

LC21 : Cinétique homogène

Niveau: CPGE (MPSI)

Prérequis : Cinétique et Catalyse (niveau Lycée, leçon n°7), réaction chimique et avancement, notion de vitesse en mécanique (niveau Lycée)

Introduction:

Nous avons vu dans les leçons précédentes (début d'année) qu'une réaction chimique correspond à la transformation d'un système chimique d'un état initial donné (caractérisé par un quotient réactionnel) à un état final dit d'équilibre. Jusque là nous nous sommes uniquement préoccupés de ces deux états extrêmes. Cependant les réactions chimiques ne se font pas instantanément. La cinétique chimique est donc la science qui permet de décrire l'évolution temporelle du système chimique considéré entre les états initiaux et finaux. La cinétique est une composante importante de la chimie. La thermodynamique permet effectivement de déterminer si une réaction est possible ou non, mais seule la cinétique est capable de dire si oui ou non une réaction possible thermodynamiquement aura lieu ou non, et dans quelles conditions.

Mise en évidence de certaines propriétés de la cinétique:

Protocole n°1: Oxydation des ions iodures par eau oxygénée en milieu acide.

Comparaison du bécher 1 et 3 → influence de la température

Comparaison du bécher 1 et 2 → influence de la concentration

Il semble que le temps de réaction augmente si les concentrations augmentent, et si la température augmente.

I - Vitesses de réaction et évolution du système chimique

Les hypothèses:

- Réaction à sens unique donc $K_r \gg 1$
- Homogène (même phase)
- Système fermé
- Isochore et isobare
- Suffisamment agité.

1) Définition des vitesses

→ Lien avec expérience précédente : écrire réaction + tableau d'avancement avec ξ

-Définition de vitesse volumique d'apparition et de disparition d'un composant A_i (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$):

$$v_d(A_i) = -1/V \cdot d(n(A_i))/dt = -d[A_i]/dt \text{ (isochore : } V \text{ constant)}$$

$$v_a(A_j) = 1/V \cdot d(n(A_j))/dt = +d[A_j]/dt$$

Exemple avec la manip d'introduction:

$$v_d(\text{H}_2\text{O}_2) = -d(C_1 - \xi)/dt = d\xi/dt$$

$$v_d(\text{H}^+) = 2 \cdot d\xi/dt$$

Lien entre elle et définition de la vitesse de réaction : On remarque que l'on a toujours coeff stoechiométrique $\times d\xi/dt$, on peut donc définir une vitesse de réaction, indépendante des réactifs et produits : $v_r = d\xi/dt = 1/\nu_i \cdot d[A_i]/dt$

Sens physique - analogie avec la mécanique $v = dx/dt$: tangente d'une courbe $[A_i] = f(t)$ en un temps t' , la pente donne accès à $v_d(t')$ ou $v_a(t')$.

2) Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement x est égal à la moitié de l'avancement final : $x_{1/2} = x_{\max}/2$

Attention $t_{1/2} \neq t_{\text{final}}/2$

3) Facteurs cinétiques

- Concentration réactif
- Température
- Pression (phase gazeuse)
- Intensité lumineuse (Photochimie)
- Catalyseurs

...

Etudions d'abord l'influence de la concentration, puis ensuite celle de la température

II - Influence de la concentration : lois de vitesses

1) Lois de vitesse : Cas général , ordre global et ordre partiel

On définit une loi de vitesse comme une relation entre la vitesse de réaction et les concentrations. Elle est de la forme : $v = k(T) \cdot \prod ([A_i]^{q_i})$

- $k(T)$ est la constante de vitesse, ne dépend que de la température (Cf III)
- $[A_i]$: concentration des réactifs (cela peut arriver qu'il y a les produits et le catalyseur)

- q_i : ordre partiel de l'espèce A_i

Ils caractérisent l'influence de la concentration du réactif auquel ils sont affectés sur la vitesse de réaction.

L'ordre global de la réaction est : $q = \sum q_i$

Exemple : $H_2 + I_2 = 2.HI$ soit $v_r = k[H_2][I_2]$ soit $q=2$

Remarques: toutes les réactions n'admettent pas une loi de vitesse " simple"

Exemple: $Br_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O + NO_2$

$v_r = (k[H_2][Br_2]^{1/2}) / (k' + [HBr]/[Br_2])$ n'admet pas d'ordre.

2) Exemple de l'Ordre 1

(ceux qu'on rencontre le plus en MP)

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

On suppose $v_r = k \cdot [A]^1$

On sait aussi que $v_r = -d[A]/dt$

$-d[A]/dt = k \cdot [A]$

...

