

LC21 : Cinétique homogène

Prérequis :

- Dosages
- Spectrophotométrie
- Conductimétrie
-

Niveau :

Bibliographie :

 *Tout en un chimie PCSI - Dunod*, B. Fosset

[1]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1 Cinétique d'une réaction chimique	2
1.1 Vitesse de réaction	2
1.2 Équation empirique de vitesse, notion d'ordre	3
2 Caractérisation expérimentale des concentrations	3
2.1 Méthode destructive	3
2.2 Méthode non destructive	3
3 Détermination de la loi de vitesse pour une réaction du premier ordre	4
3.1 Méthode intégrale	4
3.2 Dégénérescence de l'ordre - Réaction du pseudo premier ordre	4
3.3 Suivi expérimental de la cinétique de décoloration	4
3.4 Méthode différentielle	5
4 Idées de manipulations :	6
4.1 Précipitation des ions iodures et formation I ₂	6
4.2 Décoloration de l'érythrosine B	6
5 Remarques et questions	8
6 Compléments et programme	9

Introduction

Thermodynamique s'intéresse à l'état initial et l'état final, permet de prédire l'évolution d'un système physico-chimique mais pas la vitesse ni le chemin parcouru. L'intérêt de la cinétique chimique est donc de prévoir la durée nécessaire à la transformation du système chimique (industrie) et nous permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de la transformation d'un système chimique.

Manip : Réaction de précipitation des ions iodure avec Ag et formation de I2

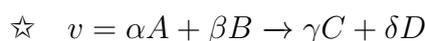
Proposition de plan :

1 Cinétique d'une réaction chimique

On considère qu'on travaille dans un système **isotherme** et **homogène**.

1.1 Vitesse de réaction

On va définir la vitesse de réaction d'un système chimique dans le cas général.



Instinctivement, la vitesse de la réaction va s'exprimer en fonction de la quantité de matière d'une espèce qui évolue au cours du temps. On la pondère par le nombre stoechiométrique devant afin de pouvoir comparer les vitesses entres elles dans une même réaction et on peut aussi rapporter la vitesse à l'ensemble du volume du système pour comparer les vitesses de deux réactions différentes à volume diff rent.

$$\star \quad \frac{1}{V} \left(\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$

Et dans le cas ou on travaille avec un système isochore :

$$\star \quad r = \left(-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \right) = \left(\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} \right)$$

On utilise la lettre r car on travaille avec des concentrations. Attention au signe pour les réactifs, ils sont consommés, donc la dérivée est négative mais la vitesse doit rester positive.

Manip : Décoloration de l'érythrosine B par de la javel. Différentes concentration de javel donnent une vitesse différente.

Transition : Cependant, peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction ? Comme on vient de le voir, la concentration des réactif joue sur la vitesse. On doit définir une notion d'ordre de réaction.

1.2  quation empirique de vitesse, notion d'ordre

Pour une réaction chimique à température constante, la vitesse de la réaction peut s'écrire en fonction de la concentration des réactifs :

$$\star \quad r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$$

  dans laquelle k est la **constante de la réaction** et ne dépend que de la température et du milieu.

  On appelle m_a et m_b les **ordres partiels par rapport au réactif** et la somme $m = m_a + m_b$ **l'ordre global de la réaction**.

  k s'exprime en $\text{mol}^{(1-m)} \cdot \text{L}^{(m-1)} \cdot \text{s}^{-1}$. Plus k est grand, plus la réaction est rapide. m_a et m_b peuvent prendre des valeurs positives, négatives, nulles, entieres ou non.

Transition : On détermine donc la vitesse des réactions en mesurant l'évolution de la concentration d'une ou plusieurs espèces chimiques au cours du temps.

2 Caractérisation expérimentale des concentrations

2.1 Méthode destructive

Prérequis : Dosages

  Détermination directe de la concentration de l'espèce. Intérêt : On détermine la valeur absolue de la concentration. On le fait en réalisant un dosage à des temps différents :

- Dosages acido-basiques
- Conductim triques
- par précipitation
- par complexation

Problème, on doit prélever des échantillons à des intervalles de temps déterminés, il faut donc arrêter la réaction le temps du dosage.

