

LC-23-Cinétique homogène (CPGE)

Maud

1^{er} juin 2022

Pré-requis

•

Références

- [1] Claire Ameline, Angélique Johann-Dieudonné, Anne Julliard-Condat, Hélène Monin-Soyer, Michel Montangerand, and Laure Morin. *Physique chimie TermS*. Sirius. Nathan, 2012.
- [2] Jérôme Baumann, Jérôme Legrand, Régis Calba, and Stéphane Losson. *Physique chimie Tle 2020*. Belin, 2020.
- [3] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [4] Jean-François Le Maréchal and Bénédicte Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 1. Chimie générale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2004.
- [5] Marc-Alexandre Schott. *Chimie : MPSI-PCSI*, 1ere année : Tout en un*. De Boeck, 2013.

📌 Cours cinétique ESPCI

Table des matières

1	Introduction	2
2	Suivi cinétique d'une réaction	3
2.1	Méthodes de suivi	3
2.2	Décoloration de l'érythrosine B	3
2.3	Evolution temporelle d'une réaction chimique	4
2.4	Temps de demi-réaction	4
3	Loi de vitesse en cinétique chimique	5
3.1	Notion d'ordre	5
3.2	Conditions expérimentale : Utilisation des conditions initiales	6
3.2.1	Dégénérescence de l'ordre	6
3.2.2	Réactifs introduits en proportions stoechiométriques	6
4	Facteurs cinétiques	7
4.1	La concentration	7
4.2	La température	7
4.3	Catalyse	7
5	Conclusion	8

1 Introduction

Introduction pédagogique

"La partie 4.1.2. "Évolution temporelle d'un système chimique" permet de dégager expérimentalement les facteurs cinétiques concentration et température." "Les déterminations d'ordre global ou apparent mettent en œuvre la méthode différentielle ou intégrale" → **on prend le parti de ne présenter que la méthode intégrale, on se laisse la possibilité de faire des TD pour la méthode différentielle.**

Objectifs pour les profs

- Insister sur les vitesses de réactions sur les coefficients stoechiométriques à prendre en compte
- une vitesse ne peut être négative (comme elle peut l'être en physique), on a un "-" pour la vitesse de disparition des réactifs
- une réaction qui admet un ordre n'est pas toujours l'ordre lié aux coefficients stoechiométriques (cf. acte élémentaire)

Objectifs pour les élèves

- faire le lien entre grandeurs physiques et évolution de la quantité de matière des produits/réactifs, en particulier pour les gaz
- savoir reconnaître une réaction qui admet un ordre et une qui n'en admet pas
- ne pas confondre le temps de demi-réaction et la moitié du temps pour que la réaction se fasse
- Savoir reconnaître une réaction d'ordre 0,1,2
- Connaître les facteurs influençant la vitesse de réaction

Activités pour les élèves

- on propose de manipuler l'élément qui n'est pas imposé ici
- TD sur des méthodes différentielles

Remarque

Ici, on peut avoir deux éléments imposés soit "Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique." soit "Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.". La leçon est écrite pour le premier élément imposé. Si on a l'autre, il faut parler des facteurs influençant la cinétique plus tôt ?

Remarque

Je pense qu'il faut aller lire un peu dans le chapitre 3 p.84 dans [5] pour se préparer aux questions (réactions élémentaires, réactions composées). La catalyse c'est pas vraiment au programme du coup on peut skip si on a pas le temps et dire qu'on en fera le sujet d'un TD.

Introduction générale

Connaître la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est de toute première importance dans toutes les applications de la chimie. Quelques exemples :

- la vitesse de combustion des mélanges utilisés dans les moteurs à explosion, les réacteurs d'avions, les moteurs fusées ;
- la vitesse de prise des colles, des ciments, de polymérisation, de durcissement ;
- la vitesse de dégradation des matériaux, d'oxydation des métaux ;
- la vitesse des réactions chimiques mises en œuvre dans les usines de production de produits chimiques ;
- les vitesses d'action, de dégradation et d'élimination des médicaments (pharmaco-cinétique) ;

- les vitesses de formation, de transformation et d'élimination des polluants dans l'environnement ;

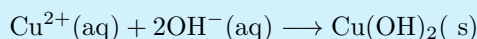
La maîtrise de la vitesse de réaction est fondamentale pour un bon usage des substances chimiques et éviter des catastrophes : emballement des réactions, explosions.