$\ln([A]/[A]_0) = -k \cdot t$

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

$$t_{1/2} \rightarrow \ln([A]_0/(2 \cdot [A]_0)) = -k \cdot t_{1/2}$$

Soit $t_{1/2} = \ln(2)/k$

Remarque : A l'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration, et donc de la concentration initiale. C'est le SEUL ordre pour lequel c'est vrai.

Diaporama : Récapitulatif ordre 0,1 et 2 → préciser que les calculs des différents ordre seront vus en TD.

Dans les formules données, un seul composant apparaît, pas forcément le cas pour une vitesse de réaction → Lien vers la partie II.3 : **Dégénérescence de l'ordre** : la dégénérescence de l'ordre d'une réaction désigne une situation où la concentration d'un des réactifs est quasiment constante pendant la réaction, si bien qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. L'ordre observé est donc un ordre apparent dit « dégénéré ».

3) Dégénérescence de l'ordre et méthodes expérimentales

Prenons un système à 2 réactifs : $A + B \rightarrow C$

Supposons que cette équation vérifie $v_r = k[A]^{q_a}[B]^{q_b}$

Si $[A]_0 \gg [B]_0$, alors $[A]_r = [A]_0$ donc on peut considérer que $v_r = k_{app} [B]^{q_b}$ avec $k_{app} = k(T)/[A]_0^{q_a}$

C'est ce qu'on appelle dégénérescence de l'ordre.

En étudiant $[B]=f(t)$, on peut déterminer k_{app} et q_b !

Comment étudier $[B]=f(t)$? **Diaporama**

-Loi de Beer-Lambert

-Conductivité

-Loi de Biot

-Pression

..

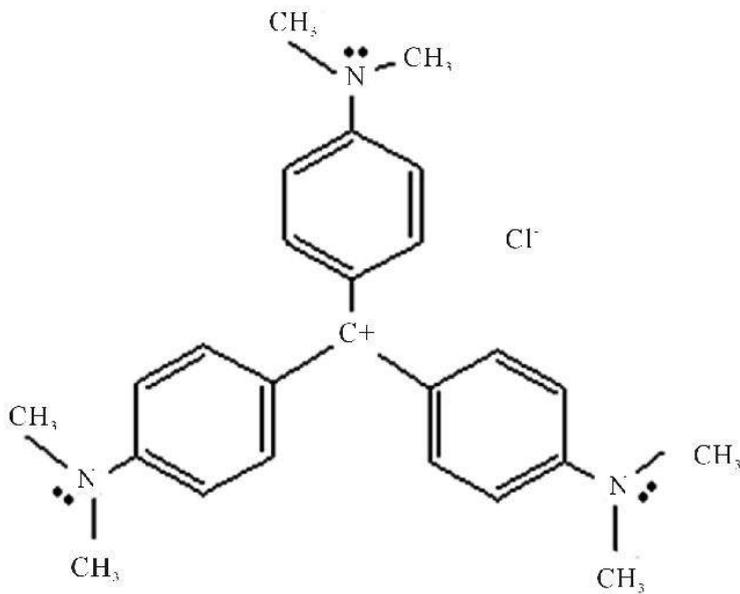
4) Détermination d'un ordre partiel : le cristal violet

Diaporama

Protocole n°2 : Mesure de l'ordre partiel du cristal

Violet

Cristal violet, noté C+ :



Réaction : $C^+ + OH^- \rightarrow COH$

$$v_r = k(T)[C^+]^\alpha [OH^-]^\beta$$

On obtient une courbe de l'absorbance en fonction du temps.

On s'est mis en condition de dégénérescence de l'ordre $[C^+]_0 \ll [OH^-]_0$, donc la vitesse n'est fonction que de la concentration en cristal violet : $v_r = k_{app} \cdot [C^+]^\alpha$. Comme seul le cristal violet est coloré dans le violet, l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration en cristal \rightarrow Loi de Beer-Lambert : $A = \text{constante} \cdot [C^+]$

-Comme précisé sur le diaporama, si on a un ordre 0, on doit avoir directement l'absorbance A qui est une droite, ça n'est pas le cas.

-Si on trace $\ln(A)$, on obtient une droite affine, c'est le signe d'un ordre partiel de 1 par rapport au cristal violet. Le coefficient directeur de la droite correspond à notre k_{app} .

-Si on refaisait la même expérience en mettant le cristal en excès (on mesurerait plutôt la conductivité que l'absorbance), on trouverait un ordre partiel de 1 par rapport à OH^- aussi.

