

# LC21 : Cinétique homogène

Louis Heitz et Vincent Brémaud

# Sommaire

<b>Rapport du jury</b>	<b>3</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I Vitesse de réaction et facteurs cinétiques</b>	<b>4</b>
I.1 vitesse de réaction et ordre de réaction . . . . .	4
I.2 Facteurs cinétiques . . . . .	4
<b>II Caractérisation expérimentale</b>	<b>5</b>
II.1 Méthodes destructives . . . . .	5
II.2 Méthodes non destructives . . . . .	5
<b>III Détermination des ordres partiels</b>	<b>6</b>
III.1 Simplification de la loi de vitesse . . . . .	6
III.1.1 Dégénérescence de l'ordre . . . . .	6
III.1.2 Méthode stoechiométrique . . . . .	6
III.2 Méthode intégrale et méthode différentielle . . . . .	6
<b>Conclusion</b>	<b>7</b>
<b>A Correction</b>	<b>7</b>
<b>B Commentaires</b>	<b>7</b>
<b>C Manipulation</b>	<b>7</b>
<b>D Matériels</b>	<b>7</b>
<b>E Tableau présenté</b>	<b>7</b>

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables

## Rapports du jury

## Bibliographie

[1] Animation facteur cinétique

[2] Animation énergie d'activation

## Introduction

**Niveau :** CPGE

**PR :** dosages, conductimétrie, spectrophotométrie, cinétique de terminale

On effectue l'étude des réactions chimiques en utilisant deux approches complémentaires :

-l'approche thermodynamique avec notamment la notion de constante d'équilibre.

-l'approche cinétique qui consiste à étudier la vitesse d'une réaction.

Aujourd'hui on va s'intéresser à cette deuxième approche, on va redéfinir rapidement la vitesse de réaction et on va chercher des méthodes expérimentales pour trouver les dépendances de cette vitesse de réaction.

## I Vitesse de réaction et facteurs cinétiques

### I.1 vitesse de réaction et ordre de réaction

Rappel sur diapo de la vitesse de réaction sur diapo (explication du passage à la vitesse de réaction en fonction de l'avancement ?):

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}.$$

Soit une réaction chimique  $r_1 R_1 + r_2 R_2 \rightarrow p_1 P_1 + p_2 P_2$  on dit que la réaction admet un ordre si on peut écrire :

$$v = k [R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2}$$

$\alpha = \sum \alpha_i$  est appelé ordre global de la réaction.

$k$  est appelé constante de vitesse de la réaction, son unité dépend de l'ordre global de la réaction.

$\alpha_i$  est appelé ordre partiel de la réaction par rapport au réactif  $i$

### I.2 Facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre expérimental qui modifie la durée d'une réaction. Les plus courants sont :

-La température.

-La concentration des réactifs.

Montrer l'animation sur les facteurs cinétiques [1].

Explication microscopique : les facteurs cinétiques modifient la probabilité que les réactifs interagissent pour former les produits. En augmentant cette probabilité, on réduit la durée de la transformation. On a deux aspects :

-La rencontre des deux réactifs.

-L'effective transformation des réactifs en produits après leur rencontre qui se traduit par une barrière

énergétique à franchir. Montrer l'animation sur la rencontre des réactifs [2].

La dépendance en la concentration est donnée par les ordres partiels de la réaction. La dépendance en la température est contenu dans  $k$ , cette dépendance fait le lien avec l'explication microscopique que l'on vient de donner à travers la loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Avec  $E_a$  en kJ/mol.

## II Caractérisation expérimentale

### II.1 Méthodes destructives

Pour déterminer la loi de vitesse, on peut réaliser des prélèvements à différents instants et regarder la concentration des réactifs à l'aide d'un dosage. Pour cela il est nécessaire de stopper la réaction chimique pour considérer effectivement l'instant où l'on fait le prélèvement et pour pouvoir réaliser le dosage sans contrainte de temps.

