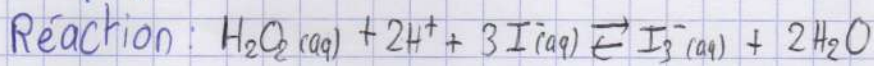


## LC22 : Cinétique Homogène

• Niveau : MPST

• Pré-requis : - Cinétique catalysée (Lycée), No de vitesse (Lycée), Evolu<sup>o</sup> syst chim.

Introduction: On a vu précédemment que l'on peut écrire une réaction chimique sous forme d'équation. On peut étudier, via le  $K_r$ , un état final découlant d'un état initial. Néanmoins, il se passe des choses entre les deux.  $\Rightarrow$  Étude via la cinétique, rapidité de réaction. Intérêt particulier en industrie, où on veut produire rapidement. Mise en évidence de certaines propriétés de la cinétique :



Concentra<sup>o</sup>:

①  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  : 5 mL à  $10^{-3}$  mol/L

$\text{I}^-$  : 10 mL à  $10^{-1}$  mol/L

$\text{H}_2\text{SO}_4$  : 50 mL à 2 mol/L

②  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  : Paveil

$\text{I}^-$  : Paveil

$\text{H}_2\text{SO}_4$  : 50 mL à  $10^{-2}$  mol/L

Temp: ③ : Bechler 1 mais dans la glace  $\Delta$  "Réaction pas immédiate"

Conclusion: Il semble que le temps de réaction

- $\uparrow$  si les concentrations augmentent
- $\uparrow$  si la température augmente.

Objectif: modéliser de manière à rendre compte et mesurer ces effets.

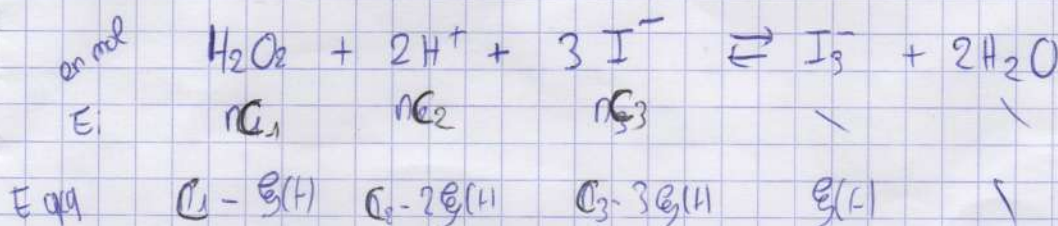
### I - Vitesse de réaction et évolution d'un système chimique.

Hypothèse:  $\rightarrow$  Réactions à sens unique ( $K_r \gg 1$ )

$\rightarrow$  homogène (m phase)  $\rightarrow$  fermé  $\rightarrow$  isochore et isotherme  $\rightarrow$  parfaitement agité

#### a) Définition des vitesses

Reprenons la réaction vue précédemment:



Def: Vitesse volumique de disparition d'un réactif  $A_i$ :

en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$V_d(A_i) = - \frac{1}{V} \frac{dn(A_i)}{dt} \stackrel{\text{isochore}}{=} - \frac{d[A_i]}{dt}$$

Analogie  $v = \frac{dx}{dt}$

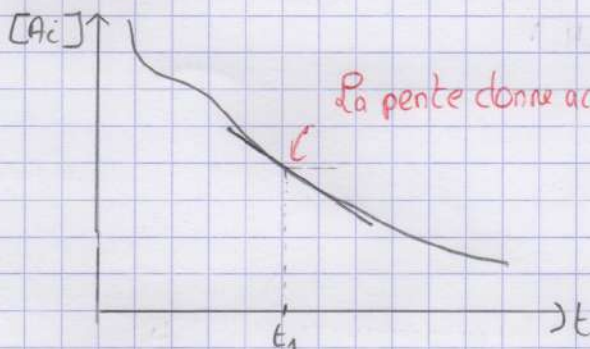
Exemple:  $V_d(\text{H}_2\text{O}_2) = - \frac{d(c_1 - \xi(t))}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$ ;  $V_d(\text{I}^-) = 3 \frac{d\xi}{dt}$

Définir de même vitesse d'appari<sup>o</sup> produit  $V_a(A_j) = + \frac{d[A_j]}{dt}$

On remarque que l'on a toujours coeff stoechio  $\otimes \frac{d\xi}{dt}$ . On peut donc définir une vitesse de réaction, indépendante des réactifs et produits:

Def importante! :  $V_r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

Sens physique et mesure:



Si le temps le permet (mais c'est vraiment juste, pas réussi à le faire dans le temps imparti le jour de mon oral...), on peut faire la mesure d'une vitesse moyenne pour une réaction totale (ex: acide oxalique et ions permanganate)

$$V_m = - \frac{[A]_i - 0}{0 - t_{\text{disp}}} = \frac{[A]_i}{t_{\text{disp}}}$$

$t_{\text{disp}}$  = temps de disparition des ions permanganate (la dispari<sup>o</sup> doit être totale...)  
Accessible avec un chronomètre

## b) Facteurs cinétiques

Def: Paramètres influençant sur la vitesse de réaction

Diapositive

Etudions d'abord l'influence de la concentration!

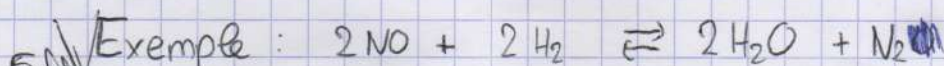
### II - Influence de la concentration: lois de vitesses.

