

LC 21 : Cinétique homogène

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Contents

1	Loi de vitesse	1
1.1	Vitesse de réaction	1
1.2	Loi de vitesse : influence des concentrations	3
1.3	Suivi cinétique : méthodes de suivi temporel de concentration	3
2	Détermination de l'ordre d'une réaction	4
2.1	Méthode de simplification d'une loi de vitesse à deux réactifs	4
2.2	Cas d'un seul réactif	4
2.2.1	Application à l'érythrosine	5
3	Facteurs cinétiques : la température	8
4	Remarques, commentaires	10
5	Idées manip	12

Introduction

1 Loi de vitesse

1.1 Vitesse de réaction

Considérons une réaction chimique générique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Considérons $\xi(t)$ l'avancement de cette réaction. Lorsqu'on fait de la cinétique on s'intéresse à la vitesse à laquelle évolue cet avancement.

La première idée sera d'approcher la vitesse par la pente en un point (schéma sur slide).

Le problème est que cette vitesse molaire est extensive : elle dépend de la quantité de matière totale dans la solution et donc de son volume V . On s'affranchit de cette dépendance en définissant la **vitesse globale volumique de réaction chimique en mol/(L.s)** :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

On peut écrire un tableau d'avancement on a alors pour chaque espèce i mise en jeu, réactif ou produit :

$$n_i(t) = \nu_i \xi(t)$$

Ce qui nous permet d'écrire la vitesse de réaction en fonction de la quantité de n'importe laquelle des espèces :

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

Ce qui est vrai à condition d'avoir une **évolution à volume constant**, ce qui est souvent le cas en chimie. La vitesse est indépendante du choix de l'espèce.

Exemple :

Il est d'usage de définir ce qu'on appelle le temps de demi-réaction qui quantifie la durée de la réaction. On dit que la réaction est terminée au bout de quelques $t_{1/2}$.

Temps de demi-réaction

Durée au bout de laquelle on a consommé la moitié de quantité initiale de réactif : $n(t_{1/2}) = \frac{n_0}{2}$ soit $[reactif](t_{1/2}) = \frac{[reactif]_0}{2}$ (car on travaille à volume constant)

Exemple : Décoloration de l'érythrosine B

Colorant dans les cerises ou les bonbons. En contact avec des ions hypochlorites, l'érythrosine B réagit pour former un produit F qui est incolore. On va considérer que les ions hypochlorites sont en grand excès et on se retrouve dans le même cas que lorsque le solvant, typiquement l'eau, apparaît dans une équation bilan : on considère que sa concentration ne varie pas lorsqu'on fait un tableau d'avancement. Là ça va être exactement la même chose, on va considérer que tout au long de la réaction les ions hypochlorites sont tellement concentrés que la concentration ne varie presque pas. Tout va donc se passer comme si on avait une réaction à 1 réactif et on va donc pouvoir appliquer les définitions qu'on vient de voir !



$$v_{disp} = -\frac{d[E]}{dt} = -\frac{d[ClO^-]}{dt} = \frac{d[F]}{dt}$$
$$[E](t_{1/2}) = \frac{[E]_0}{2}$$

Transition : Maintenant de quoi peut dépendre cette vitesse ? Elle dépend le plus souvent de la concentration des réactifs. Montrer l'animation ?

1.2 Loi de vitesse : influence des concentrations

De manière générale la vitesse de réaction augmente avec la concentration des réactifs.

A température fixée la plupart des réactions qu'on étudie admettent une loi de vitesse de la forme :

$$v(t) = k \prod_i [A_i]^{q_i}(t)$$

Où :

- les q_i sont les ordres partiels par rapport au constituant i . Peut être nul, entier ou fractionnaire. $\sum_i q_i = q$ est appelé ordre global de la réaction
- k est la constante de vitesse de la réaction dont l'unité dépend des ordres partiels

Exemple : Application à l'érythrosine

$$v = k[ClO^-]^\alpha [E]^\beta$$

1.3 Suivi cinétique : méthodes de suivi temporel de concentration

Finalement on l'a bien compris on va chercher à suivre l'évolution. Pour bien être dans le cadre de l'étude qui nous intéresse il faudra :

