

Leçon de Chimie

Évolution temporelle d'un système chimique

18 novembre 2022

Niveau :

CPGE, MPSI

Prérequis:

- Réactions RedOX
- Réactions Acides Bases
- Mécanismes réactionnels en chimie organique sur les alcènes

Élément imposé:

Suivi cinétique d'une réaction par absorbance

Références bibliographiques:

- Belin Tome 2 Capes de Physique
- Dunod Tout en un
- Florilège de Chimie pratique, F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard

Plan:

Introduction

1. Évolution d'un système dans le temps
2. Méthodes de suivi cinétique
3. Facteurs influençant la cinétique
4. Étude d'une réaction d'ordre simple

Conclusion

Introduction

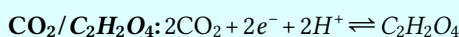
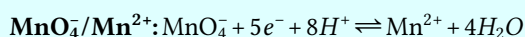
Ce cours s'adresse à des étudiants de CPGE (MPSI/PCSI) qui ont déjà vu les notions de cinétique chimique pour certains en Terminale spécialité Physique Chimie. La cinétique chimique est l'étude de la réaction chimique sous son aspect dynamique. Dans ce cours le temps est la variable fondamentale contrairement à l'étude thermodynamique que nous pourrions faire de ces systèmes.

L'intérêt de la cinétique est double, en effet en premier lieu, la connaissance des équations d'évolution temporelle d'un système chimique permet de prévoir la durée nécessaire à sa transformation dans des conditions données (intéressant dans l'industrie, la recherche). Cette méthode permet aussi d'obtenir des informations sur les mécanismes de la transformation d'un système chimique.

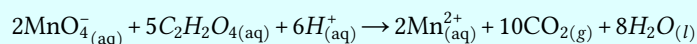
1 Manipulation 1 :

Réaction 1 : Permanganate de Potassium avec acide oxalique

Demi-équations d'oxydo-réduction:

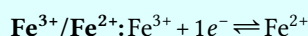
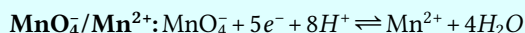


On obtient l'équation de la réaction en écrivant en faisant la combinaison linéaire des deux équations précédentes :

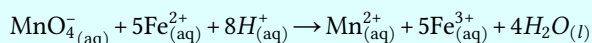


Réaction 2 : Réaction du Sel de Mohr

Demi-équations d'oxydo-réduction:



On obtient l'équation suivante :



Observations: On observe que la réaction 1 est très lente, elle va notamment être catalysée par le un des produits de la réaction Mn^{2+} , il faut donc attendre qu'il y en ait suffisamment pour que la réaction se fasse efficacement. On pourrait pour la réaliser plus rapidement rajouter un excès de Mn^{2+} dans le milieu réactionnel. La réaction 2 est quasiment instantanée. On voit ici que deux réactions peuvent avoir des temps de réactions différents pour des mêmes concentrations. la cinétique chimique permet de mettre en évidence les mécanismes réactionnels.

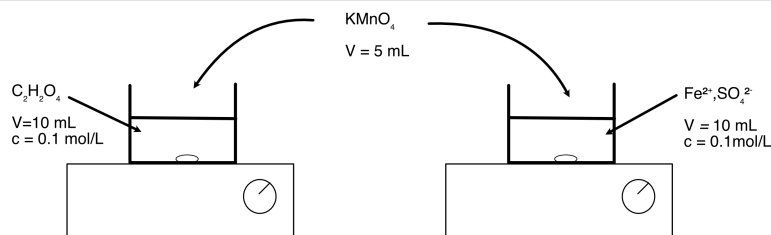
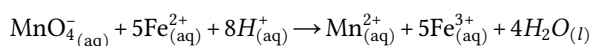


Figure 1. Schéma de la Manipulation 1

1 Évolution d'un système dans le temps

1.1 Avancement d'une réaction

Considérons la réaction chimique du sel de Mohr:



	$MnO_4^-(aq)$	$5Fe^{2+}_{(aq)}$	$8H^+_{(aq)}$	$2Mn^{2+}_{(aq)}$	$5Fe^{3+}_{(aq)}$	$4H_2O_{(l)}$
EI	$n_{MnO_4}(0)$	$n_{Fe^{2+}}(0)$	$n_{H^+}(0)$	$n_{Mn^{2+}}(0)$	$n_{Fe^{3+}}(0)$	excès
Et	$n_{MnO_4}(t)$	$n_{Fe^{2+}}(t)$	$n_{H^+}(t)$	$n_{Mn^{2+}}(t)$	$n_{Fe^{3+}}(t)$	excès
Et+dt	$n_{MnO_4}(t) + dn_{MnO_4}$	$n_{Fe^{2+}}(t) + dn_{Fe^{2+}}$	$n_{H^+}(t) + dn_{H^+}$	$n_{Mn^{2+}}(t) + dn_{Mn^{2+}}$	$n_{Fe^{3+}}(t) + dn_{Fe^{3+}}$	excès

