

Leçon de Chimie 22 : Cinétique Homogène

Nicolas-Alexandre Goy

Le 11 Janvier 2017 (Bonne année!!!)

Niveau : MPSI

Pré-requis : Réactions redox (TS), Maths (TS), équilibre chimique et évolution.

Objectifs : Définir les bases de la cinétique en milieu homogène et fermé, c'est à dire :

→ Définir la vitesse d'une réaction chimique et la lier aux concentrations/avancement dans un cadre d'étude simplifié.

→ Évaluer l'importance de plusieurs facteurs cinétiques (concentration des espèces et température) à travers des exemples qualitatifs.

→ Formaliser une loi de vitesse et la loi d'Arrhénius et amener à discuter de l'existence de mécanismes réactionnels.

→ Explorer une ou plusieurs méthodes de suivi cinétique

→ Commencer à élaborer des méthodes de détermination des ordres de réactions : méthode de dégénérescence de l'ordre, méthode numérique, méthode intégrale (en ouverture et suite du cours)

Bibliographie :

[1] : *Compétences Prépa, Première année : MPSI*, P.Grécias et S.Rédoglia, Édition Tec&Doc

[2] : *Des expériences de la famille redox*, D. Cachau

[3] : *La chimie expérimentale, Tome 1 Chimie générale*, J-F. Le Maréchal, Dunod

[4] : *Florilège de chimie pratique*

INTRODUCTION :

Nous avons vu dans les leçons précédentes (début d'année) qu'une réaction chimique correspond à la transformation d'un système chimique d'un état initial donné (caractérisé par un quotient réactionnel) à un état final dit d'équilibre caractérisé une constante d'équilibre ou l'absence d'un réactif. Jusque là nous nous sommes uniquement préoccupés de ces deux états extrêmes. Cependant les réactions chimiques ne se font pas instantanément. La cinétique chimique est donc la science qui permet de décrire l'évolution temporelle du système chimique considéré entre les états initiaux et finaux. On distinguera deux plans : le plan microscopique correspondant à des bilans énergétiques traduits par les mécanismes réactionnels (formation/rupture de liaison) ; et le plan macroscopique correspondant à des bilans de matière traduit par des lois de vitesse (évolution temporelle des quantités de matière). C'est cette dernière que nous allons étudier puisque la cinétique chimique est une science très importante puisqu'elle nous permet de contrôler et de comprendre : les explosions (réactions qui s'emballent), l'utilité d'un congélateur (méthode pour stopper les réactions), la rouille (réaction très lente d'oxydation), ainsi que l'optimisation d'un procédé industriel puisqu'il s'agit, en plus d'obtenir le meilleur rendement possible, d'y parvenir le plus rapidement possible.

I. Notion de vitesse de réaction

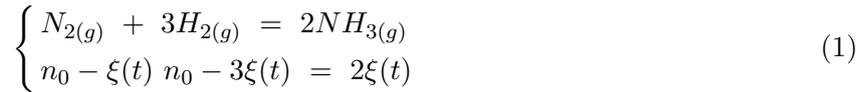
A. Cadre de l'étude

Ici nous allons considérer un cadre relativement simple pour aborder les problèmes de cinétique chimique. Considérons des un système de : → réactions lentes et thermodynamiquement faisables et à sens unique.

- système homogène = 1 seule phase (liquide ou gaz).
- système fermé = masse constante (sans échange de matière)
- isochore = volume constante, et isotherme = température constante.
- On supposera que l'agitation est suffisante pour pouvoir admettre que l'on a une composition uniforme dans tout le milieu. On se limitera dans ce chapitre à des réactions "simples".

