

LC21. Cinétique homogène

Rémi de Guiran, Alexandre Koessler

Niveau : TSI 1ere année

Element imposé :

Déterminer une énergie d'activation

Programme :

La partie 4.4. « **Évolution temporelle d'un système chimique** » permet de dégager expérimentalement les facteurs cinétiques concentration et température. Cette mise en évidence est prolongée par les premières modélisations macroscopiques d'évolution des concentrations avec des lois de vitesse d'ordre simple et d'influence de la température avec la loi d'Arrhenius. Les déterminations d'ordre global ou apparent mettent en œuvre la méthode intégrale, et peuvent s'effectuer à l'aide de logiciels dédiés ou de programmes élaborés en langage de programmation, pour l'exploitation des mesures expérimentales dans le cadre d'un réacteur fermé parfaitement agité.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.4. Évolution temporelle d'un système chimique	
Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.	Relier la vitesse de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit. Déterminer l'influence d'une concentration sur la vitesse d'une réaction chimique.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction.	Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide des temps de demi-réaction. Déterminer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. <u>Capacité numérique</u> : mettre en œuvre la méthode d'Euler à l'aide d'un langage de programmation pour simuler l'évolution temporelle de la concentration des constituants.
Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation	Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures. Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

Commentaires du jury

•

Prérequis

- Prérequis 1

Expériences

- ☹
Florilège de chimie pratique, **Daumarie** (+ compte rendu Annabelle en fin de doc (merci à elle)) → hydrolyse du chlorure de tertio-butyle p 71 suivi par ordinateur
- 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

Remarques perso

- Leçon grandement inspirée de celle de Julie et Tristan. Merci à eux!
- Élément imposé rude, il faut s'y mettre tôt en préparation, et automatiser l'acquisition des données pour la lancer en cours de leçon! Apparemment pas vraiment d'autre manip faisable pour ça.
- **NE PAS METTRE LE CONDUCTIMETRE EN AUTOSSET!! ENLEVER CALIBRAGE AUTO ET METTRE 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$**
- voir fiche Annabelle en fin de document
- pas beaucoup de geste pour l'élément imposé, il faut d'autres manipulations...

Table des matières

1	Vitesse de réaction	3
1.1	Cadre d'étude	3
1.2	Définition	3
1.3	Facteurs d'influence d'une vitesse de réaction	4
1.4	Hypothèse d'ordre	5
1.5	Influence de la température	5
2	Suivis cinétiques	6
2.1	Méthodes chimiques	6
2.2	Méthodes physiques	6
2.3	Réalisation expérimentale : suivi spectrophotométrique	7
3	Détermination expérimentale de facteurs cinétiques	7
3.1	Détermination d'un ordre	7
4	Conclusion	7

Intro péda

La question de l'équilibre chimique et du sens d'une réaction chimique a été vue précédemment (éventuellement)

Il s'agit ici de poursuivre l'étude des transformations en se posant la question de ce qui se passe entre le début et la fin d'une réaction.

Seront introduits :

- la notion de vitesse (volumique) de réaction les facteurs jouant un rôle dans la vitesse (concentrations température)
- puis plus précisément les facteurs permettant de caractériser la cinétique d'une réaction (ordre, loi de vitesse, énergie d'activation...)

Introduction

On a déjà vu les conditions d'équilibre et de sens de réaction en chimie cette année, et maintenant la question qu'on va se poser c'est "que se passe-t-il lors de la transformation

2 exemples : la combustion d'essence dans un moteur et la rouille : 2 réactions qui n'ont pas du tout les mêmes temps caractéristiques.

But

Le but de cette leçon est de quantifier tout ça

1 Vitesse de réaction

1.1 Cadre d'étude

on s'intéressera à des réactions où :

- réacteur fermé
- siège d'une réaction chimique
- milieu homogène (1 seule phase)
- en solution

1.2 Définition

Cas général On considère une solution à volume constant où se produit une réaction chimique de la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique du composé i . On définit alors la vitesse volumique de réaction d'une réaction chimique quelconque de façon formelle sous la forme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

avec ξ son avancement en mol, V le volume du système en L, la vitesse de réaction s'exprime donc en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

remarque : on peut prendre du temps pour justifier l'utilisation de la vitesse d'avancement volumique (on raisonne plus en concentration etc... Mais ça prend du temps....)

