

# LC21 – CINÉTIQUE HOMOGÈNE

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

*Oui*  
MR C

Gas gas gas !

---

*Initial D, Gas gas gas*

## Niveau : MPSI

## Commentaires du jury

## Bibliographie

- ♣ *Cours de cinétique, C'est tous les memes en vrais* → Hop on ouvre le site de martin vérot, on prend le fosset qui traine sur un coin de la table et c'est parti
- ♣ *Cours de cinétique, Bruno Cordel* → Importance de dissocier chimie et cuisine

## Prérequis

- Activité
- Absorbance, loi de Beer-Lambert
- CCM
- Dosage
- Acide Base, Redox

## Expériences

- ☞ Bouteille bleue
- ☞ Suivi spectrophotométrique de la réaction érythro-sine/Javel

## Table des matières

|          |                                                       |          |
|----------|-------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Vitesse de réaction</b>                            | <b>2</b> |
| 1.1      | Définition . . . . .                                  | 2        |
| 1.2      | Hypothèse d'ordre . . . . .                           | 2        |
| 1.3      | Constante de vitesse $k$ et loi d'Arrhenius . . . . . | 3        |
| <b>2</b> | <b>Méthodes expérimentales de suivi cinétique</b>     | <b>3</b> |
| 2.1      | Méthode "chimique" . . . . .                          | 3        |
| 2.2      | Méthode "physique" . . . . .                          | 3        |
| <b>3</b> | <b>Détermination expérimentale d'un ordre</b>         | <b>4</b> |
| 3.1      | Exploitation des conditions initiales . . . . .       | 4        |
| 3.1.1    | Conditions stoechiométriques . . . . .                | 4        |
| 3.1.2    | Dégénérescence de l'ordre . . . . .                   | 5        |
| 3.2      | Méthode numériques . . . . .                          | 5        |
| 3.2.1    | Méthode intégrale . . . . .                           | 5        |
| 3.2.2    | Méthode différentielle . . . . .                      | 6        |
| <b>4</b> | <b>Questions</b>                                      | <b>6</b> |

## Introduction

L'objectif de cette expérience est de convaincre les élèves que les transformations chimiques se font à vitesses différentes, ici en fonction de la température, et de ressembler le plus possible à une couverture de manuel de chimie de seconde.



### Bouteille bleue

(Tiens, vous avez sorti le vitriol ?)

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-inorganique/chimie-des-solutions/la-bouteille-bleue>

Matériel : glucose, bleu de méthylène **à diluer si pur**, je sais plus le reste (c'est de la potasse)

Dans un erlen fermé, montrer la solution transparente. Secouer l'erlen (un nombre connu de fois) : la solution devient bleue puis re-transparente.

Réitérer en ayant chauffé l'erlen : on observe la même réaction, mais notablement plus rapide.

Comment définir proprement la vitesse d'une réaction, quels sont les facteurs d'influence ? C'est le sujet de la leçon.

On précise tout de suite qu'on se bornera à la cinétique homogène (pas de réaction entre deux réactifs dans des phases différentes) et qu'on fera l'hypothèse de mélange parfait (donc activité = concentration). On prendra aussi quelques libertés avec les unités, mais le plus souvent on pourra s'en sortir en disant qu'on manipule pas vraiment des concentrations mais des activités. Isotherme

## 1 Vitesse de réaction

### 1.1 Définition

On pourrait prendre la quantité de matière produite par unité de temps, mais pour garder une généralité (et parce que ça marche) on préfère travailler avec des grandeurs intensives, ici les concentrations. On va donc définir, pour une réaction générique  $0 = \sum_i \nu_i A_i$  d'avancement  $\xi$ <sup>1</sup> :

- la vitesse d'apparition du produit  $A_i$  :  $v_{a,A_i} = \frac{d[A_i]}{dt}$
- la vitesse de disparition du réactif  $A_j$  :  $v_{d,A_j} = -\frac{d[A_j]}{dt}$
- la vitesse de réaction  $v_r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} v_{a,A_i} = -\frac{1}{\nu_j} v_{d,A_j}$ .

