

Leçon n°21 : Cinétique homogène

Niveau	MPSI
Prérequis	Cinétique et catalyse (lycée) Equation de réaction et évolution des systèmes chimiques Notion de vitesse en mécanique (lycée)
Biblio	
Plan	<u>I. Vitesse de réaction et évolution du système chimique</u> 1. Définition des vitesses 2. Facteur cinétique <u>II. Influence de la concentration : lois des vitesses</u> 1. Définition 2. Cas de l'ordre 1 3. Dégénérescence de l'ordre et mesure 4. Détermination d'un ordre partiel : le c <u>III. Influence de la température : loi d'Arrhenius</u> 1. Loi d'Arrhenius 2. Energie d'activation 3. Détermination expérimentale

Remarques :

Mettre le calcul des manip sur le diapo et l'expliquer

Bien pour les ordres de grandeur mais peut être donné vite fait des équations. (dans la première partie)

Ne pas dire « petite » manip

Attention rincer l'électrode avec la solution avec laquelle on va faire la mesure. Sinon on brouille la mesure.

Colorer une des deux phases (ici eau avec hélianthine)

Mettre sur transparent la description de l'extraction liquide liquide afin d'être plus clair.

Questions :

- Comment on détermine la vitesse de la réaction grâce à la courbe ?

Grâce à la pente de la tangente à la courbe.

- $A+B \rightarrow C$ comment on définit le temps de demi réaction?

Définition tiens si on a mis les réactifs en quantité stoechiométrique.

- Quelle espèce chimique on prend en considération dans la constante de vitesse ?

Les réactifs et les produits ainsi que les catalyseurs.

- Qu'est ce qui se passe pour une réaction monomoléculaire? Sa réaction ne dépend pas de la température ?

Agitation thermique apporte de l'énergie pour que les molécules vibrent et ça va être le point de départ pour franchir l'énergie d'activation.

- Comment on gère ordre 0, ordre 1, ..?

Montrer vite fait et dire qu'on fera les démonstrations en TD

- Comment ça se fait que l'on peut avoir le carbocation de en bouteille ?

Car il y a un effet mésomère donneur (N) qui stabilise le carbocation.

- Utile de faire le 0?

Non car pas d'absorbance du solvant ici et pas besoin de faire le 0 car ce qui nous intéresse c'est simplement la pente (la variation de l'absorption) et pas le spectre

- Structure de Lewis de I_3^- :

- Est ce qu'un catalyseur peut ne pas abaisser l'énergie d'activation?

Le catalyseur peut stabiliser l'état de transition

On peut aussi changer le chemin

- Cristal : ordre 2 ça aurait été peut être mieux ?

On peut tester les trois lois, mais c'est assez tangent

Méthode très approximative

- pour être précis : propipette

- Comment en faisant un dosage suivre la réaction?

Temps de dosage suffisamment petit par rapport au temps du système

Trempe - refroidi pour stopper la réaction. On échantillonne a différents temps puis on dose

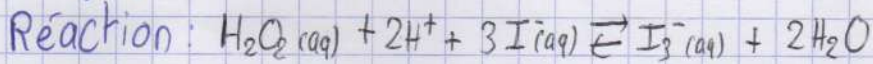
OU : On lance plusieurs réactions et on les stoppe à des t différents. Et on dose chacune des réactions.

LC22 : Cinétique Homogène

- Niveau: MPSI

- Pré-requis : - Cinétique catalysée (Lycée), No^d de vitesse (Lycée), Evoluⁿ syst chim.

Introduction: On a vu précédemment que l'on peut écrire une réaction chimique sous forme d'équation. On peut étudier, via le K_r , un état final découlant d'un état initial. Néanmoins, il se passe des choses entre les deux \Rightarrow Étude via la cinétique, rapidité de réaction. Intérêt particulier en industrie, où on veut produire rapidement. Mise en évidence de certaines propriétés de la cinétique :



Concentra^o:

②

$$\text{H}_2\text{O}_2: 5 \text{ mL à } 10^{-3} \text{ mol/L}$$

I : 10 mL à 10^{-1} mol/L

H_2SO_4 : 50 mL à 2 mol/L

②

H_2O_2 : Peroxid

I : Pareil

H_2SO_4 : 50 mL à 10^{-2} mol/L

Temp: ③ : Becken 1 mais dans la glace Δ Réaction pas "immédiate"

Conclusion : Il semble que le temps de réaction

- \uparrow si les concentrations augmentent
- \uparrow si la température augmente.

Objectif : modéliser de manière à rendre compte et mesurer les effets.