B. Définition

Considérons simplement une réaction comme la réaction de formation de l'ammoniac que nous étudierons en seconde année, et écrivons le tableau d'avancement de cette réaction à un avancement quelconque $\xi(t)$ entre l'état initial et l'état final (soit $\xi \in [0, \xi_{eq}]$) :



L'avancement élémentaire, caractérisant le nombre de moles ayant réagi entre deux instants proches est : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, où n_i = quantité du constituant B_i , et ν_i son coefficient stoechiométrique algébrique (<0 pour les réactifs, et >0 pour les produits). On définit alors la *vitesse volumique de réaction* (vitesse normalisée par unité de volume) comme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{[B_i]}{dt} \quad (2)$$

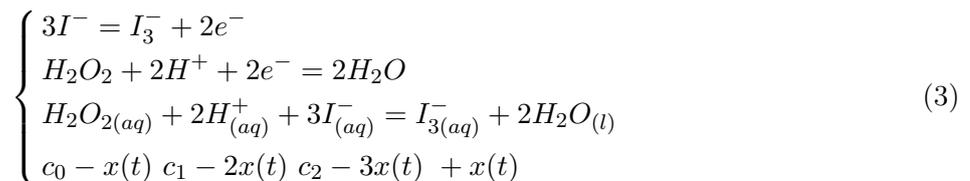
avec $[B_i] = \frac{n_i}{V} \equiv C_i$ la concentration du composé B_i de la réaction. Comme en mécanique où l'on dérive la position par rapport au temps, ici nous dérivons l'avancement (position de la réaction) par rapport au temps en normalisant par le volume. Cette vitesse est positive et s'exprime en $mol/m^3/s$ en USI. De part la présence des coefficients stoechiométriques algébriques, nous voyons que : $-\frac{[B_i]}{dt}$ correspond à la vitesse de disparition du réactif B_i , contrairement à $+\frac{[B_i]}{dt} > 0$ correspondant à la vitesse d'apparition du produit. Dans notre exemple nous écrirons alors : $v = -\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$. Ce calcul est juste uniquement parce que nous avons fait les hypothèses du paragraphe précédent.

II. Facteurs cinétiques

On appelle facteur cinétique tout paramètre influençant la vitesse de réaction chimique.

A. Mise en évidence expérimentale

Ici nous allons réaliser plusieurs fois la même expérience, mais en faisant varier un paramètre à chaque fois. Nous allons particulièrement étudier dans cette leçon la réaction réduction du peroxyde de dihydrogène par les ions iodure ([2,3]). Nous avons les couples suivants : H_2O_2/H_2O et I_3^-/I^- , soit la réaction avec son tableau d'avancement:



L'intérêt d'une telle réaction est que celle-ci contient des réactifs incolores, et que seul le complexe $I_{3(aq)}^-$ est coloré jaune-orange : molécule linéaire (pour minimiser les interactions entre doublets électroniques) résultant de la complexation entre I_2 et I^- très rapide. Nous remarquons qu'il faut

un milieu acide pour avoir réaction. C'est pour cela que nous utiliserons de l'acide sulfurique : un diacide fort (même si $pK_{a2} = 2$).

| Influence de la concentration | |
|--|--|
| Bécher 1 : (T ambiante) H_2O_2 : 5mL à 10^{-3} mol/L I^- : 10mL à 10^{-1} mol/L H_2SO_4 : 50mL à 2 mol/L | Bécher 2 : (T ambiante) H_2O_2 : 5mL à 10^{-3} mol/L I^- : 10mL à 10^{-1} mol/L H_2SO_4 : 50mL à 10^{-2} mol/L |
| Influence de la Température | |
| Composition du bécher 1 à T ambiante | Composition du bécher 1 dans un bain de glace |
| Suivi cinétique : Composition du bécher 1 | |

Figure 1: *Tableau 1 : manipulations qualitatives/quantitatives.*

Nous allons réaliser plusieurs manipulations, résumées sur la figure 1. Pour l'influence de la concentration initiale en réactif, nous voyant que le surplus d'acide correspond à une vitesse de réaction plus grande (apparition de la couleur jaune plus rapide). De même, lorsque nous avons une température plus élevée, la vitesse de réaction est plus importante. Ceci est dû au fait que la réaction chimique résulte de la collision entre les molécules de réactif. Plus il y en a (à priori, parfois, à cause du mécanisme réactionnel, cela ne marche pas) et plus l'agitation thermique est grande, plus nous aurons de chance d'avoir une collision efficace, donc réaction (donc vitesse).

