

16

LC 16 : Cinétique homogène (CPGE).

« *Diamonds are forever.* »

GOLDFINGER

Commentaires du jury

« Le lien entre l'étude expérimentale des facteurs cinétiques et les mécanismes réactionnels n'est généralement pas établi. »

Sommaire

16.1	Reaction chimique et vitesse de réaction	4
16.1.1	Vitesse de disparition, de formation et vitesse de réaction	4
16.1.2	Loi de vitesse, notion d'ordre	5
16.2	Suivi cinétique	5
16.2.1	Méthode de suivi	5
16.2.2	Analyse des résultats expérimentaux	6
16.3	Influence de la température	7
16.3.1	Loi d'Arrhénius	7
16.3.2	Interprétation microscopique	7
16.4	Conclusion	7

Bibliographie

- *MPSI PTSI Tout-en-un*, Fosset, Dunod (la base).
- *Chimie MPSI*, Grécias, Tec et Doc (pour la dégénérescence d'ordre et les mécanismes réactionnels).
- *Chimie générale et inorganique*, Mesplède.
- *L'oxydoréduction*, Sarrazin.

Prérequis

- réaction chimique, avancement
- spectrophotométrie
- oxydoréduction

Introduction

La cinétique chimique étudie l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique. En effet, si on se restreint à une étude thermodynamique, on voit que la variable temps n'y apparaît pas. Or, la description thermodynamique est quelque part incomplète, car l'on sait par exemple que si l'on achète

un diamant celui-ci ne va pas se transformer en graphite, qui est pourtant l'état le plus stable pour le carbone à température ambiante et pression atmosphérique. On parle alors de « blocage cinétique ». Connaître comment la composition d'un système évolue avec le temps revêt à la fois un intérêt pratique, car l'on souhaite optimiser le temps de réaction en industrie comme au laboratoire, et un intérêt théorique, car la cinétique apporte des informations sur le mécanisme microscopique de la réaction.

Bouteille bleue [Sarrazin].

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_2 dissous oxyde la forme réduite BMH et le milieu prend une coloration bleue. On observe la réaction (1) est plus lente que la (2).

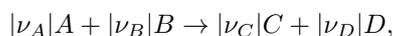
16.1 Reaction chimique et vitesse de réaction

Cadre d'étude : on considère ici des systèmes :

- fermés,
- homogènes, et qui évoluent à
- température constante.

16.1.1 Vitesse de disparition, de formation et vitesse de réaction

On considère la réaction :



soit $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

Tableau d'avancement :

ξ : avancement.

La **vitesse de disparition** des réactifs A et B s'écrit alors :

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} = \nu_A \frac{d\xi}{dt},$$

$$v_B = -\frac{dn_B}{dt} = \nu_B \frac{d\xi}{dt}.$$

et pour la **vitesse de formation** des produits on a :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt} = \nu_C \frac{d\xi}{dt},$$

$$v_D = \frac{dn_D}{dt} = \nu_D \frac{d\xi}{dt}.$$

On peut en fait définir une vitesse unique caractérisant la cinétique de la réaction. Cette vitesse est donnée par :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{mol.s}^{-1}).$$

Il s'agit d'une quantité extensive ; on préfère alors définir une **vitesse (volumique) de réaction** de la façon suivante :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (16.1)$$

Dans le cas d'une transformation isochore :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}. \quad (16.2)$$

16.1.2 Loi de vitesse, notion d'ordre

Pour certaines réactions, la dépendance de la vitesse avec les concentrations prend une forme particulièrement simple :

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}. \quad (16.3)$$

On dit que la réaction admet un ordre. k est la **constante de vitesse** de la réaction α_i est l'**ordre partiel** par rapport au constituant A_i et $\alpha = \sum_i \alpha_i$ est l'**ordre global** de la réaction.

Remarques :

- A priori, il n'y a pas de relation entre les α_i et les coefficients stoechiométriques.
- On appelle **ordre courant** l'ordre au cours du temps. Cet ordre peut être différent de l'**ordre initial** de la réaction.

16.2 Suivi cinétique

16.2.1 Méthode de suivi

La loi de vitesse, quand elle existe, est une loi empirique : pour la déterminer, il faut se donner des outils qui permettent de suivre la composition du milieu au cours du temps. On distingue deux classes de méthode :

1. les **méthodes physiques** : (potentiométrie, conductimétrie, spectrophotométrie) et
2. les **méthodes chimiques** : (titrages acide-base, oxydoréduction, complexométriques...)

La différence fondamentale entre les deux est que les mesures physiques étant en général beaucoup plus rapides que la vitesse de réaction, et non-destructives, le suivi cinétique peut s'effectuer presque en continu.

Les méthodes chimiques, par contre, demandent qu'on prélève des échantillons aux instants où on veut en connaître la composition du système et que celle-ci reste constante au cours du dosage. On effectue alors une « trempé chimique ».

• Méthode différentielle

Le suivi cinétique permet de remonter à la concentration du réactif limitant en fonction du temps. On a alors une courbe $c = f(t)$.

