

LC21 – CINÉTIQUE HOMOGENE

4 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : CPGE

Extraits du programme

Formation expérimentale

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

Mettre en oeuvre 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 oeuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

Formation disciplinaire

En réacteur fermé de composition uniforme

Vitesses 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.

Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.

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 stoechiométriques.

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

Bibliographie

- ♣ *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, J'intègre*, Fosset, Bau- → La base de la leçon
din et Lahitète
- ♣ *Chimie MPSI-PTSI, Grécias* → D'autres exemples
- ♣ *L'oxydoreduction, Sarrazin, Verdaguer* → Bouteille bleue
- ♣ *40 expériences illustrées de Chimie organique et* → Érythrosine B
générale, Martinand-Lurin, Grüber

Prérequis

- Loi de Beer-Lambert
- Équations Bilans

Expériences

- ♣ Bouteille Bleue
- ♣ Érythrosine B x3 ou plus en préparation

Table des matières

1	Modèles cinétiques	3
1.1	Vitesse de réaction	3
1.2	Loi de vitesse, ordres partiels, ordre global	4
1.3	Constante de vitesse et loi d'Arrhénius	4
2	Suivi expérimental d'une cinétique	5
2.1	Méthodes de suivi	5
2.2	Méthode par absorbance	5
2.3	Exemple de suivi cinétique	6
3	Détermination des paramètres de modélisation	7
3.1	Exploitation des conditions expérimentales	7
3.1.1	Le mélange stoechiométrique	7
3.1.2	Dilution d'Ostwald, dégénérescence de l'Ordre	7
3.2	Méthodes intégrales et différentielles	7
3.2.1	Méthode différentielle	7
3.2.2	Méthode intégrale	8
3.3	Exploitation des courbes	8
3.4	Résolution d'exercice	8

Introduction

La cinétique chimique est l'étude de l'aspect temporel de la réaction chimique. Elle vient en complément de l'étude thermodynamique qui ne s'intéresse elle qu'aux états initiaux et finaux. Ainsi la thermodynamique prédit que le diamant ne devrait pas exister en surface (graphite forme stable). C'est la cinétique qui prédit aussi que les aliments se conservent mieux au froid qu'à température ambiante.

On peut aborder la cinétique sous deux angles : microscopique avec l'étude des mécanismes et macroscopique, s'appuyant sur des résultats expérimentaux. Cette leçon (et en MPSI en général), on ne s'intéresse qu'à l'étude macroscopique de la cinétique.

On va commencer par définir les outils utilisés en cinétique. On considère dans toute la leçon des systèmes **fermés** (sans échange de matière avec l'extérieur), **isothermes** (à température constante), **homogènes** (constitués d'une seule phase), ce qui simplifiera l'étude pour une première approche de la cinétique.

Pour introduire par l'exemple sans manip, on peut parler de la forme la plus stable du carbone : le graphite. Un diamant ne va pas naturellement se transformer en graphite, parce qu'il est cinétiquement bloqué.



[PROBLÉMATIQUE] La bouteille bleue :

☞ Sarrazin p179, <https://youtu.be/PRa4utKz03I>

Le bleu de méthylène est un indicateur coloré qui permet de suivre les propriétés redox du milieu. Sa forme oxydée est bleue, alors que sa forme réduite est incolore. Le glucose réduit BM en BMH, initialement la bouteille est incolore. Lorsqu'on l'agite, l'O₂ dissous oxyde la forme réduite BMH et le milieu prend une coloration bleue. On observe la réaction (1) est plus lente que la (2).

1 Modèles cinétiques

1.1 Vitesse de réaction

Considérons une réaction sous la forme

$$0 = \sum_i \bar{\nu}_i A_i$$

où $\bar{\nu}_i$ est le coefficient stoechiométrique algébrique de l'espèce i (négatif si c'est un réactif, positif si c'est un produit).