- Veiller à ce que la température soit maintenue constante car on le verra plus tard la température joue fortement sur la cinétique
- Veiller à ce que les réactifs soient parfaitement mélangés
- Méthodes chimiques :

Ces méthodes reposent sur la réalisation d'un dosage. On dose des prises d'essais issus du milieu réactionnel prélevées à différents instants. Pb : cela implique de **bloquer la réaction chimique lors de la prise d'essai** par une trempe physique (plongée dans un bain de glace) et/ou chimique (ajout d'eau distillée pour diminuer sa concentration). Nécessitent aussi une réaction de dosage rapide, total, unique, facile à mettre en oeuvre.

- Méthode physique (non destructive) in situ :

On choisit une grandeur physique, qui doit traduire l'évolution d'une des concentrations d'un constituant dans le milieu, et on suit son évolution. L'avantage étant qu'on peut faire des mesures en continu, et qu'on a besoin de plus faibles quantités de réactifs et de produits.

Les différentes méthodes envisageables sont (tableau sur Slide):

- Spectrophotométrie : peut être employée si on a au moins une espèce colorée

- Conductimétrie : peut être employée si on a variation de la quantité d'ions
- pH-métrie : peut être employée si on a des espèces acido-basiques
- Polarimétrie : peut être employée sur on a des substances chirales

Méthodes chimiques : on arrête la réaction en faisant une trempe et on fait un dosage. Long et fastidieux. Méthodes physiques : grandeur physique qui dépend de la concentration type conductivité ou absorbance; accès indirect

Exemple pour l'érythrosine : Sur slide, tracé du spectre UV-visible, détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale. Ce qu'on va suivre c'est donc l'absorbance à 525 nm.

2 Détermination de l'ordre d'une réaction

On reprends l'exemple de la décoloration de l'érythrosine B que l'on va suivre par spectrophotométrie. Ici on a deux réactifs. Il est rare qu'on en ai qu'un seul.

2.1 Méthode de simplification d'une loi de vitesse à deux réactifs

Méthode de dégénérescence de l'ordre

On introduit un des réactifs en grand excès devant l'autre. On considère alors que sa concentration ne varie pas au cours de la réaction. On simplifie ainsi la loi de vitesse.

Application à l'érythrosine B

$$v = k[E]^\alpha [ClO^-]^\beta = k[E]^\alpha [ClO^-]_0^\beta = k_{app}[E]^\alpha$$

Méthode des proportions stoechiométriques

Entièrement sur slide dans le cas général...

Maintenant qu'on sait se ramener à une loi de vitesse à 1 seul réactif, il faut apprendre à déterminer l'ordre de ce réactif lorsqu'il est seul.

2.2 Cas d'un seul réactif

Méthodes différentielles

Méthode différentielle juste mentionnée sur slide : tracé de $\ln(v)$ en fct de $\ln[A]$: bof parce qu'elle est peu précise. Seulement un OG.

Méthodes intégrales Ordre 0 et 1 sur slide et ordre 2 rédigé entièrement au tableau. On commence par émettre une hypothèse sur la valeur de l'ordre, puis on intègre l'équation de vitesse et on résout l'équation différentielle. Tableau récapitulatif au tableau ou bien sur slide :

- Ordre 0 : $[A](t)$ est une droite et k est en mol/L/s
- Ordre 1 : $\ln[A](t)$ est une droite et k est en s^{-1}
- Ordre 2 : $1/[A](t)$ est une droite et k est en L/mol/s

Slide de méthode en faisant l'érythrosine en même temps.

2.2.1 Application à l'érythrosine

Réécrire au tableau la loi de vitesse.

$$v = k[E]^\alpha [ClO^-]^\beta$$

- Etape 1 : On détermine l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'érythrosine. Par dégénérescence de l'ordre on a :

$$v = k_{app}[E]^\alpha$$

Méthode sur slide avec les différentes étapes : on suppose un ordre etc...
Manip en live avec une nouvelle concentration initiale en ions hypochlorites.

