LC 22 - Cinétique homogène

Niveau : CPGE

Prérequis : Spectrométrie UV visible, conductimétrie

Biblio :

[1] Dunod, MPSI PTSI, Edition 2013

[2] Hprépa, Chimie 1ère année, MPSI-PTSI, edition Hachette 2003

[3] 100 Manipulations de chimie générale et analytique, 2004, Manipulation 79

[4] Cachau-Herreillat, des expériences de la famille Redox, Edition de Boeck 2007

**Intro** : **[1] p .189** Etude de réaction chimique sous leur aspect dynamique. Permet de prévoir le temps de réaction et surtout d’apporter des informations sur le mécanisme de la réaction (ordre). Etude de systèmes simples : fermés, isothermes, homogènes.

**Exp :**

- expérience iodure de potassium + nitrate d’argent : précipité réaction rapide

- expérience iodure de potassium + peroxodisulfate : réaction lente **[3] p. 199** fil conducteur de la leçon

PWP équation de la réaction ou au tableau

1. Décrire et analyser le déroulement d’une réaction chimique
2. Vitesse de la réaction

*Définir directement à partir des concentrations. (Cette partie peut être découpée en vitesse/suivi)*

Prendre l’exemple de l’introduction

**[2] p.29** Définir les vitesses volumiques de formation et de disparition (en concentration) sur cet exemple. Aboutir à la vitesse de la réaction (par rapport à l’avancement, qui dépend des coefficients stœchiométriques) et donc à la vitesse volumique de la réaction.

1. Equation de vitesse, notion d’ordre

La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations en réactifs diminuent. C’est pourquoi la vitesse des réactions décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement. Quantitativement ?

**[1] p.192** Pour des réactions à T = cste la vitesse de la réaction peut s’écrire sous la forme d’un monôme, faire sur l’exemple + dans le cas général. Introduire l’équation de vitesse, définir la constante de réaction.

**[2] p.30** Définition ordre partiel + global et réaction sans ordre (initial et courant). *(Appliquer directement avec l’exemple fil conducteur).* Pour connaitre les ordres par rapport à chaque réactif, on doit faire une étude expérimentale.

Etude de quelques ordres en particulier : 0,1,2

**[1] p. 203-207** Pour chacun écrire : la loi de vitesse + l’équation différentielle sur un exemple + dimension de la constante de vitesse. **PWP**

Ex ordre 0 : **[1] p.204 ;** Ex ordre 1 : Décomposition du pentaoxyde d’azote **[1] p.207** (possible de faire une SN1 en exemple : ) ; Ex ordre 2 : Dismutation des ions Hypochlorites **[1] p.239** (possible de faire une SN2 : )

Attention ! Toutes les réactions ne possèdent pas forcément d’ordre, ouvrir sur les mécanismes réactionnels dont l’ordre est fixé (loi de Van’t Hoff) et qui pourront être découvert en approche documentaire.

1. Méthodes de suivi cinétique

Afin de suivre l’apparition et la disparition des espèces il est possible d’utiliser des méthodes d’étude physique et chimique. **[2] p. 38**

Chimique : surtout des dosages 🡪 Destructives, nécessites une réaction de dosage et de prélever du milieu réactionnel : nécessité de la trempe : vraiment pas pratique !

Physique : permet une mesure en continu, non destructive, permet de suivre des réactions plus rapides, ex : absorbance, conductimétrie, polarimétrie

**Exp :** lancer le suivi de la réaction avec une méthode physique : absorbance

Transition : Comment peut-on déterminer l’ordre d’une réaction chimique donnée ? Comment quantifier la dépendance de la vitesse avec les concentrations de réactifs ?

1. Déterminer l’ordre d’une réaction

Plusieurs méthodes de détermination de l’ordre :

1. Méthode graphique

**Exp :** **[3] p. 200** Revenir sur l’expérience et exploiter les données pour obtenir un ordre 1.

**[2] p.44** Méthode différentielle : supposer un ordre simple à la réaction, la pente de la droite donne l’ordre de la réaction.

**[2] p. 44** Méthode intégrale : Supposer l’ordre des réactions (souvent 0, 1 ou 2). Utiliser les formes intégrées des lois de vitesse, si le résultat obtenu est une droite, la loi est vérifiée.

1. Temps de demi-réaction

**[1] p.203 - 207** Définition et démo du temps de demi réaction pour l’ordre 1 et juste donner les équations pour les 2 autres tjs sur les mêmes exemples, si on a du temps faire les démos. **PWP**

Relier à l’expérience : ça nous permet de remonter à la cinétique de la réaction.

*Transition* : quand on a plusieurs réactifs ?

1. Conditions expérimentales favorables

Evoquer les deux cas :

* Un ordre 2 avec deux réactifs dans les proportions stoechiomètriques ramené à un ordre 2 avec un seul réactif
* Un réactif en excès : approximation et ordre apparent, k\_apparent (transition avec partie suivante : k peut changer aussi !). Cas particulier : **[2] p. 42** dégénérescence d’ordre : cas ou la concentration d’une espèce est quasi constante au cours du temps Ex : reprendre la SN2 et considérer la concentration du nucléophile comme constante **[1] p. 234 et 245**) *Pas au programme peut être sauté.*

**Exp** : (Si on a le temps) Avoir préparé un suivi dans ces conditions, déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales et commenter l’ordre de la réaction par rapport au réactif étudié.

*Transition* : On vient de changer le k en k\_apparent, mais c’est qui ce k, de quoi dépend-t-il ?

1. Influence de la température sur la vitesse

**[1] p. 214 et [2] p.32** Enoncé de la loi d’Arrhenius

On connait maintenant l’ordre de la réaction, on va chercher à remonter à la valeur de l’énergie d’activation.

**Exp : [3] p.199** déterminer l’énergie d’activation de la réaction fil rouge de la leçon, **[4] p.243**

Observer le changement de couleur plus ou moins rapide avec la température

PWP avec la formule

**Conclusion** : **[2] p. 30** La vitesse d’évolution des systèmes chimiques dépend de la nature des réactifs mais aussi de la concentration, température, éclairement, catalyseur … ces paramètres sont appelés facteurs cinétiques **[2] p.33** Autre facteur influençant la cinétique : catalyseur permet d’accélérer la réaction (homogène ou hétérogène, enzymatique) + si réaction solide : surface du réactif.

Commentaires :

* Voir cours Aurélien + dunod pour cinétique en réacteurs ouverts
* Loi d’Arrhenius vérifier tous les termes.