La **vitesse de formation** de l'espèce i s'écrit alors

$$v_i = \frac{dn_i}{dt} = \bar{\nu}_i \frac{d\xi}{dt}$$

On peut alors définir une vitesse unique de réaction, exprimée en mol/s, par

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Cependant, cette vitesse est une variable extensive. C'est pourquoi on préfère définir une **vitesse (volumique) de réaction**, exprimée en mol/L/s, par

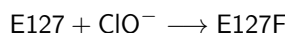
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Pour une transformation isochore (ce qui sera le cas dans toute cette leçon), on écrit alors

$$v = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

Exemple

Afin de mieux visualiser ces notations, on utilise comme exemple la réaction de l'erythrosine B (colorant rose, appelé E127), avec ClO^- qui forme une espèce nommée E127F :

**1.2 Loi de vitesse, ordres partiels, ordre global**

Pour certaines réactions chimiques, à température constante, la vitesse de réaction peut s'écrire en fonction des concentrations des réactifs sous la forme :

$$v = k \prod_{\text{réactif } i} [A_i]^{\alpha_i}$$

où k est la **constante de vitesse** de la réaction et α_i est l'**ordre partiel** par rapport au réactif A_i , *a priori indépendant* de v_i .

On appelle **ordre global** α de la réaction la somme des ordres partiels : $\alpha = \sum_i \alpha_i$.

Exemple

La vitesse de la réaction de l'E127 se met sous la forme $v = k[\text{E127}]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta$

En général, la concentration des réactifs ET des produits interviennent, si bien que l'on a $v = k \cdot f([A_i])$

Exemple

Pour la réaction $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$, on a $v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}$.

1.3 Constante de vitesse et loi d'Arrhénius

La constante de vitesse k d'une réaction est une grandeur dont l'unité dépend de l'ordre global de la réaction. En notant γ cet ordre global, k s'exprime en $\text{L}^{\gamma-1} \text{mol}^{1-\gamma} \text{s}^{-1}$.

Exemple

Pour la réaction de E127, $\gamma = 1$. On en déduit que k s'exprime en s^{-1} .

La **loi semi-empirique d'Arrhénius** permet d'exprimer k avec la relation

$$k = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_A}{RT}\right) \iff \frac{d \ln k}{dt} = \frac{\mathcal{E}_A}{RT^2}$$

où l'**énergie d'activation molaire** \mathcal{E}_A et A ne dépendent pas de la température. Cette loi, bien que trouvée de façon expérimentale, a été "démontrée" en peu plus tard par la théorie.

On peut interpréter cette loi de la façon suivante : plus on chauffe, plus les molécules s'agitent donc plus on a de collisions par unité de temps donc plus la réaction est rapide.



On peut ainsi comprendre la manip de la bouteille bleue faite en introduction.

Ordre de grandeur

Si $\mathcal{E}_A \simeq 50$ kJ/mol, alors k est doublée si T augmente de 10°C . En général, les réactions ont des énergies d'activation entre 40 et 130 kJ/mol.

↓
 | Tout ça est bien beau mais comment déterminer expérimentalement cette vitesse de réaction? Réponse : en
 | accédant à l'évolution des concentrations en fonction du temps.



2 Suivi expérimental d'une cinétique

Nous voulons maintenant suivre l'évolution avec le temps d'une concentration.

2.1 Méthodes de suivi

On rappelle que pour déterminer la composition d'un système on a globalement titrage, dosage, conductimétrie, pH-métrie et absorbance.

Ici on veut suivre une concentration en direct, alors il faut réfléchir à ce qui est le meilleur compromis de vitesse, d'efficacité et de non destructivité. Le titrage, c'est mort, il faut prélever et détruire. Le dosage, c'est trop long, il faut diluer et doser proprement à chaque fois. Ce sont des méthodes chimiques, elle nécessitent l'établissement d'un équilibre et sont donc inenvisageables.

