

LC 21: Cinétique homogène

Géraud Dupuy

ENS Paris-Saclay

December 1, 2020

Positionnement de la leçon

Niveau envisagé

CPGE première année

Prérequis

- Maîtriser les équations différentielles ordinaires linéaires, savoir intégrer par séparation des variables
- Connaître les principes de la modélisation par régression linéaire
- Connaître la loi de Beer-Lambert et maîtriser la spectroscopie UV-Visible

Positionnement du problème

Il y a nécessité, à la fois dans l'industrie, mais aussi pour l'étude de système, de prendre en compte le facteur temps !

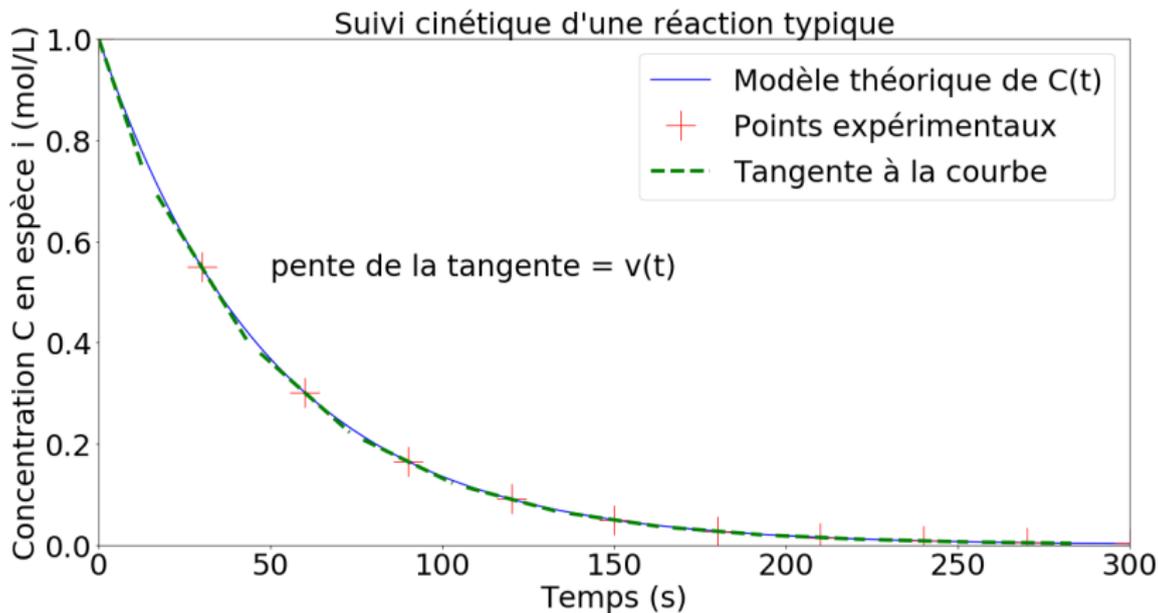
Objectifs de cette leçon

- Définir les notions clés d'une étude dynamique de la chimie
- Faire apparaître les équations différentielles typiques de la cinétique et leur donner un intérêt concret
- Se doter d'outils d'analyse pour caractériser la dynamique d'un système physico chimique

Plan

- 1 Notions clés de la cinétique
 - Vitesse d'une réaction
 - Ordre de réaction
 - Temps de demi-réaction
- 2 Détermination des grandeurs cinétique
 - Exemple de méthode de suivi: Spectroscopie UV-Visible
 - Déterminer l'ordre pour un réactif unique
 - Cas à plusieurs réactifs: dégénérescence de l'ordre
- 3 Influence d'un facteur cinétique: La température
 - Profil énergétique
 - Relation d'Arrhénius