  On réalise ce qu'on appelle **une trempe chimique**.

- Dilution
- Refroidissement

Transition : Inconvénients : Si une réaction est rapide on ne sera pas précis, précision qui dépend de la sélectivité du dosage.

2.2 Méthode non destructive

Prérequis : Spectrophotométrie (Beer Lambert)

Prérequis : Conductimétrie (Loi de Kohlrausch)

Observation d'une propriété physique du mélange réactionnel qui varie au cours de la réaction. Avantage : Simplicité, rapidité de la mesure, automatisation de la mesure.

[Diapo : Méthode Spectrophotométrie et Conductimétrie](#)

Transition : Comment concrètement déterminer la loi de vitesse, pour la décoloration de l' rythroisine ?

3 Détermination de la loi de vitesse pour une réaction du premier ordre

3.1 Méthode intégrale

☆ Cette méthode repose sur deux hypothèses :

- La réaction possède un ordre
- L'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi entier

On peut intégrer la loi de vitesse : vous connaissez déjà le résultat pour l'ordre 1 mais on va aussi étudier l'ordre 0 et 2.

$$\star \quad r = -\frac{dR}{dt} = k_R \cdot [R]^n$$

- On suppose $p = 0$
- vous connaissez déjà le résultat pour l'ordre $p = 1$
- On montre la méthode de séparation des variables pour l'ordre $p = 2$

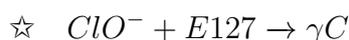
Diapo : Il faut montrer tout  a sur diapo avec quoi tracer pour les différents ordres

Dire qu'on s'attend à avoir des droites si l'ordre est bon, donc on se sert du coefficient de régression linéaire : Il faut que $R^2 > 0.998$

Transition : Cependant dans notre cas on a deux réactifs à priori, la javel et E127.

3.2 Dégénérescence de l'ordre - Réaction du pseudo premier ordre

Il est possible de faire des simplifications dans le cas d'une réaction comme :



Si $[\text{ClO}^-]_0 > [\text{E127}]_0$ alors $v = k[\text{ClO}^-]^p[\text{B}]^q = k_{app}[\text{B}]^q$

Transition : Comment faire avec les outils que nous avons pour déterminer les ordres de réaction pour E127 et les ions hypochlorites ?

3.3 Suivi expérimental de la cinétique de décoloration

-  rythroisine colorée : **Spectroscopie**
- ordre 2 : **Dégénérescence de l'ordre** pour hypochlorite (comme  a suivi spectro toujours possible)
- On explique le fonctionnement du spectro et le fait qu'on ait fait un blanc avant (javel ou eau ?) + max de l' rythroisine
- Lien entre l'absorbance et la concentration. On suppose un ordre pour la réaction et on trace $\ln A$ en fonction du temps : droite
- On a donc un ordre 1 en E127. On trouve aussi k_{app} en fonction des concentrations en ions hypochlorite.

- On trace le k_{app} en fonction de $[\text{ClO}^-]$. On trouve une droite. On a donc un ordre 1 encore et la pente nous donne k .

Diapo : [Sur diapo](#)

Manip : On réalise la décoloration pour un volume et on récupère les données

3.4 Méthode différentielle

Lorsque la réaction s'écrit comme :

$$\star \quad r = -\frac{dR}{dt} = k_R \cdot [R]^n$$

On trace $\ln r$ en fonction de $\ln R$, on trace une droite de pente n et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer k .

Diapo : [Tout expliquer sur diapo](#)

Conclusion :

Parler de méthode différentielle, de l'influence de la température sur la cinétique et sur l'utilisation de catalyseurs.

Dans cette leçon on n'a pas parlé de :

- Ordre initial, ordre courant p216 **[1]**
- Réactions simples (S_n2), réactions composées (Par stade en séquence ouverte ou bien en chaîne en séquence fermée) p217 **[1]**

4 Idées de manipulations :

4.1 Précipitation des ions iodures et formation I₂

Objectif : Montrer que différentes réactions peuvent se faire à différentes vitesses.