Il est à noter qu'elles sont cependant faisable à condition d'effectuer une **trempe** de la réaction, *i.e.* un refroidissement brutal qui arrête la réaction.



Réalisation d'une trempe

🔗 <https://youtu.be/PRa4utKz03I>

⌚ 1mn

"Bouteille bleue" dans deux tubes à essai. On en plonge un dans un bain de glace. L'autre devient incolore, pas celui dans la glace => réaction arrêtée :)

Les méthodes de suivi conductimétrique et pH-métrique sont en revanche rapides, faites *in-situ*, et donc nettement plus avantageuses. Ce sont des méthodes physiques, reposant sur des propriétés des molécules plutôt que sur leur réactivité.

Pour l'exemple qui suit, nous avons donc décidé de faire un suivi d'absorbance!

2.2 Méthode par absorbance

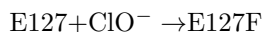
Dans la limite des faibles concentrations si on a une seule espèce qui absorbe à la longueur d'onde que l'on choisit, on a, avec C la concentration de l'espèce et A_0 une constante :

$$A = A_0 \times \frac{C}{C^0} \quad (1)$$

Ainsi pour suivre l'évolution de la concentration il suffit de suivre l'évolution de l'absorbance.

Il est à noter que le temps de réaliser la mesure d'absorbance, la réaction chimique va continuer à se produire. Il est donc important de réaliser les mesures d'une façon reproductibles, en chronométrant précisément le temps entre le prélèvement dans le milieu réactionnel et la prise de mesure.

2.3 Exemple de suivi cinétique



Posons un peu les détails. E127 est une espèce colorée avec un maximum d'absorbance autour de 528nm. $A = \epsilon \ell [\text{E127}]$. E127F pour sa part n'est pas coloré, ce qui est cool parce qu'on peut ainsi faire le suivi cinétique très facilement !



Suivi cinétique, erythrosine B (E127)

↗ 40 expériences illustrées p.132-140

⊖ 2mn

En préparation : Faire le blanc, trouver un moyen de suivre le spectro proprement par ordinateur. On fait différentes concentrations

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

Il y a deux possibilités pour démarrer l'expérience :

- Verser rapidement un volume d'eau de Javel depuis un bécher contenant un volume précis d'E127 : on perd en précision sur la quantité de matière initiale de ClO^- mais on gagne en rapidité pour avoir des mesures d'absorbance le plus tôt possible.
- On verse moins rapidement l'érythrosine B avec une pipette graduée/jaugée, on perd en rapidité mais on gagne en précision sur le volume introduit ; pour avoir une exploitation des courbes quantitatives la plus fiable possible, on utilise cette méthode. !

Finalement, on homogénéise (toujours le plus rapidement possible) la solution et on la verse dans une cuve sans oublier d'avoir fait le blanc avec l'eau de Javel qui a une petite coloration (epsilonesque). On lance l'acquisition !

Penser à en faire une deuxième cuve en dehors du spectro pour montrer ce qu'il se passe.

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

Prendre un échantillonnage régulier court (2s par exemple pour pouvoir dériver).

| On a obtenu la concentration en fonction du temps, il faut alors traiter ces informations pour obtenir des informations quand à la cinétique de la réaction.



Maintenant on a la concentration en fonction du temps, on a très fortement envie de trouver la loi de vitesse pour généraliser.

Dans le cadre d'une leçon sans expériences, il faut prendre un jeu de données connu pour suivre l'évolution d'une réaction.

3 Détermination des paramètres de modélisation

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

3.1 Exploitation des conditions expérimentales

Un choix adapté de conditions expérimentales permet de simplifier l'expression de la loi de vitesse.

On met tous les tableaux d'avancement sur diapo!

3.1.1 Le mélange stoechiométrique

	E127	ClO ⁻	E127F
État initial	[E127] ₀ = c ₀	[ClO ⁻] ₀ = c ₀	0
État intermédiaire	c ₀ - x	c ₀ - x	x

[E127]₀ = [ClO⁻]₀, donc ces concentrations restent égales tout au long de l'expérience, ce qui donne une vitesse $v = k[E127]^{\alpha+\beta}$.