Remarque : D'autres facteurs cinétiques existent comme la pression pour les phases gaz, l'activation photochimique pour la dissociation de liaisons (chimie organique) ou le pouvoir dispersant du solvant pour la formation d'ions (exemple de la réaction redox entre I^- et $S_2O_8^{2-}$ [2,4], ou la solvolysse du chlorure de tertibutyle [3,4] proposable en TP (attention aux cellules conductimétriques sensibles à l'acétone)).

Nous voyons que la coloration jaune devient de plus en plus intense au cours du temps. Nous pouvons donc regarder l'évolution de l'absorbance au cours du temps. Pour cela nous réalisons la même solution que le bécher 1 mais sans ajout de I^- . On prélève une petite fraction de la solution dans laquelle on ajoute une goutte d'ions iodures dans une cellule pour le spectrophotomètre. On trace le spectre d'absorbance de la solution, et par la suite nous nous placerons au max de l'absorbance, à $\lambda = 390nm$ (voir 415nm). On remplit ensuite une cellule du spectro avec la solution du bécher 1 sans iodure pour pouvoir réaliser le blanc (absorbance nulle) du spectro. Enfin, on verse 5mL de la solution d'ions iodures dans la solution d'eau oxygénée et d'acide sulfurique, on agite en parallèle avec un agitateur magnétique, puis on prélève de suite quelques gouttes de la solution pour analyser l'évolution de l'absorbance au cours du temps avec le logiciel *Atelier Scientifique*. Formalisons en attendant ce que nous avons vu précédemment.

B. Loi de vitesse : notion d'ordre de réaction

Nous avons vu que la concentration en réactifs était un facteur cinétique, comme la température. Pour comprendre l'influence de ces paramètres, nous modélisons la vitesse de réaction par une loi empirique de la forme (où $[B_i]$ est la concentration du réactif i) :

$$v = k(T) \prod_{i_{\text{réactifs}}} [B_i]^{q_i} \quad (4)$$

Où $k(T)$ est la constante de vitesse de la réaction. Elle dépend de la température (pour séparer les deux dépendances), et éventuellement d'autres facteurs cinétiques (pression pour les gaz, pouvoir dispersant du solvant pour la production d'ions, etc...). Elle n'a pas d'unité définie, sa dimension s'arrange en fonction des exposants q_i pour avoir une vitesse de bonne dimension. On appelle alors : q_i l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif i ; et $q = \sum_i q_i$ l'ordre de la réaction. Usuellement, pour les réactions simples, nous avons $q_i = 0, 1$, ou 2 ; cependant ils peuvent être différents de ces valeurs, comme des fractions rationnelles (encore une fois : dépendant du mécanisme).

L'ordre de réaction est une notion purement expérimentale, bien que dans la plupart des cas ces ordres se déterminent à partir du mécanisme réactionnel (aspect microscopique). Bien sûr cette notion est hors programme pour notre classe, cependant nous pouvons (*cf BO*) proposer une activité documentaire aux élèves dans le but d'explorer un peu plus en profondeur ces notions. L'activité documentaire proposée est celle trouvée à la fin du chapitre correspondant dans [1], où les notions d'acte élémentaire, molécularité, profil énergétique, réactions en plusieurs étapes et AEQS sont abordées. La question que l'on peut se poser après avoir donné le mécanisme de la réaction de solvolysse du chlorure de tertibutyle (SN1), est comment déterminer (à partir du fait qu'une étape est très lente par rapport à l'autre) l'expression de la vitesse de réaction (proposable en TP).

La cinétique chimique a donc pour but de déterminer les ordres partiels de réactions par rapport à tous les réactifs à partir de données expérimentales. Nous allons y revenir dans la prochaine partie. Explicitons d'abord la dépendance en température.