I - Vitesse de réaction et évolution d'un système chimique.

Hypothèse : \rightarrow Réactions à sens unique ($K_r \gg 1$)

→ Homogène (implacé) → Permé → isochore et isotherme → Pinfinitement rigide

a) Définition des vitesses

Hypothèses de départ :

Réaction totale et déplacée vers la droite ($K_r \gg 1$)

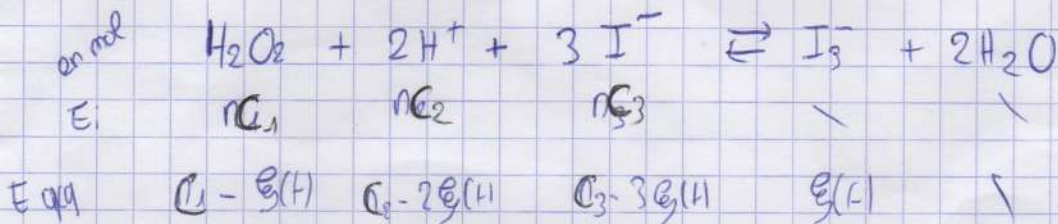
Isobare et isotherme

Systeme fermé

Homogène (liquides ou gaz)

Suffisamment agité

Reprenons la réaction vue précédemment :



Def: Vitesse volumique de disparition d'un réactif A_i :

en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $V_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn(A_i)}{dt} \stackrel{\text{isochore}}{=} -\frac{d[A_i]}{dt}$ Analogie $v = \frac{dx}{dt}$

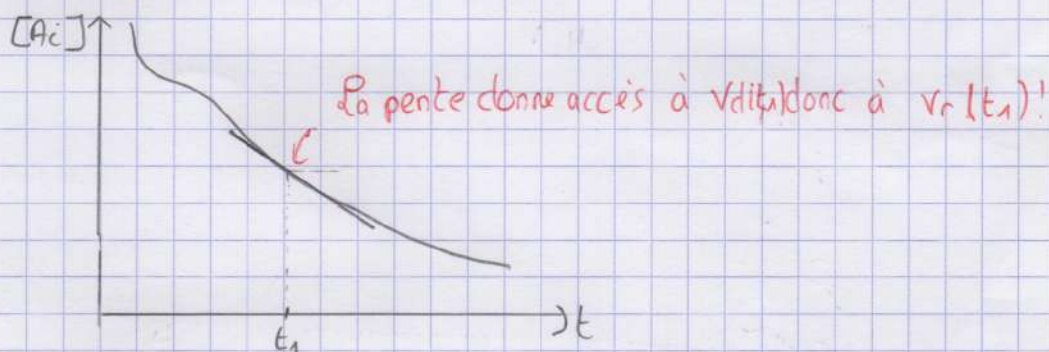
Exemple: $V_d(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{d(c_1 - g(t))}{dt} = \frac{dg}{dt}$; $V_d(\text{I}^-) = 3 \frac{dg}{dt}$

Définir de m vitesse d'appari° produit $V_a(A_j) = + \frac{d[A_j]}{dt}$

On remarque que l'on a toujours coeff stoechi° $\otimes \frac{dg}{dt}$. On peut donc définir une vitesse de réaction, indépendante des réactifs et produits:

Def importante! : $V_r = \frac{dg}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

Sens physique et mesure:



Si le temps le permet (mais c'est vraiment juste, pas réussi à le faire dans le temps imparti le jour de mon oral...), on peut faire la mesure d'une vitesse moyenne pour une réaction totale (ex: acide oxalique et ions permanganate)

$$V_m = -\frac{[A]_i - 0}{0 - t_{\text{disp}}} = \frac{[A]_i}{t_{\text{disp}}}$$

t_{disp} = temps de disparition des ions permanganate (la disparition doit être totale...)
Accessible avec un chronomètre

b) Facteurs cinétiques

Def: Paramètres influençant sur la vitesse de réaction

Diapositive

Etudions d'abord l'influence de la concentration !

Facteurs cinétiques :
Concentrations des réactifs
Température
Solvant
Pression (phase gazeuse)
Intensité lumineuse (photochimie)
Catalyseurs

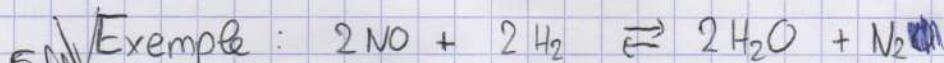
II - Influence de la concentration : lois de vitesses.

