

Fil rouge érythroisine B.

①

LC21

Cinétique homogène

Niveau CPGE

Prérequis : Equations différentielles linéaires, Méthode de séparation des variables, Régression linéaire.

* Dosages, conductimétrie, Spectrophotométrie

Intro : L'étude des réactions chimiques se fait via deux domaines : - La thermodynamique qui permet de savoir si une réaction a lieu ou non.

- La cinétique qui permet de savoir à quelle vitesse.

Connaître la cinétique d'une réaction permet la connaissance et l'optimisation de la durée d'une réaction ce qui est très important notamment en industrie.

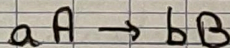
Ici nous allons nous intéresser à la cinétique homogène c'est-à-dire aux réactions où tous les éléments sont dans la même phase. Manip quali : influence concentration

Pour commencer nous allons nous intéresser à l'expression de la vitesse.

I) Généralités et Rappels.

A) Vitesse de réaction.

On se place en solution et à $V = cte$ pour étudier la réaction



Rappel : * vitesse volumique de formation d'un produit $\frac{1}{V} \frac{dm_p}{dt}$

* vitesse volumique de disparition d'un réactif $-\frac{1}{V} \frac{dm_r}{dt}$

Rq : On a plusieurs vitesses différentes pour une seule réaction

Expliquer comment on passe à c

d'où l'introduction de la vitesse de réaction

Def: Pour une réaction de stoechiométrie indépendante du tps la vitesse de réaction est $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{dx}{dt}$ où ν_i sont

les coefficients stoechiométriques algébriques, c_i les concentrations et x l'avancement de la réaction (en concentration)

B) Expression empirique de vitesse, notion d'ordre

Considérons la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Empiriquement, on a la relation suivante

$$v = k [A]^p [B]^q \quad (p, q) \in \mathbb{Z}$$

Def: $m = p + q$ ordre global de la réaction

* p (resp. q) ordre partielle par rapport à A (resp B)

* k constante de vitesse de la réaction en $\text{mol}^{1-m} \text{L}^{m-1} \text{s}^{-1}$

k ne dépend que de la température et du solvant.

à intégrer dans d's cours
ex E3

Rq: * forme valable que pour certaines réactions

→ peut être bien plus complexe.

* a priori pas de relation entre a, b et p, q

* plus k est grand, plus la réaction est rapide.

Nécessite de connaître concentration en fct du tps → exp.

$$v = k [E_0]^p [O_2]^q$$

II) Caractérisation expérimentale

A) Méthodes chimiques destructives

Ce sont des méthodes destructives.

On peut réaliser un dosage en prélevant des prises d'essai à différents instants. Cela nécessite une trempe (blocage de la réaction) afin de bien connaître la concentration à l'instant donné. Il y a deux types de trempe:

- physique: on refroidit à l'aide d'un bain de glace
- chimique: on dilue la solution.

Dapo

LC21

B) Méthodes physiques non destructives

Il faut que l'évolution du paramètre physique traduise l'évolution de la concentration du réactif étudié

Deux exemples :

• spectrophotométrie

On utilise la loi de Beer-Lambert $A = \sum_i \epsilon_i l c_i$

• conductimétrie

On utilise la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 c_i$

Ensuite, grâce à ces données exp, on peut déterminer la loi de vitesse. préciser

III) Détermination d'une loi de vitesse

A) Cas d'un seul réactif

On étudie la réaction $aA \rightarrow bB$

1) Méthode différentielle

On a $v = k[A]^p \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + p \ln([A])$

Donc si on connaît la vitesse en fct de la concentration, la pente de la droite $\ln(v)$ en fct de $\ln[A]$ donne l'ordre et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la constante de vitesse.

2) Méthode intégrale

On a $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$

• Si on suppose $p=0 \Rightarrow -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$

ajouter slope $\int = \int$

$$\Rightarrow d[A] = -a k dt \Rightarrow [A] = [A]_0 - a k t$$

Dépend

* Si on suppose $p=1 \Rightarrow \ln[A] = \ln([A]_0) - a k t$

* Si on suppose $p=2 \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$

onion
k dep T

mais pas C
et une seule
droite suivant ordre

Méthode: On suppose un ordre, on trace la droite correspondante ($[A]$, $\ln[A]$ ou $\frac{1}{[A]}$ en fct de t). Par regression linéaire, si $R^2 > 0,998$ l'ordre supposé est correct et la pente permet de déduire la k de vitesse.

