

LC22 - Cinétique homogène

May 6, 2019

Contents

1	Vitesse et ordre de réaction	3
1.1	Vitesse de réaction	3
1.2	Hypothèse d'ordre	4
1.3	Constante de vitesse k et la loi d'Arrhénius	5
2	Méthodes expérimentales de suivi cinétique	6
2.1	Méthodes chimiques	6
2.2	Méthodes physiques	7
2.3	Un exemple de suivi cinétique : la spectrophotométrie	7
3	Méthodes de détermination expérimentale des ordres	8
3.1	Exploitation des conditions initiales	8
3.1.1	le mélange stoechiométrique :	8
3.1.2	Dilution d'Ostwald ou dégénérescence de l'ordre	9
3.2	Méthodes calculatoires	9
3.2.1	Méthodes différentielle	9
3.2.2	Méthode intégrale	10
4	Annexe :	11
4.1	Méthode des Vitesses initiales	11

- Tu es le premier dans l'histoire de l'ENS Lyon à tomber là dessus.
- Pascal Moulin, correcteur 2016-2017, indique qu'il est important de sélectionner une partie de la cinétique homogène à présenter afin d'avoir tout son temps pour réaliser ses expériences et les exploiter.
- Dans le programme de MPSI, il ressort qu'il faut que les élèves soient capables d'utiliser les méthodes expérimentales pour déterminer un ordre apparent ou partiel.
- Ils veulent aussi deux analyses documentaires : l'une sur la radioactivité et l'autre sur les mécanismes réactionnels (en guise de cours)... Ici, on considère que les mécanismes sont compris

Références :

- *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*. Dunod, B. Fosset ... pour le contenu
- <http://culturesciences.chimie.ens.fr/> Pour l'aspect historique
- Sarrazin pour la bouteille bleue
- *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, De Boeck, ... suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Notions formelles et théoriques de cinétique chimique homogène : vitesse de formation et de disparition, vitesse de réaction
- Dosage
- Loi de Beer-Lambert

Bon courage !

Introduction

La cinétique chimique constitue un point essentiel de l'étude des réactions chimiques. Elle complète l'étude thermodynamique et permet de prendre en compte la variable temporelle dans l'étude d'une réaction chimique.

En effet, la détermination de la vitesse d'une réaction et l'influence de paramètres physico-chimiques sur celle-ci sont capitales pour des applications industrielles. On pense directement à la conservation des aliments au réfrigérateur.

On peut aussi citer leur importance dans la lutte contre la pollution où connaître la vitesse de dégradation de polluants s'avère être d'une importance critique.

Ici, nous étudions la théorie de la cinétique pour des réactions chimiques en conditions isochore, isotherme et pour des systèmes fermés (aucun échange de matière avec l'extérieur) et homogènes (présence d'une seule phase¹).

Objectif : approfondir les notions abordées au lycée. Il apparaît donc nécessaire de développer des méthodes expérimentales adaptées à la détermination de l'évolution temporelle de la concentration des espèces mises en jeu dans la réaction. On peut alors en déduire des mesures de la vitesse d'apparition d'un produit, de disparition d'un réactif. On verra que pour certaines réactions chimiques la loi de vitesse prend une forme particulière dont on peut déterminer toutes les caractéristiques expérimentalement. On verra quelques méthodes expérimentales pour ce faire.

¹Une phase étant un domaine de l'espace où les grandeurs intensives sont des fonctions continues de l'espace.

Comment déterminer expérimentalement les paramètres de la cinétique d'une transformation² chimique

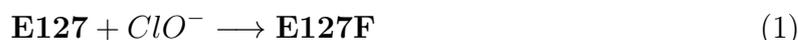
1 Vitesse et ordre de réaction

Chimie tout-en-un MPSI-PTSI p.192, Fosset

1.1 Vitesse de réaction

L'étude de la cinétique au lycée a introduit la notion de **vitesse volumique de réaction**. Elle quantifie de manière intensive l'évolution de l'avancement de la réaction. L'étude expérimentale de réactions chimiques a révélé qu'on pouvait écrire la vitesse de certaines transformations chimiques sous une forme particulière.

- Considérons la réaction chimique suivante : la réaction de **l'erythrosine B**, un colorant rose appelé **E127**, avec ClO^- (hypochlorites qu'on trouve dans l'eau de Javel), formant **E127F** :

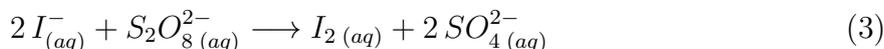


Cette transformation est caractérisée par son avancement ξ . On définit le vitesse volumique de réaction :

$$r = \frac{1}{V} \times \frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{\partial [\mathbf{E127}]}{\partial t} \quad (2)$$

où V désigne le volume du système.

