

LC 21 : Cinétique homogène

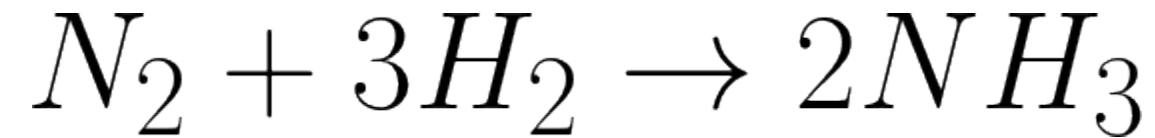
Prérequis :

- Absorbance, loi de Beer-Lambert
- Avancement d'une réaction et notation algébrique

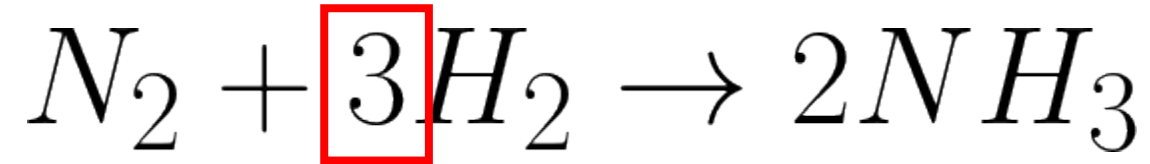
Hypothèses de travail en cinétique homogène

- Milieu homogène : parfaitement agité
- Volume fixe au cours de l'expérience
- Système fermé à T_{ext} constante

Vitesse d'une réaction : exemple



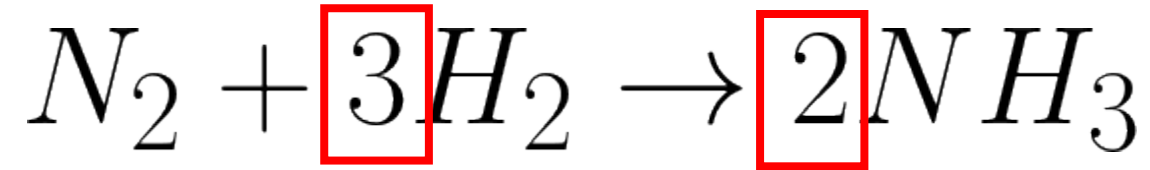
Vitesse d'une réaction : exemple



$$v = -\frac{d[N_2]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt}$$

Vitesse d'une réaction : exemple



$$v = -\frac{d[N_2]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt}$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Rappel : loi d'ordre 1 sur un exemple



Rappel : loi d'ordre 1 sur un exemple



$$v \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

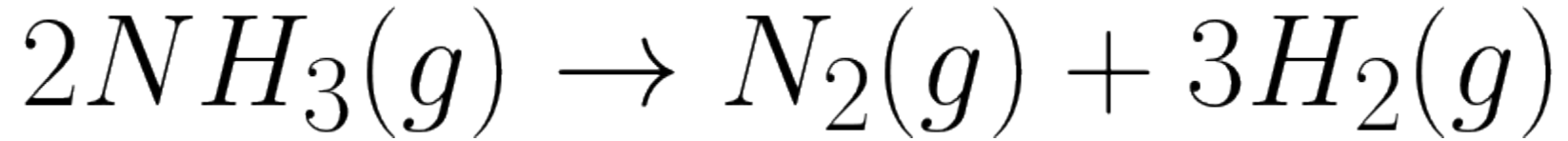
Rappel : loi d'ordre 1 sur un exemple



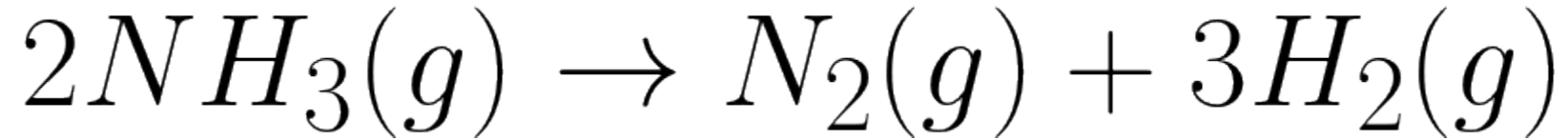
$$v \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

