

LC21 – Cinétique homogène

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

Bibliographie

- ✚ *Chimie tout-en-un MPSI*, **Dunod** → cours sur le programme de CPGE
- ✚ *Chimie tout-en-un PCSI*, **Dunod** → compléments sur la théorie du complexe activé
- ✚ *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, → manip de l'érythrosine B p131
de Boeck
- ✚ *La chimie expérimentale*, **JFLM** → la bouteille bleue p265

Prérequis

- réaction chimique, avancement
- notions d'oxydoréduction
- temps de demi-réaction
- Spectrophotométrie, loi de Beer-Lambert
- résolution d'équations différentielles du premier ordre

Expériences

- ☞ Bouteille bleue
- ☞ Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B (parce qu'il est bien détaillé dans les livres)

Table des matières

1	Modélisation de la cinétique chimique	4
1.1	Vitesse de formation, disparition, d'une réaction	4
1.2	Ordre d'une réaction	4
1.3	Influence de la température, loi d'Arrhenius	5
2	Méthodes expérimentales de suivi cinétique	6
2.1	Méthodes chimiques	7
2.2	Méthodes physiques	7
3	Détermination des paramètres cinétiques	8
3.1	Méthode différentielle	9
3.2	Méthode d'intégration	9
3.3	Détermination de la constante de réaction	10

Préparation

Ressources : données cinétiques de l'année sur Regressi, questions corentin+camille

Préparation : s'entraîner sur Regressi, manger les livres de prepa

Plan : si on est large en temps, on peut faire 1 ou 2 intégrations en méthodes d'intégrations

Manip :

Passage : on note les valeurs mesurées au tableau, avec unités et incertitude

Questions : cinétique non homogène, paramètres (surface de contact, TOF, TON), diagramme e-ph du chlore, e-ph iode

Bonus : stabilité du permanganate en solution La superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme potentiel-pH associé aux espèces $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ montre que les ions permanganate MnO_4^- ne devraient pas exister dans l'eau en solution acide, car ils sont a priori en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène gazeux (prévisions thermodynamique). Pourtant, les solutions aqueuses d'ions permanganate sont d'usage fréquent au laboratoire, car la cinétique associée à l'oxydation de l'eau est très lente.

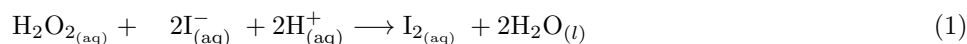
Introduction

Cinétique chimique La cinétique est le domaine de la chimie qui envisage l'étude de la réaction chimique sous un aspect dynamique. Contraste avec la thermodynamique chimique dans laquelle le temps n'est présent que sous la forme d'états initiaux et finaux. Le temps est la variable fondamentale de la cinétique chimique.

Interêts des études cinétiques La connaissance de la cinétique permet a un intérêt pratique en laboratoire et en industrie pour les synthèses de médicaments, dans la vie de tous les jours pour la conservation des aliments, connaître la vitesse de dégradation de polluants pour la lutte contre la pollution... *De plus, la cinétique permet d'avoir de l'information sur les mécanismes de la transformation chimique (cf. SN1, SN2), mais cela sort du cadre de la leçon.*

Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.

Réaction d'intérêt On s'intéresse à la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide



On indique les couleurs des espèces au tableau. Les potentiels standard des couples sont : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$. Le milieu acide sert à stabiliser I_2 . En effet, le diagramme $E\text{-pH}$ de l'iode montre que I_2 n'est pas stable en milieu acide.

Couleur des espèces, approche qualitative On montre la vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=K_yECsIaN8A&t=6s. Les concentrations sont 10^{-2} mol/L de I_2 , 5 volumes de H_2O_2 , 1 mol/L d'acide sulfurique. Les réactifs sont tous incolores. Lorsqu'on les mélange, la réaction se fait et on voit apparaître les produits. L'eau est incolore, c'est le diiode qui est coloré.

Bonus : complexation de I_2 par I^- En réalité, le diiode est complexé par l'iodure selon



et le complexe I_3^- formé donne la couleur à la solution. La réaction s'écrit



On peut mentionner qu'en réalité c'est I_3^- en solution mais il se comporte comme I_2 sur le plan rédox.

Bonus : dosage de I_3^- On peut doser I_3^- avec le thiosulfate de sodium $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ce qui forme I^- et des ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_4^{2-}$. En ajoutant de l'empois d'amidon qui forme un complexe bleu avec I_3^- (ou I_2 ?), on passe d'une solution bleue à incolore en dépassant l'équivalence.

Cinétique au lycée Les buts de la leçon sont d'approfondir les notions de cinétique abordées au lycée, par exemple la notion de temps de demi-réaction, qui peut servir à la comparaison de l'évolution temporelle d'une réaction chimique et les facteurs cinétiques : concentration, température, solvant.

Objectifs (i) donner un cadre théorique pour l'étude de cinétique de réactions, définition de la vitesse d'une réaction (ii) comprendre l'influence de la température sur la cinétique des réactions, pourquoi par exemple les aliments se conservent mieux au froid que au chaud. (iii) montrer comment, d'un point de vue expérimental, employer des méthodes pour effectuer des analyses cinétiques, des mesures de vitesses de réaction. On verra que pour certaines réactions chimiques la loi de vitesse prend une forme particulière dont on peut déterminer toutes les caractéristiques expérimentalement.

Cadre On se place dans le cas des systèmes : (i) homogènes (une seule phase), (ii) fermés, (iii) isothermes, (iv) isochores (pas comme les systèmes biologiques).

On a vu qu'une même réaction peut se faire à des vitesses différentes. Comment peut-on quantifier la vitesse d'une réaction ?



1 Modélisation de la cinétique chimique

1.1 Vitesse de formation, disparition, d'une réaction

On raisonne en concret sur la réaction de l'introduction dans une colonne du tableau, puis on donne une formule générale dans une colonne séparée.

Vitesse de formation Vitesse de formation d'un produit, d'un réactif (mol/s).

