

LC 21 - CINÉTIQUE HOMOGÈNE

11 Décembre 2020

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MPSI

Bibliographie

✦ *Manips chimigéné**,

→

Prérequis

- Notion d'équilibre chimique
- Notion de constante d'équilibre
- Vitesse de réaction

Expériences

- ☞ Étude cinétique de la décoloration de la phénol-phtaléine.

Table des matières

1	Modélisation de la loi de vitesse d'une réaction	2
1.1	Constante de vitesse et ordre d'une réaction	2
1.2	Méthodes expérimentales d'analyse cinétique	3
1.3	Effet de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius	3
2	Détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse	4
2.1	Mesures chimiques ou physiques	4
2.2	Suivi cinétique par spectrophotométrie	5
2.3	Méthode différentielle	5
2.4	Méthode intégrale	5
2.5	Méthode des $t_{1/2}$	6
3	Questions et commentaires	6
3.1	Questions	6
3.2	Commentaires	6

Introduction

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions. C'est un domaine complémentaire à la thermodynamique chimique. En effet la détermination de la constante d'équilibre K d'une réaction nous permet de dire si les réactifs vont *a priori* réagir entre eux. En pratique on observe que certaines réactions avec des constantes supérieures à 1 ne se font pas. C'est pour des raisons cinétiques, et c'est ce qu'on va étudier aujourd'hui.

Objectif : approfondir les notions vues au lycée et mettre en oeuvre des méthodes expérimentales pour déterminer la cinétique d'une réaction.

1 Modélisation de la loi de vitesse d'une réaction

1.1 Constante de vitesse et ordre d'une réaction

Au lycée la notion de vitesse de réaction a été introduite. Elle correspond à l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps. Soit la réaction chimique suivante :



On rappelle que si ξ est l'avancement de la réaction, la vitesse de réaction est définie par $v = \frac{d\xi}{dt}$. Dans certains cas, cette vitesse peut se réécrire en fonction des concentrations en réactifs :

$$v = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}.$$

Si cette relation est vérifiée :

- La réaction admet des **ordres partiels** m_a et m_b par rapport aux réactifs et un **ordre global** $m = m_a + m_b$.
- k est appelée constante de vitesse de la réaction, elle dépend de la température et des propriétés du milieu

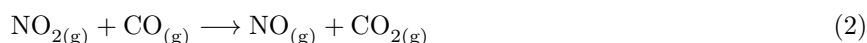
Ces cas particuliers seront les cas que l'on rencontrera le plus souvent en TP ou dans les exercices car ce sont ceux que l'on sait le mieux traiter.

Remarques importantes :

- la dimension de k varie et s'adapte en fonction de l'ordre global de la réaction
- les ordres partiels m_a et m_b sont déterminés expérimentalement et peuvent *a priori* prendre n'importe quelle valeur réelle.

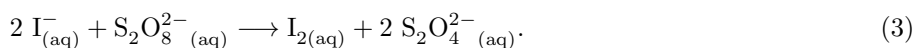
Pour mieux s'habituer à ces notions on va regarder quelques exemples de réactions chimiques réelles :

- La réaction entre le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone :



Dans ce cas là, la loi de vitesse a été déterminée expérimentalement et est de la forme $v = k[\text{NO}_2]^2$ lorsque la température est suffisamment faible. L'ordre partiel par rapport au dioxyde d'azote est 2, celui par rapport au monoxyde de carbone est 0. Par analyse dimensionnelle on a ici k_1 en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

- La réaction entre les ions iodure sur les ions peroxodisulfates :



Dans ce cas là on peut déterminer en TP notamment que la réaction admet des ordres partiels de 1 par rapport à chaque réactif et donc un ordre global de 2. Sa loi de vitesse est donc : $v = k_2[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. k a la même dimension que précédemment.

- **Contre-exemple :** la formation de bromure d'hydrogène à partir de dibrome et de dihydrogène n'admet pas d'ordre global et loi de vitesse a donc une expression compliquée :

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

Remarques : Certaines réactions sans ordre admettent quand même un ordre pendant un temps fini au début de la réaction. C'est le cas par exemple de la réaction précédente, on dit alors que ces réactions admettent un *ordre initial*.

On vient de voir les différentes expressions possibles de la loi de vitesse d'une réaction. On va maintenant voir quelles méthodes expérimentales permettent de déterminer les ordres partiels.

