

LC21 : Cinétique homogène

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Oxydoréduction
- Spectrophotométrie UV-visible
- Notion d'avancement

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction :

- Considérons les deux réactions présentées sur le slide 2 :

Montrer slide 2

- Les constantes d'équilibre associées à ces deux réactions sont grandes, ce qui signifie que ces deux réactions sont thermodynamiquement favorables.
- A quelle vitesse se déroulent ces réactions ? On se propose de la montrer expérimentalement.
- Dans un tube à essai on met une solution de iodure de potassium (KI). On ajoute ensuite à la pipette un peu de solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$).
- Montrer la vidéo suivante

<https://www.youtube.com/watch?v=VZlySU1h3FY>

- On observe la formation d'un précipité blanchâtre. On observe que la réaction se fait très vite et qu'en quelques fractions de seconds seulement, celle-ci semble s'être arrêtée.
- Regardons la première réaction. Dans un tube à essai on introduit à l'instant $t = 0$ un peu d'une solution de iodure de potassium (KI) avec une solution de peroxodisulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$).

Montrer slide 3

- On attend 100 s et le milieu n'a semble-t-il toujours pas changé d'apparence. En attendant 15 minutes, la solution prend une couleur orange caractéristique du diiode en solution. Contrairement à l'autre réaction, celle-ci s'est faite lentement et ce même si la constante d'équilibre associée était plus élevée

Explication manip : (Comparaison entre une réaction rapide et une réaction lente)

- Voir corps du texte et vidéo youtube

EXPERIENCE 1

Montrer slide 4

- Les réactions chimiques ne se produisent pas toutes à la même vitesse. La cinétique chimique est la discipline qui s'intéresse à l'étude de l'avancement d'une réaction au cours du temps.
- Au-delà d'une simple compréhension des phénomènes (mécanismes réactionnels), l'aspect cinétique des réactions représente un enjeu industriel puisque pour des raisons de gains de temps évidents, on souhaitera toujours qu'une réaction se produise le plus vite possible (au niveau industriel bien sûr).
- Dans cette leçon, nous supposons les systèmes homogènes, fermés et les transformations isothermes et isochores. La première réaction présentée nous servira de fil conducteur tout au long de la leçon.

I. Cinétique d'une réaction chimique

a) Vitesse de réaction

- Tout d'abord, nous allons définir plus précisément la vitesse de réaction.
- Ecrivons le tableau d'avancement de la réaction fil rouge :

$2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$				
Etat initial	C_0	C_0'	0	0
A l'instant t Avancement = $x(t)$	$C_0 - 2x$	$C_0' - x$	x	2x

- La **vitesse de formation** du diiode est définie par $v_{f,\text{I}_2}(t) = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} > 0$.
- La **vitesse de disparition** des ions iodures est définie par $v_{d,\text{I}^-}(t) = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} > 0$.
- Il est néanmoins possible de tout ramener à une seule vitesse.
- L'évolution du système est décrit par la **vitesse volumique de réaction** :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Remarque : $v_{f,\text{I}_2}(t)$ et $v_{d,\text{I}^-}(t)$ peuvent être reliés à la vitesse volumique de la manière suivante :

$$v_{d,\text{I}^-}(t) = 2v(t)$$

$$v_{f,\text{I}_2}(t) = v(t)$$

- De manière générale : $v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$.

- On décrit souvent une réaction par son temps de demi-réaction.

Définition (temps de demi-réaction) : Le **temps de demi-réaction** est le temps nécessaire pour consommer la moitié de du réactif limitant.

Transition : Comment suivre expérimentalement la cinétique d'une réaction ?

b) Méthode de suivi cinétique

- Il existe plusieurs façons de suivre la cinétique d'une réaction :

- On peut utiliser des **méthodes physiques**. Elles ont l'avantage d'être non destructrices. Exemples : Conductimétrie, spectrophotométrie, pH, ...
L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles ne donnent pas accès directement aux concentrations (nécessité de trouver une grandeur physique que l'on peut relier à la concentration). Elles peuvent également être sensibles à des réactions parasites.
- On peut aussi utiliser des **méthodes chimiques** comme des dosages. Ces méthodes sont destructrices. L'inconvénient est qu'il faut trouver un moyen de « stopper » la réaction chimique. Cette méthode est la trempe et sera expliquée un peu plus tard dans la leçon.

- On se propose de faire un suivi cinétique de la réaction fil rouge de la leçon. On va pour cela faire des mesures d'absorbances à intervalle régulier. L'espèce colorée ici est le diiode, espèce qui absorbe majoritairement à 415 nm. A cette longueur d'onde le coefficient d'absorption molaire est de 4360 L/mol/cm. Ainsi, grâce à la loi de Beer Lambert, on pourra relier à chaque instant l'absorbance à la concentration en diiode.

Montrer slide 4

Explication manip : (Suivi cinétique de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate)

- Voir corps du texte.

EXPERIENCE 2

Montrer slide 5

- L'absorbance en fonction du temps est visible sur le slide 5. Ces données seront exploitées un peu plus tard dans la leçon.

Transition : Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction ?

II. Etablissement d'une loi de vitesse

a) Ordre d'une réaction

- On montre la vidéo :

<https://www.youtube.com/watch?v=9GEmhPIL76U&t=31s>

Explication manip : (Influence de la concentration sur la vitesse de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate)

- Voir corps du texte et vidéo

EXPERIENCE 3

- Les tubes à essai 1 et 2 pour lesquels les concentrations initiales en peroxydisulfate de sodium étaient différentes n'ont pas la même couleur au même instant. On remarque que la réaction s'est déroulée plus vite pour la solution avec la concentration initiale la plus élevée (c'est souvent le cas).