On peut donc en déduire $k(T) = k_{app} / [OH^-]_0$

III - Influence de la température : loi d'Arrhenius

(Le matériel disponible ne permet pas vraiment une étude expérimentale de la loi d'Arrhénius.)

a) Loi d'Arrhénius

Loi d'Arrhénius : $k(T) = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$

avec E_a : l'énergie d'activation (>0), $R=8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $k(T)$ est la constante de vitesses d'une réaction et k_0 une constante (même unité que $k(T)$).

Remarques:

- Loi empirique (basée sur l'expérience)
- Traduit bien que si T augmente, alors la vitesse de réaction augmente.
- Pas vrai pour toutes les réactions (exemple : réactions enzymatiques).

b) Energie d'activation

ODG : 50-150 kJ/mol

Catalyse diminue E_a .

c) Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

Mathématiquement 2 inconnues dans la loi d'Arrhénius (k_0 et E_a)

-Si on a accès à plus de 2 $k(T)$ différents : on trace $\ln(k(T))=f(1/T)$ et la droite a le coefficient directeur : $-E_a/R$

-Si seulement 2 $k(T)$:

$E_a = (1/T_1 - 1/T_2) \cdot R \cdot \ln(k_2/k_1)$ (A savoir démontrer)

→ Retour manip sur le cristal violet faire le calcul (réaction à froid et à T°C ambiante)

Conclusion: Notre étude était limitée vu les hypothèses de départ. On peut étudier les réactions qui ne sont pas totales (fait en PCSI). Pour conclure, la cinétique chimique est une science très importante puisqu'elle nous permet de contrôler et de comprendre : les explosions (réactions qui s'emballent), l'utilité d'un congélateur (méthode pour stopper les réactions), la rouille (réaction très lente d'oxydation), ainsi que l'optimisation d'un procédé industriel puisqu'il s'agit, en plus d'obtenir le meilleur rendement possible, d'y parvenir le plus rapidement possible.

Remarques:

- La carbocation du cristal violet est stabilisé par effet mésomère
- La définition du temps de demi réaction n'est valable que si les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques. La température permet parfois de changer le chemin de la réaction.

LES PROTOCOLES

Protocole n°1 :

Matériel :

- 3 béchers de 50 mL
- 3 bécher de 100 mL

Substances chimiques:

- eau oxygénée H_2O_2 à 10^{-3} mol/L
- iodure de potassium KI à 10^{-2} mol/L
- acide sulfurique H_2SO_4 à 2 mol/L
- acide sulfurique H_2SO_4 à 10^{-2} mol/L

Manipulation:

- Dans chaque bécher verser 5 mL d' H_2O_2 et 10 mL de KI. Les numéroter de 1 à 3.

- Numéroter de même 3 béchers de 100mL de 1 à 3.
- Dans le 1 et le 3, il faut mettre 50 mL de H_2SO_4 à 2 mol/L (**Utilisation de gants**).
- Réserver le bécher 3 dans la glace.
- Dans le bécher 2 , introduire 50 mL de H_2SO_4 à 10^{-2} mol/L.

Lors de la présentation, il ne reste plus qu'à verser les contenu des petits béchers dans les grands béchers correspondant. Il faut réussir à faire les 3 à peu près en même temps. La réaction n'est pas visible tout de suite, mieux vaut commencer par cette expérience et la décrire quelques minutes après.

Protocole n°2:

La partie expérimentale est à réaliser en préparation (35 min d'acquisition), mais pendant la leçon, reproduire les étapes d'avant l'acquisition en live pour expliquer ce que l'on a fait, puis utilisé la courbe obtenue en préparation pour traiter les données.

Matériels:

- un spectrophotomètre (si possible qui prend les mesures automatiquement).

Substances chimiques :

- une solution de soude à 1 mol/L
- une solution de cristal violet à $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (correspond à 6 mg/L) → Si la solution de cristal violet n'est pas prête, il suffit de faire une simple dissolution.

Manipulation:

- Faire le blanc ($\lambda=590$ nm) à l'eau distillée pour le spectro.
- Il faut mélanger les deux solutions dans les proportions suivantes : 10 mL de cristal violet et 1 mL de soude. (*à savoir qu'une goutte fait 0,050 mL si vous utilisez une pipette Pasteur*).
- Remplir ensuite une cuve spectro de la solution obtenue et lancer l'acquisition de l'absorbance pendant 35 min environ.

Il faut essayer d'aller assez vite une fois que les deux solutions ont commencé, pour ne pas trop rater le début de la réaction. On peut vérifier si, avant et après la mesure au spectro, la température est restée à peu près la même.