Principe d'un suivi cinétique



Méthode différentielle: principe

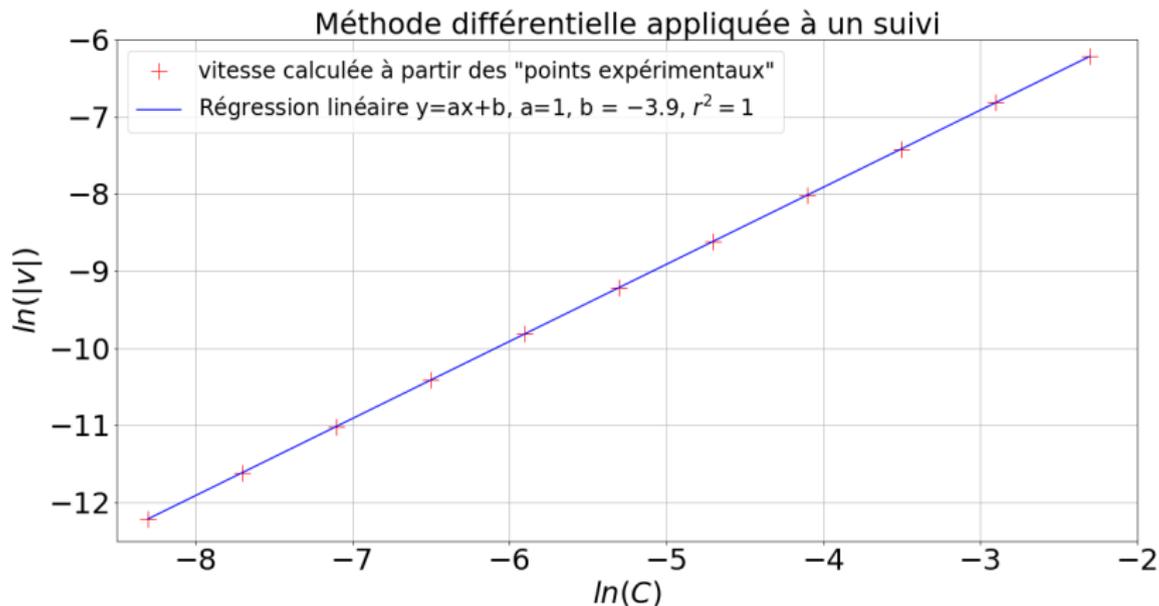
On suppose que la réaction admet un ordre, donc: $|v| = k[A]^q$

En conséquence: $\ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$

On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$ puis on fait un ajustement linéaire. La pente donnera l'ordre de la réaction

- Donne directement l'ordre et la constante de vitesse en un suivi
- La dérivée nécessite une très grande précision et des points reserrés

