

LC 26 CINÉTIQUE HOMOGENE.

Commentaires du jury

[2007] "Le lien entre l'étude expérimentale des facteurs cinétiques et les mécanismes réactionnels n'est généralement pas établi"

Bibliographie

- Tec et Doc PCSI Chimie (Grekias)
- Chimie tout-en-un PCSI
- Mesplede Chimie inorganique

Prérequis

- Réaction chimique
- Spectrophotométrie

Plan

I) Vitesse de réaction

- 1) Vitesse de disparition d'un réactif
- 2) Vitesse de réaction
- 3) Paramètres influents

II) Influence de la concentration

- 1) Notion d'ordre
- 2) Étude de cas
- 3) Quelques méthodes d'exploitation
- 4) Suivi expérimental

III) Influence de la température

- 1) Loi d'Arrhénius
- 2) Détermination expérimentale de E_a

INTRODUCTION

①

Contextualisation : lycée : réaction chimique et durée de réaction
 prépa : constante thermodynamique, réaction thermodynamiquement possible

Les réactions ne sont pas toujours rapides, voire parfois cinétiquement bloquées

- Diamant $\rightarrow$ graphite
- Dismutation de l'eau oxygénée

But Se donner les outils pour quantifier théoriquement et expérimentalement la cinétique d'une réaction

Hypothèses Réacteur fermé, isolé, thermostaté et homogène

I) Vitesse de réaction

Équation de réaction $\sum \nu_i A_i = 0$

A_i les espèces

ν_i les coefficients stoechiométriques

$\nu_i < 0$ pour un réactif



1) Vitesse de disparition d'un réactif

Sur cette même réaction

$V = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$	$2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$			
FI	c_0	c_0'	0	0
EF	$c_0 - 2\xi$	$c_0' - \xi$	ξ	2ξ

On définit

Def La vitesse de disparition de I^-

$$v = - \frac{d n(I^-)}{dt} \quad (\text{en mol} \cdot \text{s}^{-1})$$

où n est la quantité de matière. Le signe "-" assure que $v > 0$ si I^- disparaît effectivement.

On définit aussi

Def La vitesse volumique de disparition de I^-

$$v = - \frac{1}{V} \frac{d n(I^-)}{dt} = - \frac{d[I^-]}{dt}$$

où V est le volume

On récupère ainsi une grandeur intensive

Mais cette vitesse ne caractérise pas la réaction car elle dépend de l'espèce considérée

2) Vitesse de réaction

Def La vitesse de réaction (volumique)

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

où ξ est l'avancement (en mols)

On a alors $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$, et par exemple

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

pour notre réaction

3) Paramètres influents

(2)

Qualitativement, à l'échelle microscopique, une réaction équivaut à un choc.

Or, on comprend que plus la concentration des réactifs est élevée, plus il y a de choc. Et de même, plus la température est élevée, plus il y a de choc.

On s'attend donc à ce que

- $v \nearrow$ quand $[] \nearrow$
- $v \nearrow$ quand $T \nearrow$

On va étudier l'influence de $[]$ et de T séparément

II) Influence de la concentration

L'idée générale est de postuler une loi de vitesse que l'on vérifie ensuite expérimentalement

1) Notion d'ordre

Def Une réaction admet un ordre courant si sa loi de vitesse s'écrit

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

où A_i sont les réactifs uniquement.

- k est la constante de vitesse. Elle est dimensionnée mais sa dimension dépend de la loi de vitesse
- α_i est l'ordre partiel par rapport à A_i
- $\sum_i \alpha_i$ est l'ordre global

$\alpha_i \in \mathbb{R}$ a priori

Rq 1 Une réaction peut ne pas admettre d'ordre comme par exemple



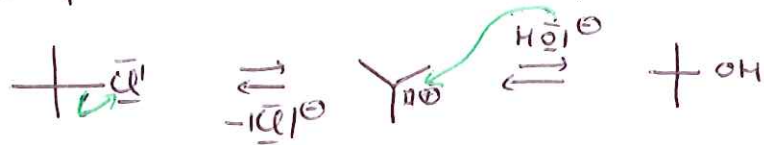
dont on détermine expérimentalement que la loi de vitesse est

$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Rq 2 On verra en fait dans un prochain cours qu'une réaction se décompose en réactions élémentaires (appelées actes élémentaires) qui suivent toutes une loi de vitesse admettant un ordre. C'est donc une notion importante.

2) Étude de cas

On considère la réaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$
On peut écrire un mécanisme pour cette réaction



Cette réaction admet la loi de vitesse suivante

$$v = k [\text{CH}_3\text{Cl}] \quad (\text{ordre global constant } 1)$$

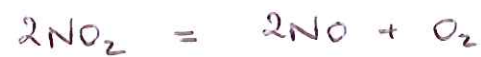
alors, puisque par définition $v = - \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt}$, on a

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{[\text{CH}_3\text{Cl}]} = -k dt \quad \text{et en intégrant}$$

$$\ln \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}]}{[\text{CH}_3\text{Cl}]_0} = -kt \quad \text{si à } t=0 \quad [\text{CH}_3\text{Cl}] = [\text{CH}_3\text{Cl}]_0$$

Rq Le tracé de $\ln [\text{CH}_3\text{Cl}] = f(t)$ donne donc une droite de pente $-k$.