Inconvénient de la vitesse de formation L'inconvénient est qu'il y a autant de vitesses que de réactifs/produits pour une réaction.

Vitesse extensive de la réaction On définit alors la vitesse extensive de la réaction en normalisant par le nombre stoechiométrique.

Inconvénient de la vitesse extensive de la réaction La vitesse extensive dépend de la taille du système. On préfère utiliser des grandeurs intensives, indépendantes de l'échelle du système.

Vitesse (intensive de la réaction) On définit alors la vitesse de réaction, intensive et unique pour une réaction donnée. Dans notre cas où le volume est constant, on peut faire apparaître les concentrations.



Comment évolue la vitesse de réaction au cours de la réaction ? De quels paramètres dépend-elle ?

1.2 Ordre d'une réaction

Influence de la concentration sur l'oxydation de I⁻ par l'eau oxygénée

Expérience On prépare des béchers différents en faisant varier la concentration en KI. cf. diapo. On verse la même concentration d'eau oxygénée.

Résultat A l'œil, on voit que la réaction est plus rapide dans le bécher avec la plus forte concentration. cf. diapo. Mais l'état final est le même car H₂O₂ est le réactif limitant : sur la dernière photo, ils ont la même couleur.

Dépendance de la vitesse avec la concentration La vitesse est une fonction croissante des concentrations en réactifs → c'est intuitif car plus les réactifs sont concentrés, plus on s'attend à ce qu'il y ait de possibilité de collisions entre réactifs et donc de réactions.

Réactions admettant un ordre Certaines réactions ont une loi de vitesse qui se met sous une forme particulière. On dit qu'elle a un ordre global lorsque la vitesse de la réaction se met sous la forme de monôme en fonction.

Exemple : application à l'oxydation de I⁻ par H₂O₂

Ordre partiel Lorsqu'une réaction admet un ordre, on définit l'ordre partiel par rapport à un réactif. Comme l'exposant qui apparaît dans la loi de vitesse.

Constante de vitesse Dans la loi de vitesse apparaît une constante de vitesse $k > 0$, dont la dimension dépend de l'ordre global.

Bonus : ordre initial Une réaction peut ne pas admettre d'ordre, comme la réaction entre le dibrome et le dihydrogène $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$, qui admet une loi de vitesse en fraction rationnelle.

Bonus : cas d'un produit, d'un catalyseur, ordre partiel négatif Un catalyseur peut apparaître dans la loi de vitesse (cf. cinétique enzymatique de Michaelis-Menten). Un produit peut apparaître dans la loi de vitesse, avec un ordre partiel positif (auto-inhibition) ou négatif (auto-catalyse).

Justification expérimentale de la notion d'ordre Une réaction n'admet pas nécessairement un ordre. Cependant, on introduit cette notion car expérimentalement, on a rencontré beaucoup de réactions où c'est le cas.

Dépendance en la concentration De plus, la vitesse croît avec la concentration, ce qui est accord avec les observations expérimentales.

Valeur des ordres partiels Attention, a priori aucune relation n'existe entre les ordres partiels et les nombres stœchiométriques. Les ordres peuvent ne pas être entiers.



Mis à part les concentrations en réactifs, quels sont les autres paramètres pertinents ?

1.3 Influence de la température, loi d'Arrhenius

Influence de la température

Présentation Vidéo : https://youtu.be/ykF6w_cTvYg?t=631 A concentration égales, on voit que la température est un facteur cinétique : plus on chauffe, plus la réaction est rapide.

Loi d'Arrhenius (1889) Arrhenius *PN 1903 pour la théorie de la dissociation des électrolytes*) propose en 1889 une équation pour rendre compte de l'évolution avec la température : l'équation d'Arrhenius.

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

avec $E_a > 0$ (généralement) une énergie d'activation en kJ/mol. On l'écrit aussi sous forme intégrée :

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

où la constante d'intégration est appelée facteur préexponentiel A . C'est une loi empirique, acceptée à partir de 1910 car vérifiée par beaucoup de réactions. Qualitativement, avec $E_a > 0$ on trouve que chauffer accélère les réactions, ce qui est généralement le cas. *Une interprétation est basée sur la théorie cinétique des gaz et la distribution de Boltzmann est possible* (attention application num. en Kelvin). Cette loi n'est évidemment applicable qu'à une réaction admettant un ordre global donc une constante de vitesse k .

Ordre de grandeur Généralement l'énergie d'activation est entre 40 et 130 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit l'ordre de grandeur d'une liaison covalente. Si $E_a \approx 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors lorsque T augmente de 10 degrés, la vitesse double. *Pour les réactions entre ions et radicaux, $E_a \approx 0$ et parfois peut être supérieur à $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ par exemple : cyclobutane $\rightarrow$ 2 éthylène.*

Facteur exponentiel Le facteur exponentiel donne de grandes variations et notamment la loi empirique qui est d'augmenter la température de 10 Kelvin double la vitesse de réaction.

Applications de la loi d'Arrhenius La loi d'Arrhenius permet de comprendre la conservation des aliments au froid : refroidir ralentit les vitesses des réactions de dégradation des aliments. C'est aussi une loi utilisée par les photographes pour déterminer le temps d'exposition en fonction de la température de leur bain.

Bonus : photographie argentique La pellicule est constituée d'un film support en plastique, recouvert d'une émulsion : c'est une couche de gélatine sur laquelle sont couchés en suspension des cristaux d'halogénure d'argent ; pour les émulsions modernes il s'agit de bromure d'argent AgBr. Dans ce cas, chaque cristal est formé de plusieurs milliards d'ions d'argent (Ag^+) et d'ions de brome (Br^-) organisés en un réseau cubique. Lors de l'exposition à la lumière, une image latente se forme en petite gouttelette : des photons provenant de la partie éclairée du sujet arrivent sur la pellicule, pour chaque photon absorbé se forme une paire électron-trou : un électron se libère du réseau et va être capté par un ion Ag^+ , cet ion Ag^+ est réduit en Ag, c'est-à-dire qu'il se transforme en un atome d'argent qui est exclu du réseau cristallin.