Toutes ces grandeurs (intensives) sont en mol/L/s. Un petit exemple avec l'érythrosine, ou la réaction diode thio-sulfate pour voir comment ça marche avec les coefficients stoechio.

↓ *Ok, ça c'est la cinématique. Et la dynamique ?*

### 1.2 Hypothèse d'ordre

**Pour certaines réactions**, la vitesse de réaction peut être liée aux concentrations<sup>2</sup> des réactifs, selon la formule générique blableblou

insérer un exemple de réaction admettant un ordre

insérer un exemple de réaction n'admettant pas d'ordre (oh non, encore  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ , quelle originalité)

1. un exemple concret serait peut-être sympa

2. activités

### 1.3 Constante de vitesse $k$ et loi d'Arrhenius

C'est la première fois qu'on voit un facteur de Boltzmann (avant même l'atmosphère isotherme) !

$$k = A_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

Avec :

- $A_0$  le facteur de fréquence ou facteur de collision, de même unité que  $k$  ;
- $E_a$  l'énergie d'activation, en J/mol, qu'on croquera plus tard dans l'année en faisant des profils énergétiques réactionnels mais qu'on connaît pas pour l'instant ;
- $RT$  connu ( $R$  constante des gaz parfaits<sup>3</sup>,  $T$  température **en Kelvin**).

Résultat à retenir : plus il fait chaud, plus ça va vite. C'est bien ce qu'on observe qualitativement sur l'expérience d'introduction.

## 2 Méthodes expérimentales de suivi cinétique

On veut la concentration en fonction du temps.

### 2.1 Méthode "chimique"

Pour trouver la concentration d'une solution, on la dose. Donc ici, on va faire des dosages au fur et à mesure que la réaction avance. Problème : la réaction avance, et on sait pas faire des dosages instantanés... On va donc "geler" la réaction avant de doser la solution. Plusieurs méthodes existent :

- CCM : on prélève quelques gouttes de milieu réactionnel et on la compare aux réactifs et au produit pur par CCM. Qualitatif, mais ils connaissent déjà, ça les rassure les pitchounes.
- Dilution : si on dilue brutalement ça freeze apparemment (source Cléments, à solidifier avant d'en parler).
- Disparition d'un réactif (ou d'un catalyseur) : on balance un produit méchant qui bouffe tout un réactif avant que les autres aient le temps de dire ouf. Brutal mais efficace.
- "Trempe" : on refroidit le milieu très vite (plouf le bécher dans le bain de glace), ce qui a pour effet de beaucoup ralentir la réaction, assez pour qu'on aie le temps de doser la solution.

↓ Dans tous les cas, on galère, ou alors on appelle au secours la grande soeur de la chimie : la physique.

### 2.2 Méthode "physique"

Lors de l'expérience d'intro, on voyait que la réaction avançait parce que l'absorbance changeait. En effet, on a, d'après la loi de Beer-Lambert, en ne considérant qu'une espèce en solution :

$$A(t) = kC(t) \quad (2)$$

Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées cependant :

- On doit travailler avec des espèces qui absorbent dans les longueurs d'onde visibles (par nous ou le spectrophotomètre qu'on utilise<sup>4</sup>) ;
- Le produit d'intérêt doit être le seul à absorber à la longueur d'onde considérée ;
- On doit être dans les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert :  $A < 1.2$ , pas d'agrégat ou de précipité, pas de phosphorescence/luminescence.

Mais si ces conditions sont vérifiées, jackpot ! On a juste à laisser un peu de milieu réactionnel dans le spectrophotomètre et faire des acquisitions régulières, et on a  $C(t)$  à une constante multiplicative près. Voyez plutôt.