Solution: $[N_2O_5](t) = [N_2O_5]_0 \exp(-2kt)$

Ordre 0 sur un exemple

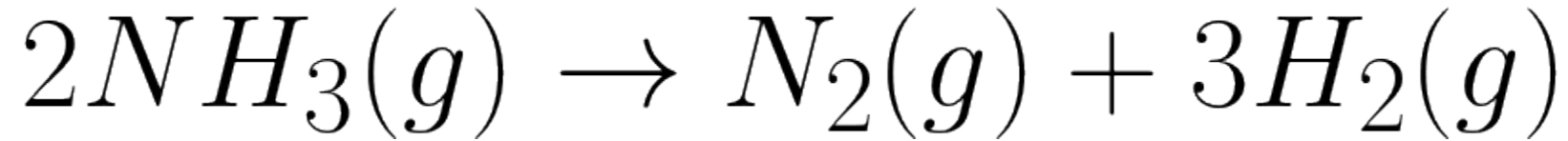


Ordre 0 sur un exemple



$$v \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = k[NH_3]^0 = k$$

Ordre 0 sur un exemple



$$v \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = k[NH_3]^0 = k$$

Solution:

$$[NH_3](t) = [NH_3]_0 - 2kt$$

Récapitulatif



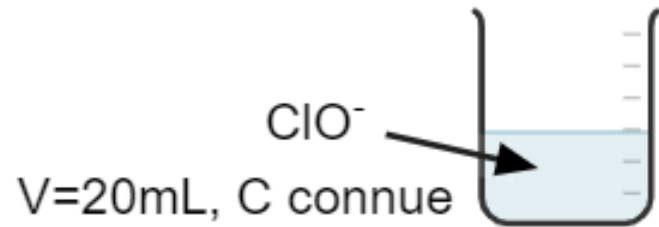
Ordre	Equation différentielle	Expression de la concentration
0	$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$	
1	$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$	
2	$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	

Récapitulatif

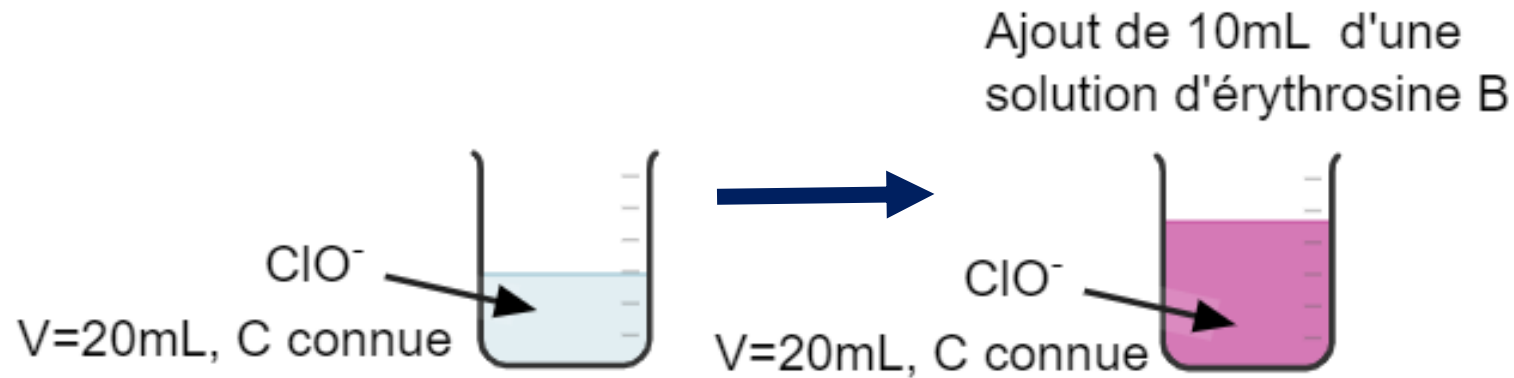


Ordre	Equation différentielle	Expression de la concentration
0	$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$	$[A](t) = [A]_0 + \alpha kt$
1	$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$	$[A](t) = [A]_0 \exp(\alpha kt)$
2	$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} - \alpha kt$

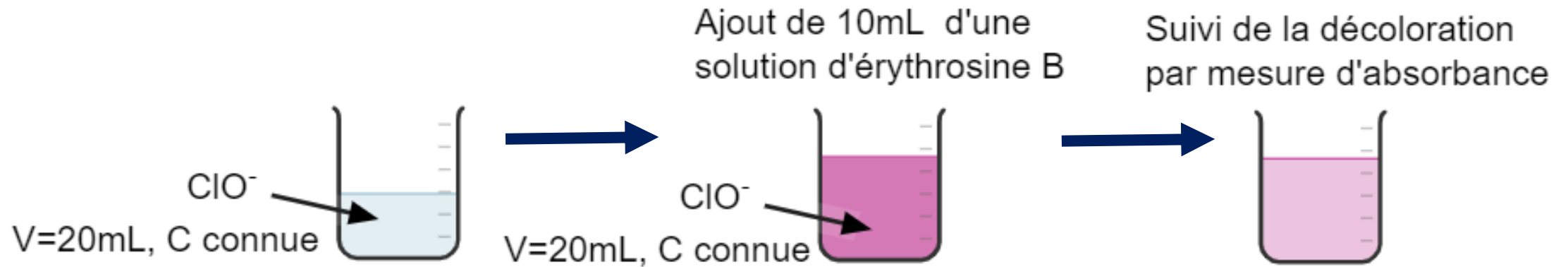
Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B



Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B

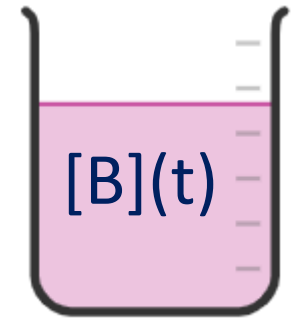


Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B



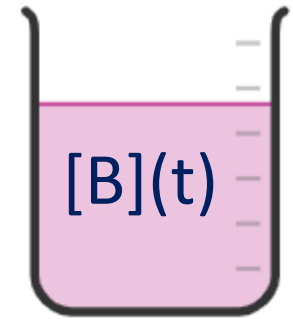
Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : dégénérescence de l'ordre

- Modèle utilisé : $v = k[ClO^-]^\beta [B]^\alpha$



Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : dégénérescence de l'ordre

- Modèle utilisé : $v = k[ClO^-]^\beta [B]^\alpha$



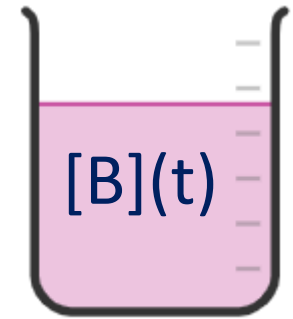
- Méthode de dégénérescence de l'ordre, **ClO^- en large excès**:

$$k[ClO^-]^\beta = cte = k_{app}$$

Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : dégénérescence de l'ordre

- Expression simplifiée de la vitesse :

$$v = k_{app}[B]^{\alpha}(t)$$

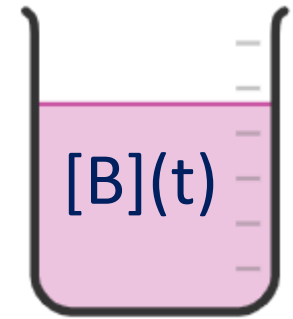


- D'où :
$$\frac{d[B]}{dt} = k_{app}[B]^{\alpha}(t)$$

Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : dégénérescence de l'ordre

- Expression simplifiée de la vitesse :

$$v = k_{app}[B]^{\alpha}(t)$$

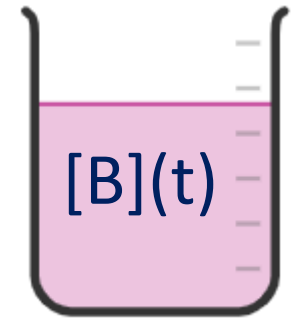


- D'où :
$$\frac{d[B]}{dt} = k_{app}[B]^{\alpha}(t)$$

Même expression
qu'avec un seul
réactif

Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : dégénérescence de l'ordre

- Loi de Beer Lambert : $A = \epsilon l [B](t)$



Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : dégénérescence de l'ordre

$\alpha = 0, 1 \text{ ou } 2$, avec $k'_{\text{app}} = (\epsilon l)^{1-\alpha} \times k_{\text{app}}$.

ordre partiel α	relation
0	$A = A_0 - k'_{\text{app}} \cdot t$
1	$\ln(A) = -k'_{\text{app}} \cdot t + \ln(A_0)$
2	$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k'_{\text{app}} \cdot t$

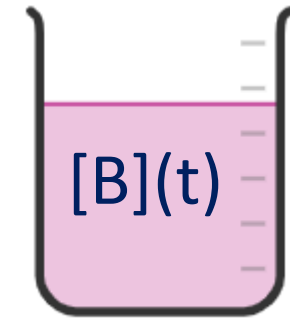


Tableau 2 – Évolution de l'absorbance en fonction de l'ordre partiel

Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : **détermination de k**

$$k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta$$

Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : **détermination de k**

$$k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta$$

$$\ln(k_{app}) = \ln(k) + \beta \ln([ClO^-]_0)$$

Expérience de suivi de la décoloration de l'érythrosine B : détermination de k

$$k_{app} = k[ClO^-]_0^\beta$$

$$\ln(k_{app}) = \boxed{\ln(k)} + \boxed{\beta} \ln([ClO^-]_0)$$

Ordonnée à
l'origine

Pente