Interprétation microscopique : notion de chocs efficaces Pour avoir réaction chimique, au niveau microscopique, il faut que deux molécules se rencontrent : on parle de collision. Cependant, pour que le changement de structure puisse se faire, il faut vaincre la répulsion des nuages électroniques et donc que les molécules aient une énergie cinétique suffisamment grande. On parle alors de choc efficace. La cinétique est liée au nombre de ces chocs efficaces par unité de temps. Intuitivement, on comprend que pour augmenter ce nombre et donc raccourcir la durée de réaction, on peut :

- avoir plus de molécules de réactifs pour un volume donné : concentrations initiales de réactifs plus élevées
- augmenter l'agitation des molécules : température du système chimique plus élevée. C'est analogue au franchissement d'une barrière par saut thermique, d'où un facteur de type Boltzmann.

A contient l'information sur la fréquence des chocs et la géométrie des approches. La théorie cinétique des collisions donne une expression du facteur A en fonction de la masse réduite des particules, la section efficace de collision, la température et la concentration, avec une correction stérique. Ainsi, A dépend de la température, ce qui n'est pas apparent dans la formulation de la loi d'Arrhenius.

Energie d'activation négative Dans de rares cas, chauffer ralentit la réaction et $E_A < 0$. C'est le cas pour des réactions enzymatiques où l'enzyme au-delà d'un certain domaine de température. *C'est aussi le cas de certaines réactions de polymérisation ou la dépolymérisation a lieu à haute température. La seule réaction en une étape qui ralentit quand T augmente est l'oxydation du monoxyde d'azote : $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$.*

Bonus : possibilités d'influence de la température sur la cinétique Il y a 4 cas typiques de profils $k(T)$. (i) cas générique où $k(T)$ est croissant (ii) cas d'une réaction de type explosive (k croît brutalement après une valeur seuil) (iii) réaction catalysée par une enzyme (k croît puis décroît avec T car l'enzyme est désactivée) (iv) douce décroissance de $k(T)$, c'est très rare. Exemple : $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

Mesure de l'énergie d'activation Lorsqu'on connaît la valeur de la constante de vitesse pour deux températures T_1 et T_2 on obtient directement l'énergie d'activation en faisant le rapport. *Transition : comment mesurer des constantes de vitesses ?*

Bonus : équation d'Eyring (1935) L'équation d'Eyring

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

est basée sur un modèle issu de la thermodynamique statistique, contrairement à la loi d'Arrhenius qui est empirique.

Bonus : limites de la loi d'Arrhenius La mesure expérimentale de k et donc de E_A pour une solution ou un gaz est le résultat statistique des chocs d'un très grand nombre de particules dont les paramètres de chocs sont différents (angles, vitesses...). La dynamique réactionnelle s'intéresse à l'étude des réactions au niveau moléculaire. Il faut des outils de collisions et mécanique statistique, complexe activé et mécanique quantique. To probe reaction rates at molecular level, experiments are conducted under near-collisional conditions and this subject is often called molecular reaction dynamics. There are deviations from the Arrhenius law during the glass transition in all classes of glass-forming matter. De plus A est souvent considéré comme constant par rapport à T . Ce n'est pas le cas dans le cas de réactions limitées par la diffusion (et pas par une barrière énergétique à franchir lors d'un choc). Dans ce cas, le facteur préexponentiel est dominant.

Bonus : autres facteurs cinétiques Réactions photocatalysées, effets de solvant (SN1, SN2).

Sous hypothèse que la vitesse volumique de réaction admet un ordre, on en a une forme bien déterminée. Expérimentalement, il faut des techniques pour mesurer cette vitesse de réaction et déterminer si elle suit bien cette forme. Dans l'hypothèse où c'est le cas, on doit ensuite mesurer les paramètres : la constante de vitesse k et les ordres partiels. Pour ce faire, il nous faut accéder aux concentrations en fonction du temps.

2 Méthodes expérimentales de suivi cinétique

Objectifs On va maintenant voir différentes méthodes permettant de déterminer la loi de vitesse d'une réaction chimique ce qui permet (i) de vérifier si la réaction admet un ordre (ii) le cas échéant, déterminer les ordres partiels, la constante de vitesse, éventuellement l'énergie d'activation.

Critères pour les méthodes de suivi cinétique Les méthodes de suivi cinétique ont des points communs :

- nécessité de se placer à température contrôlée, le plus souvent fixée, vu la dépendance de la cinétique en la température
- le temps de mesure doit être court devant le temps d'évolution du système, caractérisé par exemple par le temps de demi-réaction. De plus, le temps d'acquisition doit être suffisamment long pour que les grandeurs mesurées varient de manière appréciable

$$t_{\text{mesure}} \ll t_{1/2} \ll t_{\text{tot, suivi}}$$

2.1 Méthodes chimiques

Si on est pressé par le temps, on peut zapper cette sous-partie

Méthodes chimiques Les méthodes chimiques consistent à titrer le mélange réactionnel. Ex : dosage acide/base, oxydo-réduction, complexation, précipitation.

Avantages L'avantage est la mesure directe de la concentration.

Désavantages Le désavantage est qu'on doit prélever à temps réguliers. Souvent, le temps de mesure long devant le temps d'évolution. Il faut utiliser des trempes chimiques qui sont méthodes pour ralentir la réaction chimique pour effectuer des mesures. Par exemple, on peut effectuer une dilution (efficace pour ordre ≥ 2), une trempe thermique (typ. si réaction se fait avec chauffage), ou en faisant disparaître un réactif ou produit (typ. ralentissement d'une réaction faisant intervenir un acide en modifiant le pH du milieu par l'ajout d'une solution tampon). De plus, les méthodes chimiques sont susceptibles à des erreurs due à la sélectivité des réaction de dosage.