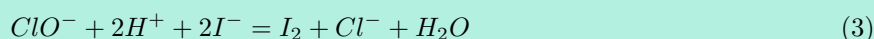


### Suivi cinétique de la réaction érythrosine B/Javel

40 expériences illustrées de chimie générale et organique, Martinaud-Lurin et Gruber p 131 ⊖ 5 minutes d'acquisition

Plouf plouf, faire l'acquisition, constater la décroissance, la suite de la leçon = l'interprétation quantitative  
Manip ultra détaillé dans le bouquin, j'ajoute juste :

- Si la Javel est un peu vieille, ça va être plus lent. Mieux vaut donc faire le dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale avant de confectionner les bechers, il faudra peut-être augmenter la dose si on veut voir quelque chose.
- le dit titrage proposé est indirect : EN présence d'iodure de potassium, les ions hydrochlorite réagissent pour former le diiode et des ions chlorures selon :



et après c'est le bon vieux iode thiosulfate :



En conséquence, ne pas se planter sur les coefficient stoechio :  $C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V_{eq} = 2C(\text{ClO}^-)V_0$ . On attend de l'ordre de 2mol/L, si la Javel est daubée on peut réfléchir à modifier le protocole pour en balancer davantage, et ainsi accélérer tout.

- On trouve un ordre partiel de 1 par rapport à chaque réactif, ça coorespond bien à un mécanisme réactionnel bimoléculaire décrit dans la figure 2p135.
- Pour l'analyse des données, tout dépendra beaucoup du matos sur place. Une possibilité est d'enregistrer un document texte, le réduire à 2 colonnes de nombres utiles (t et A), et importer tout ceci sous regressi. Ou python si on veut superposer les courbes de façon jolies, mais faut recoder un truc qui ouvre les txt.

Il peut être utile de connaître l'ordre d'une réaction : quel réactif dois-je introduire en excès pour que ma réaction soit plus rapide ?

## 3 Détermination expérimentale d'un ordre

On fait l'hypothèse que notre réaction admet un ordre. On a donc :

$$v_r = -\frac{d[E]}{dt} = k[E]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta \quad (5)$$

avec  $\alpha, \beta$  entiers. On cherche à trouver  $k, \alpha$  et  $\beta$ .

### 3.1 Exploitation des conditions initiales

#### 3.1.1 Conditions stoechiométriques

On suppose qu'on a introduit les réactifs dans les conditions stoechiométriques. Un petit tableau d'avancement des familles nous donne alors, pour notre réaction,  $[E](t) = [\text{ClO}^-](t)$ , d'où :

$$v_r = k[E]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta = k[E]^{\alpha+\beta} \quad (6)$$

On a éliminé une variable. On ne pourra déterminer que  $k$  et  $\alpha + \beta$ , mais ce sera plus facile.

3. Qui ne mérite pas du tout son nom d'ailleurs ! D'où les gaz parfaits ont des droits sur  $k_B$  et  $N_A$  ? Oui, l'équation des gaz parfaits, d'accord, mais quand même... Les pauvres gosses qui voient apparaître la constante des gaz parfaits dans une leçon où tout est aqueux...

4. s/o le 810 nm du  $\text{Cu}^{2+}$

### 3.1.2 Dégénérescence de l'ordre

L'idée est la même que la loi de dilution d'Ostwald ou que la dernière crème brûlée du RU Monod<sup>5</sup> : y a beaucoup de demande et peu d'offre, donc ça part très vite et il y a peu d'élus.

Autrement dit, la concentration du réactif en excès varie peu, tandis que celle du réactif limitant varie beaucoup : on néglige donc les variations du réactif en excès devant celles du réactif limitant.

Formellement, si on est en excès de Javel, on se retrouve avec :

$$v_r = k [\text{ClO}^-]^\beta [E]^\alpha \simeq k [\text{ClO}^-]_0^\beta [E]^\alpha = \underbrace{[\text{ClO}^-]_0^\beta}_{k_{\text{app}}} [E]^\alpha \quad (7)$$

On élimine aussi une variable. On pourra alors mesurer  $\alpha$  et  $k_{\text{app}}$ , et des mesures de  $k_{\text{app}}$  avec différentes  $[\text{ClO}^-]_0$  pourront nous donner accès à  $k$  et  $\beta$  par régression linéaire.

On se place dans ce cas pour la suite : excès de Javel.