Exemple : donner un exemple de réaction, dresser le tableau d'avancement et en déduire l'expression de la vitesse en fonction de la concentration de chaque réactifs et produits. On déduit :

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

1.3 Facteurs d'influence d'une vitesse de réaction

Concentration 🍷

Expérience

Référence :

- <https://www.youtube.com/watch?v=hro2qHDXs0o>
- <https://www.chimix.com/an6/concours/essa10.htm>

Matériel, description :

Influence de la concentration sur la cinétique d'oxydation des ions I^- par H_2O_2

- 2 éprouvettes de 10mL de KI acidifié à l'acide sulfurique. L'une à 0.1 M de KI l'autre à 0.01 M
- eau oxygénée à 0.01 M 10mL pour chaque KI
- Rapide donc c'est cool. Bien justifier qu'à part le KI tout le reste est fixé!

Température Possibilité de manip qualitative si assez de temps mais ça risque de faire short :

Expérience

Référence : <https://www.youtube.com/watch?v=hro2qHDXs0o> à 3mn

Matériel, description :

Réaction acide oxalique avec $KMnO_4$ acidifié.

- 2 fois la même chose mais une à T ambiante et l'autre à 45°C (voire plus)
- $KMnO_4$ à 0.02 M acidifié au H_2SO_4 : 20mL
- solution d'acide oxalique 18-1 (??) : 30mL
- Verser l'acide dans la solution de $KMnO_4$
- **Attention !!** en fait y a tout plein de trucs complexe rapport à la cinétique de cette réaction, ça peut être un gouffre à questions dures... Voir BUP 768 sur cette réaction.

Si pas encore de constat dire qu'on s'intéresse à l'hydrolyse du tBu, pour laquelle on va faire une manip quantitative. En prépa, on a déjà fait 3 acquisitions à des températures différentes. Ici on en fait une supplémentaire. Donner l'équation de la réaction. Expliquer qu'on va s'intéresser à la conductivité de la solution car production d'ions par la réaction.

Expérience

Référence : Daumarie p 71 + fiche Annabelle

Matériel, description :

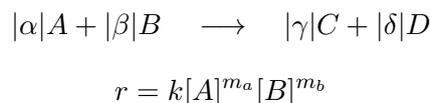
L'acquisition dure 20mn! Lancer tôt dans la leçon!

Transition

On a mis en évidence des paramètres ayant un rôle sur la vitesse d'une réaction. Maintenant comment quantifier ce rôle ?

1.4 Hypothèse d'ordre

Pour certaines réactions chimiques, à température constante, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous forme d'un monôme des concentrations des réactifs :



dans laquelle k est la constante de vitesse de la réaction. Lorsque cette relation est vérifiée, on dit que la réaction admet un ordre. On appelle alors $m_a + m_b$ l'ordre global de la réaction et m_a , m_b les ordres partiels par rapport aux réactifs.

Il n'y a a priori aucun lien entre les ordres partiels et les coefficients stoechiométriques !

Dans l'exemple précédent si la réaction admet un ordre on aura :

Il faut toutefois prendre garde, si un certain nombre de réactions vérifient cette hypothèse ce n'est pas le cas de toutes ! Par exemple, la décomposition de l'ozone en dioxygène a une vitesse de réaction dont l'expression est la suivante :

$$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2 \quad r = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]} \quad (1)$$

Transition

Oui mais au lycée on a vu que la cinétique dépendait de T, y'a pas T dans l'expression là !

1.5 Influence de la température

Eh si ! C'est en fait la constante de vitesse qui en dépend. La constante de vitesse k est une grandeur propre à la réaction à une température donnée. Son unité varie en fonction de l'ordre global de la réaction de telle sorte que la vitesse volumique de réaction s'exprime en mol/L/s . Ainsi pour un ordre global 1 elle s'exprime en $/s$ et pour un ordre global 2 elle s'exprime en $L/\text{mol/s}$. **Faire les analyses dimensionnelles au tableau.**

La dépendance de la constante de vitesse en la température est donnée par la loi semi-empirique d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2)$$

avec A le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation, grandeurs qui ne dépendent a priori pas de la température.