Produits	Matériel
KI	Tubes � essai
Solution de S ₂ O ₈ ²⁻	
AgNO ₃	

En préparation :

- ✓ On met AgNO₃+KI cela forme très rapidement un précipité.
- ✓ On met le peroxodisulfate et KI, cela forme très lentement une solution colorée orange.

En direct :

- ✓ Faire la manip en direct.

Expérience

Comparaison des vitesses de réaction :

- 2I⁻(aq) + S₂O₈²⁻(aq) = I₂(aq) + 2S₄O₄²⁻(aq), qui est lente
- Ag⁺(aq) + I⁻(aq) = AgI(s), qui est rapide. Prendre AgNO₃ et KI comme réactifs.

FIGURE 1 – Equation des réactions.

4.2 Décoloration de l'érythrosine B

Objectif : Montrer les ordres par rapport aux réactifs de la décoloration de l'érythrosine B.

Produits	Matériel
Erythrosine B	Spectro UV
Eau de Javel	chronomètre
Soude	
Solution de thoisulfate de sodium � 0,05mol/L	
Solution de KI	
Solution d'acide �thano�ique � 3mol/L	

Suivre le protocole associé.

En préparation :

- ✓ Faire une solution d'érythrosine B (15mg dans 100mL puis diluer par 20)
- ✓ Faire des solutions de Javel : 3mL dans 20mL, puis 5mL dans 20mL, 8mL dans 20mL, 10mL dans 10mL.
- ✓ Faire un spectre de l'érythrosine B (pour relever le maximum d'absorption)

- ✓ Dosage de l'eau de Javel.
- ✓ Verser la solution d'eau de Javel dans 10mL d'Erythrosine B et déclencher le chronomètre et suivre l'absorbance au cours du temps.

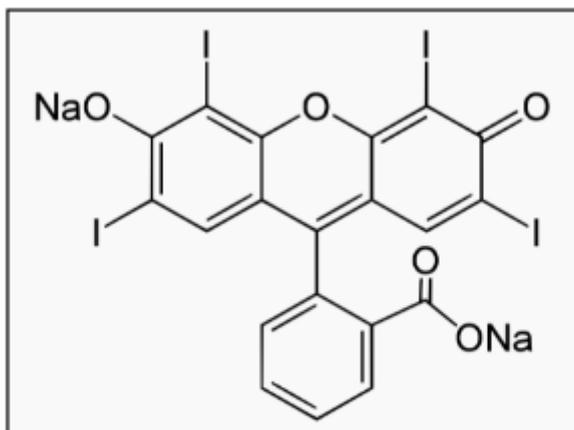
En direct :

- ✓ Réaliser la mesure pour une solution

5 Remarques et questions

Remarques :

L'érythrosine est un colorant synthétique rouge.



Structure de l'érythrosine

FIGURE 2 – Érythrosine E127

Ce colorant est autorisé en tant que colorant alimentaire sous le code E127, notamment pour la coloration des cerises de conserve (pour salades de fruits, cocktails...). Il s'agit d'un additif alimentaire controversé, car une étude a montré qu'il pouvait induire des tumeurs de la thyroïde sur des rongeurs. Cette étude a toute fois été jugée non pertinente pour l'être humain par les autorités sanitaires. L'utilisation de cet additif reste néanmoins très limitée par la réglementation.

Il faut parler d'ions hypochlorite et pas de javel

Questions :

Préparation pour les questions

:



6 Compléments et programme

2. Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme	
<p>Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.</p> <p>Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p> <p>Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.</p> <p>Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.</p>	<p>Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.</p> <p>Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit, quand cela est possible.</p> <p>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</p> <p>Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</p> <p>Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.</p> <p>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.</p> <p>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.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.</p> <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</p> <p>Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents, découvrir la notion de mécanismes réactionnels</p>

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

FIGURE 3 – Programme de PSI