

Cinétique homogène

Niveau : CPGE

Prérequis : titrages, loi de Beer-Lambert, loi de Kohlrausch, loi de Biot, cinétique d'ordre 1

Introduction

Il y a nécessité d'introduire le facteur temps dans la chimie. En effet une réaction thermodynamiquement favorisée peut être lente dans des conditions opératoires usuelles. On prend l'exemple d'un médicament contre la fièvre : au-delà de savoir s'il élimine effectivement la fièvre, on veut savoir s'il prend effet en 10 minutes, ou bien en 2 mois. On va donc voir comment faire apparaître le facteur temps en chimie, puis comment caractériser expérimentalement la cinétique, et finalement comment agir sur cette cinétique pour la contrôler via notamment la température.

I Rappels et définitions

1) Loi de vitesse

On considère la réaction chimique : $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

La vitesse de réaction s'écrit : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$, ξ est l'avancement de la réaction

Pour chaque espèce A_i , on peut réécrire la vitesse de réaction : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

A température fixée, on dit que la réaction admet un ordre si la vitesse peut s'écrire :

$v = k \prod_j [A_j]^{q_j}$, q_j est l'ordre partiel relatif au réactif A_j , $q = \sum_j q_j$ est l'ordre global de la réaction, k est la constante de vitesse, son unité dépend de l'ordre global.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la vitesse de réaction : la concentration, l'ajout d'un catalyseur et bien sûr la température

2) Influence de la température

La constante de vitesse dépend de la température selon la loi empirique suivante :

$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, E_a l'énergie d'activation et A un facteur pré-exponentiel appelé facteur de fréquence

Cette loi est connue sous le nom de loi d'Arrhenius. On voit que k augmente avec T . Cette loi est valable si E_a ne dépend pas de T . A partir de là, si on connaît k pour 2 températures différentes, on peut remonter à E_a :

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right) \text{ donc } E_a = \frac{R \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

3) Méthodes de suivi

a) Méthode chimique

La méthode la plus directe pour suivre la concentration en fonction du temps est d'effectuer un dosage. On remonte facilement aux concentrations en écrivant la relation à l'équivalence.

Cette méthode présente quelques inconvénients : elle est destructrice (dosage par titrage), il peut être difficile de bloquer la réaction...

On peut donc utiliser une autre méthode.

b) Méthodes physiques

Les méthodes physiques consistent à mesurer une grandeur physique en fonction du temps que l'on peut facilement relier à l'avancement de la réaction. La grandeur physique mesurée dépend de la réaction que l'on souhaite étudier.

Exemples :

- Spectrophotométrie
- Conductimétrie
- Polarimétrie

Expérience : Introduire 15 mg (17 μmol) d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée. Diluer 20 fois (5 mL de solution mère dans 95 mL d'eau). Cette solution fille, de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sera notée S_1 . Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (environ 530 nm).

Prélever 5 mL d'une solution d'hypochlorite de sodium commerciale et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée (dilution facteur 20). Prélever 10 mL et verser dans un bécher de 50 mL. Ajouter 1,5g d'iodure de potassium et 5 mL d'acide éthanoïque à 3 mol.L^{-1} et titrer par une solution de thiosulfate de sodium à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On remonte à la concentration initiale de NaClO .

Dans des béchers de 50 mL, préparer des solutions contenant différents volumes d'ions hypochlorite (ex : 3, 6, 9, 12 mL) et d'eau distillée (volume total : 20 mL). Verser la 1^e solution dans un bécher de 50 mL, ajouter rapidement 10 mL d'érythrosine B. Déclencher un chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mettre dans une cuve et dans le spectromètre pour faire un suivi de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 min). Faire de même avec les autres solutions.