Certaines transformations chimiques sont tellement rapides qu'elles paraissent instantanées, d'autres sont suffisamment lentes pour permettre la mesure de la vitesse de transformation d'un réactif ou de formation d'un produit. L'objectif de cette partie est de caractériser ces vitesses de transformation ou de formation. Le temps de demi-réaction permet d'estimer la durée d'une transformation chimique modélisée par une réaction unique. L'effet d'un catalyseur est observé expérimentalement, notamment dans le domaine biologique.

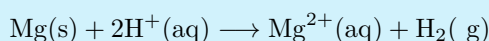
Manip' intro

🔗 [2] p.97

On montre une réaction de précipitation rapide et une réaction de corrosion entre l'acide chlorhydrique et le magnésium qui est plutôt lente. on a :



et



et dismutation de l'eau oxygène qui est extrêmement lente.

2 Suivi cinétique d'une réaction

On travaille dans toute la leçon en considérant des systèmes possédant les caractéristiques suivantes :

- fermé (sans échange de mat. avec l'ext.)
- monotherme (température ext. constante)
- homogène (parfaitement agité)
- isochore (volume constant)

2.1 Méthodes de suivi

- Suivi chimique : On peut nommer deux grandes techniques de suivi cinétique. Tout d'abord, des méthodes de suivi **chimique**. Le principe est le suivant : on prélève régulièrement des échantillons du milieu réactionnel et on réalise une **trempe** en refroidissant l'échantillon. On bloque ainsi la cinétique et l'avancement est fixé. On dispose alors de toutes les méthodes de dosage que l'on connaît pour le déterminer (pH-métrie, conductimétrie, oxydo-réduction, absorbance ...).
- Il s'agit des méthodes de suivi cinétique les plus communes. Le principe est toujours le même. On mesure au cours du temps une grandeur physique qui dépend de la composition du milieu et que l'on peut relier à l'avancement et donc à la vitesse de réaction. En pratiques les techniques les plus répandues sont :
 - les mesures de pression
 - les mesures de volume
 - les mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie)
 - les mesures optiques (spectrophotométrie, réfractométrie)

Ces méthodes sont souvent plus avantageuses car on dispose d'une meilleure résolution temporelle, elles ne sont pas destructives et peuvent être conduites *in situ*.

2.2 Décoloration de l'érythrosine B

Remarque

On peut choisir soit un suivi conductimétrique soit un suivi par absorbance. Pour l'absorbance, le choix s'est porté sur une réaction qui se décolore car dans ce cas précis on sait exactement l'absorbance au temps infini qui est zéro (ce qui n'est pas le cas pour une solution qui se colore au cours du temps)

Suivi de la décoloration de l'érythrosine B

mettre la ref

L'érythrosine B est rose, elle absorbe dans le visible grâce à une transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$, l'addition de ClO^- rompt le système Π ce qui implique une augmentation de l'écart entre la HO et la BV de la molécule donc elle devient transparente. Ainsi, puisque l'érythrosine est la seule molécule qui absorbe dans cette réaction, on peut suivre l'avancement de la réaction en déterminant la concentration d'érythrosine dans la solution au cours du temps. En effet, grâce à la loi de Beer-Lambert, on obtient

$$A = \varepsilon_{(B,\lambda)} L [B]$$

pour retrouver la courbe d'évolution de la concentration $[B] = f(t)$.

Transition

Comment à partir de cette courbe, peut-on caractériser la vitesse de la réaction, dans notre cas la vitesse de disparition de l'érythrosine B ?

2.3 Evolution temporelle d'une réaction chimique

Une première idée consiste à voir à quelle vitesse varie la concentration des réactifs. Une réaction est d'autant plus rapide qu'elle consomme vite les réactifs. Définissons donc la vitesse de disparition des réactifs.

Définition

Vitesse de disparition : (on prend directement l'exemple de l'érythrosine)

$$v_{d,B} = -\frac{1}{V} \frac{dn(B)}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

La concentration en érythrosine diminue, donc sa dérivée est négative. On met un signe "-" pour avoir une vitesse positive et on travaille en concentration pour avoir une vitesse qui ne dépend pas de la taille du système. Ainsi, on voit bien qu'une réaction est d'autant plus rapide que la vitesse de disparition est grande.

