

LC 15 : Cinétique Homogène

Nicolas Chastrette

March 2020

Pour nous

0.1 programmes

1ere année de prepa : present BCPST MPSI etc. Bref comme c'est synthétisé dans le programme de PCSI voila le tableau

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.
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.	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.
Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.	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. Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.
Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation	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.

biblio

- Mathieu et Hugo
- Chime PCSI editions deboek
- cours de Jérôme

0.2 liste de matériel

- Verrerie usuelle
- burette gradué
- Permanganate de potassium 0.005 mol/L
- Sulfate de Fer hydraté (0.1 mol/L)
- Acide oxalique 0.1 mol/L
- H_2O_2 0.1mol/L
- KI 0.1 mol/L 200 mL
- H_2SO_4 1mol/L 100 mL
- thiosulfate de sodium 0.1 mol/L 100mL
- thiodène un peu.

1 Introduction

1.1 prerequis

- RedOx
- Thermo

1.2 introduction

Une réaction chimique est la transformation d'un système chimique initial en un système chimique final. En thermochimie nous avons vus les conditions pour qu'une réaction chimique soit possible cependant il nous manque comme information **comment le système passe d'un état à l'autre ?**

L'évolution temporelle est complètement absente des informations données par la thermochimie en effet certaines expériences sont rapides et d'autres non comme nous pouvons l'illustrer ici.

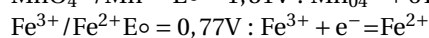
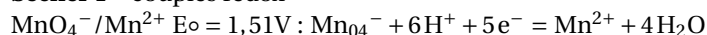
manip

- 2 éprouvettes de 10mL avec du permanganate acidifié MnO_4^- , H^+

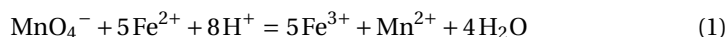
- Bécher 1 : Fe^{2+}
- Bécher 2 acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- verser en même temps le permanganate dans les deux bécher.

On remarque que la solution du bécher 1 se décolore rapidement alors que la seconde réaction ne semble pas avoir lieu. Écrivons maintenant les deux réactions qui se produisent

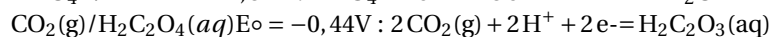
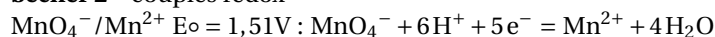
bécher 1 couples redox



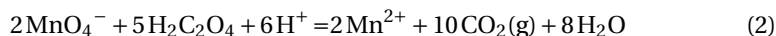
la réaction :



bécher 2 couples redox



la réaction :



Ici la thermo nous dit que ces deux réactions sont favorisé mais nous n'avons pas le temps nécessaire à la réaction comme information. Pour ce faire nous avons besoin d'un nouvel outil la **la cinétique chimique**. La cinétique est un outils prisé des chimiste car elle permet de faire le lien entre grandeurs macroscopique facilement mesurables et grandeurs microscopique comme nous allons le voir dans cette leçon. La cinétique fournit un cadre pour décrire la vitesse des réactions.

2 Modélisation cinétique

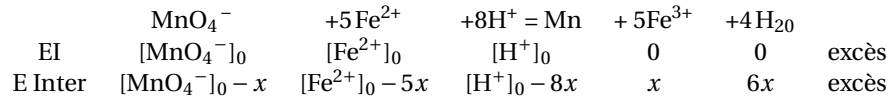
Dans cette leçon nous allons nous intéresser uniquement à ce qu'on appelle la cinétique homogène. Pour ce faire il faut formuler quelques hypothèses

- système fermé (la matière ne quitte/rentre pas dans le bécher)
- système isochore/isotherme
- Système homogène : une seule phase présente dans le milieu. La concentration est la même dans tout le milieu réactionnel.

2.1 Vitesse de réaction

Comme en physique nous cherchons à définir une vitesse de réaction, mais ce qui nous intéresse en chimie c'est l'évolution temporelle des quantités molaires des espèces misent en jeu, dans le cas des manips d'intro nous allons suivre l'évolution

temporelle de la concentration des espèces chimique. Considérons la réaction qui se produit dans le réacteur 1



Au cours du temps, la concentration du permanganate va diminuer alors que la concentration du FerIII va augmenter. Nous allons donc définir

$v([\text{réactif}]) = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt}$ vitesse de disparition du réactif. On a mis un - de manière à ce que cette vitesse soit positive et $v([\text{produit}]) = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$ la vitesse d'apparition du produit. Ces grandeurs sont définies en **mol/L/s** Elle aussi positive.

Le problème est que l'on aura des vitesses d'apparition ou de disparition qui sont spécifiques à chaque composé mais pas à la réaction. Comme en thermodynamique on a besoin d'introduire l'avancement volumique de la réaction x . et on définit

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

la vitesse volumique de réaction.

On peut alors relier cette vitesse de réaction aux vitesses d'apparition des produits grâce au tableau d'avancement. **les écrire au tableau**

Ainsi pour une réaction quelconque qui s'écrit comme

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

($\nu_i < 0$ réactif, $\nu_i > 0$ produit)

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (4)$$

Nous allons maintenant chercher à décrire ce qui accélère/ralentit cette vitesse c'est à dire les facteurs cinétiques.

2.2 facteurs cinétiques

influence de la concentration Considérons la réaction. :

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+ = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ réaction thermodynamiquement favorisée car $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78\text{V}$ **manip 2 becher de H_2O_2 à 0,1 mol/L et 5 gouttes d'HCl à 1 mol/L KI à 0,1 mol/L**

- bécher 1 : 10 mL de KI dans 25 mL d' H_2O
- bécher 2 : 10 mL de KI dans 15 mL d' H_2O

verser les deux béchers d'eau oxygéné dans les deux autres béchers en même temps. Apparition de diiode aqueux de couleur jaune rapidement dans le bécher 2 et lent dans le bécher 1. De ceci nous en déduisons que la **vitesse de réaction augmente avec la concentration.**

influence de la température manip mettre 1 paires de tubes a essais dans

- un mélange eau/glace
- a température ambiante
- dans de l'eau chaude (bain thermostaté si dispo)

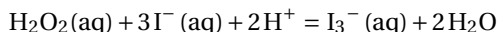
Mettre verser l'eau distiller de chaque paire dans son tube jumeau. On remarque que **plus la température est élevé plus la vitesse de réaction est grande**

catalyseur Nous avons vus au lycée que certaines réactions se produisent plus vite en présence d'un catalyseur qui est une espèce chimique n'intervenant pas dans le bilan global de la réaction mais il est utilisé à un moment donné dans le bécher pour être ensuite restitué.

interprétation microscopique On peut interpréter ce résultat comme il y a réaction si il y a collision entre deux réactifs. On comprend qualitativement que si la concentration augmente la probabilité de se cogner avec l'autre réactif est plus importante. si la température augment il y a plus d'agitation thermique donc la probabilité de choc entre les deux réactif augmente.

2.3 Réaction admettant un ordre

Nous venons de voir que la concentration est un facteur cinétique. On appelle loi de vitesse la relation reliant la vitesse de réaction avec la température et les concentration en réactif. Considérons la réaction d'iodisation de la propanone :



On dit que cette réaction admet un ordre si et seulement si sa loi de vitesse s'écrit

$$v = k(T) [\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\text{I}^-]^\beta [\text{H}^+]^\gamma \quad (5)$$

On appelle dans cette expression

- α, β, γ les ordres partiels des réactif
- $\alpha + \beta + \gamma$ l'ordre global de la réaction
- $k(T)$ la constante de vitesse de réaction en fonction de la température. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction, il faut que v soit en mol/L/s
- la concentration en catalyseur intervient dans la loi de vitesse.

2.4 Loi d'Arrhénius

En 1889, Arrhénius propose une loi empirique qui permet de relier la constante de vitesse à la température.

$$k(T) \propto \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

avec R la constante des gaz parfait.

E_A est l'énergie d'activation de la réaction. $E_A \sim 100 \text{ kJ/mol}$ correspond à l'énergie pour qu'un choc entre deux réactifs soit efficace. Généralement, il faut alors qu'un réactif arrive avec la bonne orientation et avec la bonne énergie de manière à rompre la liaison existant dans l'autre réactif. Ainsi E_A est plus élevé que l'énergie de liaison est grande.

On remarque que la loi d'Arrhénius restitue le comportement que nous avons décrit : plus la température est élevée, plus k est grand donc plus la vitesse de réaction augmente.

Nous allons maintenant déterminer expérimentalement les ordres partiels de chaque réactif ainsi que la constante de vitesse de la réaction de oxydation de I^- par H_2O_2 .

3 étude expérimentale de l'ordre d'oxydation de I^- par H_2O_2

3.1 protocole Maréchal p276

Verser dans un bécher de 250 mL

- 50 mL d'une solution de KI à 0.1 mol/L
- 20 mL d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L
- 30 mL d'eau distillé
- une spatule de thiodène (amidon marche aussi)
- 1 mL de thiosulfate de sodium à 0,1 mol/L

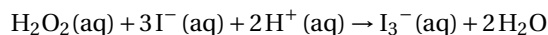
note: le thiodène est un indicateur coloré bleu en contact de I_2 . remplir une burette de thiosolphate de sodium à 0,1 mol/L déclencher un chronomètre quand on verse 10,0 mL de H_2O_2 à 0,1 mol/L

quand la solution bleuit verser de nouveau 1 mL de thiosulfate à l'aide de la burette noter le temps, recommencer.

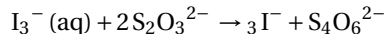
L'équation bilan

3.2 Interprétation

Dans ce bécher : 2 réactions se passent.



et



la première réaction est lente et la seconde instantanée.

Après l'ajout de H_2O_2 dans le bécher il va se passer la réduction de H_2O_2 par I^- et la réduction I_3^- par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Le réactif limitant est alors le thiosulfate, la réaction 2 le consomme donc intégralement, il y a donc à ce moment là dans le bécher des ions I_3^- qui sont complexé avec le thiodène et prennent alors une couleur bleu. On mesure donc le temps nécessaire pour consommer 10^{-4} mol de thiosulfate. Cette consommation correspond à la fabrication par la réaction 1 de $5 \cdot 10^{-4}$ mol de I_3^- soit $5 \cdot 10^{-4}$ mol de H_2O_2 . On peut ainsi donc suivre expérimentalement la quantité de H_2O_2 consommée en fonction du temps.

Étant donné que I^- est restitué au fur et à mesure de sa consommation on peut considérer que sa concentration reste constante. Comme la concentration de $[\text{H}^+] \simeq 5[\text{H}_2\text{O}_2]$, on peut aussi considérer qu'elle reste constante la loi de vitesse se réécrit donc

$$v = k(T)[\text{H}_2\text{O}_2]^\alpha [\text{I}^-]_0^\beta [\text{H}^+]_0^\gamma \simeq k_{app}[\text{H}_2\text{O}_2] = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

le tableau d'avancement molaire de la réaction s'écrit donc

	H_2O_2	$+ \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$+ 2\text{H}^+$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
EI	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 V_0$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 V$	excès	excès	0
EF	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 V_0 - \zeta$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 V_0 - 2\zeta$	excès	excès	ζ

comme le thiosulfate est le réactif limitant $\zeta = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 V}{2}$ d'où

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 V_0 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 V / 2}{V_0 + V}$$

Ce qui nous permet de trouver la concentration en eau oxygéné en fonction du temps. Il nous reste à trouver l'ordre partiel de l'eau oxygéné dans cette réaction

3.3 Ordres partiels

On rencontre assez souvent des ordres partiels égaux à 0, 1 ou 2. Faisons l'hypothèse d'un ordre partiel 0 par rapport au diiode : dans ce cas

$$v = k_{app} = -\frac{d}{dt}[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (6)$$

ce qui nous conduit à

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k_{app}t. \quad (7)$$

Profitons-en pour donner un temps caractéristique de l'évolution d'une réaction, le temps de demi réaction $t_{1/2}$, comme le temps mis pour que l'avancement soit égal à la moitié de l'avancement final. La réaction qui nous intéresse ici est supposée totale, de sorte que

$$t_{1/2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2k_{\text{app}}}. \quad (8)$$

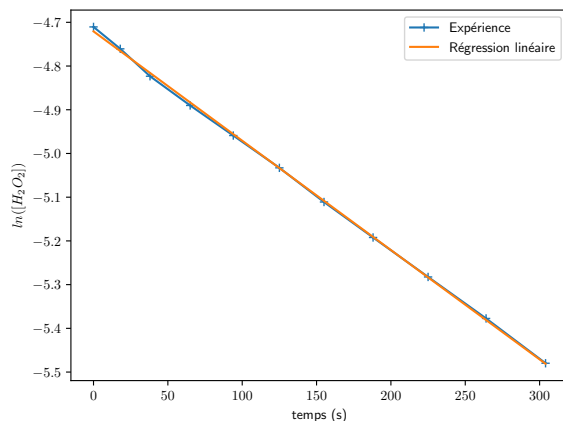
En conduisant le même raisonnement, mais en supposant un ordre partiel $\beta = 1$ ou $\beta = 2$, on obtient

$$\ln [\text{H}_2\text{O}_2](t) = \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k_{\text{app}} t \quad \text{avec} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}} \quad \text{pour l'ordre 1} \quad (9)$$

$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + k_{\text{app}} t \quad \text{avec} \quad t_{1/2} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 k_{\text{app}}} \quad \text{pour l'ordre 2}. \quad (10)$$

On remarque que k_{app} va changer d'unité en fonction de l'ordre (ce sera aussi le cas pour la vraie constante de vitesse) et que **le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 ne dépend pas de la concentration initiale**, contrairement au cas des ordres 0 ou 2.

Dans ce cas, si on représente $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) = f(\text{temps})$, on obtient le graphique :



en fait une régression linéaire dont la pente est de $-2.5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ avec un coefficient $R^2 = 0.999$. On en déduit que la réaction est d'ordre 2 et que $k_{\text{app}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$. d'où $t_{1/2} = 277 \text{s}$ (on peut la cohérence du temps 1/2 avec la valeur du temps pour $c = c_0/2$)

4 conclusion

Nous avons vu dans cette leçon les notions de base de la cinétique chimique :

- on a défini la vitesse d'une réaction ainsi que la notion de loi de vitesse et d'ordre;
- on a mis en évidence quelques facteurs cinétiques (concentration, température) et leur influence à travers des lois empiriques, comme la loi d'Arrhénius;
- nous avons enfin montré une méthode pour réaliser un suivi cinétique.