↓ Les imprécisions liées aux méthodes de mesure chimiques sont importantes et c'est pour cela qu'on préfère utiliser dès que possible des mesures physiques.

2.2 Méthodes physiques

Méthodes physiques Les méthodes physiques comprennent les suivis électriques/électrochimiques (conductimétrie, potentiométrie), optiques (spectrophotométrie, réfractométrie, polarimétrie pour des stéréoisomères), pression (manométrie), volume (dilatométrie), ou par spectroscopie (IR, RMN). Elles nécessitent une grandeur physique qui varie de manière appréciable entre l'état initial et l'état final, qui peut se relier simplement aux concentrations. Pour le cas de l'oxydation de I⁻ par H₂O₂, comme le diiode est coloré, on peut faire un suivi par spectrophotométrie UV-visible.

Avantages Les avantages sont la rapidité de mesure, la mesure *insitu* (dans le milieu réactionnel, pas besoin de prélever un échantillon) et non destructive.

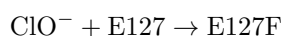
Désavantages Les désavantages sont que la mesure est indirecte : elle nécessite un étalonnage et/ou un modèle physique, susceptibles à des grandes erreurs à cause d'une réaction parasite/interférences (ex : plusieurs espèces ioniques en conductimétrie).

Suivi cinétique de l'érythrosine B par spectrophotométrie

Erythrosine B ou E127 On va étudier la réaction de décoloration de l'érythrosine B. L'érythrosine B est un colorant azoïque, de code européen E127 pour les additifs alimentaires, utilisé pour colorer les aliments et les vêtements. *On note qu'il est toxique par ingestion.*

Propriétés optiques de E127 Etant colorée rose, l'érythrosine B absorbe dans le domaine du visible. La longueur d'onde correspondante est $\lambda = 528 \text{ nm}$.

Réaction d'intérêt On s'intéresse ici à la réaction des ions hypochlorite qui oxydent l'érythrosine B (noté E127), pour former l'énolate correspondant, appelée forme de F de l'érythrosine E127F :



Objectif Déterminer la constante de vitesse et les ordres partiels de la réaction entre l'érythrosine B (E127) et les ions hypochlorites.

Bonus : explication de la décoloration C'est une addition nucléophile 1,6 de l'hypochlorite sur l'érythrosine B, cf mécanisme : [ici](#). Lors de cette réaction on a rupture de la conjugaison dans le système π de l'érythrosine B. On a alors augmentation de l'écart entre la HO et la BV ce qui est à l'origine du déplacement de la longueur d'onde d'absorption de la forme F vers l'UV. Ainsi E127F est incolore.

Suivi par spectrophotométrie E127F est incolore. Vidéo : On a donc expérimentalement une décoloration progressive de la solution d'érythrosine B et donc décroissance de l'absorbance de la solution. En première approximation, l'érythrosine B absorbe dans le visible $\rightarrow$ formule de Beer-Lambert. On peut remonter à la concentration de E127.

Opérations préliminaires Pour préparer le suivi cinétique, il faut mesurer le spectre d'absorbance, la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{max} \approx 527nm$, le coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 8.2 \cdot 10^{-4} L/mol/cm$ et doser de l'eau de Javel.

Suivi cinétique Le suivi cinétique consiste à enregistrer l'absorbance à intervalles réguliers. On commence par montrer A4 avec une concentration initiale de $2.83 \times 10^{-6} mol/L$ d'érythrosine B et $0.66 mol/L$ d'ions hypochlorite. On montre le fichier "1_suivi_E127_degenescence_plot". L'absorbance décroît donc la concentration en E127 aussi.

Incertitudes Pour les acquisitions, on se donne $\pm 1s$ car on l'a fait à la main au chronomètre. Pour le spectrophotomètre Primlight Jeulin, il faut se placer à une absorbance entre $0.01 < A < 2$. La précision du spectrophotomètre est de $\pm 2\%$. La bande passante est de $10 nm$ à une précision de $\pm 1, 5 nm$.

Sécurité Il faut avoir du NaOH pour neutraliser l'eau de Javel avant de la jeter.

Bonus : eau de Javel, stabilisation basique L'eau de Javel NaClO se fabrique à partir du dichlore selon $Cl_2 + 2(Na^+ + OH^-) \rightarrow (Na^+ + ClO^-) + (Na^+ + Cl^-) + H_2O$. Un excès de NaOH permet de rester en milieu basique. L'eau de Javel se dégrade (i) par oxydation en chlorates : $3(Na^+ + ClO^-) \rightarrow (Na^+ + ClO_3^-) + 2(Na^+ + Cl^-)$ (ii) par réduction en ion chlorure : $2(Na^+ + ClO^-) + O_2 \rightarrow 2(Na^+ + Cl^-)$. La dissolution du dioxyde de carbone CO_2 de l'air acidifie le milieu et favorise la formation d'acide hypochloreux qui lui-même se décompose en dichlore suivant la réaction : $HOCl + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + H_2O$. Le maintien d'un excès de soude NaOH permet donc de stabiliser les solutions de Javel en neutralisant l'influence du CO_2 atmosphérique. Aux concentrations commerciales, l'eau de Javel provoque une sévère irritation des yeux.

Bonus : dismutation des ions hypochlorite En solution aqueuse, les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale : $ClO^- = \frac{1}{3} ClO_3^- + \frac{2}{3} Cl^-$

Bonus : dosage de l'eau de Javel slide bonus. Pour doser les ions hypochlorites, on peut faire un titrage indirect iodométrique en ajoutant I^- en excès pour former IO_3^- . Ensuite, on se place en milieu acide pour avoir former diiode I_2 . On titre le diiode avec du thiosulfate de sodium $S_2O_3^{2-}$, avec éventuellement de l'empois d'amidon pour repérer l'équivalence. L'empois d'amidon forme un complexe avec l'iode, de couleur bleue intense.



On a la concentration en fonction du temps. Comment déterminer la loi de vitesse ?

