

# LC14 - CINÉTIQUE HOMOGÈNE (CPGE)

June 4, 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

## Niveau : MPSI

### Prérequis

- Loi de Beer-Lambert
- Facteur cinétique

### Expériences

- ☛ Décoloration de l'érythrosine B

### Contents

<b>1</b>	<b>Vitesse de réaction</b>	<b>2</b>
1.1	Définition . . . . .	2
1.2	Notion d'ordre de réaction . . . . .	2
1.3	Influence de la température . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Détermination des lois de vitesse</b>	<b>3</b>
2.1	Dégénérescence de l'ordre . . . . .	3
2.2	Méthode différentielle . . . . .	3
2.3	Méthode intégrale . . . . .	3
2.4	Méthode des demi-temps de réaction . . . . .	4
2.5	Déterminer l'ordre global de la réaction . . . . .	4

## Programme

Programme commun MPSI PCSI :

Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.

En plus, les PCSI voient aussi la décomposition d'une réaction en actes élémentaires

## Introduction

Au lycée, vous avez appris la notion d'équilibre chimique. Durant vos études supérieures, vous avez appris d'où viennent ces constantes d'équilibre grâce à la thermodynamique.

De la même manière, vous avez déjà abordé la cinétique chimique en lycée (temps de demi-réaction; influence de la température, de la concentration, d'un catalyseur). Dans cette leçon, nous allons chercher à modéliser plus finement ces effets cinétiques.

## Vitesse de réaction

### Définition

De manière générale, une réaction chimique s'écrit :

$$\sum_i \nu_i A_i \quad (1)$$

$A_i$  étant les espèces en jeu, et  $\nu_i$  les coefficients stœchiométriques (négatif pour les réactifs, positifs pour les produits).

La vitesse de la réaction est définie par la dérivée temporelle de l'avancement volumique :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (2)$$

## Notion d'ordre de réaction

On dit qu'une réaction admet un ordre si sa vitesse prend la forme :

$$v = k \prod_{i \in \text{réactif}} [A_i]^{\alpha_i} \quad (3)$$

Les  $\alpha_i$  sont les ordres partiels vis à vis des réactifs  $A_i$ . La somme des ordres partiels donne l'ordre global de la réaction. La dimension de  $k$  dépend de l'ordre de la réaction

## Exemples

- La réaction entre le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone :



admet une vitesse de réaction de la forme  $v = k[NO_2]^2$ . L'ordre partiel en dioxyde d'azote est de deux, celui en monoxyde de carbone est de zéro. L'ordre global de la réaction est de deux,  $k$  est donc en L/mol/s.

- La réaction entre le dibrome et le dihydrogène :



admet une loi de vitesse :

$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (6)$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre.

## Influence de la température

Avec la notion d'ordre de réaction, nous pouvons modéliser l'influence de la concentration sur la vitesse de la réaction. Comme la température a également un effet sur la vitesse de réaction, cela signifie que les constantes de vitesse  $k$  dépendent de la température.

La loi d'Arrhenius décrit cette dépendance :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation, en J/mol. Elle correspond à la barrière énergétique que doit franchir le système pour que la réaction ait lieu.

En considérant que cette énergie d'activation ne dépend pas de la température (ce qui est vrai si on reste sur de petites plages de température), on a :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

## Détermination des lois de vitesse

Pour illustrer cette section, nous allons procéder à l'étude cinétique de la décoloration de l'érythrosine B (un colorant alimentaire) en présence d'eau de javel. Voir TP spectro.



La concentration en érythrosine pour être suivit par mesure de l'absorbance, celle-ci évoluant linéairement avec la concentration selon la loi de Beer-Lambert.

On lance un suivit devant le jury, suivre puis on enchaîne les explications en utilisant la courbe obtenue pour illustrer.

## Dégénérescence de l'ordre

Lorsqu'une réaction a lieu, toutes les concentrations changent ensembles, ce qui ne rend pas simple la détermination de la loi de vitesse. Pour pallier ce problème, on se ramène à une réaction à un seul réactif en mettant les autres en large excès.

