
CINÉTIQUE HOMOGÈNE

Niveau

Commentaires du jury

Bibliographie

—

pré-requis

Expériences

- Notions élémentaires de cinétique
- Equilibre chimique

Table des matières

1	Modélisation de la vitesse d'une réaction	3
1.1	Vitesse de réaction (aller vite sur cette partie : c'est des rappels)	3
1.2	Ordre de réaction	3
1.3	Influence de la température	4
2	Méthodes expérimentales de suivi cinétique	5
2.1	Mesure	5
2.1.1	Mesure chimique	5
2.1.2	Mesure physique	5
2.2	Suivi cinétique de l'erithrosine B ou iode ?	5
3	Détermination d'ordre	6
3.1	Modification des concentrations des réactifs	6
3.2	Méthode différentielle	6
3.3	Méthode intégrale	6
3.4	A partir du temps de demi réaction	7
3.5	Détermination du k et du dernier ordre partiel	7

Introduction

La cinétique s'intéresse à la vitesse à laquelle a lieu une réaction chimique. Nous avons déjà parlé d'aspects thermodynamiques qui nous permettent de prédire l'état final du système, mais combien de temps faut-il attendre pour arriver à l'équilibre ? C'est ce à quoi on va essayer de répondre aujourd'hui. D'un point de vue industriel, c'est essentiel ! En effet, si les réactions mettent plusieurs mois à se faire on comprend industriellement cela ne va pas être pratique. Mais cela a également des applications dans la vie courante en effet, nous savons que l'on ne peut pas garder de l'eau de javel trop longtemps. L'ion hypochloreux se décompose selon la réaction : $3\text{ClO}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$. (Cette réaction est assez lente : on a 3 mois pour utiliser un berlingot d'eau de javel.) Autre exemple : le verre est instable.

- Suivi cinétique de transformations chimiques

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

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

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

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

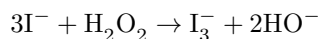
FIGURE 1 – Programme MPSI/PTSI

Aujourd'hui on va parler de cinétique homogène : l'étude de la cinétique de réactions dont tous les réactifs dans la même phase (le plus souvent en solution).

1 Modélisation de la vitesse d'une réaction

1.1 Vitesse de réaction (aller vite sur cette partie : c'est des rappels)

On commence par un exemple : on va regarder comment varient les concentrations du milieu pendant la réaction :



Au cours de la réaction, les concentrations en les espèces varient. On regarde comment elles varient : par exemple, pour une mole de H_2O_2 consommé, on en consomme 3 de I^- : les ions iodures sont consommés trois fois plus rapidement que le peroxyde d'hydrogène.

On définit la **vitesse volumique d'apparition** des produits comme :

$$v(\text{I}_3^-) = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} \text{ et } v(\text{HO}^-) = \frac{d[\text{HO}^-]}{dt} \quad (1)$$

C'est : à quelle vitesse augmente la concentration des espèces.

Raisonnement : pour une mole de I_3^- formé, on en forme deux de H_2O . On a donc :

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times v(\text{I}_3^-) \quad (2)$$

en moles par litre par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La quantité de I_3^- et de HO^- augmente au cours du temps : ces vitesses sont positives. On veut regarder comment varient les concentrations en réactifs : on regarde les quantités :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \text{ et } v(\text{I}^-) = \frac{d[\text{I}^-]}{dt} \quad (3)$$

Comme les concentrations diminuent, ces quantités sont négatives.

On définit donc la **vitesse volumique de disparition** comme :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \quad (4)$$

Et pareil pour I^- .

Cependant ces vitesses sont toutes différentes... Nous aimerions définir une vitesse de réaction qui caractérise de manière unique la réaction.

Vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{\partial[A_i]}{\partial t}$$

Elle s'exprime en mol/L/s.

Temps de demi réaction : Comme la vitesse dépend du temps, comment caractériser le fait qu'une réaction va plus vite qu'une autre ? Une manière de le faire est de définir le temps de demi réaction. Il correspond au temps nécessaire pour obtenir la moitié de l'avancement finale. On retrouve d'ailleurs ce temps dans la désintégration radioactive qui permet notamment la datation carbone.

