

LC21 - Cinétique homogène

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

18 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

- *Chimie Tout-en-un J'intègre MPSI-PTSI* → Chapitre 4 pour la base
- <https://www.youtube.com/watch?v=EtT1QYURreY> → Vidéo de l'expérience de la bouteille bleue
- *Oxydoréduction concept et expériences Sarrazin* → Expérience de la bouteille bleue
+ **JFLM**
- *40 expériences illustrées Martinand-Lurin et* → Érythrosine
Grüber + de Boeck
- Site → La deuxième expérience compare la cinétique pour des concentrations différentes. La troisième vidéo explique le suivi par spectrophotométrie.

- Même site → Idéal pour remplacer l'expérience le jour J! On peut même vérifier l'ordre.

Prérequis

Expériences

- Vitesses de réaction, de formation, de disparition ☹

Table des matières

Table des matières	1
1 Vitesse de réaction	3
1.1 Définition du système et rappels	3
1.2 Hypothèse d'ordre	4
1.3 Loi d'Arrhénius	5
2 Méthodes expérimentales (obtention des courbes)	6
2.1 Méthodes physiques	7
2.2 Méthodes chimiques	7
3 Détermination d'un ordre (exploitation des courbes)	8
3.1 Astuces aux conditions initiales	8
3.2 Méthode différentielle	9
3.3 Méthode intégrale	10

Programme

- 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
<p>En réacteur fermé de composition uniforme</p> <p>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.</p> <p>Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.</p>	<p>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.</p> <p>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.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.</p>
<p>Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.</p>	<p>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.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents, découvrir la notion de mécanismes réactionnels</p>

FIGURE 1 – Programme MPSI / PTSI

Introduction

Le plus souvent au labo les réactions sont en solution, on fait réagir des solutés ensemble (quasiment toute l'orga). L'idée de la leçon d'aujourd'hui est d'appliquer les outils de la cinétique à ces réactions pour étudier leur cinétique. (possibilité de montrer l'expérience de la bouteille bleue en intro pour dire qu'on va aussi expliquer l'impact de la température sur la cinétique)

Définition : Cinétique homogène

La **cinétique homogène** est l'étude de la cinétique de réactions dont tous les réactifs dans la même phase (le plus souvent en solution)

Comme on n'a pas d'expérience, on se sert beaucoup du site mit en biblio. Lui il utilise pas l'érythrosine E127 mais le jaune orangé S E110. La réaction étudiée se fait aussi avec les ions hypochloreux donc il suffit juste de remplacer tout les E127 par des E110!

1 Vitesse de réaction

♣ *J'intègre, p.189*

1.1 Définition du système et rappels

Nous limiterons cette leçon à l'étude de solutions (contenant donc les réactifs en solutés) représentant des systèmes **fermés** (sans échange de matière avec l'extérieur), **isochore** (volume constant) et **isothermes** (à température constante).

Réaction du type!

$$\sum_i \nu_i A_i$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique du composé i .

L'exemple qui nous suivra lors de cette leçon est l'exemple de la décoloration de l'érythrosine B, un colorant synthétique rose, qui sera symbolisé par son symbole européen E127.

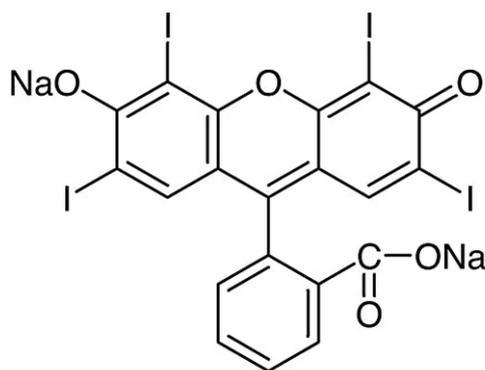
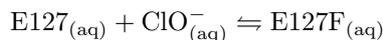


FIGURE 1.1 – Erythrosine B E127 Wikipédia

La réaction qui nous intéresse aujourd'hui est la réaction de l'érythrosine B E127 avec l'anion hypochlorite ClO^- (que l'on trouve dans l'eau de Javel) qui donne le composé **incolore** E127F.



Écrire rapidement un petit tableau d'avancement **en moles** pour définir ξ l'avancement molaire. On rappelle alors l'expression de la vitesse de réaction volumique r :

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

avec V le volume de la solution. Une petite AD qui mange pas de pain permet d'avoir en r en mol/L/s.

Intensivité

En ayant divisé par V la vitesse de réaction est une grandeur intensive, voilà ça peut être utile de le savoir.

