

LC21 - CINÉTIQUE HOMOGÈNE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MP

Bibliographie

✍ *Chimie Tout-en-un MPSI*, Fosset

→ Base principale (même si bon c'est rien de révolutionnaire)

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Vitesse de réaction	2
1.1	Définition	3
1.2	Hypothèse d'ordre	3
1.3	Influence de la température	4
2	Suivis cinétiques	5
2.1	Méthodes chimiques	5
2.2	Méthodes physiques	5
2.3	Réalisation expérimentale : suivi spectrophotométrique	5
3	Détermination expérimentale d'un ordre	6
3.1	Mise à profit des conditions initiales	6
3.2	Méthode différentielle	6
3.3	Méthode intégrale	7
3.4	Exploitation de la réalisation expérimentale	7
4	Conclusion	8

Remarques sur les leçons précédentes

que du périmé. On va se baser sur les plans de Benjamin/Camille/Cléments (basiquement le même que Francis aussi). L'idée de s'en tenir à l'érythrosine dès le début c'est bien je pense. Le truc cool en plus c'est qu'expérimentalement rien de nouveau on a tout fait pour la leçon niveau lycée.

- Suivi cinétique de transformations chimiques

Suivi en continu d'une grandeur physique.
Rôle de la température.

Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel.
Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

2. Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme	
Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique. Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit, quand cela est possible. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.
Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures. Approche documentaire : à partir de documents, découvrir la notion de mécanismes réactionnels

Introduction

Que se passe-t-il entre deux équilibres (fait le lien avec le cours précédent). Cinétique dans les aliments, métastabilité (diamant, etc). Définir cinétique homogène.

1 Vitesse de réaction

1.1 Définition

On considère une solution à volume et température constantes, 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 :

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

avec ξ son avancement en mol, V le volume du système en L.

Dans ce cours on va s'intéresser à la réaction de décoloration de l'érythrosoine B par l'eau de javel. L'érythrosine B est un colorant utilisé notamment pour la coloration des préparations microscopiques. Le bilan associé est le suivant :



si on établit le tableau d'avancement associé à cette réaction on a :

$$\begin{array}{cc|c} x_0 & x_1 & x_2 \\ \hline x_0 - \xi & x_1 - \xi & x_2 + \xi \end{array} \quad (2)$$

on peut alors relier la vitesse volumique de réaction à la vitesse de formation des produits et de disparition des composés :

$$v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt} = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = \frac{d[\text{E127F}]}{dt} \quad (3)$$

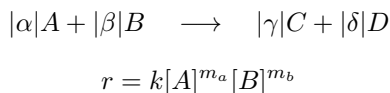
Avec ce raisonnement on peut en fait généraliser :

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (4)$$

↓ Définition formelle, mais quelle évolution/modélisation ?

1.2 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 le cas de notre réaction de décoloration, si on fait l'hypothèse de l'ordre alors on peut mettre la vitesse volumique de réaction sous la forme :

$$v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta \quad (5)$$

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 :

$$2 \text{O}_3 = 3 \text{O}_2 \quad r = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]} \quad (6)$$

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

1.3 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/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 :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (7)$$

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.

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).

Pour avoir un ordre de grandeur, on dit qu'en général une augmentation de 10 degrés double la vitesse de la réaction. 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.



Bouteille bleue chauffée : voir Cinétique et Catalyse.

↓ *A priori les ordres peuvent être n'importe quoi, comment on les détermine ? Ou d'abord, comment on mesure une vitesse ?*



2 Suivis cinétiques

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.



Bouteille bleue refroidie : illustre la trempe chimique.

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



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) ;
- 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.



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

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.



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

Suivi cinétique

Gruber Martinand-Lurin p131



On a une longueur d'onde d'absorption maximale à 527 nm. Cette fois on fait pour différentes concentrations donc il va falloir doser ! On fait qq points en direct mais tout aura été fait avant en prépa.

↓
Ok comment on exploite tout ça ?

3 Détermination expérimentale d'un ordre

3.1 Mise à profit des conditions initiales

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. Les concentrations des différents réactifs variant au cours du temps, on ne peut pas isoler la dépendance en la concentration de l'un d'entre eux. Il faut trouver un moyen de simplifier le problème.

Prenons l'exemple de l'érythrosine. On souhaite vérifier si la réaction suit une loi de vitesse de la forme $v = k[\text{ClO}^-]^\alpha [\text{E127}]^\beta$ et le cas échéant, déterminer les ordres partiels α et β .

Stoechiométrie On peut partir d'un mélange en proportions stoechiométriques vis à vis de la réaction que l'on étudie : si $[\text{ClO}^-]_0 = [\text{E127}]_0$ alors chaque mole de ClO^- consommant une mole de E127 alors à tout instant t : $[\text{ClO}^-](t) = [\text{E127}](t)$. La vitesse de réaction se réécrit alors $v = k[\text{E127}]^{\alpha+\beta}$. La vitesse ne dépend plus que d'un seul paramètre. En étudiant la dépendance en ce paramètre on pourra déterminer **l'ordre global de la réaction**.

Dégénérescence de l'ordre Une autre méthode pour réduire le nombre de paramètre est d'introduire un réactif en large excès, c'est la méthode que nous avons employée dans notre expérience : ClO^- est en large excès. La concentration du réactif introduit en large excès ne varie quasiment pas au cours de la réaction. Elle peut être considérée constante et égale à sa concentration initiale : $[\text{ClO}^-](t) = \text{cste} = [\text{ClO}^-]_0$. Dans ce cas là la vitesse de réaction se réécrit

$$v = k_{app}[\text{E127}]^\beta$$

avec $k_{app} = k[\text{ClO}^-]_0^\alpha$. Tout se passe comme si la réaction ne faisait intervenir qu'un réactif, dont on peut ainsi déterminer l'ordre partiel. Pour déterminer l'autre ordre partiel, on pourrait inverser les rôles, ou utiliser la méthode précédente pour déterminer l'ordre global.