La vitesse de réaction étant directement proportionnelle à la constante de vitesse, on retrouve un résultat vu au lycée : la vitesse de réaction augmente lorsque l'on chauffe le milieu.

Explication : mais comment cela peut-il s'expliquer avec les mains ? Pour que la réaction ait lieu à l'échelle microscopique, les différentes molécules doivent entrer en contact. Or plus la température du milieu réactionnel est grande, plus les molécules sont agitées. Qui dit molécules plus agitées, dit une probabilité plus fréquente de se rentrer dedans et donc une réaction qui a lieu globalement plus rapidement. (exemple de la foule : une foule en panique tout le monde se rentre dedans, une foule calme on a bcp moins de chocs).

Ordre de grandeur : typiquement, une énergie d'activation pour une réaction est de l'ordre d'une centaine de kJ/mol, et le calcul rigoureux de l'évolution d'une constante de vitesse nécessite sa valeur précise. **C'est cette grandeur qu'on va déterminer avec l'expérience de l'hydrolyse du tBuCl**

Transition

Ok on a quantifié l'influence de facteurs cinétiques, maintenant comment les trouver expérimentalement ?

2 Suivis cinétiques

remarque : je pense que cette partie serait bien sur slides, ça varie les support et ça fait gagner du temps.

2.1 Méthodes chimiques

Une première méthode pour suivre un avancement, et donc une quantité de matière dans le milieu réactionnel à un instant donné, c'est d'effectuer un dosage par titrage¹. On parle alors de méthode chimique de suivi cinétique. Le problème, vous vous en rendez bien compte, c'est que faire un titrage c'est long ! Pour répondre à ce problème on peut utiliser l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction. L'idée est la suivante : on refroidit fortement le milieu réactionnel avant de faire le titrage afin de diminuer grandement la vitesse de réaction. On parle alors de **trempe chimique**. Une autre possibilité est d'utiliser la dépendance en concentration des réactifs pour faire la trempe chimique en diluant fortement le milieu.

Un titrage est une méthode de dosage destructive donc il faut prélever des échantillons. Ces méthodes peuvent donc s'avérer fastidieuses et longues.

Transition

C'est pourquoi on préfère souvent les méthodes physiques

2.2 Méthodes physiques

Les méthodes physiques d'analyse correspondent à l'observation d'une propriété physique du mélange réactionnel qui varie au cours de la réaction. Théoriquement toute propriété observable du système étudié qui dépend de sa composition peut être utilisée pour déterminer la vitesse d'une réaction. En pratique les variables physiques les plus employées sont :

- les mesures de pression (manométrie) ;
- les mesures de volume (dilatométrie) ;
- les mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie) → **c'est ça qu'on fait dans cette leçon**
- les mesures optiques (spectrophotométrie, réfractométrie).

En général, les méthodes physiques présentent sur les méthodes chimiques l'avantage de la simplicité et de la rapidité de la mesure, ce qui permet de collecter plus de données dans le même temps et de parvenir souvent à une automatisation de la collecte des données. D'autre part ce type de mesure peut souvent être effectué directement dans le milieu réactionnel et laisse le système étudié inchangé.

Transition

C'est donc ce qu'on va utiliser pour suivre notre réaction modèle !

1. On peut aussi éventuellement faire par CCM mais c'est un cas un peu exotique en TSI, juste être au courant

2.3 Réalisation expérimentale : suivi spectrophotométrique

Pour suivre la réaction de décoloration de l'érythrosine par l'eau de Javel, on va utiliser une méthode physique de suivi : la spectrophotométrie. E127 étant la seule espèce absorbante, on peut remonter à sa concentration par la loi de Beer-Lambert et donc suivre l'avancement volumique de la réaction de cette manière.

Transition

Ok comment on exploite tout ça ?

3 Détermination expérimentale de facteurs cinétiques

3.1 Détermination d'un ordre

Pour une réaction chimique impliquant plusieurs réactifs, il est impossible à partir des concentrations en fonction du temps de vérifier si la réaction suit une loi de vitesse et de déterminer les ordres partiels par rapports aux réactifs si ils existent.