On remarque alors avec le tableau d'avancement qu'on peut réécrire r avec les concentrations des espèces en jeu :

$$r = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{E127}]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[\text{E127F}]}{dt}$$

On vérifie bien dans ce cas particulier l'égalité de la vitesse de réaction et des vitesses d'apparition/disparition pondérées par les nombres stœchiométriques.

Cette expression de la vitesse de réaction est quand même pas facile à utiliser.. Y en aurait pas une autre ?

1.2 Hypothèse d'ordre

Expérimentalement, on constate que la vitesse volumique de réaction peut parfois s'écrire sous une forme bien particulière :

$$r = k \prod_{i,\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$$

On dit que **la réaction admet un ordre**. On va analyser cette expression dans notre cas particulier, qui peut se mettre sous cette forme (comme on va le voir expérimentalement) :

$$r = k [\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

Points importants :

- α, β sont dits les **ordres partiels** de la réaction et $\alpha + \beta$ l'ordre total de la réaction
- les ordres partiels sont le plus souvent des entiers positifs mais ils peuvent aussi être demi-entiers voire négatifs
- k est la constante de réaction, dont l'unité est ajustée pour bien avoir r en mol/L/s (exemple pour $\alpha = 1 = \beta$ k est en L/mol/s)
- **dans le cas le plus général**, les ordres partiels n'ont rien à voir avec les nombres stœchiométriques (on se limite à ça, on garde les actes élémentaires de Van't Hoff pour les questions)

Réactions sans ordres

Il est important de bien rappeler que de nombreuses réactions n'admettent pas d'ordre. On peut alors projeter l'exemple de la réaction chimique de formation de bromure d'hydrogène pour laquelle la vitesse de réaction se met sous la forme plus générale d'une fraction rationnelle.

Nous nous placerons pour la suite dans le cadre des réactions admettant un ordre (heureusement pour nous c'est le cas de la décoloration de l'érythrosine). Nous admettons alors pour la suite la forme de la vitesse de réaction.

$$r = k [\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$$

Mais à première vue, cette expression ne paraît pas capable de rendre compte de la dépendance phénoménologique de la cinétique avec T . (retour sur l'expérience de la bouteille bleue ou la faire maintenant).

Manip' : Bouteille bleue

↪ *JFLM, p.131, Sarrazin + petite vidéo + autre petite vidéo*

Faire la manip deux fois, une fois chauffée et une fois pas. Bien préciser que ce qui nous intéresse c'est la cinétique homogène donc après agitation, quand le bleu de méthylène réagit avec l'oxygène dissous.

| Mais où se cache donc cette dépendance en température dans r ?

1.3 Loi d'Arrhénius

↪ *J'intègre, p.214*

On l'a vu, augmenter T accélère la réaction et donc augmente r . Pour notre réaction qui admet un ordre, cela demande à regarder les dépendances en T des concentrations, des ordres et de la constante de vitesse k .

Empiriquement, les ordres ne dépendent pas de T et augmenter T ne change pas les concentrations (précision : ça change pas *immédiatement* les concentrations mais ça a forcément un impact vu que ça joue sur la vitesse de réaction...). Il ne reste plus que k !

Expérimentalement, on constate en effet que la constante de vitesse k dépend de T et l'expression $k(T)$ est donnée par la formule d'Arrhénius (Sudéois, PN 1903) :

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

dans laquelle on a :

- E_a l'énergie d'activation molaire en J/mol (dépendante ou non de T mais on va dire que non dans un intervalle de température modéré). **OdG** : quelques dizaines de kJ/mol
 - R la constante des GP
 - la fameuse température T en Kelvin
- que l'on peut aussi écrire sous forme intégrée :

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

qui fait apparaître \mathcal{A} le **facteur pré-exponentiel** (mais quel nom éclaté au sol) considéré aussi indépendant de T .

Formule semi-empirique

Arrhénius a trouvé cette loi de manière empirique mais la théorie des collisions permet de la retrouver.

Interprétation(s)

On peut interpréter cette formule de deux manières :

- soit comme une barrière de potentiel (énergie **d'activation**) de hauteur E_a que l'on essaie de franchir avec l'énergie thermique d'agitation
- soit : plus on chauffe, plus il y a de l'agitation thermique, plus il y a de chocs par unité de temps, ce qui correspond bien à une accélération de la réaction.



a pour loi de vitesse empirique :

$$r = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{[\text{HBr}]}{m[\text{Br}_2]}}$$

FIGURE 1.2 – Réaction sans ordre

OdG stylé

Pour une énergie d'activation de 50 kJ/mol, augmenter la température de 10 degrés Celsius (de 20 à 30 C) revient à multiplier par deux la vitesse de la réaction! Et pour $E_a = 200$ kJ/mol ça multiplie par 15!

