

# LC n°22 : CINÉTIQUE HOMOGÈNE

Fanny JOSPITRE

21/10/2015

## Niveau

PTSI

## Prérequis

- Equation différentielle en mathématiques
- Cinétique qualitative (facteurs cinétiques, notion d'avancement, ...)
- Notion d'absorbance, de conductivité
- Réaction chimique (oxydoréduction, acide base ..)

## Plan

La cinétique est l'étude de la vitesse de réactions chimiques thermodynamiquement possibles. Dans la vie de tous les jours, on fait appel à la cinétique en congelant les aliments. On bloque ainsi les réactions de dégradation.

L'importance du facteur temporel dans la description d'un système chimique a déjà fait l'objet d'une première approche en TS, il s'agit donc dans ce chapitre de modéliser cette évolution temporelle.

## A Evolution temporelle d'un système fermée

### A.1 Cadre de l'étude

Définitions

Milieu homogène -> Une seule phase (liquide ou gazeuse)

Système fermé -> Pas d'échange de matière avec l'extérieur, m se conserve

Composition uniforme -> Quelque soit le point de l'espace, on a la même composition

Système isochore ->  $V = \text{cste}$

### A.2 Vitesse de réaction

Définition de l'avancement molaire  $\xi$ :  $dn = \nu d\xi$  avec  $\nu$  nombre stoechiométrique algébrique de l'espèce

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Soit la réaction  $2N_2O_5(g) = 4NO_2(g) + O_2(g)$

$v_{f,p}$  vitesse de formation d'un produit

$$v_{f,NO_2} = \frac{dn_{NO_2}}{dt} > 0 \text{ en } \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{f,NO_2} = \frac{d[NO_2]}{dt} > 0 \text{ en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ car système isochore}$$

Et  $v_{d,r}$  vitesse de disparition d'un réactif

$$v_{d,N_2O_5} = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} < 0 \text{ en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ainsi,  $v = \frac{1}{2}v_{d,N_2O_5} = \frac{1}{4}v_{f,NO_2} = v_{f,O_2}$

Une unique vitesse pour une réaction, mais qui dépend de l'équation bilan.

## B Suivi expérimental de v

### B.1 Facteurs cinétiques

Expérience 1: Influence de C

Réaction d'oxydoréduction :  $H_2O_2(aq) + 3I_{(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+ = I_{3(aq)}^- + 2H_2O(l)$  (Donner les demi équations électroniques)

Becher de référence		
10 mL de KI à 0,3 mol/L	10 mL $H_2SO_4$ à 0,5 mol/L	20 mL eau 10 mL $H_2O_2$ à 0,05 mol/L
		même composition

Ajouter en même temps le peroxyde d'hydrogène.

On observe que la réaction dans le becher 1 a lieu avant celle du becher de référence.

Interprétation : v est une fonction croissante de T.

Remarque : Pour montrer l'influence de la concentration sans changer trop de paramètres (thermodynamique notamment), il est préférable de faire varier la concentration de l'acide sulfurique plutôt que celle du peroxyde d'hydrogène.

Expérience 2: Influence de T

On reprend la même réaction, avec la même composition que celle du becher de référence.

On plonge à l'avance le becher 2 dans un bain de glace, et on ajoute en même temps le peroxyde d'hydrogène à 0,05 mol/L.

On observe que la réaction dans le becher de référence a lieu avant celle du becher 2.

Interprétation : v est une fonction croissante de T.

### B.2 Influence de C

**\* Ordre de réaction: notion purement expérimentale.**

Soit  $R_i \rightarrow P_i$

Une réaction admet un ordre, si l'expérience montre que la vitesse peut s'écrire :  $v = k \prod [R_i]^{p_i}$   
v en  $mol.L^{-1}.s^{-1}$

k est la constante de vitesse, k dépend de T, unité de k dépend de p

p ordre global tel que  $p = \sum p_i$  où  $p_i$  est l'ordre partiel par rapport au réactif  $R_i$

**\* Suivi de v**

Pour avoir accès à v, on peut suivre l'évolution d'une grandeur physique directement liée à la constitution du système.

On peut suivre par exemple la pression P pour un système gazeux + loi des gaz parfaits; la conductivité  $\sigma$  lorsqu'il y a des ions + loi de Kohlraush; l'absorbance A + loi de Beer-Lambert.

**\* Exemple: Suivi spectrophotométrique**

L'objectif est d'avoir v en fonction du temps.