On obtient l'ordre global.

3.1.2 Dilution d'Ostwald, dégénérescence de l'Ordre

MÉTHODE QUE L'ON UTILISE NOUS

On met un des deux en tellement grande quantité par rapport à l'autre que les variations de concentration du premier sont négligeable. $v = k_{app}[E127]^{\alpha}$, avec $k_{app} = [ClO^{-}]_0^{\beta}$.

	E127	ClO ⁻	E127F
État initial	[E127] ₀	[ClO ⁻] ₀	0
État intermédiaire	[E127] ₀ - x	≈ [ClO ⁻] ₀	x

On obtient l'ordre partiel, et le tracé de cette méthode avec plusieurs concentrations initiales en le diluant permet de déterminer l'autre ordre.

Une fois qu'on a fait ça, on peut déterminer les ordres et trouver la loi de vitesse!

3.2 Méthodes intégrales et différentielles

Pour trouver la loi de vitesse, on veut une expression analytique de [E127](t). On a déjà que la vitesse est en $v = k[E127]^{\gamma}$. Pour ce faire, deux méthodes!

3.2.1 Méthode différentielle

On utilise le logarithme afin de se simplifier le calcul. En effet des puissance c'est difficile d'y faire une régression, alors qu'une droite, rien de plus simple.

$$v = \frac{d[E127]}{dt} = k[E127]^\gamma$$

$$\ln(v) = \ln\left(\frac{d[E127]}{dt}\right) = \ln(k) + \gamma \ln([E127])$$

On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln[E127]$ et on a une droite de pente γ , d'ordonnée à l'origine $\ln k$!

Problème, les dérivées numériques c'est pas toujours la panacée, on peut les contourner avec la méthode intégrale.



Méthode différentielle



⊖ 1mn

On fait la méthode différentielle et ça donne une idée de γ .

3.2.2 Méthode intégrale

MÉTHODE QUE L'ON UTILISE ICI

En pratique les ordres partiels ou globaux sont des nombres entiers, donc 1, 2 ou 3. On va traiter les trois cas.

Ordre	Expression
$\alpha = 0$	$[E127] = -k \times t + [E127]_0$
$\alpha = 1$	$\ln[E127] = -k \times t + \ln[E127]_0$
$\alpha = 2$	$\frac{1}{[E127]} = k \times t + \frac{1}{[E127]_0}$



Méthode intégrale



⊖ 2mn

On trace alors les trois possibilités, et on voit laquelle fait le plus une droite !

3.3 Exploitation des courbes

En regardant quelle courbe est une droite, on valide l'hypothèse correspondante. L'expression correspondante de $[E127]$ en fonction du temps permet de remonter à k_{app} et α .

Il suffit alors de répéter l'expérience pour différentes valeurs de $[ClO^-]_0$ et de tracer $\ln(k_{app})$ en fonction de $[ClO^-]_0$ pour obtenir k et β (ce n'est pas une méthode différentielle cependant).

3.4 Résolution d'exercice

Résoudre un exercice typique trouvé en ligne, de façon à donner la méthode propre de résolution de ce type de problèmes. Cela permet de remplacer les expériences.

➤ http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/TD_chapitre3_corrige1.pdf

➤ https://chimie-pcsi-jds.net/exercices/cinetique_exercices.pdf

Conclusion

Cinétique = important car informations complémentaires à la thermo (cf Diels-Alder endo, exo, **Est-ce qu'on parle vraiment de ça? c'est de la PC...**).

Une expérience = un ordre (partiel ou global) + une constante de vitesse (Apparente ou pas)

On peut ouvrir sur la description microscopique, la détermination de E_a si pas fait, les réacteur ouverts, sur la décroissance radioactive (étude documentaire au programme).