2 Méthodes expérimentales (obtention des courbes)

♣ *J'intègre p.195*

Concentrons-nous sur l'étude des équations en solution. Pour étudier la cinétique d'une réaction en solution, il s'agit de suivre l'évolution de la concentration d'un réactif ou d'un produit. La forme des courbes nous permettront ensuite de conclure sur les caractéristiques de la cinétique de la réaction.

On peut classer les différentes méthodes de suivi cinétique en deux catégories...

2.1 Méthodes physiques

Ces méthodes se reposent sur l'observation temporelle d'une grandeur physique directement liée à la concentration d'une espèce intervenant dans la réaction.

De manière générale, on demande à une méthode de suivi cinétique physique qu'elle soit rapide. Le système ne doit que peu évoluer, pendant l'obtention d'un point. Sinon évidemment ça nique tout !

Exemples

- Mesures de pression (manométrie)
- Mesures de volume (dilatométrie, *latométrie*)
- Mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie)
- Mesures optiques (spectrophotométrie, réfractométrie)

En vrai pour les deux premières, c'est plutôt dans un cas où la phase étudiée est gazeuse. Les grandeurs sont liées à la pression partielle.

Avantages

- Mesures rapides
- Mesures automatisables
- Mesures non destructrices

Inconvénients

- Besoin d'étalonner l'appareil (pas de mesure de concentration absolue)
- Nécessitent certaines conditions d'application (cf. conditions d'application de BEER-LAMBERT...)

Expérience : Suivi cinétique de la réaction de l'érythrosine B par spectrophotométrie

🔗 Martinand p.132-140 ou de Boeck

⌚ 7 min

Choisir des concentrations :

- $[E127]_0 \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[E127]_0 \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ne pas oublier :

- Faire le blanc avec l'eau de Javel
- Dire qu'on se place à la longueur d'onde d'absorption maximale (avoir fait un spectre entier avant) pour augmenter la sensibilité et diminuer l'incertitude 🔗 *J'intègre p.198*
- Lancer le chrono au début du contact
- Utiliser un pipette pour verser un volume précis de E127
- Homogénéiser le mélange
- Retirer la cuve à la fin du suivi

Prendre des points toutes les 10 secondes un truc comme ça...

2.2 Méthodes chimiques

Il existe d'autres manière d'accéder plus directement à une concentration : les dosages. Il s'agit de prélever des échantillons périodiquement dans le mélange en réaction afin de les doser à côté. Afin que la réaction ne se poursuive pas dans l'échantillon lui-même, on réalise une **trempe chimique**, processus souvent constitué des étapes suivantes :

Dilution La vitesse est ralentie si on dilue bien les espèces. En plus, tant qu'on connaît le facteur de dilution précisément, on pourra toujours remonter à la concentration initiale.

Refroidissement On peut aussi ralentir la réaction en abaissant la température. Ceci est surtout possible si la réaction se faisait de basse à chaud.

Disparition d'un réactif ou catalyseur On peut tout simplement détruire l'un des réactifs et doser un autre. Pour ça il faut évidemment que la réaction de destruction soit rapide devant la réaction étudiée.

On utilise souvent des dosages acido-basique, d'oxydo-réduction, par complexation ou précipitation. Mais d'autres méthodes peuvent aussi être employées telle la CCM (comparaison qualitative de la taille des tâches dans les différents échantillons).

3 Détermination d'un ordre (exploitation des courbes)

Quand on parle d'étudier la cinétique d'une réaction on cherche tout d'abord à répondre à la question suivante : La réaction suit-elle un ordre ? Si c'est bien le cas, on la caractérise par deux choses :

- Les ordres partiels de chaque réactif.
- La constante de réaction.

3.1 Astuces aux conditions initiales

NB

On peut déplacer cette partie après la méthode différentielle voir même ne pas en faire une partie entière et juste expliquer la dégénérescence de l'ordre dans la méthode intégrale...

Reprenons l'exemple de l'érythrosine. À partir d'un nuage de points, on va généralement pouvoir remonter à deux grandeurs (par régression affine). Or ici, on a trois paramètres à identifier : les deux ordres partiels ainsi que la constante de réaction. En fonction des paramètres qui nous intéressent, on peut utiliser différentes astuces simplificatrices :

Mélange stoechiométrique

But

Déterminer un ordre global

En utilisant un mélange stoechiométrique, on va pouvoir écrire à tout instant que

$$[\text{E127}] = [\text{ClO}^-] \implies v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta = k[\text{E127}]^{\alpha+\beta}$$

Ainsi les ordres partiels se confondent et on ne pourra déterminer que l'**ordre global** $\alpha + \beta$ (et k). Une autre série de mesure nous donnera accès directement à un ordre partiel et on pourra ainsi en déduire le deuxième... Comment faire ?

