

# LC21 CINÉTIQUE HOMOGÈNE

26 juin 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L3

## Commentaires du jury

## Bibliographie

- ♣ *40 expériences illustrées*, **Martinaud-Lurin et Grüber** → Suivi cinétique de l'érythrosine
- ♣ *Oxydoréduction, concepts et expérience*, **Sarrazin** → Expérience de la "bouteille bleue" p179
- ♣ *Chimie tout -en-un MPSI-PTSI*, **Fosset et Baudin** → Pour le cours en soi
- ♣ <http://chemcollective.org/chem/kinetics/step1.php> → trop bien

## Prérequis

- Loi de Beer-Lambert

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Vitesse de réaction</b>	<b>2</b>
1.1	Définition . . . . .	2
1.2	Hypothèse d'ordre . . . . .	2
1.3	Influence de la température . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Comment suivre une expérience chimique dans le temps</b>	<b>3</b>
2.1	Méthode chimiques . . . . .	3
2.2	Méthodes physiques . . . . .	3
2.3	Exemple de la spectroscopie . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Comment extraire les grandeurs cinétiques ?</b>	<b>4</b>
3.1	Exploitation des conditions initiales . . . . .	4
3.2	Méthodes intégrale et différentielle . . . . .	4
3.3	Exploitation des résultats . . . . .	4

## Introduction

Nous avons déjà pu aborder des cas où l'équilibre des réactions étaient atteints mais que se passe-t-il entre les deux équilibres ? comment la concentration des différents réactifs évolue-t-elle ?

## 1 Vitesse de réaction

### 1.1 Définition

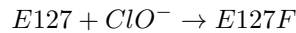
On considère une réaction qui s'écrit :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

On définit la vitesse de cette réaction par :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

On retrouve ainsi quelque chose d'instinctif : la vitesse de réaction ne dépend pas de l'espèce considérée et est bien définie positive. Exemple sur un cas concret : la réaction d'un colorant rose appelé erythrosine B, aussi noté E127 avec  $\text{ClO}^-$  formant E127F :



On a :

$$v = -\frac{d[E127]}{dt} = \frac{d[E127F]}{dt}$$

↓ Pour l'instant, nous avons juste donné une définition. Il reste encore à déterminer comment évolue cette vitesse de réaction.

### 1.2 Hypothèse d'ordre

On dit qu'une réaction admet un ordre si la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k \prod [A_i]^{\alpha_i}$$

Les  $\alpha_i$  sont appelés les ordres partiels et l'ordre total de la réaction est  $\alpha = \sum_i \alpha_i$ . Attention : les ordres partiels n'ont rien à voir avec les coefficients stoechiométriques (sauf acte élémentaire de Van't Hoff)! Ainsi, sur l'exemple précédent :

$$v = k[E127]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

Dans un cas général, la vitesse s'écrit juste  $v=f([A_i])$ . Exemple :  $2\text{O}_3(g) \rightarrow 3\text{O}_2(g)$  :  $v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}$ .

### 1.3 Influence de la température

L'influence de la température transparait à travers le coefficient  $k$ . Pour ce qui est de son unité, il faut adapter à l'ordre total de la réaction. L'évolution de  $k$  est donnée par la loi semi-empirique :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Leftrightarrow \frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$E_a$ , l'énergie d'activation ainsi que  $A$ , le préfacteur exponentielle sont supposés indépendants de la température. On voit donc que plus la température est élevée, plus la réaction est rapide. Cela peut se comprendre facilement avec les mains : plus on chauffe, plus il y a d'agitation thermique et donc de chocs entre les molécules par unité de temps et donc de réaction !

**ODG** : Quand la température augmente de 10 degrés,  $k$  est doublé. Cela est vrai pour une énergie d'activation de 50 kJ/mol. En pratique, les énergies d'activation sont souvent entre 40 et 130 kJ/mol.

C'est pour cette dépendance en la température que l'on met des choses au frigo ! La réaction qui engendre la perte de qualité des aliments y est plus lente !



## Expérience de la "bouteille bleue"

☞ Sarrazin p179

⊖

Le bleu de méthylène est un indicateur coloré qui permet de suivre les propriétés redox du milieu. Sa forme oxydée est bleue, alors que sa forme réduite est incolore. Le glucose réduit BM en BMH, initialement la bouteille est incolore. Lorsqu'on l'agite, l'O<sub>2</sub> dissous oxyde la forme réduite BMH et le milieu prend une coloration bleue.