Stoechiométrie en prenant un cas générique comme $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ si on impose un mélange initial stoechiométrique on aura $[A]_0 / \alpha = [B]_0 / \beta$ et à tout instant $[A](t) / \alpha = [B](t) / \beta$

Si la réaction admet un ordre : $v = k[A]^{ma}[B]^{mb} = k \frac{\beta}{\alpha} [A]^{ma+mb}$

Donc en faisant le suivi cinétique de A et moyennant traitement on peut remonter à l'ordre global de la réaction.

dégénérescence de l'ordre Pour une réaction à 2 réactifs, si on impose la concentration initiale d'un des 2 réactif beaucoup plus grande, on peut approximer qu'elle restera constante pendant toute la réaction.

Exemple : cas de l'expérience : dans notre cas le tBuCl réagit avec l'eau. Or la quantité d'eau est beaucoup plus grande que celle de tBuCl, on en déduit qu'on peut la considérer invariante. Finalement on pourra écrire en supposant un ordre :

$$v = k_{app} [\text{tBuCl}]^{m_{tBu}}$$

En l'occurrence, l'ordre par rapport au tBuCl est égal à 1. Ce qu'on pourrait vérifier par suivi cinétique.

Transition

Mais comment à partir d'un suivi cinétique on abouti à un ordre ?

Détermination d'un ordre ça sera fait de manière plus exhaustive lors d'un cours TP. Ici on ne voit qu'un cas particulier de ce qui est possible de faire dans le cas de la réaction étudiée :



Suivre le raisonnement du Daumarie p 73 pour l'explication. Faire la regression linéaire avec $\log k = f(1/T)$ et extraire l'énergie d'activation E_a

4 Conclusion

Résumé de ce qu'on a vu dans la leçon.

Ouverture : en réalité, les lois de vitesses on peut essayer de les deviner mais pour ça il faut voir ce qui se passe à l'échelle micro (mais on va pas le faire en cours c'est HP par contre c'est une approche doc dans le j'intègre si je ne m'abuse).

Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

Annabelle Peyronnet

18 mai 2022

Manip possibles : acquisition et traitement de données, étalonnage conductimètre, mesure conductimétrique,

Biblio : Florilège de chimie pratique Daumarie p.71, Blanchard p.167

1 Protocole et théorie détaillée

Sécurité chlorure de tertibutyle inflammable

Plusieurs parties possibles : loi de vitesse, détermination de la constante de vitesse, rôle du solvant et de la température, loi d'Arrhénius, intérêt du numérique pour l'acquisition.

Quoi qu'il arrive faire un suivi conductimétrique (pH métrique ne fonctionne pas)

ATTENTION : bien régler le conductimètre pour ne pas avoir de problème de gamme lors de la réaction : la conductivité changeant il ne faut pas être en automatique sinon cela donne n'importe quoi!!! Enlever calibrage auto et mettre 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (testé)

Détermination de l'ordre partiel du chlorure de tertibutyle et de la constante de vitesse
Dégénérescence de l'ordre en eau. Cf protocole Daumarie. On trace la conductivité en fonction du temps (avec chrono ou ordi pour automatisation mieux, latis pro carte exao)

Influence de la température Utiliser un bain thermostaté et un thermomètre, faire les mesures à différentes vitesses, déterminer k pour les différentes températures et donner l'énergie d'activation.

Influence de la polarité du solvant Changer les proportions d'acétone et d'eau, voir l'influence sur la vitesse. En quantitatif on peut faire varier T pour déterminer les énergies d'activation avec un solvant plus polaire ou moins polaire.

Exploitation Réaction d'ordre 1, valider mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$. Rôle de la polarité du solvant : plus le solvant est polaire (plus d'eau) plus l'énergie d'activation est petite : en effet la formation de l'ET proche en énergie donc structure du carbocation (Hammond) est plus stabilisé par un solvant polaire car c'est une espèce chargée donc énergie d'activation diminue.

2 Questions typiques

Réaction

- Pourquoi on utilise un mélange acétone eau en solvant? Parce que l'eau ne solubilise pas bien le chlorure de tertibutyle alors que acétone oui
- chlorure de tertibutyle cher essayer de pas le gâcher.