- Pour la réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfates :



Cette fois³,

$$r = \frac{1}{V} \times \frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{1}{2} \times \frac{\partial [I_{(aq)}^-]}{\partial t} \quad (5)$$

On remarque bien le facteur 1/2 qui vient de la stoechiométrie de l'équation de réaction.

G Généralisation

On peut généraliser à une réaction qui s'écrit :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (6)$$

La vitesse volumique est :

$$r = \frac{1}{V} \times \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{\partial [A_i]}{\partial t} \quad (7)$$

avec ξ son avancement^a en mol, V le volume du système en L, $[A_i]$ la concentration du

²Préférer transformation : i.e. Un phénomène que l'on peut modéliser par un ensemble de réactions chimiques.

³car ici :

$$[I_{(aq)}^-] = -2 \frac{\xi}{V} \quad (4)$$

réactif A_i en solution. r s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

^aPour que l'avancement soit positif lorsque l'on consomme les réactifs, on choisit que $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits.

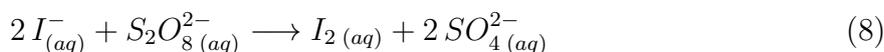
G Généralisation

I Mais comment évolue cette grandeur en fonction des paramètres du problème ?

1.2 Hypothèse d'ordre

Expérimentalement, on constate que la vitesse volumique de réaction r peut **parfois** prendre une forme particulière :

- Pour la réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfates :



On peut déterminer expérimentalement (par exemple en **TP**) que la loi de vitesse de cette transformation peut s'exprimer :

$$r = k [I_{(aq)}^-]^1 [S_2O_8^{2-}_{(aq)}]^1 \quad (9)$$

G Généralisation

Parfois^a, on peut écrire :

$$r = k \prod_{i \text{ réactif}} [A_i]^{m_i} \quad (10)$$

Où k est la constante de vitesse de la réaction, elle ne dépend que de la température et des propriétés du milieu réactionnel (solvant,...). On reviendra sur la dépendance en température plus tard au cours de la leçon.

On appelle alors **ordre global** du réactif i le nombre m_i . **On remarque que seuls les réactif interviennent.**

La somme des ordres partiel est appelé **ordre global** : $m = \sum_i m_i$

^aJe pense important d'insister sur le caractère hypothétique de cette expression. En effet, cela dépasse largement le programme mais ici, on ne sait pas si on parle d'une transformation chimique ou un simple acte élémentaire.

Pour un acte élémentaire, la loi de vitesse est donnée par la loi de Van't Hoff qui dit que l'ordre total est la molécularité (nombre de réactifs) et chaque ordre partiel est égal au module du coefficient stoechiométrique. Cela se retrouve en faisant des statistiques.

Pour la transformation précédente, les ordres partiels sont égaux à 1 vis à vis de chacun des réactifs. L'ordre global est 2

Quelques remarques :

- les m_i déterminés expérimentalement et peuvent prendre a priori toutes les valeurs réelles possibles.
- En particulier, **a priori aucune relation n'existe entre les exposants m_i et les nombres stoechiométriques ν_i**
- k a une dimension qui dépend explicitement de l'ordre global de la réaction considérée.

Contre-exemple :

Comme dit précédemment, il existe aussi des réactions sans ordre et dont la loi de vitesse déterminée expérimentalement prend une forme plus "exotique". C'est le cas de la réaction de formation du bromure d'hydrogène⁴ à partir du dihydrogène en phase gaz :



On a :

$$r = k \frac{[\text{H}_2(g)]^1 [\text{Br}_2(g)]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}(g)]}{[\text{Br}_2(g)]}} \quad (12)$$

Remarques : Certaines réactions sans ordre possèdent tout de même un ordre pendant une durée limitée de la transformation. C'est le cas de la réaction précédente qui a un ordre initial lorsque $[\text{HBr}(g)] \ll [\text{Br}_2(g)]$. On parle alors d'**ordre apparent**.

1.3 Constante de vitesse k et la loi d'Arrhénius

La dimension de k est telle qu'en exprimant les concentrations des réactifs en molL^{-1} , la vitesse soit exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

k est donné par la loi **semi-empirique** d'Arrhénius⁵ (1889)⁶ :

G Généralisation

La loi d'Arrhenius donne :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

où

- A est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.
- E_a est une énergie caractéristique.

Hypothèse : E_a ⁷ et A indépendants de la température.