Dilution d'OSTWALD ou dégénérescence de l'ordre

But

Déterminer un ordre partiel

Cette fois-ci, l'idée est d'introduire l'un des réactifs en large excès (celui qui ne nous intéresse pas). C'est ce qu'on a fait des le suivi au spectro ! Dans une telle configuration, la concentration de ce réactif va peu varier :

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

Tout se passe comme si la réaction ne faisait plus intervenir qu'un seul des réactif (celui qui nous intéresse). On peut alors déterminer son ordre partiel. Pour accéder au deuxième, utiliser la même méthode en inversant les rôles ou bien utiliser la méthode du mélange stoechiométrique pour accéder à l'ordre global.

3.2 Méthode différentielle

Le principe est simple : on se sert directement de la définition de la vitesse de réaction ainsi que sa caractérisation. Ceci en fait une méthode naturelle qui semble logique.

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

Donc sur la courbe nous donnant $[\text{E127}](t)$, on peut calculer v en dérivant numériquement et en prenant l'opposé de la pente (dans un cas général, ne pas oublier le coefficients stoechiométrique !). On obtient ainsi $v(t)$ et le tracé de $\ln v$ en fonction de $\ln[\text{E127}]$ est censé nous donner une droite de pente α :

$$\ln v = \ln k + \beta \ln[\text{ClO}^-] + \alpha \ln[\text{E127}]$$

Avantages

- On sait directement si la réaction admet un ordre et si oui, on a accès sans hypothèse à un ordre partiel (contrairement à la méthode suivante)
- Si on a $[\text{E127}]$ et $[\text{ClO}^-]$ en dans le temps, on peut déterminer d'un coup les deux ordres partiels ainsi que la constante de vitesse k
- Pas besoin d'appliquer la dégénérescence de l'ordre pour obtenir l'ordre partiel

Inconvénients

- Le gros problème, c'est la dérivation temporelle. Il faut des points suffisamment resserrés mais pas trop, sinon $\ln v$ diverge !
- On n'obtient pas précisément la valeur de k

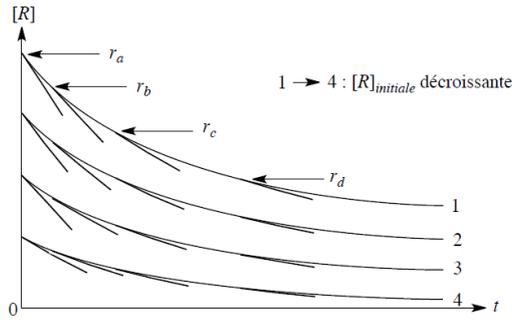


FIGURE 4.4 – Méthode différentielle $[R] = f(t)$

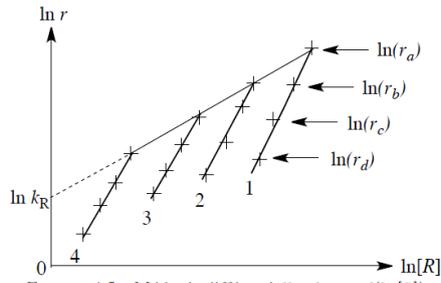


FIGURE 4.5 – Méthode différentielle : $\ln r = f(\ln [R])$

FIGURE 3.1 – Illustration de la méthode différentielle

Globalement, cette méthode est peu appliquée... Ou alors on l'utilise pour accéder aux ordres initiaux (certaines réactions n'admettent un ordre qu'au début). On lui préfère souvent la méthode intégrale.

3.3 Méthode intégrale

Attention, ici il est important de vérifier la dégénérescence de l'ordre ! (ou alors d'étudier une réaction ne faisant intervenir qu'une espèce mais à part de l'ordre 1 je vois mal ce qu'on pourrait avoir...)