Pour une réaction d'ordre 2, par exemple



qui respecte $v = k [\text{NO}_2]^2 = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

le tracé de $\frac{1}{[\text{NO}_2]} = f(t)$ donne une droite de pente (ici) $2k$.

3) Quelques méthodes d'exploitation

Commençons par deux astuces expérimentales, sur l'exemple d'une réaction d'ordre global 2, par exemple



dont la loi de vitesse est $v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$

Def Méthode de la dégénérescence de l'ordre
Si par exemple $[\text{H}_2]_0 \gg [\text{I}_2]_0$, alors on peut considérer que $[\text{H}_2] \approx [\text{H}_2]_0 = \text{cte}$ donc

$$v \approx \underbrace{k [\text{H}_2]_0}_{k_{\text{app}} = \text{cte}} [\text{I}_2]$$

La réaction est alors d'ordre 1 global désormais.

Cette méthode permet d'accéder aux ordres partiels

Def Méthode du mélange équimolaire

Si $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0$ alors $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] \quad \forall t$ et la loi de vitesse devient

$$v = k [\text{H}_2]^2$$

Cette méthode permet d'accéder à l'ordre global

Revenons maintenant à l'exploitation des résultats.

On se place dans des conditions de dégénérescence de l'ordre et on feint d'ignorer l'ordre partiel en I_2 .

Alors $v = k_{app} [I_2]^{\alpha}$

Si on détermine expérimentalement v , alors le tracé de $\ln v = f(\ln [I_2])$ donne une droite de pente α : on détermine ainsi α .

Def On parle de méthode différentielle (on suppose d'avoir $v = -\frac{d[I_2]}{dt}$)

Connaissant l'ordre $\alpha = 1$, le tracé de $\ln [I_2] = f(t)$ donne une droite (ce qui confirme l'ordre 1) de pente $-k_{app}$

Def On parle de méthode intégrale (on suppose d'avoir intégré la loi de vitesse pour savoir quel tracé)

Nous allons utiliser ces méthodes dans la suite

4) Suivi expérimental

Étudions la réaction des ions iodure sur les ions peroxydisulfates par suivi spectrophotométrique.

Cf ANNEXE, c'est une méthode physique

La dépendance en température que nous avons prévue théoriquement donne que la constante de vitesse doit dépendre de T . ④

III) Influence de la température

Comment la dépend-il de T ?

1) Loi d'Arrhénius

Arrhénius propose la loi empirique suivante

Def Loi d'Arrhénius

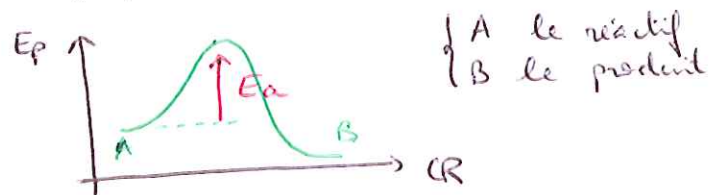
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

où R est la constante des gaz parfaits

A un facteur préexponentiel qui ne nous intéresse pas.
 E_a l'énergie d'activation (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

On interprète E_a comme l'énergie qu'il faut fournir pour que la réaction ait lieu.

Dans un profil réactionnel



Rq La loi d'Arrhénius n'est pas toujours vérifiée. En fait, seule une réaction admettant un ordre peut se voir attribuer une énergie d'activation.

C'est donc le cas des acts élémentaires que nous avons évoqués précédemment.

2) Détermination expérimentale de E_a

5

Sur la réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$,
on détermine l'énergie d'activation par une méthode
de suivi chimique

Cf ANNEXE.

CONCLUSION

Nous avons défini la vitesse d'une réaction et avons
compris comment les concentrations ou la température
influencent sur cette vitesse.

Nous pouvons ainsi savoir comment jouer sur ces facteurs
pour contrôler une vitesse : forte dilution ou
refroidissement ralentissent (dans la plupart des cas)
les réactions ; on dit qu'on réalise une trempe.

Il y a d'autres facteurs qui agissent sur une vitesse
de réaction : la présence de catalyseurs, dont le rôle
est de modifier le chemin réactionnel, et que nous
revenons dans le chapitre sur les mécanismes réactionnels,
mais aussi par exemple les solvants.

Nous avons aussi vu plusieurs méthodes d'exploitation et
d'obtention de données expérimentales.

Toutes ces notions seront réutilisées en chimie
organique par exemple, pour déterminer le produit
majoritaire lorsque deux réactions sont en compétition.