3 Détermination des paramètres cinétiques

données et traitement http://www.etienne-thibierge.fr/cours_transf-chim_2018/td_tc1_cinetique.pdf, http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2016/11/dm2_corrige.pdf

Hypothèse d'ordre On suppose la loi de vitesse suivante pour la réaction : $r = k[E127]^\alpha [ClO^-]^\beta$.

Méthode de la dégénérescence de l'ordre On se place dans des conditions expérimentales de la dégénérescence de l'ordre vis-à-vis des ions hypochlorite. On les introduit en quantités très supérieures à la concentration en érythrosine B, de sorte que $[E127] \ll [ClO^-]_0$ et $[ClO^-](t) \simeq [ClO^-]_0$. On réécrit donc la loi de vitesse :

$$r = k_{app}[E127]^\alpha = -\frac{d[E127]}{dt}$$

avec

$$k_{app} = k[ClO^-]^\beta$$

En apparence, tout se passe comme si la réaction était d'ordre global α vis-à-vis de E127. C'est la méthode de dégénérescence de l'ordre.

3.1 Méthode différentielle

Méthode différentielle Cette méthode a été élaborée par Van't Hoff en 1884. Elle est très pratique lorsqu'on n'a aucune idée de l'ordre. On dérive $[E127](t)$ pour obtenir r . Ensuite, il suffit de prendre le logarithme de l'expression de la vitesse précédemment établie :

$$\ln r = \ln k_{app} + \alpha \ln[E127]$$

☞ On a écrit le logarithme de grandeurs dimensionnées. Il faut considérer qu'on divise toujours implicitement par $c^\circ = 1\text{mol/L}$ ou 1s pour assurer l'homogénéité. Mais en pratique, on applique le logarithme à la valeur numérique mesurée, en prenant garde à ce que tout soit dans la même unité. On trace ensuite $\ln r = f(\ln[E127])$ et on analyse la courbe obtenue.

Analyse des données Dans le cas général, si la courbe obtenue est une droite (*attention en log-log il y a des chances/risques que tout ressemble à une droite*), alors la réaction admet un ordre par rapport au réactif examiné qui peut être déterminé par la mesure du coefficient directeur de la droite. En revanche la mesure de la constante de vitesse ne peut pas se faire avec cette méthode sans perte de précision (et on a le problème de la stœchiométrie non prise en compte dans le cas général).

Suivi cinétique de l'érythrosine B

Présentation Sur "2_suivi_E127_methode_diff", on montre sur la feuille de calcul comment on a effectué la dérivée numérique. On montre ensuite $\ln r$ en fonction de $\ln[E127]$, d'abord sans les incertitudes, puis avec les incertitudes

Paliers dues à la quantification On voit des paliers. En effet, le spectrophotomètre ne peut afficher que des valeurs discrètes d'absorbance, avec au plus deux chiffres après la virgule. on peut montrer le tableau de valeurs. Les décrets d'absorbance sont donc des multiples de 0.01 : c'est pour cela qu'on voit des paliers.

Sensibilité au bruit de mesure On affiche les incertitudes On voit que les incertitudes sont très grandes. En effet, comme les variations d'absorbance se font à l'échelle de quelques pas de quantification, le bruit de mesure, issu de la propagation des incertitudes, est très important. ☞ Pour améliorer, on aurait pu choisir de partir à plus haute absorbance pour exploiter toute la gamme du spectro.

Résultat du fit On peut quand même essayer de fitter. La pente donne 0.9 ± 0.4 on peut s'attendre à un ordre 1.

Avantage Cette méthode est applicable à chacun des réactifs et ne nécessite pas d'hypothèse d'ordre préalable. On peut aussi différencier ordre initial et ordre courant.

Limites Cette méthode nécessite beaucoup d'acquisition régulières pour bien dériver. De plus, la dérivée numérique est sensible au bruit de mesure, on a une grande incertitude sur la constante de vitesse.

↓ On a une méthode plus précise si on fait une hypothèse d'ordre.

3.2 Méthode d'intégration

Méthode d'intégration (1850) Dans la méthode d'intégration, on fait l'hypothèse que la réaction possède un ordre. L'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi-entier. L'idée est de résoudre la loi de vitesse en l'intégrant par rapport au temps et de regarder si la solution analytique obtenue correspond aux observations expérimentales.

Solutions des ordres entiers On montre les solutions sur diaporama, en disant que le calcul est laissé en exercice L'ordre 0 donne une évolution linéaire, l'ordre 1 donne une décroissance exponentielle. L'ordre 2 donne une évolution en inverse pour 1 réactif. Pour plusieurs réactifs, on fait une décomposition en éléments simples.

Suivi cinétique de l'érythrosine B

Présentation On utilise "3_suiviE127_test_ordres_2" et on montre les 3 modélisations sur Regressi. Seul l'ordre 1 convient. Avec l'expression analytique

$$\ln c = \ln c_0 - k_{app}t$$

, on trouve k_{app} en s^{-1}

Avantages Pas besoin de dériver numériquement ! La valeur de k_{app} est plus précise (on peut comparer les incertitudes Regressi).

Limites Il faut acquérir sur un temps suffisamment long pour distinguer les ordres (sinon tout ressemble à une droite). Elle ne permet pas d'étudier les réactions sans ordre.

3.3 Détermination de la constante de réaction

Suivi cinétique de l'érythrosine B

Avec "4_suivi_E127_recuperation_kapp_3", on reporte les constantes apparentes avec les manip faites en préparation sur la courbe $\ln k_{app}(\ln[ClO^-]_0)$. On s'attend à

$$\ln k_{app} = \ln k + \beta[ClO^-]_0$$

sur "5_suivi_E127_traitement_kapp" et on en déduit l'ordre partiel en ion hypochlorite et $\ln k = -4.63$ et la constante de vitesse $k = (9.7 \pm \dots)10^{-3}$ en L/mol/s.

