord avec l'orga!

III Influence de la température

On a vu en lycée que le T est un facteur cinétique

quant: \rightarrow loi empirique d'Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a = énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

A : facteur pré-exponentielle ou de freq de collisions.
[unité de k]

$$\text{qu'on écrit aussi: } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Conclusion: Voir messages.

\rightarrow on va voir à TP / TP des exemples...

Manip :

Acide oxalique : $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$
 $= \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$

$$M(\text{C}) = 12.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}) = 1.008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{ox}) = 90.036 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

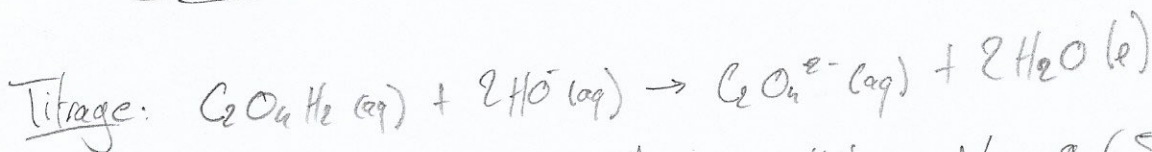
$$= 90.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Solute} : m_{\text{ox}} = 16.27 \text{ g}$$

$$V = 250 \text{ mL}$$

$$\text{BBP} : V = 50 \text{ mL} \quad c = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m = 0.025 \text{ g}$$



$$\text{À l'éq: } n_{\text{ox}} = \frac{n_{\text{H}^+}}{2}$$

$$d = 10 \text{ pour } \text{H}^+$$

$$V_{\text{eq}} = 8.65 \pm 0.05 \text{ mL}$$

$$V_{\text{H}^+} = 10 \text{ mL}$$

$$\Leftrightarrow C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot V_{\text{H}^+}}{2}$$

$$\Rightarrow C_{\text{H}^+} = 2 \cdot \frac{C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{H}^+}} \times 10 = 1.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Dilution} : 2 \times 5 \Rightarrow C_{\text{H}^+} = 0.645 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad C_{\text{ox}} = 0.258 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1^{ère} courbe $\times 2$
 2^{ème} $\times 5$
 en live $\times 0$

Pour question: $m_{\text{pip}} = \text{méthode intégrale (au programme)}$

$$\text{ordre 0: } -\frac{d[\text{I}]}{dt} = k \rightarrow -d[\text{I}] = k dt$$

$$\Rightarrow [\text{I}] = -kt + [\text{I}]_0$$

$$\text{ordre 1: } -\frac{d[\text{I}]}{dt} = k[\text{I}]$$

$$\rightarrow -\frac{d[\text{I}]}{[\text{I}]} = k dt \rightarrow \ln\left(\frac{[\text{I}]}{[\text{I}]_0}\right) = -kt$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[\text{I}]}{[\text{I}]_0}\right) = -kt$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[\text{I}]_0}{[\text{I}]}\right) = kt$$

Méth diff: pas de programme.

mesure $C(t) \Rightarrow$ trace $\frac{dC}{dt}$ donne table de part

\rightarrow trace $\ln(\text{part})$ vs $\ln(C)$

