

## LC 21 Cinétique homogène.

①

niveau : CPGE

pré requis : - Oxydo-réduction  
- spectrophotométrie UV-visible  
- avancement d'une réaction

plan : I) Réaction chimique et vitesse de réaction

I. 1) Vitesse de réaction

I. 2) Méthode de suivi cinétique

II) Etablissement d'une loi de vitesse

II. 1) Ordre d'une réaction

II. 2) Réduction à un ordre unique

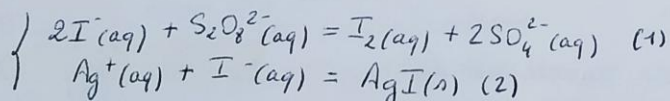
II. 3) Détermination d'un ordre de réaction.

III) Influence de la température

### Introduction

Diapo : Manipulation introductive.

Thermodynamique  $\rightarrow$  permet de voir si une réaction est favorable ou non.  
Considérons les deux réactions suivantes :



Ces réactions sont thermodynamiquement favorables, mais on ne sait pas à quelle vitesse se déroule la réaction.

Expérience : comparaison des vitesses de réaction

Bilan : (1)  $\rightarrow$  réaction lente  
(2)  $\rightarrow$  réaction rapide.

Définition : La cinétique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique.

Diapo: Exemples de cinétique dans la nature et au quotidien.

- le carbone: il existe sous deux formes: le diamant et le graphite  
Thermo: le graphite doit être stable à P et T ambiante  
Cinétique: la forme diamant existe.  
⇒ la réaction dans le sens direct a bien lieu, mais elle est très lente
- l'eau oxygénée: Thermo: elle se décompose en dioxygène et en eau.  
Cinétique: réaction très lente.
- une explosion: réaction très rapide (quasi instantanée).

Intérêt de faire une étude de la cinétique d'une réaction?

- intérêt industriel (ex: synthèse de l'ammoniac  $T = 400^\circ\text{C}$  et  $P = 200\text{bar}$ )
- intérêt théorique: mécanisme réactionnel.

Diapo: Cadre d'étude

Dans un premier temps nous allons définir plus précisément la vitesse de réaction.

### I) Réaction chimique et vitesse de réaction

Diapo: Vitesse volumique de réaction

→ tableau d'avancement de la réaction vue en intro.  
(oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate).

#### I.1) Vitesse de réaction

la vitesse de formation du diiode est définie par  $v_{f, I_2}(t) = \frac{d[I_2]}{dt} > 0$

la vitesse de disparition des ions iodures est définie par:  $v_{d, I^-}(t) = -\frac{d[I^-]}{dt} < 0$

L'évolution du système est décrite par la vitesse volumique de réaction:

$$v(t) = \frac{1}{\nu} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Rq:  $v_{f, I_2}$  et  $v_{d, I^-}$  sont reliés à la vitesse volumique de réaction par les coefficients stoechiométriques:

$$\begin{cases} v_{d, I^-}(t) = -2v(t) \\ v_{f, I_2}(t) = v(t) \end{cases}$$

Plus largement :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

Definition: temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.  
ex: datation carbone 14.

En introduction, nous avons lancé deux réactions chimiques, comment suivre expérimentalement la cinétique de ces réactions?

## I.2) Méthode de suivi cinétique

Diapo: Suivi cinétique de la réaction fil rouge.

Expérience: lancement du suivi par spectrophotométrie UV-visible  
→ méthode adaptée car coloration de la solution.

Diapo: Méthodes de suivi cinétique

Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction?

## II) Etablissement d'une loi de vitesse

### II.1) Ordre d'une réaction

Diapo: Influence de la concentration

Expérience: dans des tubes à essai d'ions iodure et peroxydisulfate à différentes concentrations.

Bilan: on montre que les réactions n'ont pas la même vitesse

la loi de vitesse:  $v(t) = k [I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^q$

→ on dit que la réaction admet un ordre.

- $k$ : constante de vitesse  
son unité dépend des valeurs de  $p$  et  $q$ .
- $p$  et  $q$  sont respectivement les ordres partiels à  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$ .
- l'ordre global est la somme des ordres partiels.

ex: Réaction d'ordre 1: les désintégrations radioactives

Comment déterminer les ordres partiels  $p$  et  $q$ ?





## II. 2) Réduction à un ordre unique.

$v(t) = k[I^-]^p[S_2O_8^{2-}]^q \rightarrow$  dans ce cas, il est impossible de déterminer les ordres partiels simultanément.

