

# LC 14 = Cinétique homopère

Nvs : CPGE

Bible : n° 1

Pré requis = Cinétique et catalyse  
react° chimique et avancement  
mol° de rct° en méca

Le marechal Tome 1 Annuaire des  
Chimie Annuaire PCSI Venun  
TP n° 6  
leçon hualis

## Intro

Nous avons déjà vu qu'une réaction chimique correspond à la transformation d'un syst. chimique d'un état initial donné (caractérisé par un quotient réactionnel) à un état final dit d'équilibre.

Jusqu'à présent nous sommes uniquement préoccupés de ces 2 états extrêmes. Cependant les react° chimiques ne se font pas ~~pas~~ instantanément. La cinétique chimique est donc la science qui permet de décrire l'évolution temporelle du syst. chimique considéré entre les états initiaux et finaux.

La cinétique est une composante importante de la chimie. La thermodynamique permet effectivement de déterminer si une react° est possible ou pas, mais seule la cinétique est capable de dire si oui ou non une react° thermodynamiquement autorisée aura lieu ou non, et dans quelles condit°.

⚠ Manip : Voir en annexe de certaines propriétés de la cinétique ici aussi p268 le marechal  
3 bechers 50 ml eau oxygénée  $H_2O_2$   $10^{-3} M$   
3 " 100 ml iodure de potassium KI  $10^{-2} M$   
acide sulfurique  $H_2SO_4$  2 M  
" "  $H_2SO_4$   $10^{-2} M$

Dans chaque becher verser 5 ml d' $H_2O_2$  et 10 ml de KI

Les numéros de 1 à 3

Faire passer pour les bechers 100 ml

Dans 1 et 3 mettre 50 ml  $H_2SO_4$  à 2 M (mettre les gants)

Mettre le 3 dans la glace

Dans le 2 verser 50 ml  $H_2SO_4$  à  $10^{-2} M$

Lors de la préparat° il ne reste plus qu'à verser les petits bechers dans les grands correspondants.

Il faut les faire en m<sup>ême</sup> tps. La react° n'est pas visible et de suite → mixtes sont commencent par cela et la durée après. → t react° ↑ si [C] ↑ ou T° ↑



# I) Vitesse de réaction et ordre du syst chimique

Hypothèse: react° a sens unique  $K_1 \gg 1$

homogène (m phase)

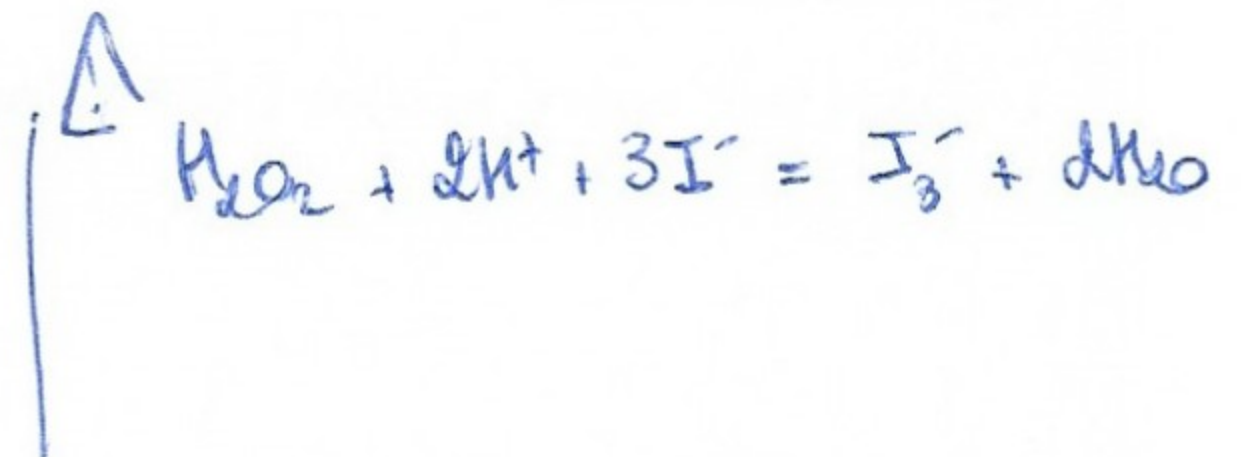
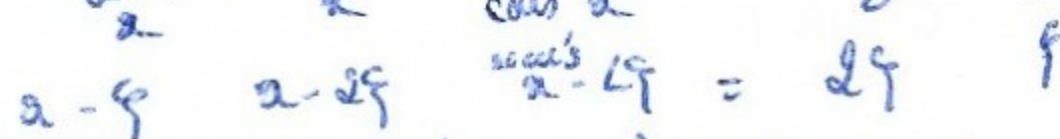
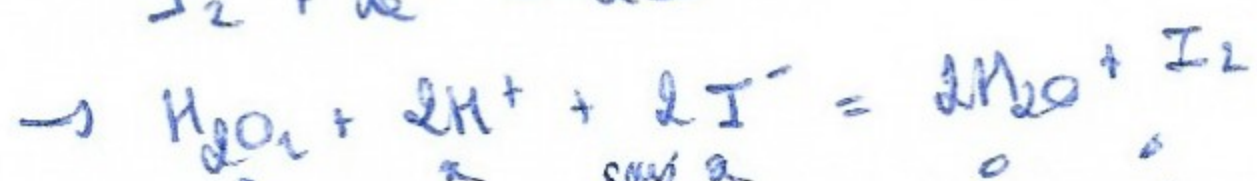
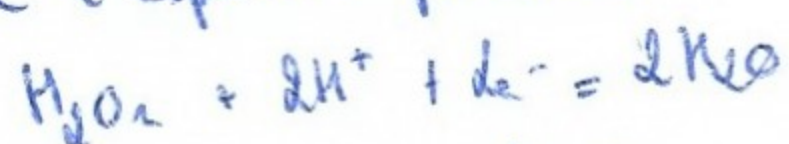
Syst fermé