On définit une loi de vitesse une relation entre la vitesse de réaction et les concentrations. Elle est de la forme :

$$\text{Def: } v = R(T) \prod [A_i]^{q_i}$$

- $R(T)$ est la constante de vitesse. Ne dépend que de T . (cf Partie 3)
- $[A_i]$: concentration de l'espèce A_i
- q_i : ordre partiel de l'espèce A_i

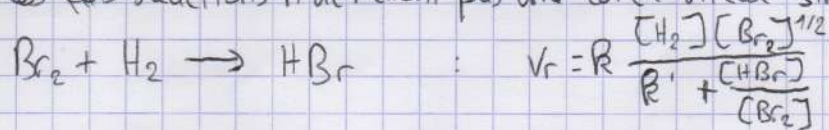
L'ordre global de la réaction est $q = \sum q_i$



Cette réaction a pour loi de vitesse :

$$v = R[\text{NO}]^2[\text{H}_2] \rightarrow \text{Ordre 3} \\ (\text{Ordre 0/réactifs...})$$

Remarque : Toutes les ~~réactions~~ réactions n'admettent pas une loi de vitesse "simple"



Def : Temps de demi réaction $t_{1/2}(A_i)$: temps nécessaire pour consommer la moitié du produit A_i .

b) Exemple de l'ordre 1:

On prend une réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$, on suppose $v_r = R[A]$.

On sait aussi que $v_r = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$ (on pose $a = -1$)

$$- \frac{d[A]}{dt} = R[A]$$

$$- \frac{d[A]}{[A]} = R dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t R dt$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = - R t$$

$$t_{1/2} ? \quad \ln\left(\frac{[A]/2}{[A]_0}\right) = - R t_{1/2}$$

$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{R}$$

Rq: \because l'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration, et donc de la concentration initiale. C'est le seul ordre pour lequel c'est vrai.

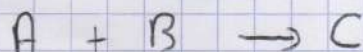
• Si $v_r = R[A]^q$ avec $q \neq 1$, on a $R t = \frac{1}{1-q} ([A]_0^{1-q} - [A]^{1-q})$ (TD)

Tableau résumé 0, 1, 2.

Dans les formules données, 1 seul composant apparaît, pas forcément le cas pour une vitesse de réaction... Dégénérescence de l'ordre!

c) Dégénérescence de l'ordre et mesure expérimentale

Prenons un système à 2 réactifs (généralisable):



Supposons que cette équation vérifie: $v_r = R[A]^{q_A} [B]^{q_B}$

\rightarrow Si $[A] \gg [B]$, alors $[A]_t \approx [A]_0$ donc on peut considérer

Dégénérescence de l'ordre $v_r = R_{app} [B]^{q_B}$ avec $R_{app} = \frac{R(T)}{[A]_0^{q_A}}$

\rightarrow En étudiant $[B] = f(t)$, on peut déterminer R_{app} et q_B !

- Comment étudier $[B] = f(t)$? Diapo

→ Loi de Beer Lambert : $A_\lambda(t) = \sum_i \epsilon_\lambda(A_i) l [A_i](t)$

→ Conductivité : $G(t) = \frac{1}{K_{cell}} \sum_i \lambda_i^0 [A_i](t)$

→ Loi de Biot : $\alpha(t) = \sum_i [\alpha_i]_\lambda l [A_i](t)$

→ Pression : $P(t) = \sum_i RT [A_i](t)$

Méthodes de mesure de concentration :

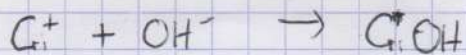
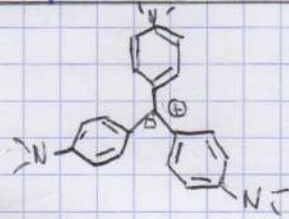
Titration

Suivi spectrophotométrie (loi de Beer Lambert)

Suivi conductimétrique (suivi des ions)

d) Détermination d'un ordre partiel : le cristal violet

Cristal violet, noté C^+



$$V_r = R(T) [C^+] [OH^-]$$

- Seul C^+ est coloré (violet) : suivi par spectrophotométrie ($\lambda = 590 \text{ nm}$)

~~$$A_\lambda = \epsilon_{\lambda(C^+)} l [C^+](t) = \epsilon [C^+]$$~~

- Ordre 1 : $\ln([C^+]) = -R_{app} t$, à vérifier. Si oui $\rightarrow \beta = 1$

On peut de même montrer $\alpha = 1$ d'où $V_r = R [C^+] [OH^-]$

(Par lecture graphique, $R_{app} = -\text{coefficient directeur}$
et donc $R = \frac{R_{app}}{[OH^-]}$ = ...