Interprétation : On chauffe \implies plus d'agitation thermique \implies plus de chocs entre les molécules par unité de temps \implies réaction plus rapide !⁸

⁴C'est parce qu'il s'agit d'une transformation qui se fait en plusieurs actes élémentaires. Il s'agit en effet d'un **mécanisme radicalaire en chaîne**. L'expression proposée est obtenue dans l'approximation des états quasi-stationnaires.

⁵On peut aussi l'écrire :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (13)$$

⁶(il l'a trouvé de façon empirique en 1889. Elle n'a été acceptée que vers 1910. On dit semi-empirique car son origine est empirique mais quelques théories - notamment la théorie des collisions - l'a "démontré")

⁷ E_a est l'énergie d'activation uniquement si on a affaire à un acte élémentaire

⁸Ordres de grandeur : on entend souvent "T augmente de 10°C, k est doublé". Ceci est vrai dans beaucoup de cas mais pas tout le temps.

Ce cas correspond à un acte élémentaire ayant une énergie d'activation $E_a \approx 50 \text{ kJmol}^{-1}$. En pratique, la plupart des réactions ont des énergie d'activation entre 40 et 130 kJmol^{-1} .

Expérience :

La bouteille bleue voir **Sarazin p 179** Explication p180

- Faire deux erlenmeyer fermés de solution de la "bouteille bleue"^a.
- **En préparation**, les agiter vigoureusement. (il faut consommer O_2 dans l'eau.
- **Pendant le passage**, en plonger un dans un bain eau glace. En placer un à température ambiante.

On voit que celle refroidie reste bleue alors que l'autre est devenue incolore.

^aOui, je sais, Ce qui limite les effets visible est le fait que $O_2(aq)$ est le réactif limitant dans l'oxydation du glucose. En secouant, on dissout de l' O_2 . Cependant, la réaction a bien lieu dans la solution. On reste bien en cinétique homogène.

On vient de comprendre le principe du réfrigérateur. Il refroidit les aliments et ralentit donc leur oxydation, pourriture... C'est également utilisé pour le transport d'organes.

On comprend dès lors que placer une solution dans la glace va permettre de "figer" la cinétique. Ce sera utilisé pour des analyses cinétiques en TP (sur I_2 et S_2O_8 par exemple).

G Transition :

Sous hypothèse que la vitesse volumique de réaction admet un ordre, on en a une forme simplifiée. Dans le cas général, r est une fonction des concentrations des constituants. Mais on ne sait toujours pas comment déterminer en pratique la vitesse d'une réaction. Pour ce faire, il nous faut accéder aux concentrations en fonction du temps.

Dans la suite, on s'intéresse à l'exemple de **l'erythrosine B** noté **E127**

2 Méthodes expérimentales de suivi cinétique

On va maintenant voir différentes méthodes permettant de déterminer la loi de vitesse d'une réaction chimique, c-à-d déterminer les constantes apparaissant dans l'expression précédente.

2.1 Méthodes chimiques

G Transition :

Prélever une partie d'un erlenmeyer dans un pilulier (bien le remplir), le fermer et le plonger dans la glace.

donner l'explication.

Reprendre le pilulier et constater qu'il est encore bleu alors que le contenu de l'erlenmeyer est devenu incolore

Pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, on connaît la méthode de dosage.

- il faut réussir à arrêter (en réalité, arrêter = **ralentir** le plus possible) la réaction. Avec ce qu'on a vu précédemment, une méthode efficace est la **trempe**, qui consiste à refroidir⁹ la solution pour en diminuer drastiquement la constante de vitesse, et donc la vitesse. On peut également très fortement diluer l'échantillon prélevé¹⁰.
- On peut alors titrer l'échantillon prélevé (à condition de mesurer précisément le volume) Cette méthode est **destructive** : Le prélèvement change le volume du milieu réactionnel et pourrait venir perturber le système.

À ces méthodes chimiques **on préférera donc lorsque c'est possible utiliser des méthodes physiques, non destructives** et parfois moins fastidieuses à mettre en place.

2.2 Méthodes physiques

Les méthodes physiques, comprendre "exploitant la variation d'un paramètre physique du système avec la concentration d'un ou plusieurs constituants", ne présentent pas les désavantages des méthodes chimiques. On peut citer par exemple : la conductimétrie si la(les) concentration(s) d'un ou plusieurs ions varie(nt), pH-métrie (variation du pH), mesure de pression (apparition/disparition d'un gaz dans un volume fixe et connu), et celle que l'on va illustrer : la spectrophotométrie.