De la même manière, on peut définir la vitesse d'apparition d'un produit :

Définition

Vitesse d'apparition :

$$v_{d,A} = \frac{1}{V} \frac{dn(A)}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

On a obtenu précédemment la courbe de disparition de l'érythrosine au cours du temps. Donc d'après ce qu'on vient de voir on peut obtenir sa vitesse de disparition en traçant la dérivée de la concentration d'érythrosine au cours du temps. (On le fait devant eux sur Regressi.)

Ici on peut voir que la vitesse de disparition diminue au cours de la réaction, $v_{d,B} = f(t)$. Par conséquent, ce n'est pas pratique de regarder directement la vitesse de disparition pour dire si une réaction est globalement rapide ou lente. Mais en soi, on s'attend à voir la vitesse diminuer. Plus on approche de la fin de la réaction et moins il y a de réactifs, donc plus ils mettent du temps à se trouver pour réagir ensemble.

Transition

On peut extraire de ces données temporelles une grandeur caractéristique de la cinétique que l'on nomme le temps de demi-réaction.

2.4 Temps de demi-réaction

Gardons cette idée pour plus tard et essayons une autre idée. Intuitivement, une réaction est d'autant plus rapide qu'elle se finit vite. Pour rappel, la fin de la réaction, ou l'état final, c'est quand les concentrations n'évoluent plus. On définit ainsi le temps de réaction comme la durée après laquelle l'avancement atteint sa valeur finale. Une réaction est d'autant plus rapide que son temps de réaction est court.

Ici, on peut revenir à la courbe de concentration de l'érythrosine B en fonction du temps. Le problème, c'est que la réaction est de plus en plus lente vers la fin. A partir de quand peut-on dire qu'une réaction est terminée? On se fixe un autre point de repère : quand la moitié des réactifs a réagi.

Définition

Temps de demi-réaction : Durée après laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

Cette notion est beaucoup plus précise : sur la courbe précédente, la moitié de l'avancement est repérée par cette droite $[B] = \frac{[B]_0}{2}$ et le temps de demi-réaction est précisément à l'intersection.

Attention

Ce n'est pas la moitié du temps de réaction!

Une réaction est d'autant plus rapide que son temps de demi-réaction est court.

On peut alors donner le temps de demi-réaction de la décoloration de l'érythrosine B (avec incertitude).

Transition

Comment peut-on relier la vitesse de disparition en fonction de la concentration des réactifs dans le système?

3 Loi de vitesse en cinétique chimique

3.1 Notion d'ordre

[5] p.56

Ordre d'une réaction

On dit qu'une réaction admet un ordre si on peut la mettre sous la forme :

$$v = k[A]^{m_a}[B]^{m_b} \quad (1)$$

on dit alors que l'ordre **global** de la réaction est $m_a + m_b$ et qu'on a des ordres **partiels** respectifs pour les réactifs A et B m_a et m_b .

Dans le cas de la décoloration de l'érythrozone B (notée E127), que l'on écrit :



Dans le cas où cette réaction admet un ordre, on peut écrire en toute généralité :

$$v = k[\text{ClO}^-]^\alpha [\text{E127}]^\beta \quad (3)$$

On va vouloir vérifier par la suite si c'est vrai et, dans ce cas, déterminer les coefficients k , α et β . On donne un exemple de réaction qui admet un ordre et une qui n'en admet pas (voir [5] p .51)

La méthode généralement suivie est de postuler un ordre pour un réactif étudié et de vérifier l'hypothèse grâce à une régression linéaire judicieusement choisie.

On se restreint souvent à des ordres simples, i.e. 0,1 ou 2. Pour illustrer ces ordres, on étudie une réaction sous la forme $\alpha A \rightarrow \beta B$ dont la constante de réaction est k .

On fait le calcul bien pour une réaction d'ordre 1. La loi de vitesse s'exprime selon :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

. La solution de cette équation différentielle est

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-\alpha kt)$$

où k s'exprime en

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ordre	0	1	2
Vitesse $v(t)$	$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$	$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
Concentration de réactif $[A](t)$	$[A] = [A]_0 - \alpha kt$	$[A] = [A]_0 \exp(-\alpha kt)$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$
Régression linéaire judicieuse	$[A] = f(t)$	$\ln[A] = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \alpha k}$
Unité de k	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Le cas 0 est rare. On insiste sur le fait que les temps de demi-réaction permettent de caractériser l'ordre de la réaction.