Tableau 1. Tableau d'avancement

Définition 1. Avancement de la réaction

On définit l'avancement de la réaction de la façon suivante:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\bar{v}_i} \quad (1)$$

Les \bar{v}_i sont les **coefficients stœchiométriques** de chaque composé dans la réaction. Ils sont **positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs**.

Dans le cas où la réaction a lieu à volume V_{ol} constant on peut donner l'avancement sous la forme suivante:

$$dx = \frac{1}{V_{ol}} d\xi = \frac{1}{V_{ol}} \frac{dn_i}{\bar{v}_i} = \frac{dc_i}{\bar{v}_i} \quad (2)$$

L'avancement est une **grandeur extensive, indépendante** du constituant considéré. On peut déterminer $n_i(t)$ en intégrant l'équation précédente:

$$\int_{n_i(0)}^{n_i(t)} dn_i = \bar{v}_i \int_0^{\xi(t)} d\xi$$

$$n_i(t) = n_i(0) + \bar{v}_i \xi(t).$$

On écrira pour les réactifs par exemple : $n_{MnO_4}(t) = n_{MnO_4}(0) - 1 \xi(t)$ ou encore $n_{Fe^{3+}}(t) = n_{Fe^{3+}}(0) + 5 \xi(t)$

1.2 Vitesse de réaction et loi de vitesse**1.2.1 Vitesse de formation et de disparition**

On définit pour un système chimique fermé la vitesse de formation ou de disparition d'une espèce par :

$$v_{formé} = + \frac{1}{\bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt} \text{ et } v_{disp} = - \frac{1}{\bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Dans ce v est une vitesse extensive de la réaction, elle dépend directement des constituants via le coefficient stœchiométrique

1.2.2 vitesse de réaction**Définition 2. Vitesse de réaction**

Pour une réaction chimique où la stœchiométrie est indépendante du temps, la vitesse de réaction s'écrit :

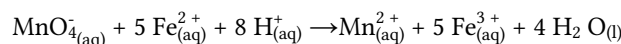
$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (3)$$

Elle est **indépendante** du choix du constituant contrairement aux vitesses de formation et de disparition. On peut aussi exprimer la vitesse volumique de réaction tel que :

$$v = \frac{1}{V_{ol}} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\bar{v}_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (4)$$

Elle permet de décrire la cinétique de l'évolution de la composition du système via une grandeur **intensive**, indépendante des dimensions du réacteur comme la concentration.

• **exemple de la réaction avec le sel de Mohr:**



$$v = -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = +\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt}$$

2 Méthodes de suivi cinétique

2.1 Les méthodes chimiques

Les méthodes de suivi cinétiques chimiques consistent à effectuer des prises d'essai dans le milieu réactionnel au cours du temps à intervalles réguliers. Puis on dose le constituant avec une réaction adaptée.

exemple: H_2O_2 par une solution de KMnO_4 il faudra bloquer la réaction dans l'échantillon soit en le diluant, en faisant une trempe, ou en ajoutant un constituant qui bloque la réaction.

2.2 Les méthodes physiques

Les méthodes physiques de suivi consistent à mesurer au cours du temps une grandeur physique caractéristique du milieu réactionnel.

- Conductimétrie On mesure la conductance qui est reliée à la concentration des ions dans la solution.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (5)$$

σ la conductivité, λ_i les conductivités ioniques molaires et c_i les concentrations

- pH-métrie On mesure le pH qui est directement relié à la concentration en ions H^+ .

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log_{10}\left(\frac{c_b V}{c_0 V_0 - c_b V}\right) \quad (6)$$

$\Delta \text{pKa} > 4$ nécessaire pour avoir des sauts de pH suffisant pour être détectés

- potentiométrie
On mesure le potentiel électrique d'une solution entre deux électrodes
- Spectrophotométrie On mesure l'absorbance d'un faisceau lumineux traversant un échantillon légèrement coloré. L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration du réactif.