En choisissant des conditions expérimentales judicieuses, il est possible de se ramener au cas où la vitesse volumique de réaction ne dépend plus que d'une seule concentration. Pour cela, on utilise une des méthodes ci-dessous:

### • méthode de la dégénérescence de l'ordre:

$\rightarrow$  un des réactifs est introduit en très large excès.

Ici, on a introduit les ions iodures en très large excès:

$$n_0(I^-) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg n_0(S_2O_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

On peut donc considérer qu'à chaque instant on a:

$$[I^-]_t \sim [I^-]_0$$

La loi de vitesse devient:  $v(t) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q$  avec  $k_{app} = k[I^-]^p$

On parle de dégénérescence de l'ordre de  $I^-$ .

### • méthode de l'utilisation d'un mélange stœchiométrique:

$\rightarrow$  non développée ici

Maintenant qu'on a simplifié le problème, il nous reste à obtenir l'ordre. On sait le faire car on a une équation différentielle avec un seul paramètre.

## II. 3) Détermination d'un ordre de réaction

ici: on souhaite déterminer l'ordre de la réaction en peroxydisulfate: q

**Expérience:** exploitation des résultats du suivi cinétique par absorbance.

D'après les deux dif de la vitesse on a:

$$\begin{cases} v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \\ v(t) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q \end{cases}$$

On obtient l'éq<sup>e</sup> diff suivante:  $-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q$

On cherche à avoir accès à  $[S_2O_8^{2-}]$  au cours du tps via l'absorbance mesurée.

## Diapo: Exploitation des résultats

(3)

Loi de Beer Lambert :

$$A_t = \varepsilon(\lambda) l [I_2]_t = \varepsilon(\lambda) l x$$

$$A_{tf} = \varepsilon(\lambda) l [I_2]_{tf} = \varepsilon(\lambda) l C_0' = \varepsilon(\lambda) l [S_2O_8^{2-}]_0$$

$$\text{D'où } \frac{A_t}{A_{\infty}} = \frac{x}{C_0'} \Rightarrow x = \frac{A_t}{A_{\infty}} C_0'$$

$$\text{On a donc } [S_2O_8^{2-}] = \left(1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}\right) [S_2O_8^{2-}]_0 = f(t).$$

• Méthode différentielle : (Rappel  $v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]$ )

On trace  $\log(v)$  en fonction de  $\log([S_2O_8^{2-}])$ . La pente vaut alors  $q$ .

inconvénient : cela nécessite de calculer la dérivée numérique de  $[S_2O_8^{2-}]$  pour accéder à la vitesse.

• Méthode intégrale : Diapo: Méthode intégrale

→ on suppose l'ordre 1 :

$$\text{on a donc } v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]$$

$$\text{En intégrant, on a } \ln[S_2O_8^{2-}] = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k_{app} t$$

→ on fait des même les ordres 0 et 2.

Expériences :

$$\text{On trace les courbes : } \begin{cases} [S_2O_8^{2-}] = f(t) \\ \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]} = f(t) \\ \ln[S_2O_8^{2-}] = f(t) \end{cases}$$

Bilan : vérification de l'ordre 1, le coefficient directeur donne  $k_{app}$  en  $s^{-1}$ .

On peut déterminer le temps de  $1/2$  - réaction.

Il s'agit du temps tel que  $[S_2O_8^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_{app} t_{1/2}$$

d'où  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$   $\rightarrow$  on peut donner la valeur avec le  $k_{app}$  obtenu expérimentalement

On a vu que la vitesse dépendait de la concentration en réactifs, ça nous a permis de décrire la cinétique d'une réaction. Quels autres paramètres jouent sur la cinétique ?

### III) Influence de la température

#### Diapo: Influence de la température

La température influence la vitesse de réaction. Ex: décomposition d'un aliment à l'air libre et à l'intérieur d'un réfrigérateur.

**Expérience**: Réaction à plusieurs températures dans des tubes à essai

**Bilan**: on constate que la réaction est plus rapide à chaud.

La température influence la cinétique de réaction.  
Au quotidien: on refroidit la nourriture pour la conserver.

En 1889, Arrhenius a proposé une loi empirique:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- $k$ : la constante de vitesse à la température  $T$
- $E_a$ : l'énergie d'activation en  $J \cdot mol^{-1}$
- $A$ : facteur pré-exponentiel, qui a la même dimension que  $k$ .

$\Rightarrow$  on remarque que toutes les réactions ont une cinétique améliorée avec la température.

### Conclusion :

(4)

- l'étude cinétique d'une réaction complète l'étude thermodynamique.
- autre facteur influençant la cinétique : les catalyseurs.