2.3 Un exemple de suivi cinétique : la spectrophotométrie

On garde la même réaction (c'est le but), avec les détails nécessaires ici :

- **E127** est une espèce colorée, maximum d'absorption $\lambda = 528 \text{ nm}$ déterminé au préalable
- **E127F** non colorée, ça paraît bête mais c'est quand même important sinon la manip marche moins bien

On a la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon_T^{(\lambda=528 \text{ nm})} \times L \times [\mathbf{E127}] \quad (15)$$

où L est la distance parcourue par la lumière dans la solution (largeur de la cuve).

On peut suivre la concentration de **E127** par spectrophotométrie.

G Transition :

40 expériences illustrées de chimie, p132-140

Matériel : eau de Javel de concentration en ion hypochlorite connue environ 10^{-1} mol/L , solution d'**E127** de concentration connue à environ 10^{-6} mol/L , chronomètre, un spectrophotomètre, une cuve, une pipette de 10 mL .

- **En préparation**, faire le blanc en mettant la cuve pleine d'eau de Javel (qui possède une légère coloration) dans le spectro à $\lambda = 528 \text{ nm}$. Puis vider et laisser sécher la cuve.

⁹Du coup, les réactifs qui se rencontrent n'auront que rarement assez d'énergie pour effectuer la réaction.

¹⁰Ainsi, les rencontres entre les réactifs seront alors moins probables

- **En préparation** : On dispose la solution d'eau de Javel et celle d'érythrosine B dans deux béchers séparés. On couvre les deux.
- **Devant le Jury** : verser en même temps les contenus des deux béchers dans un troisième (plus grand. **Déclencher le chronomètre le plus rapidement possible à présent**
- **Déclencher le chronomètre le plus rapidement possible**
- Prélever de la solution et la disposer dans la cuve avec laquelle on a fait le blanc.
- Disposer la cuve dans le spectro et lancer l'acquisition.

À la fin, ne pas oublier de retirer la cuve du spectro...!

Incertitudes :

On aura une incertitude importante sur le moment de déclenchement de la réaction. Demander si possible à quelqu'un d'appuyer sur le chronomètre.

Les autres sont sur les concentrations initiales des solutions dans les béchers.

G Transition :

On voit ici que l'absorbance nous permet d'accéder $[\mathbf{E127}](t)$, mais notre loi de vitesse dépend de deux concentrations, et on ne mesure ici que $[\mathbf{E127}]$. Comment peut-on procéder ?

3 Méthodes de détermination expérimentale des ordres

On présente ici deux méthodes expérimentales simplifiant l'expression de la loi de vitesse, puis deux méthodes de calculs permettant la détermination des ordres partiels et/ou global à partir des résultats expérimentaux.

On fait l'hypothèse que la réaction admet bien un ordre :

$$r = k [\text{ClO}^-]^\alpha [\mathbf{E127}]^\beta = -\frac{d[\mathbf{E127}]}{dt} \quad (16)$$

3.1 Exploitation des conditions initiales

3.1.1 le mélange stoechiométrique :

Sur transparent, on montre le tableau d'avancement pour cette réaction¹¹. On montre

$$[\mathbf{E127}]_0 = [\text{ClO}^-]_0 \implies [\mathbf{E127}](t) = [\text{ClO}^-](t) \quad (18)$$

¹¹Attention, dans le cas général, du tableau d'avancement, on extrait des coefficients stoechiométriques :

$$\frac{[A]}{\nu_A} = \frac{[B]}{\nu_B} \quad (17)$$

La loi de vitesse prend alors une forme plus simple :

$$r = k [\text{E127}]^{\alpha+\beta} = k [\text{E127}]^m \quad (19)$$

Cette méthode permet donc de déterminer l'ordre global de la réaction.

3.1.2 Dilution d'Ostwald ou dégénérescence de l'ordre

Sur transparent aussi :

Il s'agit de mettre un réactif en très large excès par rapport aux autres réactifs si bien que l'on peut considérer que sa concentration est constante.

On fait l'approximation $[\text{ClO}^-](t) \approx [\text{ClO}^-]_0$. La loi de vitesse devient alors :

$$r = k [\text{ClO}^-]^\alpha [\text{E127}]^\beta \approx \underbrace{k [\text{ClO}^-]_0^\alpha}_{=\mathbf{k}_{\text{app}}} [\text{E127}]^\beta \quad (20)$$

Cette méthode permet donc de déterminer l'ordre partiel pour l'un des réactifs (celui qui n'est pas mis en large excès).