3) Temps de demi-réaction (T_{1/2})

Def: Le temps de demi-réaction $T_{1/2}$ est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. *Forme dépend ordre*

Ordre 0: $T_{1/2}$ tq $\frac{[A]}{2} = [A]_0 - a k T_{1/2}$
 $\Rightarrow T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k} \propto [A]_0$

Généralisation: $T_{1/2} \propto [A]_0^{1-p}$

Rq: 1/4 de quant de réaction $\rightarrow$ un quart du réactif limitant consommé $\Rightarrow$ à $T_{1/4}$ $[A] = \frac{3[A]_0}{4}$

B) Acte élémentaire

pas
ou
pas

Def: On appelle acte élémentaire une réaction se déroulant au niveau microscopique en une seule étape. Il s'agit d'un acte irréductible à l'échelle moléculaire.

Loi de Van't Hoff: si $\sum \nu_i A_i \rightarrow \sum \nu_j B_j$ est un acte élémentaire
 $r = k \prod [A_i]^{\nu_i}$

C) Cas de 2 réactifs

On étudie la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

CC21

1) Dégénérescence de l'ordre

Si on a un large excès d'un des réactifs (A par exemple) c'est-à-dire $\frac{[A]_0}{a} \gg \frac{[B]_0}{b}$ alors

$$v = k [A]_0^p [B]^q = k_{app} [B]^q$$

puis on utilise une des méthodes à 1 réactif vues précédemment

2) Conditions stoechiométriques

Si on a $\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b} \quad \forall t$

$$\begin{aligned} \text{alors } v &= k [A]^p \left(\frac{b[A]}{a} \right)^q = k \left(\frac{b}{a} \right)^q [A]^{p+q} \\ &= k' [A]^{p+q} \end{aligned}$$

puis on utilise une des méthodes à 1 réactif vues précédemment

à bien détailler avec Ccl intermédiaires au tableau

Ccl: On a donc vu que v dépend de la concentration mais aussi de la température. Ainsi on peut jouer sur ces paramètres pour augmenter la vitesse de réaction. Une autre méthode est l'introduction d'une autre espèce qui n'intervient pas dans le bilan et ne modifie pas l'état final. Ce sont les catalyseurs.

↳ préféré en industrie

Bibliographie: Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, Dunod

* Chimie PCSTI, H-Prépa

* animation: chemical thinking, kinetics, Isomerization

Questions et remarques

- On a deux types de vitesse. Pourquoi on a dans un cas là quantité de matière et dans l'autre la concentration ? - Volume constant.

- La constante de vitesse dépend uniquement de la température et du solvant.

Quelle loi ? - loi d'Arrhenius

- Actes élémentaires, loi de van't Hoff

- Experience : qualitative OK. Quantitative est ce qu'il y a plusieurs espèces qui absorbent ? - ici que l'Erythrosine B, ça serait un problème d'en avoir plusieurs pour remonter aux concentrations.

- Limite de la loi de Beer Lambert - homogène, pas trop concentrée, pas de fluorescence.

- A quelle λ on se place ? On se place à la λ où l'absorbance est maximale.

- Pourquoi c'est important ? - car c'est là où il a le moins de variation de l'absorbance pour une petite variation de λ

- Comment on peut avoir accès à la vitesse de réaction ? - tangente à la courbe de la concentration en fonction du temps.

- D'autres méthodes pour remonter à la vitesse avec autre chose que la gestion des concentration ? - loi d'Arrhenius si on connaît E_a on peut faire varier T et trouver k.

- Catalyseur : pourquoi ça accélère la réaction ? Intermédiaire réactionnel. E_a moins grand. Donc k plus grand donc vitesse plus rapide.

- Temps de 1/2 réaction : temps à partir duquel la moitié des réactifs va être consommé.

- Réaction classique où l'ordre global vaut 1 ? - Désintégration radioactive.