3.2 Méthode différentielle

Le principe est simple : on se sert directement de la définition de la vitesse de réaction ainsi que sa caractérisation. Ceci en fait une méthode naturelle qui semble logique.

$$v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

Donc sur la courbe nous donnant $[\text{E127}](t)$, on peut calculer v en dérivant numériquement et en prenant l'opposé de la pente (dans un cas général, ne pas oublier le coefficients stoechiométrique !). On obtient ainsi $v(t)$ et le tracé de $\ln v$ en fonction de $\ln[\text{E127}]$ est censé nous donner une droite de pente α :

$$\ln v = \ln k + \beta \ln [\text{ClO}^-] + \alpha \ln [\text{E127}]$$

Avantages On sait directement si la réaction admet un ordre et si oui, on a accès sans hypothèse à un ordre partiel (contrairement à la méthode suivante) Si on a $[\text{E127}]$ et $[\text{ClO}^-]$ en dans le temps, on peut déterminer d'un coup les deux ordres partiels ainsi que la constante de vitesse k Pas besoin d'appliquer la dégénérescence de l'ordre pour obtenir l'ordre partiel

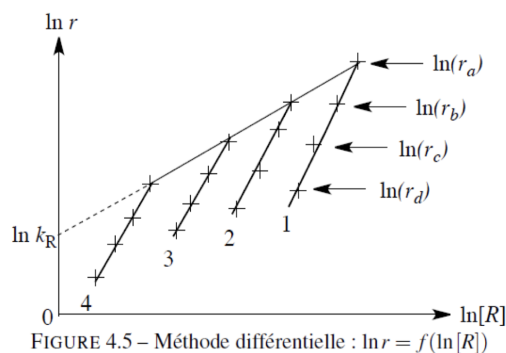
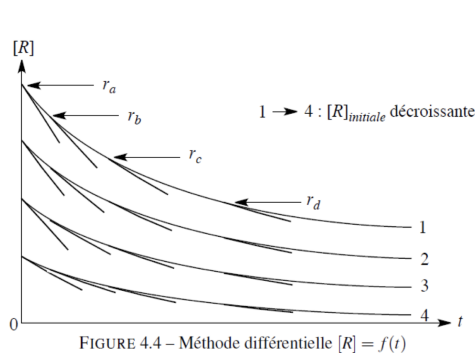


FIGURE 1 – Illustrations de la méthode différentielle

Inconvénients

Le gros problème, c'est la dérivation temporelle. Il faut des points suffisamment resserrés mais pas trop, sinon $\ln v$ diverge!

On n'obtient pas précisément la valeur de k

Globalement, cette méthode est peu appliquée... Ou alors on l'utilise pour accéder aux ordres initiaux (certaines réactions n'admettent un ordre qu'au début). On lui préfère souvent la méthode intégrale.

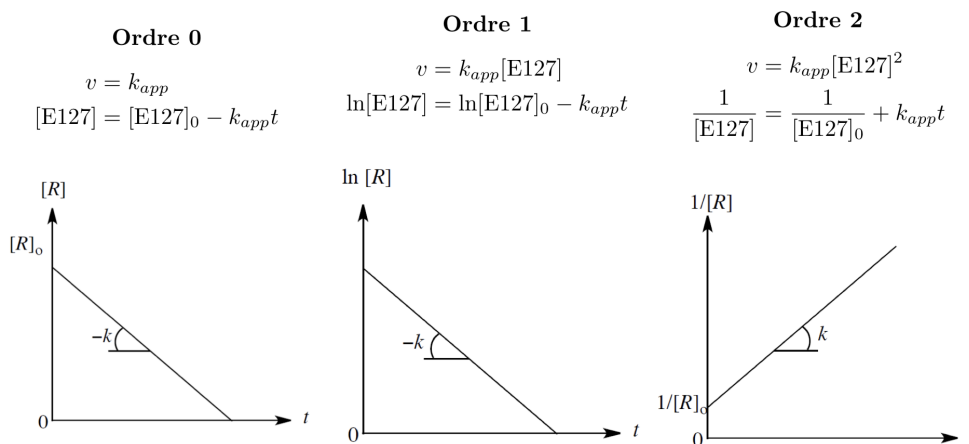
↓
dérivation numérique voilà qu'on voit

3.3 Méthode intégrale

Le principe de la méthode d'intégration utilisée à partir de 1850 repose sur deux hypothèses :

- la réaction possède un ordre (l'ordre initial et l'ordre courant sont identiques) ;
- l'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi-entier.

La méthode d'intégration consiste à examiner les différents ordres possibles pour la réaction en utilisant les formes intégrées des lois de vitesse ; l'intégration des formes différentielles des lois de vitesse conduit à une expression de la concentration en réactif en fonction du temps. Comme les ordres les plus fréquemment rencontrés sont les ordres 1 et 2 et plus rarement 0, $1/2$, $3/2$ et 3, l'expérimentateur teste l'ajustement des résultats expérimentaux avec la forme intégrée des différentes lois de vitesse.



3.4 Exploitation de la réalisation expérimentale

exploitation de nos résultats. ici on est en dégénérescence de l'ordre mais k_{app} nous permet de remonter au deuxième ordre partiel.

4 Conclusion

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).