- Pour certaines réactions chimiques on peut exprimer $v(t)$ en fonction de concentrations de la manière suivante :

$$v(t) = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta$$

- On appelle k la constante de vitesse. Son unité dépend de α et β .

- α et β sont respectivement les ordres partiels à I^- et à $S_2O_8^{2-}$.

- L'ordre global est la somme des ordres partiels.

Remarque : On connaît un exemple de réaction d'ordre 1 : les désintégrations radioactives.

Transition : Comment déterminer les ordres partiels α et β ?

b) Réduction à un ordre unique

- On a $v(t) = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta$. Il est impossible de déterminer les ordres partiels simultanément.

- En choisissant des conditions expérimentales judicieuses, il est possible de se ramener au cas où la vitesse volumique de réaction ne dépend plus que d'une concentration. Pour cela on utilise une des méthodes ci-dessous :

- **Méthode de la dégénérescence de l'ordre :**

Un des réactifs est introduit en très large excès.

Ici, on avait introduit les ions iodures en très large excès : $n_{0,I^-} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg n_{0,S_2O_8^{2-}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. On peut donc considérer qu'à chaque instant on a : $[I^-](t) \approx [I^-](0)$

La loi de vitesse devient donc :

$$v(t) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^\beta \text{ avec } k_{app} = k[I^-]^\alpha$$

On parle de dégénérescence de l'ordre de I^- .

- **Méthode de l'utilisation d'un mélange stoechiométrique :**

Savoir ce que c'est mais nous ne le développerons pas ici.

Si demandé : Dans certains cas, au lieu de mettre en relation les vitesses et les concentrations déterminées à différents instants d'une même expérience, on préfère déterminer la vitesse au temps initial (dite vitesse initiale) pour plusieurs expériences effectuées avec des concentrations initiales différentes. Cette manière d'opérer est particulièrement utile lorsque les produits de la réaction sont susceptibles d'avoir une influence sur la vitesse de la réaction. En effet, à l'instant initial, les produits de réaction ne sont pas encore formés.

Transition : Maintenant que l'on a simplifié le problème, il nous reste à obtenir l'ordre partielle en $S_2O_8^{2-}$. On sait le faire car l'équation différentielle associée peut être résolue.

c) Détermination d'un ordre de réaction

- On avait $v(t) = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta$. Mais aussi $v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$.

- Ainsi $-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta$.

- D'après la loi de Beer-Lambert : $A(t) = \epsilon l[I_2](t)$.

- Or d'après le tableau d'avancement on avait : $[S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2](t)$.

- Donc $[S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}]_0 - \frac{A(t)}{\epsilon l}$.

- A partir de ce moment on peut procéder de deux façons :

- **Méthode différentielle :** Rappel $-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta$. Ainsi si on dérive $[S_2O_8^{2-}](t)$ on peut obtenir $v(t)$. On peut alors tracer $\ln(v(t))$ en fonction de $\ln([S_2O_8^{2-}](t))$. On obtient une droite de pente $-\beta$. L'inconvénient de cette méthode est qu'il est nécessaire de calculer la dérivée numérique de $[S_2O_8^{2-}](t)$.
- **Méthode intégrale :** On suppose que la réaction est d'ordre partiel 1 en $S_2O_8^{2-}$, alors :

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app}[S_2O_8^{2-}]$$

$$\ln([S_2O_8^{2-}](t)) = \ln([S_2O_8^{2-}]_0) - k_{app}t$$

- Comme on connaît la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$, traçons $\ln([S_2O_8^{2-}](t))$ en fonction de t .

- Si l'on obtient une droite alors c'est qu'on a bien un ordre 1 :

Montrer slide 6

- On a bien un ordre 1 avec $k_{app} = 0,0119 \text{ s}^{-1}$.

- On peut déterminer le temps de demi réaction :

$$[S_2O_8^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

D'où $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$ soit un temps indépendant de la concentration initiale pour un ordre 1.

Transition : On a vu que la vitesse dépendait de la concentration en réactifs. De quels autres paramètres dépend la cinétique de la réaction ?

III. Influence de la température

- On montre l'influence de la température en comparant les tubes à essai 2 et 3 dans la vidéo :

<https://www.youtube.com/watch?v=9GEmhPIL76U&t=31s>

Explication manip : (Influence de la température sur la vitesse de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate)

- Voir corps du texte et vidéo

EXPERIENCE 4

- On remarque que la réaction s'est faite plus vite dans le tube à essai qui était plus chaud.

- L'influence de la température sur la cinétique est utilisée tous les jours. En effet, on refroidit la nourriture pour la conserver (ralentissement des réactions de décompositions engendrées par les microorganismes).

- On peut aussi refroidir un système en cours de réaction pour le « figer » dans son état d'avancement. On appelle cela une trempe et c'est notamment par ce moyen qu'on peut réaliser des suivis cinétiques par titrage.

- En 1889, le chimiste suédois Svante August Arrhenius (1859-1927) a proposé une loi empirique donnant la dépendance en température de la constante de vitesse :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

avec k la constante de vitesse, T la température, E_a l'énergie d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$) et A le facteur pré-exponentiel (même dimension que k).

- Cette loi traduit bien le fait que les réactions ont une cinétique améliorée avec la température

Conclusion : L'étude de la cinétique d'une réaction peut nous fournir des informations sur le mécanisme qui a lieu à l'échelle microscopique. De plus, pour accélérer une réaction, on peut utiliser des catalyseurs.