Commentaire Dans la littérature, $\alpha = \beta = 1$ et $k = 0.027$ L/mol/s. Ici, le bain n'était pas thermostaté. Avec le spectro qui chauffe au fur et à mesure de l'utilisation, la mesure n'est pas toptop ici.

S'il reste du temps, on peut faire le calcul de principe pour la loi d'Arrhenius.

Bonus : méthode des temps de demi-réaction

Définition : temps de demi-réaction C'est une notion vue au lycée. Pour des réactions irréversibles, le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant. Pour des équilibres, c'est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final.

Expression pour les ordres 0,1,2 On peut donner les formules pour ordre 0, 1, 2 sur diapo, qui viennent de la méthode d'intégration. Le temps de demi-vie ne dépend pas de la concentration initiale pour l'ordre 1, comme les désintégrations radioactives et plus généralement les processus sans mémoire.

Bonus : datation au carbone 14 On fait l'hypothèse que l'organisme vivant est à l'équilibre avec l'atmosphère d'abondance en C^{14} supposé constant (moins vrai à cause de la pollution), quand il meurt les échanges cessent et l'abondance/l'activité en C^{14} diminue exponentiellement.

Bonus : autres méthodes

Méthode des vitesses initiales On trace $\ln r_i$ en fonction de $[R]_0$. Cette méthode est plus légère mais ne différencie pas ordre initial et ordre courant.

Ordre 1 : Relation temps-absorbance, temps-conductance Dans le cas particulier d'une cinétique totale d'ordre 1 où le réactif et le produit contribuent à l'absorbance, on peut exprimer la relation temps-absorbance :

$$\ln((A_\infty - A_0)/(A_\infty - A(t))) = kt$$

. Idem en conductimétrie en échangeant $A \leftrightarrow \sigma$.

Méthode de Guggenheim La méthode précédente nécessite de connaître A_0 et A_∞ . On peut utiliser la méthode de Guggenheim pour déterminer la constante de vitesse d'une cinétique d'ordre 1 sans connaître les concentrations

initiales/finales. On fait la mesure d'une grandeur physique à intervalles de temps réguliers. On peut la généraliser à l'ordre 2. Elle est adaptée aux réaction rapides où la vitesse initiale est difficilement mesurable.

Ordre 2 : proportions stoechiométriques, dégénérescence de l'ordre On peut simplifier la loi de vitesse d'ordre global 2 à deux réactifs d'ordre partiel 1 en (i) introduisant les réactifs en proportions stoechiométriques $\rightarrow$ on se ramène à 1 réactif. (ii) avec la méthode de la dégénérescence de l'ordre. On introduit un réactif en grand excès, sa concentration varie peu $\rightarrow$ la réaction est de pseudo-premier ordre ou premier ordre apparent.

Les avantages sont une bonne précision sur la valeur de k . Les limites sont de nécessiter un domaine d'évolution suffisant, sinon l'exponentielle peut avoir l'air d'une droite et n'importe quel ordre peut fitter. De plus, on ne peut conclure sur les réactions sans ordre.

Conclusion

Notre étude de la cinétique chimique homogène a conduit à définir les notions d'ordre ainsi que celle de constante de vitesse. On a montré comment un suivi cinétique permet d'extraire deux informations : un ordre (partiel, total, apparent) et une constante de vitesse (apparente ou pas). 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 couplée à des théories de la réaction chimique, elle permet de comprendre les mécanismes réactionnels au niveau microscopique par des mesures macroscopiques.

Ouverture : On a considéré l'aspect macroscopique de la cinétique, avec des mesures expérimentales. Mais l'analyse cinétique est en fait beaucoup plus puissante puisqu'à l'aide de théories de la réaction chimique, elle donne des informations sur les mécanismes microscopiques des réactions (HP).

Compléments/Questions

Commentaires

- "Bien aussi d'avoir testé la méthode intégrale sur 3 ordres et pas seulement le bon. Avec la même acquisition et très peu d'efforts supplémentaires, on pourrait mettre en œuvre en parallèle la méthode différentielle pour comparer."
- Pour le suivi par spectro, laisser de la solution dehors pour voir l'évolution de la coloration !
- Autres manip possibles : Bouteille bleue (Sarrazin). Oxydation de I^- par $S_2O_8^{2-}$ (maspède) Oxydation de I^- par H_2O_2 Saponification de l'acétate d'éthyle (conductimétrie) Hydrolyse de tBuCl (brénon audat, conduc. remplacer tBuCl par tBuBr : plus rapide)

Questions

- Cas du procédé de Haber-Bosch (synthèse de l'ammoniac) pourquoi la réaction est faite à 400 degrés et pas plus haut ? Compétition avec équilibre thermodynamique. Si la réaction est exothermique, la constante d'équilibre diminue avec la température (Van't Hoff), l'équilibre est déplacé dans le "mauvais sens". De plus, le catalyseur de fer est actif à 400°C .
- Paramètres décrivant l'effet d'un catalyseur ? Turnover number (TON), nombre maximum de molécules de substrat pouvant être converties par site catalytique. Turnover frequency (TOF), nombre de cycles catalytiques par unité de temps. $TON = \text{Nombre de molécules de réactif consommées} / \text{Nombre de sites catalytique}$. $TOF = TON / \text{temps}$.
- Influence du solvant sur la cinétique ? La constante de vitesse k dépend d'une caractéristique du solvant qui est son pouvoir ionisant et dissociant. Ce pouvoir est en partie mesuré par la permittivité électrique relative ϵ_r du solvant. Plus ϵ_r est grand, plus la force électrostatique de Coulomb (remplacement de ϵ_0 par ϵ_r), attractive entre ions de signe opposés, est faible, plus le solvant a un pouvoir dissociant. On considère typ. que si $\epsilon_r > 40$, le solvant est dissociant et si $\epsilon_r < 20$, il est peu dissociant.
- A quelle condition est-on sûr d'avoir raison sur l'ordre de la réaction avec la méthode intégrale ? Si on n'attend pas assez, tous les ordres peuvent convenir (tous linéaires localement).
- Autre méthode que la trempe ? Verser de l'eau froide directement dans la solution.
- Pourrait-on comparer les résultats avec la littérature ? IL faudrait s'assurer d'être à la même température. Chaque constante de vitesse devrait s'accompagner de la valeur de T.