On définit une loi de vitesse une relation entre la vitesse de réaction et les concentrations. Elle est de la forme:

$$\text{Def: } v = R(T) \prod [A_i]^{q_i}$$

- $R(T)$  est la **constante de vitesse**. Ne dépend que de  $T$ . (cf Partie 3)
- $[A_i]$  = concentration de l'espèce  $A_i$
- $q_i$ : ordre partiel de l'espèce  $A_i$

L'ordre global de la réaction est  $q = \sum q_i$



Cette réaction a pour loi de vitesse:

$$v = R [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] \rightarrow \text{Ordre 3} \\ (\text{Ordre 0 / réaction...})$$

Remarque: Toutes les ~~réactions~~ réactions n'admettent pas une loi de vitesse "simple"



Def: Temps de demi réaction  $t_{1/2}(A_i)$ : temps nécessaire pour consommer la moitié du produit  $A_i$ .

## b) Exemple de l'ordre 1:

On prend une réaction  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , on suppose  $v_r = R[A]$ .

On sait aussi que  $v_r = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$  (on pose  $a = -1$ )

$$-\frac{d[A]}{dt} = R[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = R dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_0^t R dt$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -Rt$$

$$t_{1/2} ? \quad \ln\left(\frac{[A]/2}{[A]_0}\right) = -Rt_{1/2}$$

$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{R}$$

Rq:  $\cdot$  À l'ordre 1,  $t_{1/2}$  ne dépend pas de la concentration, et donc de la concentration initiale. C'est le seul ordre pour lequel c'est vrai.

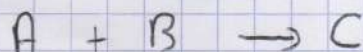
$\cdot$  Si  $v_r = R[A]^q$  avec  $q \neq 1$ , on a  $Rt = \frac{1}{1-q} ([A]_0^{1-q} - [A]^{1-q})$  (TD)

Tableau résumé 0, 1, 2.

Dans les formules données, 1 seul composant apparaît, pas forcément le cas pour une vitesse de réaction... Dégénérescence de l'ordre!

## c) Dégénérescence de l'ordre et mesure expérimentale

Prenons un système à 2 réactifs (généralisable):



Supposons que cette équation vérifie:  $v_r = R[A]^{q_a} [B]^{q_b}$

$\rightarrow$  Si  $[A] \gg [B]$ , alors  $[A]_t \approx [A]_0$  donc on peut considérer

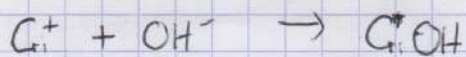
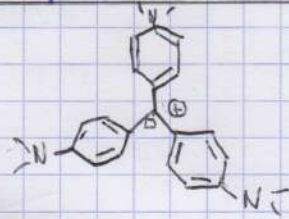
Dégénérescence de l'ordre  $v_r = R_{app} [B]^{q_b}$  avec  $R_{app} = \frac{R(T)}{[A]_0^{q_a}}$

$\rightarrow$  En étudiant  $[B] = f(t)$ , on peut déterminer  $R_{app}$  et  $q_b$ !

- Comment étudier  $[B] = f(t)$ ? Diapo
- Loi de Beer Lambert :  $A_\lambda(t) = \sum_i \epsilon_\lambda(A_i) l [A_i](t)$
- Conductivité :  $G(t) = \frac{1}{K_{cell}} \sum_i \lambda_i^\circ [A_i](t)$
- Loi de Biot :  $\alpha(t) = \sum_i [\alpha_i]_\lambda l [A_i](t)$
- Pression :  $P(t) = \sum_i RT [A_i](t)$

#### d) Détermination d'un ordre partiel : le cristal violet

Cristal violet, noté  $C^+$



$$v_r = R(T) [C^+] [OH^-]$$

- Seul  $C^+$  est coloré (violet) : suivi par spectrophotométrie ( $\lambda = 590 \text{ nm}$ )

~~$$A_{590} = \epsilon_{590}^{\lambda} l [C^+](t) = \gamma [C^+]$$~~

- Ordre 1 :  $\ln([C^+]) = -R_{app} t$ , à vérifier. Si oui  $\rightarrow \beta = 1$

On peut de même montrer  $\alpha = 1$  d'où  $v_r = R [C^+] [OH^-]$

(Par lecture graphique,  $R_{app} = -\text{coefficient directeur}$   
et donc  $R = \frac{R_{app}}{[OH^-]}$  = ...

- Quid de la température et du  $R(T)$

### III - Influence de la température : Loi d'Arrhenius

#### a) Énoncé

Énoncé:  $k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$  ou  $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$

- où
- $k(T)$  est la constante de vitesse d'une réaction
  - $k_0$  est une constante (m<sup>ême</sup> unité que  $k(T)$ )
  - $T$  est la température,  $R \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
  - $E_a$  est l'énergie d'activation ( $E_a > 0$ )

- Rqs:
- Cette loi est empirique (basée sur l'expérience)
  - Traduit bien que si  $T \uparrow$ , alors  $v_r \uparrow$
  - Pas vrai pour toutes les réactions (ex: Réactions enzym.)

#### b) Énergie d'activation

Voir diapo

#### c) Détermination expérimentale

- Mathématiquement, 2 inconnues dans Arrhenius ( $k_0$  et  $E_a$ )  $\rightarrow$  Plusieurs Temp !!
- Si on a accès à plus de 2  $k(T)$  différents:

On trace  $\ln(k(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right) \rightarrow$  Droite de coeff dir.  $-\frac{E_a}{R}$

- Si seulement 2  $k(T)$ :

$$E_a = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

À savoir démontrer

CCL: