Sép

LC 21

**Cinétique homogène**

*Niveau : CPGE*

**Bibliographie :**

[1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod,2016

**Expériences :**

* Permanganate sur ions ferreux et sur acide oxalique
* Suivi cinétique des ions iodures sur ions peroxodisulfates

**Prérequis :**

* Oxydoréduction
* Spectrophotométrie UV-Visible
* Thermodynamique : constantes d’équilibre

**Introduction :**

Jusqu’à présent, à l’aide de la thermodynamique, nous avons vu comment décrire la composition d’un système à l’équilibre. Cependant, nous ne savons pas à quelle vitesse a lieu la réaction chimique envisagée.

Des réactions chimiques présentant des cinétiques différentes : (voir fiche protocole)

Solution de permanganate sur acide oxalique et sulfate de fer

Utilisation d’une flexcam si cela est possible

Permanganate de potassium et acide oxalique (réaction lente)

<https://www.youtube.com/watch?v=ZIvq0fvFHyY>

Temps utile : 0 :47 à 1 :30 (à passer en vitesse double)

KMnO4 : 5 mL à 0,001 mol/L

Acide oxalique : 10 mL à 0,5 mol/L

La vidéo est de base accélérée 16 fois

Permanganate de potassium et ions fer II (réaction rapide)

<https://youtu.be/-UD2IBHut5Q?t=30>

Temps utile : 0 :29 – fin

KMnO4 : 20 mL à 0,1 mol/L

Sel de Mohr : 20 mL à 0,02 mol/L

-> (NH4)2Fe(SO4)2 · 6 H2O (solution qui porte le nom d’un chimiste allemand)

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Sel_de_Mohr>

On constate à l’aide de cette expérience que ces deux réactions n’ont pas lieu à la même vitesse alors qu’elles semblent toutes thermodynamiquement favorisées.

Constante d’équilibre entre ions permanganates sur Fe2+ : K = 1062 (calculée à partir des potentiels standards – 5 électrons échangés)

Constante d’équilibre entre ions permanganates sur acide oxalique : K=10332 (calculée à partir des potentiels standards – 10 électrons échangés)

Couples redox :

[1] La *cinétique chimique* est l’étude de la réaction chimique envisagée sous son aspect dynamique (lié à la vitesse de la réaction).

Au cours de cette leçon, nous allons modéliser la cinétique chimique d’une réaction et voir quelques facteurs qui peuvent influencer la cinétique d’une réaction chimique.

Cette étude de la cinétique d’une réaction a une importance capitale dans l’industrie chimique où la rentabilité est un compromis entre la rapidité et l’efficacité d’une réaction (rendement mais aussi pureté…).

Nous allons limiter notre carde d’étude aux systèmes fermés (pas d’échange de matière avec l’extérieur), homogènes et isochores (volume constant).

1. **Cinétique d’une réaction chimique**
2. **Vitesse volumique de réaction**

Pour définir ces nouvelles notions, nous allons baser toute la leçon sur l’étude cinétique de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate.

Dresser un tableau d’avancement au tableau (Diapo)

La *vitesse de formation* du diiode est définie comme car la quantité de matière de diiode augmente au cours de la réaction.

La *vitesse de disparition* des ions iodures est définie comme car la quantité de matière des ions iodures diminue au cours du temps.

*Il est important de noter l’aspect positif de toutes les vitesses telles qu’elles sont définies.*

Par analyse dimensionnelle, donner l’unité des vitesses de formation et de disparition ; elles sont en mol/s (USI), parfois en mol/min (tout dépend de l’unité du temps).

L’évolution d’un système est décrite par la *vitesse de réaction :*

où ξ est l’avancement molaire (en mol) en mol/s.

La *vitesse volumique de réaction est donnée par :*

où est l’avancement en concentration en .

Ainsi, en retournant sur notre réaction,

À partir du tableau d’avancement,

De même, on obtiendrait

On voit apparaitre les coefficients stœchiométriques algébriques (négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits).

On peut également décrire la cinétique d’une réaction non pas par des notions de vitesses mais par des notions temporelles. On utilise pour cela la notion de *temps de demi-réaction.* Ce temps correspond au temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

Cette notion aussi utilisée en radioactivité (temps de demi-vie) est par exemple utilisée pour la datation d’échantillon au carbone 14.

*En radioactivité, on définit une notion d’activité , N étant le nombre de noyaux radioactifs d’un échantillon. Elle s’exprime en Becquerel (1Bq = 1 désintégration par seconde).*

*On peut relier k au temps de demi-vie de l’élément (plus de 5 734 ans pour le carbone 14 à plus ou moins 40 ans). On peut avec toutes ces informations remonter au rapport est donc remonter à l’âge d’un échantillon.*

*On distingue plusieurs unités utiles en radioactivité :*

* *Le Becquerel tel que 1Bq vaut une désintégration par seconde*
  + *Le Curie étant une ancienne unité tel que 1Cu = 3,7.1010 désintégrations par seconde (activité de 1g d’un isotope du radon)*
* *Le Gray qui mesure la dose absorbée 1Gy = 1J/kg de matière irradiée*
* *Le Sievert qui mesure les effets biologiques.*

**Transition : Nous pouvons voir avec nos yeux que les expériences lancées en introduction ne vont pas à la même vitesse, cependant comment pourrions-nous quantifier tout cela ?**

1. **Méthodes de suivi cinétique**

Suivi cinétique de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfates :

Lancer une réaction dans un bécher pour voir qu’il y a une coloration de la solution (diiode apparait au cours de la réaction)

On peut donc suivre la concentration par le suivi de la coloration de la solution : suivi spectrophotométrique UV-Visible.

Lancer la réaction entre 15 mL de KI à 1 mol/L et 5mL de Na2S2O8 à 10-3 mol/L

En préparation, avoir fait le tracé de A=f(t) pour d’autres concentrations

Lancement d’une acquisition de 6 min

*Savoir qu’en réalité l’espèce colorée est I3- et non I2 mais ne pas en parler*

*Utiliser la simulation Geogebra*

D’après la loi de Beer-Lambert, l’absorbance ne dépend que de la concentration en diiode seule espèce colorée contenue dans la solution.

*Il est possible de présenter cela sous forme d’un tableau*

Pour d’autres réactions, on peut envisager de suivre d’autres grandeurs comme la conductimétrie dans le cas de réactions d’oxydoréduction, la pression pour des réactions mettant en jeu des gaz (dismutation du peroxyde d’hydrogène). Ces différentes méthodes ne donnent pas accès directement à la concentration mais peuvent être réalisées en continues et elles sont non destructives. On peut également suivre les réactions en déterminant les concentrations en un produit en fonction du temps en réalisant différents titrages : un titrage iodométrique aurait pu être envisagé pour la réaction précédente. Les inconvénients de cette méthode sont : le temps (il faut réaliser plusieurs titrages) et le fait que l’on détruise une partie de l’échantillon.

**Transition : Peut-on prédire l’évolution de la vitesse à partir des connaissance sur la réaction ?**

1. **Concentrations et vitesse de réaction**
2. **Notion d’ordre**

Tubes à essai avec des ions iodures à 1 mol/L et ajouter du peroxodisulfate à différentes concentrations, montrer que la coloration évolue de façon différente.

Ajouter toujours les mêmes quantités (éprouvettes graduées)

Le faire pour deux ou trois tubes, et avoir déjà placé la solution d’iodure de potassium dans les tubes

Pour certaines réactions ayant lieu à température constante, on peut exprimer la vitesse réaction en fonction des concentrations des réactifs. Ainsi, dans notre cas,

K est appelée *constante de vitesse.*

α est appelé *ordre partiel par rapport au réactif ions iodures*

β est appelé *ordre partiel par rapport au réactif ions peroxodisulfates*

α+β est appelé dans le cas de cette réaction, *ordre global* de la réaction

On parle de *loi de vitesse.*

Ainsi, on voit que la concentration choisie pour les réactifs peut avoir un impact sur la vitesse de réaction de la réaction étudiée.

Généralement, une diminution de la concentration entraine une diminution de cette vitesse de réaction (les chocs entre réactifs sont moins nombreux) : c’est l’une des propriétés utilisées dans le procédé de trempe chimique.

Les désintégrations radioactives sont d’ordre 1.

*Ordre initial et courant : si une réaction possède une loi de vitesse sous la forme alors l’ordre de la réaction est constant au cours de la réaction. Cependant, il arrive que les réactions sans ordre possèdent un ordre pendant une durée limité de la transformation.*

*L’existence d’un ordre courant entraine une modification de la loi de vitesse au cours de la réaction.*

*Il existe des ordres partiels négatifs par exemple pour*

**Transition : Comment remonter à un ordre partiel ?**

1. **Réduction à un ordre unique**

On a donc une équation différentielle à résoudre et celle-ci dépend de beaucoup de paramètres.

On va pour le moment réduire notre étude en cherchant à déterminer l’ordre partiel β.

Si on se place dans le cas où on ajoute en grand excès un réactif par rapport à l’autre (méthode de dégénérescence de l’ordre) alors la concentration de ce réactif en excès n’est quasiment par modifié. C’est par exemple ici le cas des ions iodures donc (à montrer à l’aide du tableau d’avancement).

Donc,

On peut aussi utiliser une méthode consistant à se placer dans les conditions stœchiométriques, on ne développera pas cette méthode dans cette leçon.

*Cf cours Aurélien*

**Transition : Maintenant que le problème est simplifié, remontons expérimentalement à cet ordre partiel.**

1. **Détermination d’un ordre de réaction**

Retournons à notre expérience et réfléchissons à comment interpréter les résultats.

On doit donc résoudre :

Grâce à la loi de Beer-Lambert

De plus, la concentration en

De plus, à l’instant final, en considérant la réaction comme totale, hypothèse probable puisque ,

Donc, .

Pour déterminer un ordre, il existe plusieurs méthodes en fonction des informations que l’on a :

* Si l’on connait la vitesse (connue ou obtenue par dérivation numérique) ainsi que la concentration du temps on peut utiliser la *méthode différentielle* qui permet en traçant le log de v de remonter à la valeur de l’ordre partiel
* *Méthode intégrale :* on suppose un ordre et on vérifie l’accord avec les grandeurs expérimentales

Reprenons le cadre de notre expérience :

Supposons un ordre 0, alors

Remarquons que l’unité SI de est alors par analyse dimensionnelle

Supposons un ordre 1, alors

Remarquons que l’unité SI de est alors par analyse dimensionnelle

Supposons un ordre 2, alors

Remarquons que l’unité SI de est alors par analyse dimensionnelle

Tracer l’évolution de la concentration en fonction du temps, on constate une exponentielle

Pour vérifier l’ordre 1, on peut tracer et vérifier qu’il s’agit bien d’une droite (donner le coefficient de corrélation)

On peut ainsi déterminer le temps de demi-réaction,

On peut donner ce temps de demi-réaction en fonction de la valeur de obtenue.

**Transition : On sait par des exemples du quotidien que certains facteurs influencent la cinétique d’une réaction. Cela peut être le cas de la concentration comme on l’a vu mais c’est aussi le cas de la température (d’où le placement des aliments dans des réfrigérateurs pour ralentir la réaction).**

1. **Influence de la température**

Faire la réaction dans différents récipients identiques mais à des températures différentes (glace, température ambiante, et chaud (attention aux vapeurs)

En 1889, Arrhenius, chimiste suédois, propose la loi empirique :

k étant la constante de vitesse à la température T

Ea est l’énergie d’activation en J/mol

A est un facteur exponentiel de même dimension que k

**Conclusion : Au cours de cette leçon, nous avons qu’il était possible de quantifier la cinétique d’une réaction chimique à partir de données expérimentales. On rappelle sur la slide, les résultats pour les trois ordres à connaitre.**

**Cette détermination de la loi de vitesse d’une réaction peut permettre de remonter à son mécanisme réactionnel et vice-versa.**

**Enfin, nous avons vu que différents paramètres peuvent influencer la cinétique d’une réaction. C’est le cas de la concentration, de la température mais l’utilisation de catalyseur permet également de modifier cette cinétique.**

***Être un peu au taquet sur les diagrammes les profils énergétiques et postulat de Hammond (voir le cours d’Aurélien) avec les états précoce et tardif.***