Méthode différentielle: exemple

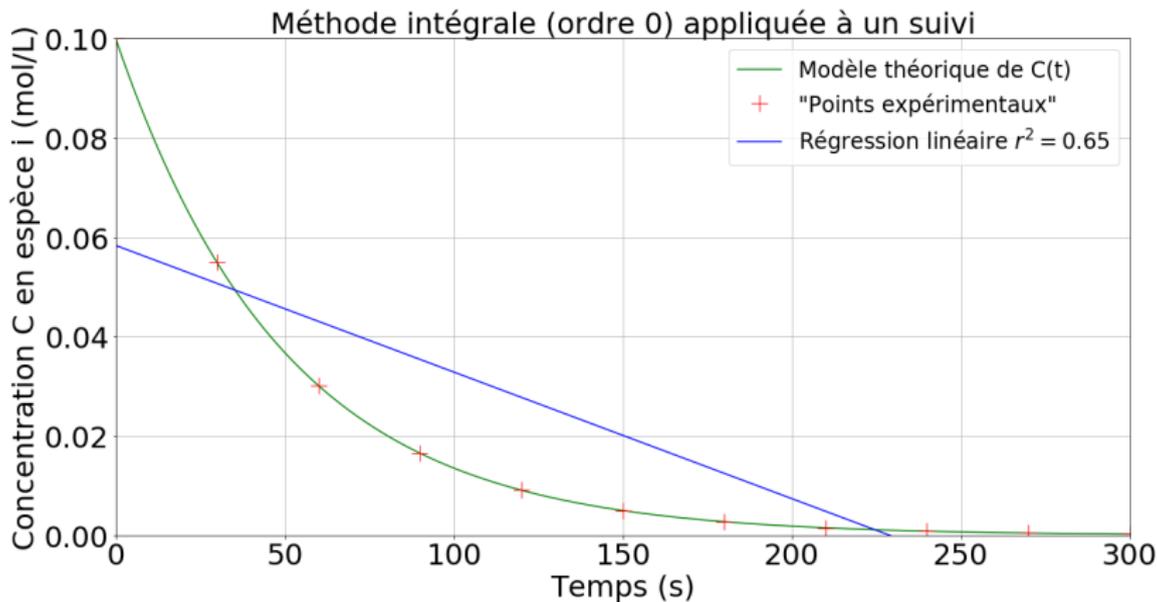


Méthode intégrale: principe

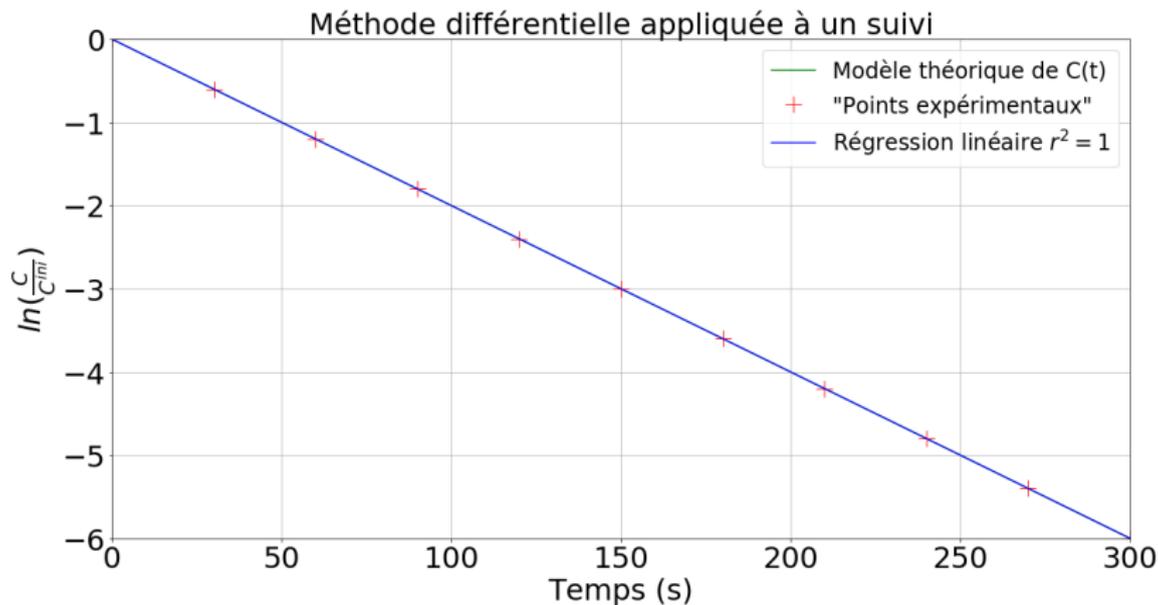
On suppose que la réaction suit un ordre donné, on essaye par un ajustement linéaire approprié de voir si le suivi cinétique concorde avec la courbe théorique. Si non, on suppose un autre ordre et on recommence.

- Facile à mettre en place, demande une précision moindre
- Demande de connaître les profils théoriques de chaque ordre testé

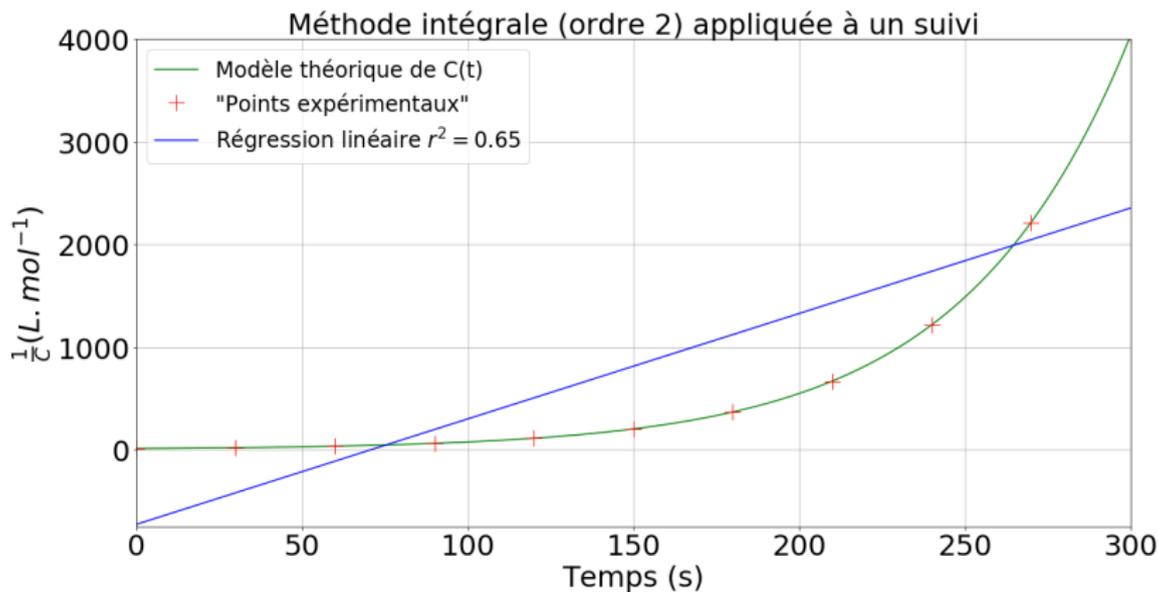
Méthode intégrale: exemple



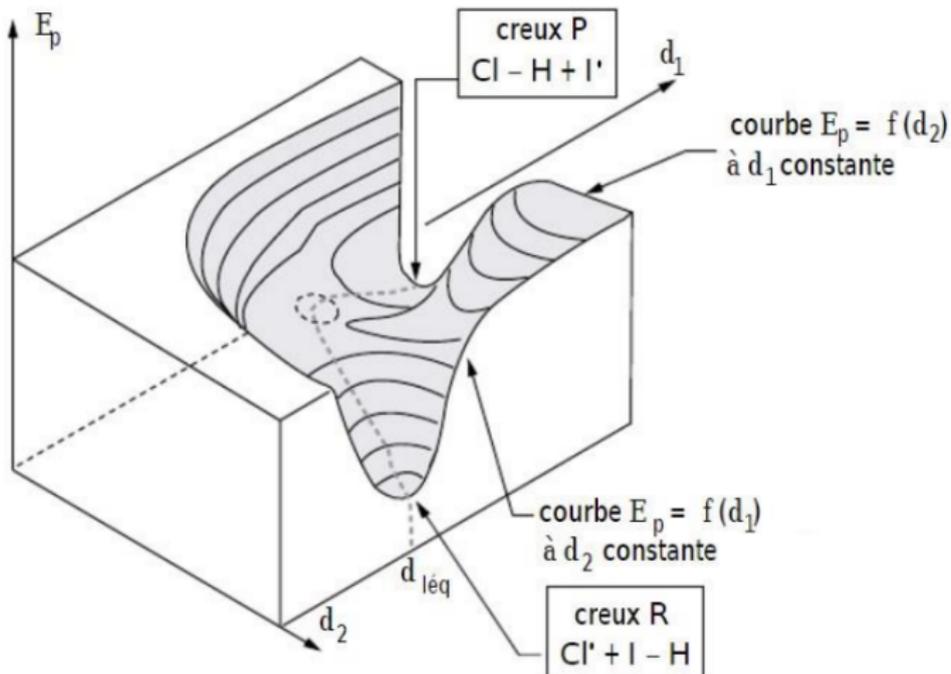
Méthode intégrale: exemple



Méthode intégrale: exemple



Surface d'énergie potentielle



Conclusion: Rappel du cadre

Hypothèses de la leçon

- Système fermé
- Système homogène
- Cas des milieux liquides et isochores
- Réactions admettant un ordre
- Lois de vitesses facilement intégrable

Conclusion: Rappel du cadre

Liste non exhaustive des hypothèses de la leçon

- Système fermé
- Système homogène
- Cas des systèmes de volume constant+ et espèces en solution
- Réactions admettant un ordre
- Lois de vitesses facilement intégrable

Ce que l'on a vu n'est qu'une mise en bouche des possibilités et subtilités de la cinétique.

Exemple de dépassement: Réaction de Belousov-Zhabotinsky

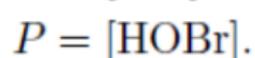
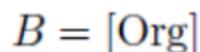
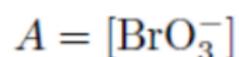
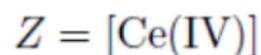
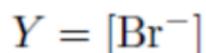
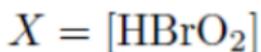
$$\begin{array}{l}
 X = [\text{HBrO}_2] \\
 Y = [\text{Br}^-] \\
 Z = [\text{Ce(IV)}] \\
 A = [\text{BrO}_3^-] \\
 B = [\text{Org}] \\
 P = [\text{HOBr}].
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \frac{dX}{dt} = k_3AY - k_2XY + k_5AX - 2k_4X^2 \\
 \frac{dY}{dt} = -k_3AY - k_2XY + \frac{1}{2}fk_0BZ \\
 \frac{dZ}{dt} = 2k_5AX - k_0BZ
 \end{array}$$

(a) Notation des grandeurs

(b) Lois de vitesse

Merci de votre écoute

Mécanisme Belousov-Zhabotinsky



(a) Notation des grandeurs

$A + Y \rightarrow X + P$	$r = k_3 AY$
$X + Y \rightarrow 2P$	$r = k_2 XY$
$A + X \rightarrow 2X + 2Z$	$r = k_5 AX$
$2X \rightarrow A + P$	$r = k_4 X^2$
$B + Z \rightarrow \frac{1}{2}f Y$	$r = k_o BZ$

(b) Mécanisme