(Diapo ensuite)

On appelle cela faire une trempe (blocage de la réaction), il en existe deux types différents :

- physique, on refroidit avec un bain à glace (on diminue  $k$  donc  $v$ )
- chimique, on dilue la solution (on diminue les concentrations donc  $v$ ). Bien entendu on ne dilue pas la solution avec de l'eau du robinet :).

**Transition :** L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles sont destructives,

### II.2 Méthodes non destructives

On peut suivre la cinétique de la réaction autrement, en suivant par un exemple un paramètre physique rendant compte de la concentration d'un des réactifs étudié sans agir directement sur réaction :

- par spectrophotométrie avec la loi de Beer Lambert.
- par conductimétrie avec la loi de Kohlrausch.

Ensuite on peut déterminer la loi de vitesse.

✂ Lancer la mesure par spectrophotométrie avec l'Erythrosine B

**Transition :** Comment exploiter la courbe d'absorbance que l'on vient d'obtenir ?

## III Détermination des ordres partiels

### III.1 Simplification de la loi de vitesse

Rappel sur diapo lorsqu'il n'y a qu'un seul réactif (fait en term ?). Faire une subsection dessus ? Inverser avec la partie suivante.

On a parlé d'un seul réactif, en pratique il y en a souvent plusieurs. Comment faire ? Il y a deux méthodes pour se ramener d'une certaine manière à un seul réactif.

#### III.1.1 Dégénérescence de l'ordre

On introduit un réactif en très large excès de sorte que  $v = k_{\text{app}} [R_i]^{\alpha_i}$  et on se ramène donc à un seul réactif. En effet la concentration du réactif va très faiblement diminuer, la variation de quantité de matière étant faible par rapport à la quantité initiale introduite.

#### III.1.2 Méthode stoechiométrique

On peut introduire les réactifs en proportion stoechiométrique, de sorte à avoir  $\frac{[R_1]}{r_1} = \frac{[R_2]}{r_2}$  pour tout t. On a alors :

$$v = k [R_1]^{\alpha_1} \left( \frac{r_2}{r_1} [R_1] \right)^{\alpha_2}$$

D'où :

$$v = k_{\text{app}} [R_1]^{\alpha_1 + \alpha_2}$$

Puis on utilise les méthodes avec un seul réactif et on détermine ainsi l'ordre total de la réaction.

### III.2 Méthode intégrale et méthode différentielle

**Méthode intégrale :** on intègre la relation puis on trouve une relation linéaire entre une fonction de la concentration et du temps.

- Avantage : précis, pas besoin de dériver,
- Inconvénient : besoin de présupposer un ordre

**Méthode différentielle :** on trace logarithme de v en fonction de logarithme de concentration, la pente est l'ordre.

- Avantage : Pas besoin de supposer d'ordre
- Inconvénient : besoin de dériver, donc pas forcément précis

✂ **Exploitation des résultats de l'Eryhtrosine B, détermination de l'ordre total.**

Temps de demi réaction si le temps.

## Conclusion

On a vu que l'on pouvait jouer sur  $T$  et les concentrations pour augmenter la vitesse de réaction. Cela engendre des contraintes en terme de sécurité et économique (les réactifs sont chers). On utilise souvent dans l'industrie d'autres méthodes en plus en utilisant notamment des catalyseurs ; des espèces permettant d'accélérer une réaction sans en modifier le bilan.

## A Correction

## B Commentaires

*Plan Louis :*

1. Vitesse et ordres partiels
  - (a) Loi de vitesse et ordres d'une réaction
  - (b) Etude de cas simples
2. Détermination expérimentale
  - (a) Methode intégrale
  - (b) Méthode de la dégénérescence de l'ordre
3. Facteurs cinétiques
  - (a) Paramètres intensifs
  - (b) Catalyse

## C Manipulation

✂ Dosage erythrosine B, protocole de TP n°1 dispo sur le drive ou sinon discord

## D Matériels

## E Tableau présenté