Isochore et isobare

Suffisamment rapide

## i) Définition des vitesses

lien avec l'équation précédente



Def vitesse volumique d'apparition et de disparition d'un composant  $A_i$  ( $\text{mol. L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

$$v_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{d(n(A_i))}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{car isochore}$$

$$v_a(A_j) = \frac{1}{V} \frac{d(n(A_j))}{dt} = +\frac{d[A_j]}{dt}$$

$$\rightarrow \text{pour métré molaire} \quad v_d(H_2O_2) = -\frac{d(c.-f)}{dt} = \frac{df}{dt}$$

$$v_d(H^+) = 2 \frac{df}{dt}$$

Lien entre elle et définition de la vitesse de réaction: on remarque que l'on a toujours

coeff stochiométrique  $\times \frac{df}{dt}$  on peut donc définir une vitesse de réaction, indépendante

des réactifs et produit  $v_r = \frac{df}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

↑  
coeff stochio

Sous hypothèse  $\rightarrow$  analogie avec la météo  $v = \frac{dx}{dt}$  = tangente d'une courbe  $[A_i] = f(t)$  en

un temps  $t'$ , la pente donne accès à  $v_d(t')$  ou  $v_a(t')$



## 2) Temps de demi réaction

Ce tps correspond au temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement final  $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$

$$t_p = t_{1/2} \neq \frac{t_{final}}{2}$$

## 3) Facteurs cinétiques

Concentrat° des réactifs

$T^o$

Pression (phérogaseux)

Intensité lumineuse (photochimie)

Catalyseurs.

Étudions d'abord l'influence de la concentrat°, puis ensuite celle de la  $T^o$

## II) Influence de la concentrat° : la loi des vitesses

### 1) Lois de vitesse : cas général ordre global et ordre partiel

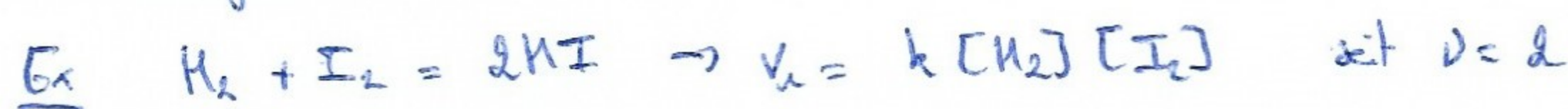
On définit une loi de vitesse comme une relat° entre la vitesse de react° et les concentrat°

Elle est de la forme :  $v = k(T) \times \prod [A_i]^{p_i}$  ← ordre partiel de l'espèce  $A_i$   
← concentrat° des réactifs (il peut y avoir les produits et le catalyseur)

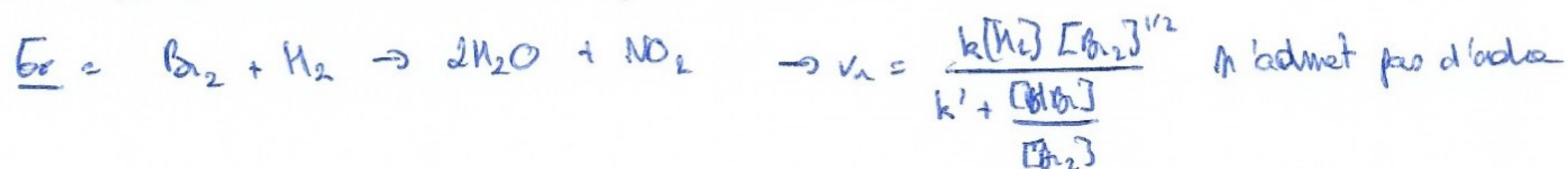
↑  
cste de vitesse, elle dépend que de  $T$