↓ Mais on peut aussi utiliser les... Maths. \*frisson d'épouvante\*

## 3.2 Méthode numériques

### 3.2.1 Méthode intégrale

Pour chaque ordre hypothétique (enfin pour 0, 1, 2 et c'est marre, faut pas déconner on va pas faire des trucs compliqués non plus), on intègre l'équation différentielle correspondante, et on obtient les résultats suivants :

| ordre $\alpha$             | 0                                | 1                                          | 2                                                    |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| équation différentielle    | $v = k_{\text{app}}$             | $v = k_{\text{app}} [E]$                   | $v = k_{\text{app}} [E]^2$                           |
| version intégrée           | $[E] = [E]_0 - k_{\text{app}} t$ | $\exp([E] / [E]_0) = -k_{\text{app}} t$    | $\frac{1}{[E]} - \frac{1}{[E]_0} = k_{\text{app}} t$ |
| régression linéaire idoine | $[E] = [E]_0 - k_{\text{app}} t$ | $\ln([E]) = \ln([E]_0) - k_{\text{app}} t$ | $\frac{1}{[E]} = \frac{1}{[E]_0} + k_{\text{app}} t$ |

TABLE 1 – Maths idoines pour chaque ordre

Pour déterminer l'ordre, on peut donc tracer les régressions correspondant à chaque ordre : celle qui donne une droite correspond à l'ordre recherché. Ici (spoiler) c'est l'ordre 1.

On va maintenant tenter de remonter à  $k$  et  $\beta$ , à l'aide d'expériences multiples réalisées en préparation. On a :

$$v(t=0) = v_0 = k_{\text{app}} [E]_0 = k [\text{ClO}^-]_0^\beta [E]_0 \quad (8)$$

et on connaît  $[\text{ClO}^-]_0$  pour les différentes expériences effectuées. On peut donc tracer la régression linéaire suivante, qui nous donne accès à  $k$  (ordonnée à l'origine au logarithme près) et  $\beta$  (coefficient directeur) :

$$\ln(k_{\text{app}}) = \ln(k) + \beta \ln([\text{ClO}^-]) \quad (9)$$

Et zou (spoiler :  $\beta = 1$ ). Dans les faits, comme on ne mesure pas  $[E]$  mais l'absorbance, il faudrait faire des calculs compliqués (avec la longueur de la cuve et le coefficient d'absorption molaire de l'érythrosine) pour remonter à  $k$  : on se contentera donc de  $\alpha$  et  $\beta$  le jour J.

5. triste réactions seulement

### 3.2.2 Méthode différentielle

Plus bourrin mais efficace. On a toujours :

$$v_r = k [\text{ClO}^-]^\beta [E]^\alpha \quad (10)$$

et on a accès à  $v_r$  (à une constante multiplicative près) en dérivant notre absorbance par rapport au temps. On peut donc tracer :

$$\ln(v_r) = \ln(k) + \alpha \ln([E]) + \beta \ln([\text{ClO}^-]) \quad (11)$$

ce qui permet de remonter directement à  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $k$  si on a assez de données expérimentales. Notons aussi qu'on peut voir directement si la réaction admet un ordre avec cette méthode. Son gros problème c'est la dérivation numérique : pour peu qu'on ait un point qui va dans le mauvais sens, on se retrouve avec une vitesse négative, moyennement appréciée par le logarithme.

Résultat : cette méthode est peu utilisée, c'est pourquoi elle se retrouve exilée au fin fond de cette leçon.

## Conclusion

Rappeler la séparation entre les aspects thermodynamique et cinétique des transformations chimiques. On peut conclure avec la datation au carbone 14 si on est au point avec, c'est joli. Pour ouvrir sans empiéter sur le programme de spé je sais pas...

## 4 Questions

Parlons-en justement, du programme de spé ! Le gros morceau en plus, c'est le lien avec les mécanismes réactionnels : loi de Van't Hoff, étape cinétiquement déterminante, approximation des régimes quasi-stationnaires, réactions concurrentes, mécanisme par étapes/en chaîne...

Sinon en sup y a les réacteurs ouverts (en régime stationnaire) qu'on a pas abordés, et les catalyseurs.

La bouteille bleue est un peu casse-gueule, se préparer à des questions dessus : par exemple, est-ce que c'est bien de la cinétique homogène vu qu'on réagit avec l'oxygène ? Oui, parce que c'est l'oxygène dissous, mais c'est pas évident.