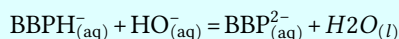
L'absorbance rend compte de l'atténuation d'un faisceau de lumière la traversant. Elle est définie pour une longueur d'onde incidente donnée. Elle est définie pour une longueur d'onde λ_{max} donnée.

$$I_s = I_0 10^{-A} \rightarrow A = -\log_{10}\left(\frac{I_s}{I_0}\right) \quad (7)$$

Lorsqu'il y a une seule espèce colorée l'absorbance est donnée par la loi de Beer Lambert

$$A = \epsilon_i(\lambda) l c_i \Leftrightarrow c_i = \frac{A}{\epsilon(\lambda) l} \quad (8)$$

Pour trouver le facteur de proportionnalité entre A et c_i il faut étalonner la le spectrophotomètre.

Manipulation 2: Décoloration du Bleu de Bromophénol par suivi spectrophotométrique:

On prélève 2mL d'une solution de BBP à 0.5 g/L, c'est à dire à $c = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que l'on ajoute à une solution de soude de 100 mL à une concentration de $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mélange rapidement et on en prélève un échantillon dans une cuve à spectrophotomètre. On réalise la mesure d'absorbance au cours du temps.

Cette réaction prend du temps, on peut laisser l'acquisition tourné pendant que l'on continue la leçon. On reviendra sur les courbes une fois qu'elles ont été réalisées.

3 Facteurs influençant la cinétique

3.1 Influence du cateur contcentration

Si on considère un système fermé, homogène, isochore, et isotherme, tel que $\sum \bar{v}_i A_i = 0$. On peut exprimer la vitesse théorique de la réaction :

$$v_{\text{theo}} = \frac{1}{\bar{v}_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

et la vitesse expérimentale :

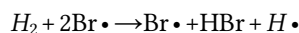
$$v_{\text{exp}} = k(T) \prod_i^{\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$$

On définit l'ordre global de la réaction α comme la somme des α_i .

Loi 1. Loi de Van't Hoff

Dans le cas particulier où l'ordre partiel de chacun des réactifs est égal à son coefficient stœchiométrique, alors nous dirons que la cinétique de la transformation suit la loi de Van't Hoff.

Exemple : Réaction élémentaire suivante :



On écrira d'après la loi de Van't Hoff :

$$v_{\text{exp}} = k[\text{H}_2]^1 [\text{Br} \cdot]^2$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2 et d'ordre 2 par rapport à $\text{Br} \cdot$.

3.2 Influence de la température

Loi 2. Loi d'Arrhénius

Il s'agit d'une loi empirique qui relie la constante de vitesse k à la température absolue du réacteur.

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (9)$$

En supposant que E_a ne dépend pas de la température (vrai sur une intervalle de température limité) on peut l'intégrer sous la forme:

$$k(T) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (10)$$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et E_a l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation est la barrière d'énergie à passer pour réaliser la réaction. Plus l'énergie est faible plus la réaction est facile à réaliser.

Ordres de grandeur :

- Une réaction instantanée : $E_a = 0 - 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Une réaction usuelle : $E_a = 40 - 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Une réaction difficile : $E_a > 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Manipulation 3:

Même réaction avec le sel de Mohr mais dans un bain d'eau glacé : Réaction plus lente
 Le montrer en traçant le profil de k en fonction de la température en slide.
 On vérifiera aussi avec une réaction d'absorbance que l'on aura réalisé au préalable

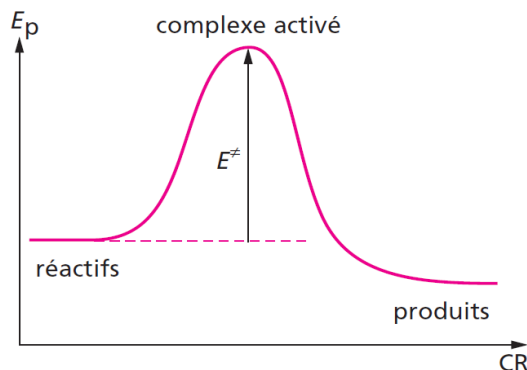


Figure 2. Profil énergétique d'une réaction en une étape

Complexe activé : Correspond à un arrangement spatial intermédiaire entre les réactifs et les produits.

3.3 Catalyse

- Ne modifie pas le sens d'évolution de la réaction ni la composition du système à l'état final.
- Le catalyseur n'est pas consommé pendant la réaction.
- Un catalyseur est sélectif (ne doit favoriser la production que des produits désirés)

Manipulation 5: Dismutation de l'eau oxygénée avec catalyseur en phase homogène (Cl_2Fe), hétérogène (avec du Platine), et avec une enzyme naturelle (du navet).