- En cinétique non homogène, quel est le paramètre pertinent ? Surface de contact. Exemples ? Synthèse de l'ammoniac ($N_2 + H_2$, NH_3) catalysée par du fer modifié par l'hydroxyde de potassium.
- Lien entre la loi d'Arrhénius et le profil réactionnel ? Barrière de potentiel à franchir. Attention, l'énergie d'activation apparaissant sur le profil et concerne une étape élémentaire seulement.
- Avantages et inconvénients et facilité de mise en oeuvre des différentes méthodes ?
- Exploitation d'un suivi conductimétrique et particularité ? Dans cette leçon, on s'est contenté d'un suivi d'absorbance, ce qu'on peut qualifier de choix « facile » puisque l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration d'une espèce. Le traitement des données est plus délicat quand on suit une grandeur plus globale comme la conductimétrie
- Comment maintenir T constant ? Avec un bain thermostaté. Comment vérifier la loi d'Arrhénius avec un groupe d'élèves et des TP de 2h ? Utiliser bains thermostatés de température différente.
- Qu'est ce qui peut changer T ? Chaleur de la réaction, endo/exothermique, $\Delta_r H$. Chaleur du spectrophotomètre, il faudrait thermostatier.
- Colorant azoïque ? Groupe azo ($R-N=N-R'$) liant deux benzène.
- Placement ? MPSI, deuxième semestre. Ils l'ont déjà vu au lycée, ils ne connaissant pas la définition de la vitesse mais ils ont quelques notions de réactions rapides/lentes, temps de demi-réaction
- Qu'est-ce qu'il reste à dire en cinétique ? Mécanismes réactionnels.
- Pourquoi dans ta leçon, tu t'es restreint aux réactions isothermes ? k dépend de la température
- Pourquoi la leçon s'appelle cinétique homogène ? Par opposition à la cinétique hétérogène, il faudrait parler de surface de contact.
- Est-ce que ça change quelque chose si on est en phase gaz ? Non, on utilise toujours la concentration (et pas les pressions partielles) car c'est le nombre de collisions qui régit la vitesse. Ce n'est pas l'activité qui compte.
- La coordonnée de réaction peut-elle être l'avancement ? Non car l'enthalpie libre du système en fonction de l'avancement passe par un minimum (son équilibre) alors que sur le profil réactionnel, il y a un maximum correspondant à l'état de transition.

Commentaires et questions

Questions de Sébastien Prost

- Comment est faite la dérivée sur Regressi ? Comment faire implémenter la dérivée par l'élève ? Diff(y,x, p, N) fait un lissage (fit) sur N points (3 à 9) par un polynôme d'ordre p (1 à 3), dérivation formelle du polynôme puis évaluation au point voulu. Si $p=2$, $N=3$, $a[i]=(v[i+1]-v[i])/(t[i+1]-t[i])$. Il vaut sans doute mieux implémenter cette méthode de différences finies soi-même, ce qu'on pourrait aussi demander à l'élève.
- Quels points seraient à enlever dans la méthode de la dérivée ? Points à la fin du suivi quand la vitesse tend vers 0. Après passage au log, le bruit domine, ça oscille violemment.
- Mesure de l'absorbance idéalement dans quel domaine ? Idéalement $0.01 < A < 2$. Les spectrophotomètres vont jusqu'à $A \sim 2-3$. L'erreur du spectro est à 2%.
- Autre méthode que la méthode différentielle et la méthode intégrale ? Méthode du temps de demi-réaction. Modéliser la courbe avant de l'appliquer pour plus de précision.
- S'il fallait continuer le TP, qu'aurait-on pu faire ? Quels problèmes associés ? Solution sans bain thermostaté dans le spectro ? Mesure de k à une autre température pour mesurer l'énergie d'activation. Il faudrait thermostatier la cuve car le spectro chauffe et la réaction peut être exo/endothémique. Solution : thermostatier hors du spectro et faire des mesures sur des temps courts, méthode des vitesses initiales par exemple.
- Pourquoi avoir défini la vitesse en divisant par le volume ? Avec l'avancement ? Pour avoir une grandeur intensive. Pour avoir une grandeur indépendante du réactif.
- La concentration d'une espèce autre que les réactifs pourrait-elle apparaître dans le loi de vitesse ? Un produit ? Oui les catalyseurs ou les produits aussi.

- Peut-on avoir un ordre partiel négatif? Oui si un produit fait de l'auto-inhibition.
- A quelles valeurs raisonnables d'ordre partiel s'attendre? Ordres entiers ou demi-entiers typiquement.
- Peut-on aller plus loin sur la relation entre ordre partiel et coefficient stoechiométriques? Egaux pour les actes élémentaires, loi de Van't Hoff.
- Interprétation de la dépendance en T dans la loi d'Arrhenius? Lors d'un choc, il n'y a pas forcément réaction. Si T augmente, l'énergie cinétique moyenne augmente, probabilité plus importante de réagir lors d'un choc, le facteur exponentiel augmente. T augmente, fréquence des chocs augmente, le facteur préexponentiel A augmente.
- Signe de l'énergie d'activation? Pour un acte élémentaire, $E_A > 0$. Pour un mécanisme complexe, l'énergie apparente d'activation peut être négative.
- Réactions classiques d'ordre 1? Désintégrations radioactives.
- Réactions classiques d'ordre 0? Changement d'état.
- Quand on fait une regression linéaire, que faire pour valider le modèle? D'abord regarder visuellement si ça ressemble à une droite (regarder s'il n'y a pas une courbure par exemple). Ensuite regarder le coefficient de corrélation.
- Que fait Regressi dans une régression linéaire? Minimisation de l'erreur quadratique (distance verticale à la droite au carré).
- Quel nouveaux phénomènes à considérer pour des cinétiques non homogènes? Phénomènes de surface.
- Question sur le métier d'enseignant : Si jamais tu fais travailler les élèves en binômes dans des TP notés et qu'un élève se plaint d'avoir un binôme qui ne fait rien/n'importe quoi et qui le vit comme une injustice? Solution préemptive : répartir les binômes aléatoirement en début de TP, ne noter les TP que si les élèves maîtrisent déjà le sujet. Sinon c'est délicat.