1.2 Méthodes expérimentales d'analyse cinétique

Généralement on ne connaît pas l'influence des constituants sur la vitesse d'une réaction. Si on suppose que la réaction admet un ordre global, on peut utiliser des astuces expérimentales permettant de remonter aux ordres partiels. On va voir deux de ces astuces en prenant appui sur l'exemple suivant :



On va donc supposer que la réaction admet un ordre global. Ainsi on va écrire $v = k[\text{H}_2]^\alpha[\text{I}_2]^\beta$. On va maintenant montrer des méthodes permettant de déterminer α ou β ou leur somme.

- **Méthode de la dégénérescence de l'ordre** : Le principe est le suivant : on place un des deux réactifs en large excès par rapport à l'autre. Ainsi la variation relative de sa concentration sera négligeable face à celle de l'autre réactif, on pourra donc considérer sa concentration constante tout au long de la réaction.

Ici, si $[\text{H}_2]_0 \gg [\text{I}_2]_0$ on peut donc supposer $[\text{H}_2] \simeq \text{cste}$ et ainsi réécrire la loi de vitesse sous la forme $v \simeq k_{\text{app}}[\text{I}_2]^\beta$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{H}_2]_0^\alpha$. Ainsi l'ordre global de la réaction est donc maintenant β et on peut donc le déterminer.

Cette méthode permet donc de remonter aux ordres partiels.

- **Méthode du mélange équimolaire** : Initialement on place les deux réactifs en quantité stoechiométrique : on a $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0$. Dans notre cas on comme les coefficients stoechiométriques des réactifs sont égaux on a tout au long de la réaction $[\text{H}_2]_t = [\text{I}_2]_t$. On a donc $v = k[\text{H}_2]^{\alpha+\beta}$. Cette méthode permet donc de déterminer **l'ordre global de la réaction**.

Pour cette réaction on trouve $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$

Remarque : Ici la loi se simplifie grandement car les coefficients stoechiométriques étaient les mêmes. Si ce n'est pas le cas et que les coefficients sont par exemple a et b on aura $v = k\left(\frac{a}{b}\right)^\alpha [\text{B}]^{\alpha+\beta} = k_{\text{app}}[\text{B}]^{\alpha+\beta}$

On vient de voir des méthodes pour déterminer les ordres partiels ou l'ordre global, qu'on peut utiliser pour déterminer également la constante de vitesse k . Avant de les appliquer en pratique on va s'intéresser aux propriétés de cette constante de vitesse

1.3 Effet de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénus

En 1889 Arrhénus énonce une loi empirique reliant la constante de vitesse d'une réaction et la température T , c'est la loi d'Arrhénus :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

En considérant E_A indépendante de T on l'exprime généralement sous la forme :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Ici R est la constante des gaz parfaits, E_A est l'énergie d'activation (qu'on exprime en kJ/mol). Cette énergie peut être interprétée par l'énergie qu'on doit fournir au système pour que la réaction se fasse. Plus elle est faible, plus la réaction se fait rapidement.

On remarque également que si $E_A > 0$ (ce qui est quasiment toujours le cas), l'augmentation en température permet l'augmentation de k . On peut donc retenir que **pour améliorer la cinétique d'une réaction, il faut chauffer**.

Remarques :

- Cette équation n'est évidemment applicable que si la réaction admet un ordre global (et donc fait intervenir une unique constante de vitesse).
- La constante A étant inconnue, cette réaction est souvent utilisée pour comparer des constantes de vitesse à des températures différentes : en effet $\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

Ordre de grandeur : on a généralement des énergies d'activation de l'ordre de la dizaine de kJ/mol. Pour $E_A = 50$ kJ/mol, $T_1 = 15^\circ\text{C}$, $T_2 = 25^\circ\text{C}$ on obtient $k(T_2) = 2k(T_1)$. On voit ici la grande importance de la température sur la vitesse d'une réaction !