Transition

On vient de voir comment on pouvait accéder à la concentration en réactifs au cours du temps lorsque la vitesse de la réaction ne dépend que d'un seul réactif. Cependant, cette situation est un cas particulier, souvent plusieurs réactifs interviennent dans la vitesse de réaction. On va voir par la suite la méthode à adopter pour pouvoir en déduire l'ordre de la réaction. On va pouvoir faire l'application sur notre exemple de l'érythrosine B, qui fait intervenir deux réactifs comment mentionner au début de cette partie.

3.2 Conditions expérimentale : Utilisation des conditions initiales

On a :

$$v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k[\text{ClO}^-]^\alpha [\text{E127}]^\beta \quad (4)$$

On souhaite simplifier la relation qui lie v aux concentrations en E127 et ClO^- et ainsi aboutir à une équation différentielle qui porte sur une unique fonction. On peut proposer deux idées relatives aux conditions initiales :

3.2.1 Dégénérescence de l'ordre

: on introduit ClO^- en excès de telle sorte que sa concentration initiale soit très grande devant l'avancement volumique final. Elle est alors à peu près constante. L'équation différentielle s'écrit donc :

$$-\frac{d[\text{E127}]}{dt} = \underbrace{k[\text{ClO}^-]_0^\alpha}_{k_{\text{app}}} [\text{E127}]^\beta \quad (5)$$

ce qui correspond à une équation différentielle qui ne porte que sur la concentration en érythrosine B. On va donc tester l'ordre par rapport à l'érythrosine B en traçant expérimentalement les différentes régressions linéaires.

En faisant varier les concentrations en ions hypochlorite, on pourra par la suite déterminer l'ordre partiel vis à vis de ClO^- en connaissant les différentes valeurs de k_{app} . On a :

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

, on prend le log pour avoir le β en coefficient directeur de $\ln k_{\text{app}} = f(\ln [\text{ClO}^-]_0)$. On le fait expérimentalement.

3.2.2 Réactifs introduits en proportions stoechiométriques

: dans ce cas, $[\text{E127}](t) = [\text{ClO}^-](t)$ (démonstration via l'avancement). On peut alors déterminer l'ordre global. Car on a :

$$-\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k[\text{E127}]^{\alpha+\beta} \quad (6)$$

Remarque : on pourrait utiliser les deux méthodes simultanément pour déterminer les deux ordres partiels.

Transition

On a finalement un critère pour décrire la vitesse d'une réaction. On peut donc caractériser la vitesse de réaction grâce aux outils vus ci-dessous. Mais comment peut-on influencer cette vitesse ? Quels sont les facteurs influençant la cinétique chimique d'une réaction ?

4 Facteurs cinétiques

4.1 La concentration

On montre l'influence de la concentration sur la réaction d'une réaction. On peut montrer sur une [vidéo](#) ou la refaire nous même avec le [protocole](#). On montre les courbes d'absorbance des 4 solutions d'érythrosine.

On montre qu'en changeant la concentration en eau oxygénée ça change le temps de demi-réaction ? (quantitatif ?)

4.2 La température

Remarque

On peut faire qualitativement ou quantitativement.

[3] p.282 On fait avec l'érythrosine !

On peut pour commencer décrire l'influence de la **température** sur la vitesse de réaction. On utilise pour cela la loi d'Arrhénius qui donne :

$$k = A \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\} \quad (7)$$

où E_a est l'énergie d'activation, elle correspond typiquement à l'énergie à fournir pour qu'un choc entre les réactifs donne les produits et vaut typiquement 10 kJ/mol. On accélère donc une réaction en augmentant la température.

On explique qualitativement ce résultat par l'**agitation thermique**. Plus la température est grande, plus les molécules sont agitées et ont donc de chances de se rentrer dedans.

Ici, on peut faire une manip pour déterminer l'énergie d'activation.