Commentaires de Sébastien Prost

- Attention de ne pas mélanger $[A]_0$ et $[A](t)$ dans les notations.
- Dans introduction, plutôt que de donner plein de domaines, on pourrait se focaliser sur un domaine. NB : expiration de produits laitiers, d'où vient la date de péremption? Taux d'acide lactique assez faible que ça ne "pique pas". En soi ça ne pose pas de danger pour la santé si ça dépasse un peu.
- Bouteille bleue : ne pas oublier la manip, notamment quand le tube à température ambiante a réagi et pas le tube froid.
- Mentionner les ordres typiques de réaction attendus, dire que les ordres négatifs sont possibles. Ne pas limiter aux réactifs.
- Influence de la temp : on peut ne pas donner les 2 formes. La deuxième forme est plus claire, tandis que l'autre ressemble à la formule de Van't Hoff. Bien, il fallait donner un ordre de grandeur. Le "en général $E_a > 0$ " ouvre aux questions.
- Attention avec l'interprétation des collisions efficaces : pas évident car on considère deux molécules alors que la réaction n'est pas nécessairement un acte élémentaire.
- Expérience : pour mesurer l'énergie d'activation, une bonne approche est une mesure conductimétrique en bain thermostaté.
- Dans la méthode de la dérivée, enlever les points où la vitesse tend vers 0 et le bruit domine (fin d'acquisition).
- Méthodes du temps de demi-réaction : on peut la faire rapidement en prenant 3-4 points et tracer la courbe.
- Si les incertitudes deviennent trop grandes, attention à ne pas trop tronquer.
- Article du BUP sur les différentes manières de faire des régressions linéaires. (référence : "Quelle est la "meilleure" droite?" ; Pré, Hernandez ; fev 2019, vol 113, n° , p.163-183).

Autres expériences

La bouteille bleue

JFLM 1, p265.

Réactifs Mélange de potasse (KOH, 0.5g), glucose (0.5g), eau (25mL) et solution de bleu de méthylène jusqu'à coloration soutenue puis décoloration.

Le glucose Le glucose est un réducteur, comme de nombreux sucres : il possède 5 fonctions alcool et 1 fonction aldéhyde. Les sucres possédant une fonction aldéhyde sont des sucres réducteurs. C'est la fonction aldéhyde CHO qui s'oxyde en COOH pour former l'acide gluconique. Il est oxydé en milieu basique.

Bonus : réaction de Tollens, test du miroir d'argent C'est le test des aldéhydes par oxydation de CHO par Ag^+ en COOH et Ag(s). Réactif de Benedict.

Bleu de méthylène C'est un indicateur rédox, bleu dans sa forme oxydée, incolore dans sa forme réduite.

Réaction d'intérêt Le glucose réduit le bleu de méthylène en milieu basique, d'où la décoloration. En agitant le tube à essai/flacon, le dioxygène de l'air, dissous par agitation, oxyde rapidement le bleu de méthylène qui reprend sa coloration bleue. $\text{O}_2 + \text{BMH}$ (rapide) et $\text{BM}^+ + \text{glucose}$ (lente). Attention, à équilibrer en milieu basique. Vidéo <https://youtu.be/InhTcvg1AlA?t=80>

textbfParamètres cinétiques Deux paramètres importants : la concentration en réactifs et la température.

Précautions de sécurité Potassium hydroxide is a corrosive solid ; it is especially dangerous to eyes and may blister and burn skin. Avoid contact with eyes and skin and clean up all spills immediately. Methylene blue solution is slightly toxic by ingestion.

Compléments :

- Expérimentalement, la loi de vitesse est d'ordre global 3 et d'ordres partiels 1 en les réactifs : $v = k[\text{glucose}][\text{OH}^-][\text{BM}^+]$. On pourrait mesurer le temps de débleuissement.
- Pour montrer que c'est bien O_2 , qui bleuit la solution, on pourrait enrichir ou appauvrir le gaz du contenant en O_2 .
- Alternatives au glucose : vitamine C, benzoïne. Alternatives à la potasse : hydroxyde de sodium (NaOH). Alternatives au BMH : Phenosafranine (rose/incolore), indigo carmine (couleurs des feux rouges, jaune, rouge, vert), resazurin (bleu vers rose/violet).
- Version chimie verte [Greening the Blue Bottle, Wellman, Noble, 2003] : Wellman and Noble proposed a new formulation for the Blue Bottle experiment, vitamin C is used instead of glucose, while methylene blue and oxygen are still used. Instead of half-molar KOH (corrosive), the solution has a pH of 3. Copper is added as a catalyst for the reoxidation of leucomethylene blue to methylene blue. These modifications give an experiment that generates a smaller amount of waste that is less corrosive and easier to neutralize, and therefore is an example of green chemistry modification.
- Flinn sci (<https://www.flinnsci.com/api/library/Download/31761239ddc649038215364c5f186ee4>) Reaction of dextrose with methylene blue in the presence of base results in oxidation of the sugar molecule. The aldehyde or hemiacetal functional group in dextrose is oxidized to a carboxylic acid derivative (gluconic acid or gluconolactone). Oxidation of dextrose in this reaction represents an application of the concept of "reducing sugars" that students may be familiar with from prior biology classes. Dextrose is called a reducing sugar because it acts as a reducing agent in reactions with Cu^{2+} or Ag^+ ions (recall the Benedict's test and Tollen's test from carbohydrate chemistry).