Catalyse hétérogène avec le platine : Le platine a la propriété singulière de se lier aux atomes d'Hydrogène sans former une vraie liaison chimique. En formant ces liaisons hydrogènes, les molécules H_2O_2 vont se dissocier soit en O_2 soit en H_2O (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp300255h>). Plus la surface de contact entre le Platine et la solution d'eau oxygénée est grande plus la réaction est accélérée : On pourrait essayer avec une poudre de Platine ce serait optimal.

Catalyse homogène : La réaction de dismutation de H_2O_2 est catalysée par les ions Fer III.

étape 1 : couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Fe}^{3+} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+}$

étape 2 : couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+}$

Bilan : $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Le catalyseur qui correspond aux ions Fer III est reformé à la fin de la réaction.

Catalyse enzymatique avec du navet:

La molécule de H_2O_2 se fixe sur le site actif de l'enzyme présente dans le navet et favorise la réaction de dismutation.

On peut donner en exemple l'amylase salivaire qui est une enzyme contenue dans la salive, qui permet de catalyser l'hydrolyse de l'amidon des aliments (pâtes, etc)

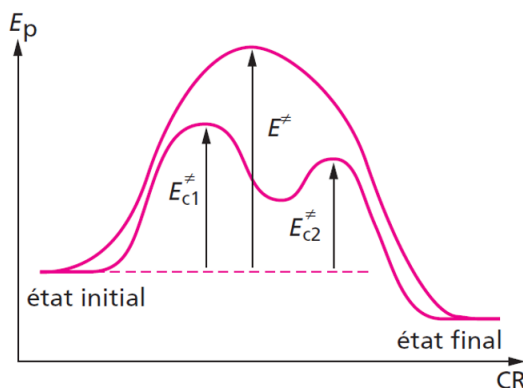


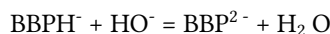
Figure 3. Profil énergétique en présence d'un catalyseur.

4 Étude d'une réaction d'ordre simple

4.1 Décoloration du BBT en milieu basique

4.1.1 Équation bilan

On cherche à déterminer l'ordre de la réaction chimique de décoloration du BBP ainsi que sa constante de vitesse k :



En milieu fortement basique la réaction est quasi totale. Le produit formé est incolore donc on peut suivre cette réaction par spectrophotométrie.

4.1.2 Vitesse de réaction

La vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = k [\text{BBPH}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

La solution de soude que nous avons utilisé à une concentration comprise dans $[\text{HO}^-]_0 \in [0.25, 0.5, 0.75, 1.0] \text{ mol/L}$. La concentration de la solution mère est de $[\text{BBP}]_m = 0.5 \text{ g/L} = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ en prenant la masse molaire de BBP donnée dans le Florilège de Chimie Expérimentale $M(\text{BBP}) = 669 \text{ g/mol}$. La concentration de $[\text{BBP}]$ est déjà très faible initialement par rapport à la soude. D'autant plus, lorsqu'on ajoute les 2 mL de BBP dans les 100 mL de soude, la solution de BBP est fortement diluée:

$$[\text{BBP}]_0 = \frac{[\text{BBP}]_m V(\text{BBP})}{V_{\text{tot}}} = 1.41 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4.1.3 Dégénérescence de l'ordre

Pour simplifier l'expression de la vitesse de la réaction on dira que la concentration des ions HO^- reste constante au cours de la réaction. Dans ce cas il vient :

$$[\text{HO}^-]_t^\beta = [\text{HO}^-]_0^\beta$$

Par conséquent on exprimera la vitesse de réaction comme suit:

$$v = k_{\text{app}} [\text{BBPH}]^\alpha, \text{ avec } k_{\text{app}} = k [\text{HO}^-]_0^\beta.$$

La réaction est étudiée en mesurant l'absorbance A en fonction du temps en lieu et place de la concentration du BBP. Ces deux valeurs sont liées par la loi de Beer Lambert:

$$A = \epsilon l [\text{BBP}]_t$$

Pendant l'étalonnage on a déterminé la valeur du facteur de proportionnalité entre $[BBP]$ et $A : \epsilon l$.

On mesure donc à un facteur constant près la concentration du BBP en fonction du temps. On pourra alors déterminer l'ordre α de la réaction, par rapport au BBP, ainsi que la constante de vitesse apparente k_{app} .

4.1.4 Traitement des données

Faisons l'hypothèse que la réaction est d'ordre $\alpha = 1$

$$\frac{d[BBP]}{[BBP]} = -k_{app} dt \rightarrow \ln\left(\frac{[BBP]_t}{[BBP]_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k_{app}(t - t_0) \quad (11)$$

t_0 est différent de 0 car la première mesure ne peut s'effectuer à $t = 0$. En traçant \ln en fonction du temps, on doit obtenir une droite de pente k_{app} si l'hypothèse d'ordre partiel de 1 est confirmée.