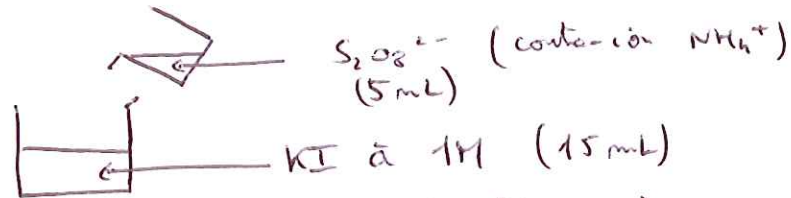
SUIVI SPECTROSCOPIQUE

[Replide Générale] Manipulation 79



- I_2 jaune (I^- aussi donc faire le blanc avec la solution de KI)
- On se place en décoloration de l'ordre
 $[\text{I}^-]_0 \gg [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \Rightarrow [\text{I}^-](t) \approx [\text{I}^-]_0$
- Attention, le peroxydisulfate se dégrade vite, et la concentration indiquée sur la bouteille n'est pas une valeur sûre.
 Utiliser plutôt le fait que $[\text{I}_2]_\infty = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ pour déterminer $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$.

Manip:



Puis mesurer l'absorbance au spectre (415 nm)

Analyse Blanc avec $\text{KI} \Rightarrow \text{I}_2$ seule espèce absorbante ($\approx$ jaune) (en fait I_3^-) on a alors

$$A = \epsilon l [\text{I}_2] \quad \begin{cases} A \text{ l'absorbance mesurée} \\ \epsilon = 4360 \text{ L}^{\text{mol}^{-1}} \cdot \text{cm}^{-1} \\ l = 1 \text{ cm} \end{cases}$$

donc $[\text{I}_2] = \frac{A}{4360} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2] = [\text{I}_2]_\infty - [\text{I}_2]$
 $= (A_\infty - A) / 4360$

Et $v = \frac{k [\text{I}^-]_0 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{k_{\text{app}}} \quad (6)$

• Méthode différentielle

Tracer $\ln \left(\frac{dA}{dt} \right) = f(\ln(A_\infty - A))$

$\rightarrow$ droite de pente ≈ 1 (ordre 1 valide)

• Méthode intégrale

Tracer $\ln(A_\infty - A) = f(t)$

$\rightarrow$ droite (ordre 1 vérifié) de pente $-k_{\text{app}}$

$\Rightarrow k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{I}^-]_0}$ avec $[\text{I}^-]_0 = 0,15 \text{ M}$

Remarque Pour $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, j'ai dilué 200 fois une solution donnée par 0,2 M

Remarque : k est en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (ordre global 2)

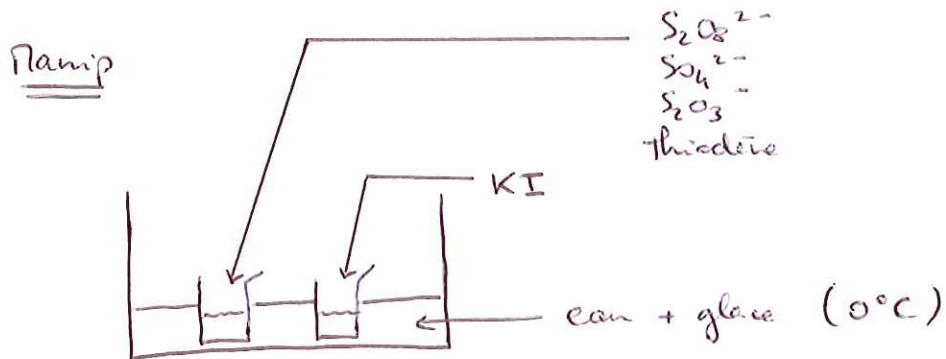
SUIVI PAR HORLOGE CHIMIQUE

[Réplique générale] Manipulation 7]



• (1) est lente, (2) est rapide.

⇒ On utilise une réaction rapide pour caractériser une réaction lente.



concentrations et volumes : cf Réplique

On fait les 4 premiers bechers uniquement.

On verse KI dans l'autre becher et on démarre le chronomètre.

On relève le temps pour lequel la solution est devenue violette (puis noire).

Analyse : le I_2 formé est consommé par $S_2O_3^{2-}$.

Quand il n'y a plus de $S_2O_3^{2-}$, le diiode ne complexe avec le thiodérite et devient violet-noir.

→ le temps au bout duquel on a coloration est donc le temps qu'il a fallu pour consommer $S_2O_3^{2-}$ et donc (avec les coeff stoechiométriques) le temps qu'il a fallu pour avoir

$$[S_2O_3^{2-}] = \underbrace{[S_2O_8^{2-}]_0}_{\text{obtenue avec le suivi spectre}} - \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}]_0$$

Nos 4 bechers nous donnent 4 points ($[S_2O_8^{2-}]_0$ varie avec le becher)

On trace $\ln [S_2O_8^{2-}] = f(t)$ (car $[I^-]$ ne varie pas avec le becher)

$$\Rightarrow \text{droite de pente } -k_{app} \Rightarrow k_c = \frac{k_{app}}{[I^-]_0}$$

On obtient

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right)$$

Ré $[I^-]$ est régénéré par (2) donc on a $[I^-] = \text{cte}$ tant que tout $S_2O_3^{2-}$ n'est pas consommé; d'où

$$k_{app} = k_c [I^-]_0$$