Expliquer que tracer $\mathbf{k}_{\text{app}} = k [\text{ClO}^-]_0^\alpha$ pour plusieurs valeurs de $[\text{ClO}^-]_0$ permet de trouver α .

3.2 Méthodes calculatoires

On n'aura probablement le temps que d'en faire une seule. L'idée est de faire le traitement sur les données spectroscopiques précédemment obtenues.

La méthode intégrale est celle qui permet de montrer le mieux que l'on a compris la méthode. C'est pourquoi je la mets en premier.

3.2.1 Méthodes différentielle

On se place dans le cas où les autres réactifs sont introduits en grand excès. On est donc en hypothèse de dégénérescence de l'ordre. On regarde la concentration au cours du temps¹². Beer-Lambert nous est bien sympathique ici.

$$A(t) \propto [\text{E127}](t) \quad (21)$$

Soit, ici :

$$-\frac{dA}{dt} = \mathbf{k}_{\text{app}} \times A^\beta \quad (22)$$

On fait alors une hypothèse sur l'ordre et on résout l'équation.

En pratique, les ordres partiels ou globaux sont souvent¹³ égaux à 0, 1 ou 2. On va donc traiter les 3 cas.

Faire un transparent avec les calculs et un tableau récapitulatif pour gagner du temps :

¹²Tout ceci marcherait encore en concentrations à la place de l'absorbance, soit par exemple si on prélevait des échantillons toutes les 10 s pour les titrer.

¹³Conséquence de la loi de Wan't Hoff énoncée dans une note plus haut.

- Ordre 0 :

$$dA = -k_{app} dt \implies A = A_0 - t \times k_{app} A_0 \quad (23)$$

- Ordre 1 :

$$\frac{dA}{A} = -k_{app} dt \implies A = A_0 \exp(-k_{app}t) \implies \ln(A) = -k_{app}t + \ln(A_0) \quad (24)$$

- Ordre 2 (séparation des variables) :

$$\frac{dA}{A^2} = -k_{app} dt \implies \frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + k_{app} t \quad (25)$$

G Transition :

Essayer de fiter les données par ces trois modèles et commenter.

On conclut normalement des mesures que l'ordre partiel par rapport à l'érythrosine B est de 1.

3.2.2 Méthode intégrale

On se place dans le cas où les autre réactif est introduit en grand excès. On est donc en hypothèse de dégénérescece de l'ordre. On regarde **l'évolution d'une grandeur physique ne dépendant que de la concentration en l'espèce qui nous intéresse**¹⁴. Beer-Lambert nous est bien sympathique ici.

On a toujours :

$$-\frac{dA}{dt} = k_{app} A^\beta \quad (26)$$

On doit déterminer des puissances : l'astuce "logique" semble donc de passer au ln pour se ramener à une droite de pente β .

$$\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k_{app}) + \beta \ln(A) \quad (27)$$

On trace $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right)$ en fonction de $\ln(A)$ et la droite est de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_{app})$.

En répétant, avec différentes $[ClO^-]_0$, on pourrait trouver k et α ¹⁵

Cette méthode fonctionne bien mais il faut avoir une idée de l'ordre que l'on cherche !
Discuter un peu sur les incertitudes.

¹⁴Tout ceci marcherait encore en concentrations, soit par exemple si on prélevait des échantillons toutes les 10 s pour les titrer. Il suffit de remplacer A par **[E127]**

¹⁵normalement, $\alpha = 1$

Conclusion

Notre étude de la cinétique chimique homogène a conduit à définir les notions d'ordre ainsi que celle de constante de vitesse. Nous avons ensuite montré comment les exploiter expérimentalement pour déterminer les valeurs des ordres de réaction global et partiels ainsi que les valeurs des constantes de vitesse.

Ces notions sont particulièrement utiles en industrie où la connaissance de la cinétique d'une réaction est primordiale pour l'optimisation des procédés. Il faut cependant garder à l'esprit que dans ce cas les systèmes peuvent être non isothermes, hétérogènes et parfois non fermés.

Enfin, l'étude de la cinétique chimique est d'une importance capitale pour la recherche car elle permet de comprendre les mécanismes réactionnels au niveau microscopique par des mesures macroscopiques.

4 Annexe :

4.1 Méthode des Vitesses initiales

Il s'agit de refaire la méthode différentielle mais seulement sur quelques points au début de la réaction (d'où le nom de "vitesses initiales").

Puis, on fait varier la concentration initiale en le réactif dont on veut connaître l'ordre partiel. On regarde l'évolution de la pente à l'origine en fonction de la concentration initiale. On obtient alors l'ordre partiel.