Après avoir vu ces considérations théoriques sur la constante de vitesse, les ordres partiels et l'ordre global d'une vitesse de réaction, il est temps de voir comment on détermine ces valeurs expérimentalement. teisaunie tsiuarne tisuarne tiusrne tiusre tiurn etiuse ntiuarsn etiuanr etiuasra etnauis etuaine stiune tiusren tiuser riutes rniuates iunte srunaite siurnt esiurn etisuretiuasrn etisunet iusrnetuainesriua tnersiuta erniuatesriu naets uirnetiusrne tiuse ntiusenitues iunte sti site siu tes itset isetis tes tiesites ts t steis etis

2 Détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse

2.1 Mesures chimiques ou physiques

Les paramètres principaux d'une loi de vitesse sont les concentrations des réactifs. Ainsi la détermination précise des concentrations est la clef d'un suivi cinétique. Pour déterminer des concentrations on a le choix entre deux grands types de méthodes : les mesures chimiques ou les mesures physiques.

Mesures chimiques : Elles reposent sur la détermination d'une concentration par un dosage. Les méthodes de dosage sont bien connues et ne nécessitent que du matériel simple. Néanmoins elles présentent beaucoup de défaut dans le cadre d'un suivi cinétique :

- Méthode destructive : on doit prélever de la solution à plusieurs moments lors de la réaction et c'est une source d'erreur.
- Il faut que les espèces dont on veut déterminer la concentration puissent être dosées.
- La mesure prends du temps ! Or justement on veut connaître la concentration à des temps bien précis. Il faut donc effectuer un trempage (dans un bain d'eau glacé) ce qui diminue énormément la vitesse de la réaction et permet ainsi de considérer la réaction arrêtée.

Tous ces inconvénients rendent les mesures chimiques peu adaptées au suivi cinétique. On va donc souvent y préférer des mesures physiques.

Mesures physiques : On se base sur la mesure de propriétés physiques qui sont liées de manières connues aux concentrations des espèces. Ces grandeurs physiques doivent être rapides à mesurer pour pouvoir en déduire la concentration à un temps précis. Les mesures les plus courantes sont :

- les mesures de pression pour les réactions entre gaz
- les mesures électriques : conductimétrie et potentiométrie
- les mesures optiques : spectrophotométrie, réfractométrie

Ces méthodes sont rapides et ne perturbent pas le système chimique, elles sont donc adaptées à un suivi cinétique. Cependant, elles possèdent quelques limites :

- on mesure la concentration indirectement et on a donc besoin d'un étalonnage
- la plupart de ces méthodes reposent sur des hypothèses sur le milieu réactionnel. La variation de la quantité physique doit être suffisamment importante pour être détectée. Les lois utilisées comme la loi de Kohlrausch ou de Beer-Lambert ne sont valables que dans des milieux suffisamment dilués.

2.2 Suivi cinétique par spectrophotométrie

On va donc maintenant suivre la réaction de décoloration de la phénolphtaléine grâce à une mesure d'absorbance tout au long de la réaction. En notant P la forme initiale de la phénolphtaléine, le bilan de la réaction est le suivant :



On va supposer que la réaction admet un ordre ainsi on écrira $v = k[P]^\alpha [HO^-]^\beta$. On va utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre pour déterminer l'ordre partiel par rapport à la phénolphtaléine. Ainsi on a $[HO^-]_0 \gg [P]_0$ et on va ainsi considérer $[HO^-]_t \simeq \text{cste}$. D'où l'expression simplifiée $v = k_{app}[P]^\alpha$. Notre but est ici de trouver α et k_{app} . Pour cela, on a besoin de connaître $[P]$ au cours de la réaction. On utilise un spectrophotomètre qui nous donne l'absorbance de la solution au cours du temps. En effet la forme initiale de la phénolphtaléine est rose fuchsia alors que le produit formé est incolore, l'absorbance va donc diminuer au cours du temps.

Pour relier l'absorbance à la concentration de phénolphtaléine on va utiliser la loi de Beer-Lambert qui s'exprime généralement par :

$$A = l \sum_i \varepsilon_{\lambda,i} c_i$$

Ici l est la longueur de la cuve en cm, $\varepsilon_{\lambda,i}$ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i et s'exprime en $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, enfin c_i est la concentration de l'espèce i . Ainsi lorsqu'une seule espèce absorbe dans un domaine de longueur d'onde, l'absorbance à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce. C'est notre cas ici, la forme initiale de la phénolphtaléine est la seule qui absorbe. Comme on le voit sur ce spectre, cette molécule absorbe à $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$.

Généralement la valeur de α est de 0, 1, ou 2. Regardons l'expression que prend la concentration en fonction du temps pour ces différentes valeurs de α .