Pour aller vite : écrire la définition de vitesse de réaction, préciser apparition et disparition. Aller vite, pas le temps de faire un exemple.

1.2 Ordre de réaction

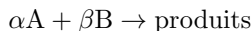
Expérience :

Dans trois tubes à essai, introduire quelques millilitres d'eau oxygénée à 30 volumes ($C = \text{titre}/11,2$). On verse quelques millilitres (même quantité) simultanément dans les tubes à essai du I^- ($C_1 = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_2 = 0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C_3 = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On observe qualitativement que la réaction est plus rapide quand la concentration est plus grande.

On a montré qualitativement que la concentration influençait la vitesse de réaction. On pouvait s'y attendre, plus les solutions sont concentrées plus on augmente la probabilité de choc entre les réactifs et donc la vitesse de réaction. (mais ce n'est pas toujours le cas attention) La question que l'on se pose est comment varie la vitesse de réaction avec la concentration.

Définition :

Soit une réaction



On dit que cette réaction admet un ordre ssi la vitesse de réaction se met sous la forme :

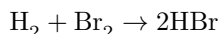
$$v = k[A]^p[B]^q$$

On dit alors que la réaction est d'ordre total $p + q$, et que l'ordre partiel de la réaction vis-à-vis de A (resp. B) est p (resp. q).

Quand une réaction admet un ordre, les ordres partiels sont le plus souvent entiers (0, 1, 2, rarement autre) et parfois demi-entiers.

k est appelée **Constante de vitesse** de la réaction. Son unité dépend de l'ordre de la réaction. Plus elle est grande, plus la réaction est rapide.

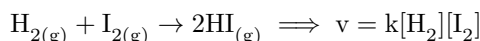
Attention : une réaction n'admet pas forcément un ordre :



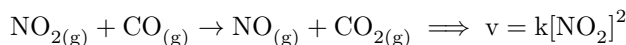
Sa vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{k[H_2][Br]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Exemples :



Ordre global de 2, et ordre 1 vis-à-vis de chacun des réactifs.



Ordre global de 2, ordre 2 vis-à-vis du dioxyde d'azote, de 0 vis-à-vis du monoxyde de carbone.

En chimie, lorsqu'on s'intéresse à la cinétique d'une réaction, on cherche principalement à déterminer si la réaction admet un ordre, et le cas échéant, à le déterminer.

1.3 Influence de la température

On a vu que la constante de vitesse de la réaction nous donnait des informations sur la vitesse de réaction.

Expérience :

Dans deux tubes à essai, introduire quelques millilitres d'eau oxygénée à 30 volumes ($C = \text{titre}/11,2 \simeq 0.026 \text{ mol/L}$). On place un des deux tubes à essai dans un bain d'eau chaude. On verse quelques millilitres (même quantité) simultanément dans les deux tubes à essai du I^- ($C = 0.3 \text{ mol/L}$). On observe qualitativement que la réaction est plus rapide quand la température est plus grande

En 1889, Arrhénius énonce une loi empirique permettant de relier la constante de vitesse à la température :

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

ou encore :

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

R est la constante des gaz parfaits, E_a est l'énergie d'activation que l'on exprime en kJ/mol. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour que la réaction se fasse.

Comme dans la plupart des cas $E_a > 0$ chauffer augmente la cinétique de la réaction. Un ordre de grandeur : une augmentation de 10 degrés correspond à une réaction deux fois plus rapide.

2 Méthodes expérimentales de suivi cinétique

2.1 Mesure

Pour déterminer expérimentalement la vitesse d'une réaction il nous faut être capable de mesurer au cours du temps les concentrations, soit d'un réactif, soit d'un produit. Il y a alors deux approches pour ce relevé de concentration : utiliser la mesure d'une grandeur chimique (ex : une concentration), ou utiliser la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité, pH,...).

2.1.1 Mesure chimique

Le principe est d'utiliser des dosages pour remonter à la concentration. On connaît déjà différentes méthodes de dosages.