II Détermination d'une loi de vitesse

1) Méthode dérivée

On considère la réaction : $\alpha A \rightarrow \text{produits}$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$, on obtient une droite de coefficient directeur : n

$$\ln(v) = n \ln([A]) + \ln(k)$$

Inconvénient : cette méthode n'est pas précise

2) Méthode intégrale

On sépare les variables : $\frac{d[A]}{[A]^n} = -\alpha k dt$

Pour l'ordre 0 : $[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$

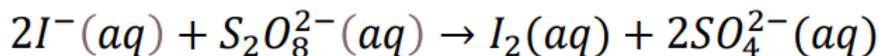
On peut aussi calculer le temps de demi-réaction (rappel : durée au bout de laquelle la moitié du réactif a été consommée).

Ici on a $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$

Pour l'ordre 2 : $\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$, donc $[A](t) = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + \alpha kt}$ et $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$

3) Simplification d'une loi de vitesse

On considère une réaction :



a) Méthode stœchiométrique

On introduit les réactifs en quantités stœchiométriques : $\frac{n(I^-)}{2} = n(S_2O_8^{2-})$

On peut donc simplifier la loi de vitesse : $v = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta = k[I^-]^{\alpha+\beta} \frac{1}{2^\beta}$

Expérience : Préparer 25 mL de solution de peroxydisulfate de sodium ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et 25 mL de solution d'iodure de potassium ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) dans deux béchers différents. Verser une solution dans l'autre et déclencher un chronomètre. Prélever 2 mL de la solution à différents instants et verser dans 25 mL d'eau glacée. Titrer par une solution de thiosulfate de sodium ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), quand la solution devient jaune clair, ajouter du thiodène, relever le volume équivalent. Répéter pour chaque prélèvement.

On peut remonter à $[I_2]$. On suppose que $\alpha + \beta = 2$, dans ce cas : $\frac{1}{c_0 - [I_2]} = \frac{1}{c_0} + 2kt$, avec $c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On peut ainsi remonter à k .

$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
C_0	$2C_0$	0	0
$C_0 - x$	$2(C_0 - x)$	x	x

b) Dégénérescence de l'ordre

On introduit l'un des réactifs en excès, on peut alors écrire : $v = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^\beta$, avec $k_{app} = k [I^-]_0^\alpha$

Expérience : Préparer 25 mL de solution de peroxydisulfate de sodium ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et 25 mL de solution d'iodure de potassium ($5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) dans deux béchers différents. Verser une solution dans l'autre et déclencher un chronomètre. Prélever 2 mL de la solution à différents instants et verser dans 25 mL d'eau glacée. Titrer par une solution de thiosulfate de sodium ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), quand la solution devient jaune clair, ajouter du thiodène, relever le volume équivalent. Répéter pour chaque prélèvement.

On peut remonter à $[I_2]$. On suppose que $\beta = 1$, dans ce cas : $\ln\left(\frac{c_0 - [I_2]}{c_0}\right) = -k_{app} t$

On peut ainsi remonter à k_{app} puis à k . On en déduit également que $\alpha = 1$.

$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
C_0	excès	0	0
$C_0 - x$	excès	x	x

$$x = [I_2] = C_0 - [S_2O_8^{2-}]$$

Conclusion

Dans cette leçon, nous avons considéré un certain nombre d'hypothèses, parmi lesquelles : milieu homogène, système fermé, transformations isochores, réactions admettant un ordre... En faisant sauter certaines hypothèses, on ouvre la porte à différentes possibilités, par exemple on peut étudier la cinétique en milieu ouvert ou encore des réactions plus difficiles à traiter mathématiquement.

Bibliographie

-Chimie 1^e année, PCSI, De Boeck

-H-Prépa, tout-en-un chimie, 1^e année PCSI

Questions

- Les ordres peuvent-ils être négatifs ?
 - Oui, notamment pour les réactions d'auto-inhibition
- Pourquoi on dégénère l'ordre par rapport à certains réactifs et pas par rapport aux autres ? Est-ce toujours possible ?
 - Question de coût et de facilité, parfois ce n'est pas possible : si l'un des réactifs est le solvant on ne pourra jamais obtenir son ordre partiel.
- Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert ?
 - Faibles concentrations, pas de fluorescence, lumière monochromatique
- Qu'est-ce qui est responsable de la couleur des ions I_3^- et I_2 ?
 - Transition bande $\pi^*-\sigma^*$