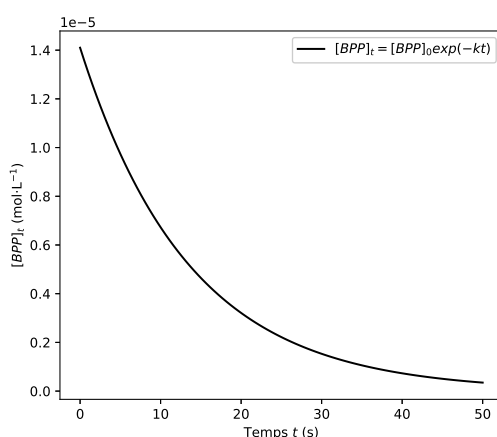


Figure 4. Modélisation de l'évolution de la concentration en [BBP]

$[HO^-]$ (mol · L ⁻¹)	Pente k_{app} (min ⁻¹)	Ordonnée
1.0		
0.75		
0.5		
0.25		

Tableau 2.

4.1.5 Temps de Demi-réaction

L'hypothèse devrait être confirmée par l'expérience. On remarque aussi que le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale en réactifs.

À $t = t_{1/2}$, il reste $[BBP]_{t_{1/2}} = \frac{[BBP]_0}{2}$, il vient naturellement que :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \quad (12)$$

On pourra le vérifier expérimentalement.

4.1.6 Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux ions $[HO^-]$

$$k_{app} = k [HO^-]^\beta \rightarrow \ln(k_{app}) = \ln(k) + \beta \ln([HO^-]_0).$$

En traçant cette courbe on obtient une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

Les ordres partiels par rapport au BBP $\alpha = 1$ et aux ions HO^- $\beta = 1$ sont en accord avec un mécanisme d'addition concertée de HO^- sur le carbone central engagé dans la conjugaison. L'étape limitante ferait intervenir des ions HO^- et le BBP.

4.1.7 Conclure sur le mécanisme

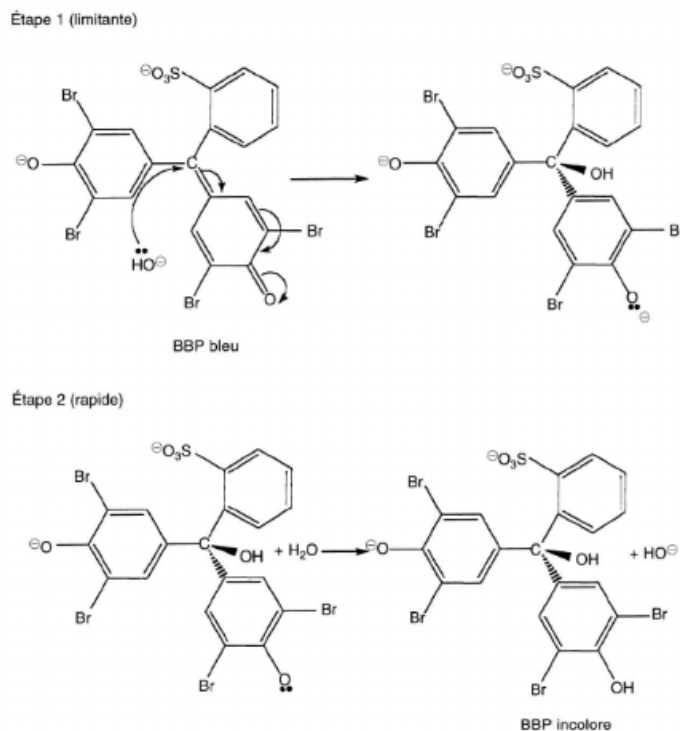


Figure III.4-2 : Mécanisme probable de la décoloration du BBP en milieu fortement basique.

Figure 5.

4.2 Récapitulatif pour les ordres 0,1 et 2

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Vitesse de la réaction	$v = k[A]^0$	$v = k[A]^1$	$v = k[A]^2$
Équation différentielle	$\frac{d[A]}{dt} = k$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Tableau 3. Récapitulatif

Conclusion

Nous avons vu à travers cette leçon le formalisme de la cinétique chimique. Nous avons pu voir comment certains paramètres comme la température, la concentration et les catalyseurs peuvent changer le temps de la réaction en facilitant ou en ralentissant la réaction.

Enfin nous avons montré comment déterminer l'ordre d'une réaction chimique en suivant l'évolution temporelle de la décoloration du BBP au cours du temps par spectrophotométrie.