- Quid de la température et du $R(T)$

III - Influence de la température : Loi d'Arrhenius

a) Énoncé

Énoncé: $k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ou $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$

- ou
- $k(T)$ est la constante de vitesse d'une réaction
 - k_0 est une constante (m même unité que $k(T)$)
 - T est la température, $R \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 - E_a est l'énergie d'activation ($E_a > 0$)

- Rqs :
- Cette loi est empirique (basée sur l'expérience)
 - Traduit bien que si $T \uparrow$, alors $v_r \uparrow$
 - Pas vrai pour toutes les réactions (ex: Réactions enzym.)

b) Énergie d'activation

Voir diapo

c) Détermination expérimentale

- Mathématiquement, 2 inconnues dans Arrhenius (k_0 et E_a) \rightarrow Plusieurs Temp !!
- Si on a accès à plus de 2 $k(T)$ différents :

On trace $\ln(k(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right) \rightarrow$ Droite de coeff dir. $-\frac{E_a}{R}$

- Si seulement 2 $k(T)$:

$$E_a = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

À savoir démontrer

CCL :

Pas adapté à l'industrie car industrie en flux continue. (on ajoute en continue des réactifs)
Pas par que une réaction est rapide qu'elle va être favorisée thermodynamiquement
Étudier à la fois la thermodynamique et la cinétique d'une réaction

Manipulations LC 22 :

I - Manipulation d'intro :

Préparer 3 béchers (50 mL) et verser dans chacun 5 mL d' H_2O_2 (eau oxygénée) à 10^{-3} mol/L et 10 mL d'iodure de potassium KI à 10^{-2} mol/L. Les numéroté de 1 à 3.

Numéroté de même 3 béchers de 100mL de 1 à 3. Dans le 1 et le 3, il faut mettre 50 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à 2 mol/L (!gant!). Réserver le bécher 3 dans la glace. Dans le bécher 2, introduire 50 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à 10^{-2} mol/L.

Lors de la présentation, il ne reste plus qu'à verser le contenu des petits béchers dans les grands béchers correspondant. Il faut réussir à faire les 3 à peu près en même temps. La réaction n'est pas visible tout de suite, mieux vaut commencer par cette expérience et la décrire quelques minutes après.

II - Mesure de l'ordre partiel du cristal violet.

La partie expérimentale est à réaliser en préparation (35 min d'acquisition), mais pendant la leçon j'ai reproduit les étapes d'avant l'acquisition en live pour expliquer ce que j'avais fait, puis j'ai utilisé la courbe obtenue en préparation pour traiter les données.

a) En préparation

Si la solution de cristal violet n'est pas prête, il suffit de faire une simple dissolution. La solution que l'on va utiliser sera de $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (correspond à 6 mg/L).

On a besoin de :

- un spectrophotomètre (si possible qui prend les mesures automatiquement).
- Une solution de soude à 1 mol/L
- Une solution de cristal violet à $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Faire le blanc ($\lambda=590$ nm) à l'eau distillée pour le spectro.

Il faut mélanger les deux solutions dans les proportions suivantes : 10 mL de cristal violet et 1 mL de soude. (à savoir qu'une goutte fait 0,050 mL si vous utilisez une pipette Pasteur).

Remplir ensuite une cuve spectro de la solution obtenue et lancer l'acquisition de l'absorbance pendant 35 min environ. Essayer d'aller assez vite une fois que les deux solutions ont commencé, pour ne pas trop rater le début de la réaction. On peut vérifier si, avant et après la mesure au spectro, la température est restée à peu près la même.

b) Traitement des données :

On obtient une courbe de l'absorbance en fonction du temps. On s'est mis en condition de dégénérescence de l'ordre, donc la vitesse n'est fonction que de la concentration en cristal violet. Comme seul le cristal violet est coloré dans le violet, l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration en cristal.

Comme précisé sur le diaporama, si on a un ordre 0, on doit avoir directement l'absorbance A qui est une droite, ça n'est pas le cas.

Si on trace $\ln(A)$, on obtient une droite affine, c'est le signe d'un ordre partiel de 1 par rapport au cristal violet (tout est marqué sur la diapositive). Le coefficient directeur de la droite correspond à notre k_{app} .

Si on refaisait la même expérience en mettant le cristal en excès (on mesurerait plutôt la conductivité que l'absorbance), on trouverait un ordre partiel de 1 par rapport à OH^- aussi. On peut donc en déduire $k(T) = k_{app}/[OH^-]_{in}$.

Le matériel disponible ne permet pas vraiment une étude expérimentale de la loi d'Arrhénius.