## 2 Comment suivre une expérience chimique dans le temps

### 2.1 Méthode chimiques

On connaît une technique afin de déterminer une concentration : les dosages. Il faut donc réussir à arrêter la réaction au moment voulu. Pour ce faire, on réalise une **trempe** : on refroidit brutalement la solution pour en diminuer drastiquement la vitesse. On dose ensuite l'espèce d'intérêt.

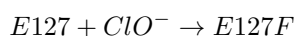
Bouteille bleue again! L'un devient incolore et pas l'autre.

### 2.2 Méthodes physiques

Les autres méthodes de détermination de concentration consistent à exploiter une propriété physique et d'en suivre l'évolution qui doit dépendre de la concentration de l'espèce d'intérêt. On va illustrer cela sur un exemple concret avec la spectroscopie.

### 2.3 Exemple de la spectroscopie

On reprend la réaction utilisée en exemple au début :



E127 étant la seule espèce colorée entre les trois, on peut suivre l'évolution de la concentration par spectrophotométrie.



## Suivi cinétique de l'erythrosine B (E127)

☞ Lurin et Grüber p132-140

⊖ 2 min

**Matériel** : eau de Javel de concentration en ion hypochlorite connue environ  $10^{-1}M$ , solution d'E127 de concentration environ  $10^{-6}M$ , chrono, cuve et pipette.

Deux possibilités :

- Verser rapidement un volume d'eau de Javel depuis un bécher contenant un volume précis d'E127 : on perd en précision sur la quantité de matière initiale de  $ClO^-$  mais on gagne en rapidité pour avoir des mesures d'absorbance le plus tôt possible
- On verse moins rapidement l'E127 avec une pipette : on perd en rapidité mais on gagne en précision.

On homogénéise le plus rapidement possible et on verse dans la cuve.

**Faire le blanc avec de l'eau de Javel**

| C'est bien beau tout ça mais on a une courbe et trois paramètres donc comment exploiter tout ça ?



### 3 Comment extraire les grandeurs cinétiques ?

#### 3.1 Exploitation des conditions initiales

- On peut introduire les espèces dans un mélange stoechiométriques. Ainsi, on a  $[E127]=[ClO^-]$  et donc  $v = k[E127]^{\alpha+\beta}$ , ce qui permet de remonter à l'ordre global de la réaction ainsi qu'à sa constante de vitesse.
- **Dilution d'Ostwald ou dégénérescence de l'ordre** : c'est ce que l'on a utilisé dans notre expérience. On met une des deux quantités en large excès, de telle sorte que la variation de sa concentration au court du temps est négligeable ! Ainsi,  $[ClO^-] \approx cste$  et la vitesse de réaction devient :  $v = k_{app}[E127]^\alpha$ .

Selon la méthode on peut donc remonter à  $\alpha$  ou  $\alpha + \beta$  rapidement. Appliquons cela sur l'expérience que nous avons conduit auparavant.

#### 3.2 Méthodes intégrale et différentielle

<http://chemcollective.org/chem/kinetics/step1.php>

Il reste encore à savoir comment exploiter la courbe.

- **Méthode différentielle** : On sait que

$$-\frac{d[E127]}{dt} = k[E127]^\alpha \Leftrightarrow \ln\left(-\frac{d[E127]}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln[E127]$$

On a donc une droite de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $k_{app}$ . Les dérivées numériques pas toujours ouf ! Ça dépend du nombre de points, ect.

- **Méthode intégrale** : On suppose l'ordre de la réaction puis on fait des ajustements pour voir quel ordre est le bon.

Ordre	Expression
0	$[E127] = -kt + [E127]_0$
1	$\ln[E127] = -kt + \ln[E127]_0$
2	$\frac{1}{[E127]} - \frac{1}{[E127]_0} = kt$

**Faire une démonstration si on a le temps**

#### 3.3 Exploitation des résultats

On fait les différents fit, on voit ce qui marche. Ensuite on trace  $\ln(k_{app})$  en fonction de  $\ln([ClO^-])$  de pente  $\beta$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k)$ .

#### Questions

- 

#### Remarques

-