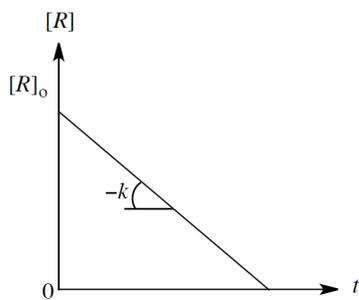
L'idée est ici de pré-supposer un ordre à la réaction afin de modéliser l'évolution temporelle d'une manière appropriée... Des exemples valent mieux que tout autre chose :)

$$v = k_{app}[E127]^\alpha$$

Ordre 0

$$v = k_{app}$$

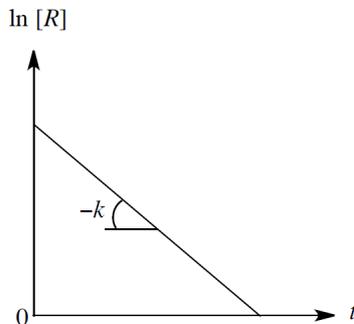
$$[E127] = [E127]_0 - k_{app}t$$



Ordre 1

$$v = k_{app}[E127]$$

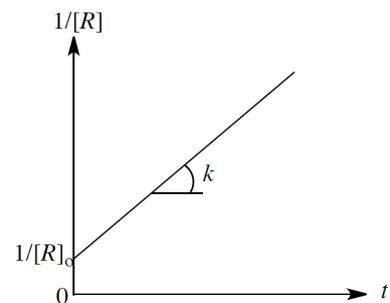
$$\ln[E127] = \ln[E127]_0 - k_{app}t$$



Ordre 2

$$v = k_{app}[E127]^2$$

$$\frac{1}{[E127]} = \frac{1}{[E127]_0} + k_{app}t$$



Expérience : Détermination de l'ordre partiel de E127

☞ Izi win

☹ Je compte pas le temps, c'est le temps qui me compte

Tracer les trois courbes $[E127]$, $\ln[E127]$ et $1/[E127]$ en fonction du temps et voir laquelle fait une belle droite!

Questions

- Si vous pouvez, faites les deux méthodes pour l'exploitation des courbes pour pouvoir comparer. Il faut savoir donner des avantages et inconvénients pour chacune. Moi j'ai dit que la méthode différentielle pouvait déterminer n'importe quel ordre mais que dériver des données expérimentales c'est pas forcément le best.
- *Peut on systématiquement éliminer l'ordre 0 avec une courbe telle que celle mesurée ? (i.e. décroissance exponentielle)* Non car elle ressemble à une droite au début donc faut faire attention à attendre suffisamment longtemps.
- Manip de la bouteille bleue : avoir une idée des ordg de concentrations même si c'est l'expérience est qualitative. Déjà ça évite d'oublier les gants, et en plus on se sent moins bête devant le jury. Explication du terme "catalysé" (pcq le bleu de méthylène est un catalyseur ici).
- *Pour le profil réactionnel dans l'explication de la loi d'Arrhénius, quel type de réaction était concerné ?* Acte élémentaire. *Sa loi de vitesse ?* cf Van't Hoff.
- Ne pas utiliser "ordre courant" et "ordre initial" mais "ordre" et "ordre initial apparent"
- *Cinétique non-homogène, exemple, paramètre pertinent ?* La surface de contact entre les deux phases, par exemple l'oxydation des métaux. *Remarque : Je n'ai absolument pas discuté le terme "homogène" dans la leçon*
- *Justifier le plan, travailler les transitions pour que l'objectif (global et aussi de chaque partie) soit plus clair et plus facilement identifiable.*
- *Dosage vraiment utiliser en pratique comme méthode de suivi cinétique ?* Pas trop. *Autre méthode que la trempe ?* Verser directement l'eau froide dans la solution.
- Une expérience de cinétique permet de déterminer 2 paramètres : un ordre - global ou partiel - et une constante - apparente ou pas.
- Dans cette leçon, la vitesse **volumique** de réaction s'appelle r pcq c'est ce qu'on a trouvé dans les livres de prépa, pour éviter la confusion avec la vitesse "non volumique" v et le volume V .
- Attention à bien faire la différence unités/dimensions. Trouver une réaction avec stoechiométrie pour mieux illustrer. Mieux détailler les expériences (conditions, concentrations, ce qu'il se passe etc) et bien faire le lien entre les résultats de ces expériences et les relations écrites au tableau! Parler de la détermination exp de E_a en ouverture est possible. La manip de la bouteille bleue est "risquée" pcq O_2 dissoud dans l'eau vient de l'air, donc caractère "homogène" douteux.

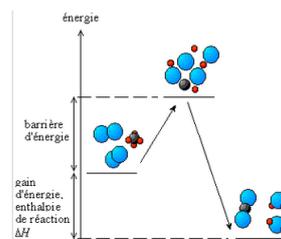


FIGURE 1.3 – Wikipédia