On reprend la réaction du 2.1) que l'on suit par spectrophotométrie

Composition du système : 5 mL de KI à 0,5 mol/L; 20 mL de  $H_2SO_4$  à 2 mol/L; et 10 mL de  $H_2O_2$  à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Auparavant, on aura 1) testé quelle concentration de  $I_3^-$  maximum que l'on peut utiliser pour que le spectrophotomètre ne sature pas ie  $A < 3$ ; 2) déterminer à quelle longueur d'onde travailler :  $\lambda = 353nm$  et 3) fais le blanc du spectrophotomètre pour fixer le 0, et ce avec toutes les espèces du milieu sauf  $I_3^-$ .

On obtient ainsi la courbe  $A = f(t)$

Dans ce chapitre, on se limite aux réactions du type où une réaction est en jeu. Ici, ce n'est pas le cas, or comme l'acide sulfurique et KI sont en excès par rapport au peroxyde d'hydrogène, on peut s'y ramener en appliquant la méthode de dégénérescence de l'ordre par rapport à ces réactifs.

En outre, la réaction suit une cinétique d'ordre 1. On peut tracer sur open office la courbe  $\ln\left(\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}\right) = -k_{app}t$  avec  $A_0 = 0$ . On linéarise sur open office, et on obtient l'équation de la droite afin d'avoir accès à  $k$ .

On peut ainsi avoir  $v$  en fonction de la concentration, et donc du temps.

### B.3 Influence de T

On cherche à formaliser ce qu'on a observé en 2.1)

#### \* Loi expérimentale d'Arrhenius (1889)

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

T température en K

A facteur préexponentiel de même unité de  $k$

$E_a$  énergie d'activation en J/mol. C'est la barrière d'énergie que doit franchir les réactifs pour que la réaction s'effectue.

R constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

#### \* Application

On peut déterminer  $E_a$ , avec la connaissance de différentes valeurs de  $k$  à différentes T.

Remarque : Donner un tableau de valeur et faire l'application numérique

On linéarise la loi d'Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

on trace  $\ln k = f(1/T)$  (régression linéaire)

On obtient une droite si  $r^2 > 0,99$ ; de pente  $-\frac{E_a}{R}$  ce qui donne  $E_a$ .

## C Détermination des ordres de réaction

### C.1 Méthode différentielle

Méthode numérique ou graphique

A faire sur la réaction d'oxydoréduction suivie par spectrophotométrie

Inconvénients : Méthode longue et peu précise car on a seulement un ordre de grandeur de  $p$

### C.2 Méthode intégrale

Pour confirmer l'ordre de grandeur obtenu par la méthode précédente, on utilise la méthode intégrale.

Réaction de la forme  $\alpha R \rightarrow P$

Etapes :

- Hypothèse sur  $p$
- Intégration de  $v$
- Tracé de  $[R] = f(t)$
- Conclusion sur  $p$

A faire sur la réaction d'oxydoréduction suivie par spectrophotométrie, en disant qu'on détaillera en TD la méthode de dégénérescence de l'ordre.

+ montrer un transparent sur lequel il y a les résultats (équation différentielle et unité de  $k$ ) dans les autres cas usuels  $p=0$  et  $p=2$ .

### C.3 Temps de demi réaction

Réaction de la forme  $\alpha R \rightarrow P$

### \* Définition

$\tau$  Durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a disparu.

$$\text{A } t = \tau, [R] = \frac{[R]_0}{2}$$

$$\text{Cas particulier, lorsque } p=1 : \tau = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

### \*Application à la cinétique nucléaire

Cf approche documentaire que l'on peut distribuer en TD

Radionucléide : Atome dont le noyau est instable. Naturel ou artificiel.

Utilisation en médecine (radiothérapie) ou sciences environnementales (datation).

Les réactions nucléaires spontanées suivent une cinétique d'ordre 1, et on remplace les concentrations par  $N$  : nombre de particules.

Exemple : on peut déterminer le millésime d'un vin qui contient 18% de tritium (isotope radioactif de l'hydrogène, de durée de demi vie 12 ans) normalement présent dans l'eau.

$$N(t) = N_0 \exp(-kt)$$

$$\tau = \ln 2 / k = 12 \Rightarrow t = \frac{\tau}{\ln 2} \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = 30 \text{ans}$$

## Conclusion

On a vu :

\*Formalisation de l'influence des facteurs cinétiques vus en TS

\*Méthode de suivi de grandeur physique pour suivre la composition du système

\*Aspect macroscopique, on s'intéressera à l'aspect microscopique (acte élémentaire ...) en DM

## Bibliographie

[1] Grécias P., Rédoglia S., 1<sup>ère</sup> année Chimie PCSI, Compétences prépas, Lavoisier 2013

[2] Experiences Redox, Cachau Herillat, De Boeck