

# LC21 - Cinétique homogène (CPGE)

Prérequis : Avancement, oxydoréduction, spectrophotométrie, temps de demi-réaction

## Bibliographie :

- Précis de chimie, PCSI, J. Mesplède, Bréal, 2003
- Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, Dunod J'intègre, Fosset Baudin Lahitète 2013
- 100 manipulations de chimie générale et analytique, J. Mesplède

## Introduction :

les réactions n'ont pas toutes la même vitesse : la cinétique chimique s'intéresse à l'étude de l'avancement au cours du temps

processus chimiques dans l'industrie doivent être le plus rapide possible, il faut comprendre l'influence des différents facteurs qui vont permettre de piloter la cinétique des réactions

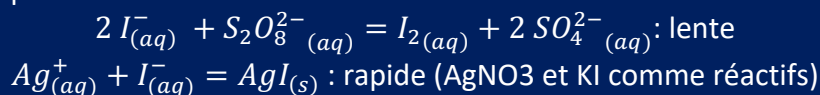
ex : carbone : forme graphite stable, mais diamant existe (provient de conditions pression et température extrêmes), met longtemps à se décomposer

## Hyp :

- système fermé
- volume constant
- homogène : pas de concentration localement plus grande, échelle microscopique : partout même concentrations
- température ne varie pas au cours de la réaction (sinon k varie)

### Expérience :

Comparaison des vitesses de réaction :



## I/ Cinétique d'une réaction chimique

### 1) Vitesse de réaction

$mol.L^{-1}$	$2 I^- (aq) + S_2O_8^{2-} (aq) = I_2 (aq) + 2 SO_4^{2-} (aq)$			
E.I.	a	b	0	0
x	$a - 2x$	$b - x$	x	2x

Définition :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ , grandeur intensive (comparer des systèmes de tailles différentes)

- si le volume est constant au cours de la réaction :  $v = \frac{dx}{dt}$
- unité :  $mol.L^{-1}.s^{-1}$

Liée aux concentrations par :  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$

- $\frac{dc_i}{dt} > 0$  : produit, vitesse d'apparition
- $\frac{dc_i}{dt} < 0$  : réactif, vitesse de disparition

## 2) Méthodes de suivi

2 types de méthode

- physique : mesure quantité physique (absorbance, conductance, pression...)
- chimique : prélèvements pour titrage, nécessité de trempe pour stopper la rct dans le prélèvement : dilution, refroidissement ou disparition d'un réactif/catalyseur (ex : rct acido-basique, ajout d'une solution tampon pour changer brusquement le pH)

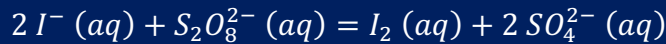
avantages/inconvénients : voir slide

ici on va faire : spectrophotométrie : loi de Beer-Lambert :  $A(\lambda, t) = \sum_i l \varepsilon_{i,\lambda} c_i(t)$

$\varepsilon_{i,\lambda}$  : coefficient d'absorption de l'espèce  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$

une seule espèce absorbe :  $A(t) = l \varepsilon_{i,\lambda} c_i(t) = k c_i(t)$

*Expérience :*



Lancer spectrophotométrie 10' à 415nm

Relevés toutes les 5s pendant 5min

## II/ Influence de la concentration

### 1) Notion d'ordre

Hyp : la réaction admet un ordre

alors la vitesse peut se mettre sous cette forme :  $v = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q$

avec  $p$  et  $q$  des nombres entiers ou non, positifs ou non

$p$  : ordre partiel de la réaction par rapport à  $I^-$

$q$  : ordre partiel de la réaction par rapport à  $S_2O_8^{2-}$

$p + q$  : ordre global de la réaction

coefficients très fortement liés aux mécanismes à l'échelle microscopique (concentration des espèces pilote en quelque sorte la probabilité de rencontre entre espèces produisant la réaction)

$k$  : constante de vitesse

! unité de  $k$  dépend de  $p + q$

### 2) Lois de vitesse

Équation différentielle :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q$$

- ➔ on pourrait la résoudre dans tous les cas en remplaçant les concentrations par expressions en fonction de l'avancement
- ➔ en pratique, on cherche à se ramener à un seul réactif ou des conditions stœchiométriques (à voir en td) pour avoir une exploitation plus simple des résultats (il se peut aussi qu'un seul ordre nous intéresse)

Hyp :  $p = 0$ , équation différentielle sur la concentration d'un seul réactif  $v = k[S_2O_8^{2-}]^q = -\frac{1}{2} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$

ex : ordre 1, calcul...

ordres simples : tableau de toutes les lois classiques ordres 0,1,2 et propriétés

### 3) Déterminer un ordre

Il existe plusieurs méthodes pour trouver les paramètres cinétiques. On va en voir 2 ici pour étudier la cinétique de la réaction.