Transition

Quand on chauffe un réacteur, on utilise plus d'énergie que nécessaire pour faire la réaction. De même quand on concentre le milieu, on favorise des réactions parasites, ce qui diminue le rendement. Pourrait-on gagner du temps sur la réaction dans le cadre d'une chimie plus verte ?

4.3 Catalyse

[1] p. 268

Influence du catalyseur

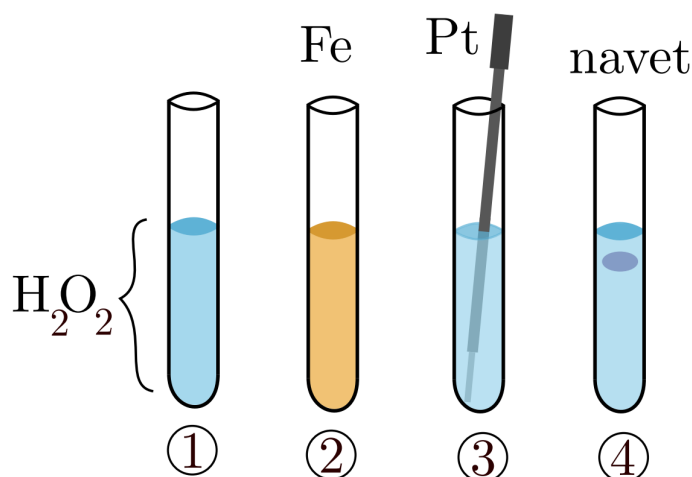
[1]p.263

On présente ici les trois types de catalyse.

Définition

Catalyseur : Espèce qui **augmente la vitesse** d'une réaction **sans en modifier** le bilan ou les caractéristiques thermodynamiques.

Le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel. Étant à la fois réactif et produit, il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction qui modélise la transformation, mais il apparaît dans l'écriture du mécanisme réactionnel. Selon les états physiques du catalyseur et du milieu réactionnel, la catalyse est qualifiée d'homogène ou d'hétérogène ou d'enzymatique.



Remarque

Autre def venant d'un BUP : un catalyseur est une espèce chimique capable d'accélérer une réaction sans en modifier le bilan thermodynamique.

Définition

- La catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (chlorure de fer) [2] p.99, [4] p.280 ;
- La catalyse est dite **hétérogène** lorsque le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs (le platine, Explications p.3) ;
- La catalyse est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une macromolécule biologique (appelé protéine) constituée d'un enchaînement d'acide α -aminés (navet/ pomme de terre).

Remarque

La catalyse enzymatique n'est que un cas particulier de la catalyse homogène.

A l'issue d'une transformation, le catalyseur est régénéré. Il est donc nécessaire de le séparer du milieu réactionnel.

Les enzymes sont des catalyseurs très spécifiques : le plus souvent, chaque enzyme ne catalyse qu'une réaction particulière. Les catalyses enzymatiques sont largement utilisées dans l'industrie des détergents (lessives) et dans l'industrie agroalimentaire (industrie laitière, panification, etc). Les enzymes sont de plus en plus utilisées par l'industrie chimique car elles permettent d'améliorer les rendements, de diminuer les coûts énergétiques en travaillant à basse température et de limiter les rejets toxiques. (exemple : cf. [1] p.270)

Catalyse	Homogène	Hétérogène	Enzymatique
Avantages	Toutes les molécules de catalyseurs sont disponibles.	Facilement recyclable.	Diminution du coût énergétique, augmentation du rendement, limite les rejets toxiques.
Inconvénients	Difficilement recyclable	Seule la surface du catalyseur est disponible.	Spécifique pour une réaction en particulier. Spécifique d'un milieu (solvant, pH)

5 Conclusion

Cette leçon nous a permis de déterminer différents moyens de mesurer la vitesse d'une réaction. Nous avons aussi vu des méthodes pour accélérer ou ralentir une réaction en jouant sur la température, la concentration ou la

présence de catalyseurs. Gardons en tête que nous nous sommes concentrés ici sur des réactions totales mais que le même raisonnement peut être appliqué à des réactions équilibrées. Dans ce cas, les facteurs cinétiques peuvent parfois diminuer le rendement final. Il faut alors faire un compromis entre la vitesse de la réaction et son rendement.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1.2. Évolution temporelle d'un système chimique	
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	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. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures. Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

FIGURE 1 – BO MPSI

BO