- Si $\alpha = 0$: on a donc $v = -\frac{d[P]}{dt} = k_{app}[P]^0 = k_{app} \implies [P] = [P]_0 - k_{app}t$
- Si $\alpha = 1$: on a donc $v = -\frac{d[P]}{dt} = k_{app}[P] \implies [P] = [P]_0 e^{-k_{app}t}$
- Si $\alpha = 2$: on a donc $v = -\frac{d[P]}{dt} = k_{app}[P]^2 \implies \frac{1}{[P]} - \frac{1}{[P]_0} = k_{app}t$

Or on a vu précédemment que $A(t) = l\varepsilon[P]_t$. En remplaçant les concentrations par A dans les expressions précédentes et en notant $k'_{app} = k_{app}(\varepsilon l)^{1-\alpha}$ on obtient :

- Si $\alpha = 0$: on a donc $A = A_0 - k'_{app}t$
- Si $\alpha = 1$: on a donc $A = A_0 e^{-k'_{app}t}$
- Si $\alpha = 2$: on a donc $\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k'_{app}t$

On peut noter que dans le cas d'un ordre 1 k_{app} et k'_{app} sont égaux. À partir de ces expressions on peut développer plusieurs méthodes pour déterminer α et k_{app} .

2.3 Méthode différentielle

Cette méthode est très pratique car on n'a pas à faire d'hypothèse sur α . En effet on a $v = k_{app}[P]^\alpha \implies \ln(v) = \ln(k_{app}) + \alpha \ln([P])$. Ainsi en traçant $\ln(v)$ en fonction de $\ln([P])$ on obtient une droite de pente α . Ici $v = -\frac{d[P]}{dt}$ ainsi on a $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k_{app}) + \alpha \ln(A)$.

On effectue donc une régression linéaire avec $Y = \ln\left(-\frac{dA}{dt}\right)$ et $X = \ln(A)$, la pente est α et l'ordonnée à l'origine est $\ln(k_{app})$.

On trouve que la pente est d'environ 1, ainsi l'ordre partiel par rapport à la phénolphtaléine est 1 ! La détermination de k_{app} à partir de cette technique est peu précise.

2.4 Méthode intégrale

Cette méthode repose sur l'utilisation des expressions de l'absorbance en fonction du temps déterminées précédemment. En effet on remarque que :

- Pour une réaction d'ordre 0 le tracé de l'absorbance en fonction du temps est une droite.
- Pour une réaction d'ordre 1 le tracé du logarithme de l'absorbance en fonction du temps est une droite.

- Pour une réaction d'ordre 2 le tracé de l'inverse de l'absorbance en fonction du temps est une droite.

On réalise donc ces trois tracés sur Regressi : seul $\ln(A) = f(t)$ est une droite. Nos méthodes concordent bien, la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à la phénolphtaléine. La lecture de la pente nous donne accès à k_{app} (k_{app} est égal à l'opposé de la pente). La mesure de k_{app} est du même ordre de grandeur que précédemment mais est plus précise ici.

2.5 Méthode des $t_{1/2}$

Cette méthode repose sur l'exploitation des temps de demi-réaction. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est défini comme le temps qu'il faut à partir d'un instant t pour que la concentration du réactif soit divisée par deux. En faisant les calculs on trouve que :

- Pour une réaction d'ordre 0 : $t_{1/2}(t) = \frac{A(t)}{2k'_{\text{app}}}$
- Pour une réaction d'ordre 1 : $t_{1/2}(t) = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}} \Rightarrow t_{1/2}$ indépendant du temps !
- Pour une réaction d'ordre 2 : $t_{1/2} = \frac{1}{k'_{\text{app}}A(t)}$

Cette méthode est notamment pratique pour repérer des réactions d'ordre 1 car le temps de demi-réaction est alors indépendant du temps.

On détermine quelques temps de demi-réaction sur notre courbe $A = f(t)$. Ces temps sont tous très proches donc constants : la réaction est bel et bien d'ordre 1. En prenant la moyenne de ces temps on estime le temps de demi-réaction et on peut remonter à $k'_{\text{app}} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$.

Conclusion

On vient de voir une méthode expérimentale de suivi cinétique permettant de déterminer des constantes de la réaction. Dans une séance de TP nous aurions pu continuer cette étude afin de déterminer l'ordre partiel par rapport à la soude et la constante de vitesse.

Plus généralement la cinétique est ses principes sont à comprendre pour maîtriser la suite du programme, elle nous sera notamment utile en chimie organique.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-