Pour pouvoir réaliser ceci on prélève à intervalle régulier une très petite quantité du mélange réactionnel pour la titrer. Comme le temps de mesure (titrage) peut prendre un certain temps, il est souvent nécessaire de faire des trempes, c'est à dire de tremper le mélange réactionnel dans de la glace de manière à diminuer grandement la cinétique de la réaction. On peut aussi le diluer d'un grand facteur (ce qui est surtout efficace pour les réactions d'ordre 2).

- **Avantage :** On sait bien faire les dosages, il n'y a pas besoin de matériel trop extravagant. Surtout, on a une mesure directe de concentration.
- **Désavantage :** On doit prélever dans le mélange réactionnel régulièrement. On dit que c'est une méthode destructive.

2.1.2 Mesure physique

Les mesures chimiques correspondent à un suivi électrochimique (potentiométrique, conductimétrique), optique (absorbance), de pression (manométrie), volume (dilatométrie) ou spectroscopie (IR, RMN). Il faut qu'une grandeur physique varie et puisse être mesurée au cours du temps.

- **Avantage :** Mesure rapide (pas forcément), in situ et non destructive.
- **Désavantage :** La mesure nécessite un étalonnage.

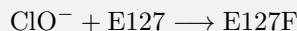
2.2 Suivi cinétique de l'érythrosine B ou iode ?

Erythrosine B : TP titrage 2 : Utiliser l'interface numérique pour être plus efficace :

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.

Etant colorée rose, l'érythrosine B absorbe dans le domaine du visible. La longueur d'onde correspondante est $\lambda = 528 \text{ nm}$ (tracer le spectre en préparation ?).

On s'intéresse ici à la réaction des ions hypochlorite qui oxydent l'érythrosine B (noté E127), pour former l'énolate correspondant, appelée forme 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.

Il faut commencer par faire un spectre de l'érythrosine et doser les ions hypochlorites ($C = 2 \text{ mol/L}$)
Ensuite on fait un suivi cinétique dans plusieurs configurations

Incertitudes Pour les acquisitions, on se donne le temps d'échantillonnage comme erreur. 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 $\pm 1,5 \text{ nm}$.

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

On a effectué le suivi cinétique d'une réaction. En dérivant la courbe obtenue, on a accès à la vitesse de la réaction au cours du temps. Mais, on l'a dit, ce qui nous intéresse le plus c'est l'ordre éventuel de la réaction.

Solution	1	2	3	4
V_{ClO^-} (ml)	3,0	5,0	8,0	10,0
V_{eau} (ml)	17,0	15,0	12,0	10,0

TABLE 1 – Volumes des solutions. Toujours prendre 10 mL d'erithrosine B de concentration $C = 8.5 \times 10^{-6}$ mol/L

3 Détermination d'ordre

3.1 Modification des concentrations des réactifs

Mélange stoechiométrique On suppose que la réaction précédente admet un ordre :

$$v = k[ClO^-]^\alpha [E127]^\beta$$

Si on prend comme condition initiale : $[ClO^-] = [E127]$ alors on a

$$v = k[E127]^{\alpha+\beta}$$

On peut alors en une acquisition remonter à l'ordre globale et k. Pour déterminer les ordres partiels il ne nous manque plus qu'une acquisition :

Dégénérescence d'ordre : Le principe de ce choix de condition initiale et de mettre en large excès un des réactif, par exemple ici ClO^- . De la sorte on peut considérer que sa concentration ne varie quasiment pas pendant toute l'expérience. Nous pouvons alors écrire différemment la vitesse de réaction :

$$v = k_{app}[E127]^\beta \text{ avec } k_{app} = k[ClO^-]_0^\alpha$$

, constante au cours de la réaction (pas besoin de connaître α !). Ainsi en analysant l'évolution de la vitesse au cours du temps on peut remonter à l'ordre partiel.

3.2 Méthode différentielle

La méthode différentielle est élaboré par Van't Hoff en 1884. Elle est utile quand on a aucune idée de l'ordre d'une réaction, mais qu'on pense que la réaction en admet un.

Le principe est de tracer le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme d'une concentration. Pour que cela marche il faut que l'on soit dans un cas de dégénérescence d'ordre ou de mélange stoechiométrique. Dans le cas qui nous intéresse par exemple, on est dans un cas de dégénérescence d'ordre. On a alors :

$$v = k_{app}[E127]^\beta \implies \ln(v) = \ln(k_{app}) + \beta \ln([E127])$$

Ainsi la pente nous donne l'ordre partielle en E127.