- Méthode intégrale

Postuler un ordre, résoudre l'équation  
 Vérifier que la mesure est en accord avec la loi  
 Sinon, postuler un autre ordre...  
 marche bien quand on a une idée de l'ordre, rapide à mettre en œuvre

- **Dégénérescence de l'ordre** (méthode de Oswald) : l'un des réactifs est largement en excès par rapport aux autres

Cas ions iodures en excès :  $a \gg b$  :

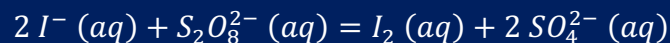
$$v = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q = k[S_2O_8^{2-}]^q(a-x)^p = k[S_2O_8^{2-}]^q b^q \left(1 - \frac{x}{a}\right)^p \approx k_{app}[S_2O_8^{2-}]^q$$

( $x$  vaut au plus  $a$ )

$k_{app}$  : constante de vitesse apparente

On se ramène à une réaction d'ordre  $p$  par rapport à  $I^-$ .

*Expérience :*



Spectrophotométrie 10'

À 415 nm, seul  $I_2$  est coloré

On en déduit :  $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]$

On trace son logarithme népérien

Ajustement ordre 0,1,2 ; 1 marche

Détermination de  $k$

- Méthode différentielle

$$v = k[A]^p \Leftrightarrow \ln(v) = \ln(k) + p \ln[A] : p \text{ est la pente de } \ln\left(-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}\right) = f(\ln([A]))$$

→ dérivée numérique peu précise suivant le pas choisi mais a le mérite de marcher pour toutes les réactions

- Méthode du temps de demi-réaction : mesurer temps au bout duquel la concentration d'un réactif est réduite de moitié, le faire pour plusieurs concentrations, dépendance en  $[A]$  donne l'ordre

→ intéressant dans le cas de vitesse lente

- Méthode des vitesses initiales : si réaction lente, on se limite à l'étude pour des durées courtes. On réitère pour plusieurs concentrations ...

→ intéressant dans le cas de vitesse lente

### III/ Influence de la température

**Loi d'Arrhénius** :  $k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

$R$  : constante des gaz parfaits

$E_a > 0$  : énergie d'activation, caractéristique de la réaction

$A$  : facteur pré-exponentiel, même dimension que  $k$

$k$  ↗ avec la température (intérêt de refroidir aliments pour conservation)

(loi empirique, dem en phy stat dans la théorie d'Eyring)

→ comment déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ?

mesure à  $T_1$  et  $T_2$  :  $E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$

## Conclusion :

on a défini la vitesse d'une réaction, l'existence d'un ordre pour une partie des réactions, les différentes méthodes pour le déterminer, l'influence des concentrations et température

→ ex : eau oxygénée → dioxygène + eau, mais en réalité très lent

cette étude cinétique complète l'étude thermodynamique

plus tard on pourra étudier la signification d'un ordre, pourquoi l'ordre est un nombre entier naturel dans des réactions simples (microscopique → actes élémentaires), détermination d'une loi de vitesse dans des réactions plus compliquées, influence d'un catalyseur (comme vous l'avez déjà vu au lycée)

autres facteurs cinétiques : lumière, solvant

lumière : - photosynthèse :  $6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$

sens indirect : spontané ; sens direct : permis par lumière

- ozonolyse des ions bromures (ex : réservoirs d'eau de Los Angeles → recours à des balles noires en plastique pour empêcher la formation d'ion bromate  $BrO_3^-$ , cancérigène, réaction également catalysée par  $Cl^-$ )

## Autres rct possibles

- Horloge chimique ? voir la vitesse d'une réaction avec des couleurs, procédé observable
- suivi cinétique quantitatif
- $H_2O_{2(aq)} + 3I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = I_{3(aq)}^- + 2H_2O_{(l)}$  ?
- soude + éthanoate d'éthyle : suivi conductimétrique ?
- $Fe(phen)_3^{2+} + HCl$  : suivi spectro ?

*Il peut arriver que la relation de définition de l'ordre ne soit pas satisfaite à tout instant mais seulement pour les instants proches de l'instant d'origine. On dit alors que la réaction n'admet pas d'ordre courant mais seulement un ordre initial.*

*(étude du déroulement des réactions chimiques, de leur vitesse et de l'influence de différents facteurs comme la température, les concentrations, la présence d'un agent extérieur, sur la vitesse de réaction. Certaines réactions, bien qu'autorisées par la thermodynamique, ne se réalisent pas parce que leur cinétique est trop lente. La cinétique chimique complète donc la thermodynamique dans l'étude de la réaction chimique. L'étude cinétique des réactions permet de plus d'élucider certains mécanismes réactionnels. Elle permet aussi de déterminer les conditions réactionnelles les plus favorables.)*