La vitesse de disparition de $S_2O_8^{2-}$ est égale à :

$$v_{S_2O_8^{2-}} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}.$$

En prenant le logarithme on remonte alors à $\beta = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta$, soit :

$$\ln\left(-\frac{[S_2O_8^{2-}]}{dt}\right) = \ln k_{app} + \beta \ln[S_2O_8^{2-}].$$

• Méthode intégrale

La méthode différentielle ne permet pas de déterminer k_{app} avec précision. On utilise alors une méthode heuristique :

- on fait une hypothèse sur l'ordre α
- on intègre la loi de vitesse
- on compare aux données pour valider ou rejeter l'hypothèse.

Exemple :

$$\text{Ordre 0 : } [A](t) = [A]_0 + \nu_A k_{app} t,$$

$$\text{Ordre 1 : } \ln[A](t) = \ln[A]_0 + \nu_A k_{app} t,$$

$$\text{Ordre 2 : } \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \nu_A k_{app} t.$$

16.2.2 Analyse des résultats expérimentaux

Suivi cinétique par spectrométrie [Mesplède].



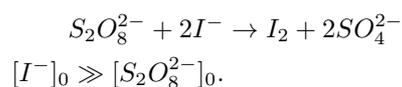
On suit la concentration en I_2 par mesure d'absorbance. On détermine β par la méthode différentielle, α en variant la concentration en ion iodure et k_{app} par ajustement d'un modèle exponentielle aux données. **Attention :**

- La valeur de $[S_2O_8^{2-}]$ indiquée sur la bouteille n'est pas une valeur sûre ! Utiliser le fait que $[S_2O_8^{2-}]_0 = [I^-]_\infty$.
- La méthode différentielle ne marche que dans une plage initiale de temps, car $V_{S_2O_8^{2-}}$ n'est que du bruit aux faibles concentrations.

• Détermination d'un ordre partiel

Dégénérescence de l'ordre : pour une réaction de la forme $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \text{produits}$, on peut se ramener à la situation $\nu_1 A_1 \rightarrow \text{produits}$, en introduisant les autres réactifs en large excès.

Exemple :



Alors, $[I^-](t) \approx [I^-]_0 = \text{cte}$, et :

$$v = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta \simeq k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta.$$

16.3 Influence de la température

16.3.1 Loi d'Arrhénius

Les variations de température ont des effets beaucoup plus importants sur la cinétique (ie. sur la constante de vitesse) qu'elles en ont sur la constante d'équilibre thermodynamique. En général, la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température. C'est la raison pour laquelle la synthèse industrielle de l'ammoniac se fait à 450 °C, alors que la réaction est exothermique (donc favorisée à basse température).

La relation entre constante de vitesse et température s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{Arrhénius, 1889}), \quad (16.4)$$

avec E_a l'énergie d'activation (molaire), T la température (en kelvin) et R la constante des gaz parfait.

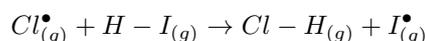
Ordre de grandeur : $E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, donne $k_{T_2} = 2k_{T_1}$.

En supposant E_a indépendante de T , on obtient par intégration la relation :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (16.5)$$

16.3.2 Interprétation microscopique

La réaction chimique, que l'on suit au niveau macroscopique, correspond au niveau microscopique à un ou plusieurs « actes élémentaire », c'est-à-dire qui se produisent en une seule étape et qui font intervenir un ou au plus deux molécules (exceptionnellement trois).



L'énergie d'activation est la manifestation au niveau macroscopique de l'existence d'une barrière énergétique séparant les espèces qui réagissent et les espèces qui sont formées. Ceci veut dire que, au cours de la transformation chimique l'énergie potentielle du système passe par un col. Dans le cas donné en guise d'exemple, le col correspond à un état où la liaison $H - I$ est partiellement rompue et la liaison $H - Cl$ est partiellement formée. On appelle ces états (correspondant au maximum de l'énergie potentielle au cours de la réaction) « états de transition ». Ces espèces ont une durée de vie très courte (fs) et ne sont pas isolables. Il est quand même possible de les étudier avec des techniques à haute résolution temporelle (spectroscopie laser ultrarapide).

16.4 Conclusion

Au cours de cette leçon, on s'est donné des outils de base pour caractériser l'évolution d'un système chimique. On a aussi abordé deux facteurs d'influence sur la cinétique, la concentration et la température, mais il ne faut pas oublier que la vitesse de réaction dépend aussi d'autres facteurs, tels que la présence de catalyseur ou les propriétés du solvant.

Finalement, on a mentionné, sur le cas de l'énergie d'activation, qu'il existe une correspondance directe entre grandeurs macroscopiques et mécanisme microscopique de la réaction. Cette correspondance s'étend à d'autres aspects de la cinétique, et son intérêt c'est que l'on peut ainsi obtenir en connaissant la loi empirique de vitesse, des informations sur le mécanisme réactionnel.