Dans le cas de l'érythrosine, c'est la javel que nous mettrons en excès. On pourra alors considérer que la concentration en javel est constante durant toute la réaction. On aura donc :

$$v = \frac{d[E127]}{dt} = k[ClO^-]_0^\alpha [E127]^\beta = k_{app} [E127]^\beta \quad (10)$$

On se ramène donc à une vitesse réaction d'ordre  $\beta$  et avec un seul réactif. On appelle cela la dégénérescence de l'ordre.

On suit la concentration  $[E127]$  au cours du temps

## Méthode différentielle

On réalise la mesure de la concentration d'érythrosine au cours du temps, et on dérive pour avoir la vitesse de réaction (à un signe près puisqu'on suis un réactif et non un produit).

On trace ensuite le logarithme de  $v$  en fonction du logarithme de la concentration, en on obtient une droite :

$$\ln(v) = \ln(k_{app}) + \beta \ln([E127]) \quad (11)$$

La pente nous indique l'ordre partiel  $\beta$ , l'ordonnée à l'origine la constante de vitesse apparente.

## Méthode intégrale

Une autre méthode permet de vérifier que l'ordre partiel vaut bien une valeur particulière 0, 1 ou 2. Pour cela il suffit d'intégrer l'équation de la vitesse.

- Pour l'ordre 0, on a  $[E127](t) = [E127]_0 - k_{app}t$ . Si on trace la concentration en fonction du temps, on obtient une droite.

- Pour l'ordre 1, on a  $[E127](t) = [E127]_0 \exp(-k_{app}t)$ . Si on trace le logarithme de la concentration en fonction du temps, on obtient une droite.

• Pour un ordre 2, on a  $[E127](t) = \frac{[E127]_0}{[E127]_0 k_{app} t + 1}$ . Cette fois, c'est l'inverse de la concentration en fonction du temps qui forme une droite.

En traçant ces trois courbes (la concentration, son logarithme et son inverse) en fonction du temps, on peut savoir si la réaction est d'ordre 0, 1 ou 2.

## Méthode des demi-temps de réaction

Le temps de demi réaction  $t_{1/2}(t)$  est défini comme le temps nécessaire pour diviser la concentration des réactifs par deux, partant de la situation à l'instant  $t$ .

- Pour une réaction d'ordre 0,  $t_{1/2}(t) = \frac{[E127](t)}{2k_{app}}$
- Pour une réaction d'ordre 1,  $t_{1/2}(t) = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$  (indépendant du temps !)
- Pour une réaction d'ordre 2,  $t_{1/2}(t) = \frac{1}{k_{app}[E127](t)}$

## Déterminer l'ordre global de la réaction

Nous venons de décrire plein de méthode pour déterminer l'ordre partiel vis à vis de érythrosine, et le coefficient de vitesse apparent  $k_{app}$ . Mais comment remonter à l'ordre partiel vis à vis de la javel, et au coefficient de vitesse  $k$  à température ambiante ?

Pour cela, il suffit de faire la mesure de  $k_{app}$  pour différente concentration de javel (en restant toujours en large excès, pour rester dans l'approximation de la dégénérescence de l'ordre !).

$$k_{app} = k[ClO^-]^\alpha \quad (12)$$

On trace  $k_{app}$  en fonction de  $[ClO^-]$  et, ho surprise !, on trouve une droite. L'ordre partiel en javel est donc de 1, l'ordre global de la réaction est de deux. La pente nous indique la constante de vitesse  $k$ .

## Conclusion

Nous avons vu aujourd'hui comment modéliser la cinétique de réactions simples : celles qui admettent un ordre. Cependant, cela ne suffit pas toujours : certaines réactions n'admettent pas d'ordre.

Cela arrive lorsque plus d'une réaction se produisent en même temps. En particulier, si la réaction n'est pas totale, alors deux réactions sont à l'œuvre : la réaction d'intérêt et la réaction inverse. D'un point de vu cinétique, l'équilibre est atteint lorsque les deux réactions se produisent à la même vitesse : les concentrations sont alors fixe dans la solution.