C. Loi d'Arrhénius (1889) : notion d'activation

Encore une fois, cette loi est une loi empirique. Elle est valable sur des échelles de températures de l'ordre de $\Delta T = 100K$. Celle-ci nous dit que la constante de vitesse de la réaction (donc proportionnellement la vitesse) dépend de la température selon la forme :

$$k(T) = \kappa e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5)$$

Où on appelle κ le facteur de fréquence. Celui-ci dépend de la probabilité d'une collision efficace (bonne orientation) entre deux molécules (donc d'autres facteurs cinétiques énoncés plus hauts). On a $R = 8.314 J/mol/K$ la constante des gaz parfaits, et E_A l'énergie d'activation (en J/mol) de la réaction. Elle dépend du profil énergétique de la réaction et correspond à l'énergie nécessaire que doit avoir un choc entre deux molécules pour rompre et créer les liaisons qu'il nous faut. Cette loi est valable sur de faibles échelles de température puisque E_A et κ dépendent eux aussi faiblement de la température.

On peut de manière générale, déterminer une énergie d'activation en déterminant expérimentalement les constantes de vitesse et en traçant la fonction $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (ou $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$) et en ajustant avec une droite de pente $-\frac{E_A}{R}$. On pourra prendre l'exemple de la solvolysse du chlorure de tertibutyle avec les données trouvées dans la littérature [4] pour deux cas de solvant (influence de celui-ci qui pourra être exploité dans la leçon sur les solvants, ici c'est un mélange d'eau et d'acétone).

Remarque : On a vu que la vitesse de réaction était très faible lorsque l'on plonge le milieu réactionnel dans un bain de glace. On se sert de ce fait dans le but de stopper des réactions : c'est la méthode de Trempe, et c'est ce qu'il se passe dans nos réfrigérateurs pour conserver les aliments. On peut ainsi, lors d'une réaction à chaque instant, prélever une partie du milieu réactionnel, le stopper, et doser chaque constituant. Cette méthode de suivi est longue et peu utilisée. Nous allons nous axer vers d'autres méthodes dans le prochain paragraphe.

III. Détermination d'un ordre partiel de réaction

A. Méthode de suivi expérimental et dégénérescence de l'ordre

Pour pouvoir suivre la cinétique d'une réaction chimique, nous allons essentiellement utiliser des méthodes physique, où nous allons mesurer des grandeurs physiques qui dépendent de la concentration des espèces intervenant dans la réaction. On suivra alors par :

- manométrie (pour les gaz parfaits) : $P = RT \sum_i C_i$.
- polarimétrie (composés organiques chiraux, loi de Biot) : $\alpha = l \sum_i \beta_i C_i$.
- potentiométrie (réactions redox) ou pH-métrie (réactions acides bases) : $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$.
- conductimétrie (pour les ions, loi de Kohlraush) : $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i$.
- spectrophotométrie (pour les espèces colorées, loi de Beer-Lambert) : $A = l \sum_i \epsilon_i \lambda C_i$.

Le but étant de choisir la bonne grandeur à mesurer ne faisant intervenir qu'un produit ou qu'un réactif pour éviter d'avoir beaucoup de calculs. Dans l'exemple précédent, seul les ions I_3^- (produits) sont colorés. Leur concentration est directement égale à l'avancement volumique de la réaction.

On cherche en général à ne connaître qu'un seul q_i . Pour cela, on ne cherche qu'à regarder l'évolution (ou dépendance) que d'une seule concentration au cours du temps. Pour cela on applique la *technique de dégénérescence de l'ordre*. Celle-ci consiste à mettre tous les réactifs (sauf un) en excès par rapport à celui que nous voulons étudier. Les réactifs en excès (et le solvant s'il intervient) ne voient alors pas leur concentration varier vis à vis du réactif non en excès qui se fait sacrément bouffer. Leur variation temporelle va pouvoir être négligée. Dans notre exemple précédent, c'est l'eau oxygénée qui est en minorité. Nous allons donc pouvoir écrire :

$$v = k[H^+]^{q_1}[I^-]^{q_2}[H_2O_2]^q \approx k[H^+]_0^{q_1}[I^-]_0^{q_2}[H_2O_2]^q \approx k_{app}[H_2O_2]^q \quad (6)$$

Avec, on le rappelle : $v = \frac{d[H_2O_2]}{dt}$, $[H_2O_2] = c_0 - x(t)$, et $x(t) = [I_3^-] \propto A(t)$, où A est l'absorbance de la solution. Nous allons alors déterminer l'ordre partiel q de la réaction par rapport au peroxyde de dihydrogène (eau oxygénée).