Ils caractérisent l'influence de la concentrat° des réactifs auquel ils sont affectés sur la vitesse de react°

L'ordre global de la react° est  $\nu = \sum p_i$



⚠ Tous les react° n'admettent pas une loi de vitesse "simple"





## 2) Exemple d'ordre 1

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

$$\text{On suppose } v_r = k_r [A]^1$$
$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} \rightarrow k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$t_{1/2} \rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{2[A]_0}\right) = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$t_{1/2}$  = à l'ordre 1,  $t_{1/2}$  ne dépend pas de la concentration et donc de la condition initiale.  
C'est le seul ordre pour lequel c'est vrai.

Examen : acceptabilité des ordres 0, 1 et 2 les  $\neq$  calculs sont en TD

Dans les formules données, un seul composant apparaît, pas forcément le cas pour une réaction (→ voir voir II-3) dégenescence de l'ordre = 0

degenescence de l'ordre d'une réaction désigne une situation où la concentration d'un des réactifs est quasiment constante pendant la réaction, si bien qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. L'ordre observé est donc un ordre apparent dit "dégenéré".

## 3) Dégenescence de l'ordre et méthodes expérimentales

Soit un syst. de réactifs  $A + B \rightarrow C$

Supposons que l'on a  $v_r = k[A]^{p_a}[B]^{q_b}$

Si  $[A]_0 \gg [B]_0$  alors  $[A]_f = [A]_0$  donc  $v_r = k_{app}[B]^{q_b}$  avec  $k_{app} = \frac{k(T)}{[A]_0^{p_a}}$

→ c'est ce que l'on nomme dégenescence de l'ordre

En étudiant  $[B] = f(t)$  on peut obtenir  $k_{app}$  et  $q_b$  !

Comment étudier  $[B] = f(t)$ ? → Examen montrer les techniques

- Loi de Beer - Lambert
- Conductivité
- Loi de Brat
- Pression ...







### III) Influence de la T° : loi d'Arrhenius

#### a) Loi d'Arrhenius

$$k_i : k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

cte de vitesse      cte      energie d'activation (> 0)  
8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$k_0$  = c'est une loi empirique (basé sur l'expérience)

traduit bien que si  $T \nearrow$   $v_r \nearrow$

pas vrai pour tous les react° ( $E_a$  : les react° enzymatiques)

#### b) Energie d'activation

ordre de grandeur 50-150 kJ/mol

$E_a$  c'est l'énergie nécessaire à un syst chimique pour que le react° est lieu  
d'un pt de vue thermie → c'est l'enthalpie libre qui sépare l'énergie de l'état de  
transition et celle de l'état initial

Catalyse → diminue  $E_a$

#### c) Détermination de l'énergie d'activation

Loi d'Arrhenius → 2 inconnues  $k_0$  et  $E_a$

Si on a accès à plus de 2  $k(T)$  différents on trace  $\ln(k(T)) = \ln\left(\frac{1}{T}\right)$  et le dérive  
à la coeff directeur  $-\frac{E_a}{R}$

$$\text{Si } 2 \text{ } k(T) = E_a = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \cdot R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \quad \text{connaissance de } k_1, k_2$$

$$\begin{aligned} k_1 &= \dots \\ k_2 &= \dots \\ \frac{k_2}{k_1} &= \dots \\ \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) &= \dots \end{aligned}$$

→ Retour manip sur le catalyseur

↳ faire le calcul réaction à froid et à T° ambiante)



## Conclusions

Notre étude était limitée au vu des hypothèses de départ. On peut étudier les réact° qui ne st pas totales (PCSI) - Pour conclure, la cinétique ~~longue~~ chimique est une science qui nous permet de contrôler et de comprendre : les explosions (réact° qui s'emballent), utilisation du congelateur (stopper la réact°), la rouille (réact° très lente d'oxydat°), ainsi que l'optimisat° d'un procédé industriel puisqu'il s'agit, en plus d'obtenir le meilleur rendement possible, d'y parvenir le plus rapidement possible.

$R_{eq} = \begin{matrix} \text{réact° exp} \\ \text{rouille} \end{matrix} \right)$  concerne les réact°

Le carbocat° du cation nulet est stabilisé par effet mésomère

La def de  $t_{1/2}$  n'est valable que si les réactifs sont introduits en proport° stœchiom.

La T° permet parfois de changer le chemin de la réact°.