On présente le Code. La figure 2 fait apparaitre la méthode différentielle... On observe qu'elle est dans notre cas imprécise. Il faudrait avoir une mesure d'absorbance plus précises ou moins de points.

Le problème de cette méthode est quelle nécessite suffisamment de points pour pouvoir dériver convenablement.

3.3 Méthode intégrale

Dans cette méthode, on fait l'hypothèse d'un ordre, on résout l'équation différentielle associé et on compare au résultat.

Prenons le cas d'ordre 1 : On a $-\frac{d[E127]}{dt} = k_{app}[E127]$ C'est une équation différentielle du première ordre que l'on sait résoudre :

$$[E127](t) = [E127]_0(\exp(-k_{app}t))$$

Attention, cela peut dépendre des coefficients stoechiométrique qui ici sont simples On peut faire pareil pour tous les autres ordres (sur diapo ?)

- $\beta = 0$: $[E127](t) = [E127]_0 - k_{app}t$
- $\beta = 1$: $[E127](t) = [E127]_0(\exp(-k_{app}t))$

$$- \beta = 2 : \frac{1}{[E127](t)} - \frac{1}{[E127]_0} = k_{app}t$$

On utilise le code pour faire l'ajustement. Il y a a priori 4 courbes donc 4 ajustements... On écrit au tableau celle correspondant à l'acquisition fait en live. L'incertitude est donné par la méthode de la distance orthogonales (mais je n'ai pas mis d'incertitudes sur l'absorbance ni sur le temps à ce niveau là...)

3.4 A partir du temps de demi réaction

On peut déterminer le temps de demi réaction en faisant une hypothèse sur l'ordre : Le temps de demi réaction correspond à $\tau_{1/2}$ tel que $[E127](\tau_{1/2}) = [E127]_0/2$. On a donc

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$$

Ici on a un temps de demi réaction indépendant du temps.

On peut faire de même pour les autres cas :

- $\beta = 0 : \tau_{1/2} = \frac{[E127]_0}{2k_{app}}$ On remarque ici que si la concentration de départ change, le temps de demi réaction change aussi.
- $\beta = 1 : \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$
- $\beta = 2 : \tau_{1/2} = \frac{1}{k_{app}[E127]_0}$

Ordre	$t_{1/2}$
0	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{k[A]_0}$

TABLE 2 – Tableau des expressions des temps de demi-réaction.

On observe que plus k est grande, plus le temps de demi réaction est court : c'est cohérent.

3.5 Détermination du k et du dernier ordre partiel

Ici on a réalisé différentes réactions toujours en dégénérescence d'ordre mais pour des valeurs différentes de concentration, ce qui nous donne différents k_{app} . Si on a accès à suffisamment de valeurs, on peut effectuer une régression linéaire pour retrouver l'ordre partiel vis-à-vis du réactif en excès. Sinon, c'est une mesure en un point.

On peut alors déduire l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite. C'est le dernier graphe du code. On observe que les points sont alignés ce qui est cohérent avec un ordre partiel de 1. La pente nous donne k . Ici la régression est à nouveau faite avec la méthode de la distance minimale, mais cette fois-ci il y a des incertitudes.

Conclusion

Nous avons vu des méthodes expérimentales pour caractériser la vitesse d'une réaction. Nous avons particulièrement avec la notion d'ordre de réaction quantifier l'influence de la concentration des différents réactifs dans la vitesse de réaction. Nous avons également vu que la température était un facteur cinétique déterminant. Il existe d'autres facteurs cinétiques comme l'utilisation de catalyseurs qui permettent d'accélérer les réactions chimiques, ce qui est nécessaire en synthèse industrielle. Aujourd'hui, on s'est placé dans le cadre des solutions aqueuses, mais on peut tout à fait s'intéresser à la cinétique des réactions nucléaires, ce qui fera l'objet d'un autre chapitre.

Autres méthodes de détermination d'ordre non abordées : ordre initial, une réaction peut avoir un ordre initial sans admettre d'ordre, vitesse initiale.