B. Méthode intégrale : analyse et temps de demi-réaction

Cette méthode permet de déterminer l'ordre q , ainsi que l'expression de l'évolution de la concentration en réactif minoritaire (si méthode de dégénérescence de l'ordre appliquée) au cours du temps. La méthode consiste à résoudre analytiquement l'équation différentielle de la vitesse précédente. Il y a donc plusieurs étapes : postuler un ordre q de réaction (0,1,2), d'intégrer l'équation différentielle (développement faits en TD), d'ajuster le profil obtenu expérimentalement avec le modèle, confirmer si l'ajustement est bon, sinon postuler une ordre valeur de q .

En plus de cette analyse, nous pouvons aussi vérifier l'ordre de réaction en calculant le *temps de demi-réaction*. Celui-ci correspond au temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de matière du réactif limitant. Il est utilisé pour estimer les dates de péremption via les taux de bactéries supportables. Il se déduit aussi théoriquement, et son expression dépend de l'ordre q . Le

| Ordre q de réaction (postulé) | Expression de la concentration du réactif B | Temps de demi-réaction τ |
|-------------------------------|---|-------------------------------|
| 0 | $[B] = [B]_0 - k_{app}t$ | $[B]_0 / 2k_{app}$ |
| 1 | $\text{Ln}([B]/[B]_0) = -k_{app}t$ | $\text{Ln}(2) / k_{app}$ |
| 2 | $[B]^{-1} - [B]_0^{-1} = v k_{app}t$ | $1 / [B]_0 k_{app}$ |

Figure 2: *Tableau 2.*

tableau en figure 2 propose un résumé des résultats.

Remarque : Il existe une méthode numérique qui consiste à tracer $\ln v = f([B])$ et d'ajuster avec la forme : $\ln(v) = \ln(k_{app}) + q \ln[B]$ pour déterminer l'ordre q , mais cette méthode est longue et peut être précise puisque $v = \frac{[B]_{t+\Delta t} - [B]_t}{\Delta t}$.

Analysons l'expérience réalisée. Postulons tout d'abord que $q = 1$. On a alors à intégrer l'équation : $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{app}[H_2O_2]$. Cela nous donne alors : $\ln \frac{[H_2O_2](t)}{[H_2O_2]_0} = -k_{app}t$. Or nous n'avons pas directement accès à $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - x(t)$. Or en écrivant que $A(t) = \alpha x(t)$ et que $A_\infty = \alpha[H_2O_2]_0$, nous arrivons à montrer que nous pouvons directement tracer une fonction de l'absorbance en fonction du temps. On trace alors : $\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty} = f(t)$, et si nous obtenons une droite, c'est que nous avons un ordre de réaction égal à 1, et la pente de cette droite nous donne k_{app} .

CONCLUSION :

Nous avons vu dans cette leçon les différentes bases de la cinétique chimique, à savoir : la définition de la vitesse d'une réaction, quelques facteurs cinétiques (concentration et température), ainsi que leur influence à travers des lois empiriques. Nous avons pu voir une méthode de suivi cinétique ainsi qu'une méthode de simplification de calculs : la dégénérescence de l'ordre. Enfin nous avons introduit les bases de l'analyse de données expérimentales permettant de connaître l'ordre partiel de la réaction par rapport à un réactif. Le développement théorique et calculatoire se fera en TD. Nous corrigerons aussi l'activité documentaire proposée sur les mécanismes réactionnels, puis nous étudierons en précision la cinétique des réactions nucléaires (et étude documentaire du recyclage). Toutes les notions vues ici pourront être réinvesties dans le cours sur l'optimisation d'un procédé chimique (compétition thermo VS cinétique) et la cinétique électrochimique en seconde année. On parlera aussi de catalyse [3].