Etude de la cinétique de décoloration de l'érythrosine B

Matériel

- Erythrosine B solide
- Eau de Javel commerciale/sol d'hypochlorite de sodium
- Thiosulfate de potassium à 0,05 mol/L
- KI
- Acide éthanoïque à 3 mol/L
- Thiodène
- Spectrophotomètre

Protocole

- Préparation de la solution d'érythrosine B
 - * Introduire 15 mg d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.
 - * Diluer cette solution mère par un facteur 20. Cette solution fille de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sera notée S_1 par la suite (pourquoi diluer à nouveau ?)
 - * Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. On obtient quelque chose comme 524 nm.
 - * Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale pour déterminer sa concentration exacte ? Bon c'est mieux si on peut d'avoir un paquet avec écrit la concentration exacte. Mais elle se dismute avec le temps donc il vaut mieux ne pas faire confiance à une concentration donnée. Titrage indirect.

Prélever 5 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Prélever $V_0 = 10 \text{ mL}$ de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL

Ajouter 1,5g d'iodure de potassium

Ajouter 5 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 3 mol/L

Titrer cette solution par une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L avec une pointe de spatule de thiodène

On en déduit la concentration de l'eau de Javel dans la solution fille par la formule : $n_{\text{ClO}^-} = \frac{C_b V_{eq}}{2}$ puis $[\text{ClO}^-] = \frac{C_b V_{eq}}{2V_0}$ puis dans la solution commerciale multiplier simplement par 20 pour prendre en compte la dilution (pour la théorie du titrage indirect avec les diagrammes E-pH regarder la LC26)

- Suivi cinétique de la décoloration (A FAIRE EN LIVE AUSSI)
 - * On a en préparation regardé le spectre de la solution d'érythrosine B pour repérer son maxima de longueur d'onde : c'est à cette longueur d'onde qu'on va désormais travailler.
 - * Préparer un bécher avec 10 mL d'eau de Javel dans 10 mL d'eau sur agitateur magnétique. Attention à partir de là IL FAUT PORTER DES GANTS.
 - * On prélève 10 mL d'érythrosine (geste technique à montrer en live) on les verse dans un autre bécher puis on les verse dans le bécher d'eau de javel, on agite très rapidement avec l'agitateur magnétique.
 - * Pipeter très vite mettre dans une cuve dans la spectro puis suivi cinétique sur l'ordinateur à la longueur d'onde maximale.

La noter au tableau et vérifier qu'on est bien en grand excès. Ca va durer quelques minutes. Pendant ce temps là on explique l'étape suivante.

- **Etape 2 : On détermine l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'eau de Javel**
La constante de vitesse apparente k_{app} s'écrit $k_{app} = k[ClO^-]^\beta$. On réitère donc l'étape précédente pour différentes concentrations initiales en ClO^- et on relève à chaque fois la valeur de k_{app} .

$$\ln k_{app} = \ln k + \beta \ln [ClO^-]_0$$

En direct, normalement le tracé s'est fait, on vérifie donc rapidement l'ordre 1 et on récupère la constante apparente k_{app} qu'on ajoute au tableur. On fait la régression linéaire avec ce dernier point ajouté et on récupère l'ordre partiel en ions hypochlorites ainsi que la vitesse de réaction.

Manip : on détermine l'ordre partiel : il est de 1

Et maintenant l'ordre partiel en ions hypochlorite : on trace les différents k_{app} en fonction de la concentration en hypochlorite puis $\ln k_{app}$ en fonction de \ln concentration on en déduit l'ordre partiel en ClO^- on trouve 1 et l'ordonnée à l'origine nous donne la constante de vitesse.

3 Facteurs cinétiques : la température

On a bien insisté tout à l'heure sur le fait qu'il était important de maintenir la température constante au cours de l'étude en utilisant un bain thermostaté. En effet la température influe sur la cinétique. Intuitivement on peut le comprendre en visualisant cette animation.

Une étude expérimentale a permis à Arrhénius de déterminer la loi empirique suivante qui exprime l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température selon un facteur de Boltzmann :

$$k(T) = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

- E_A est l'énergie d'activation en J/mol. Elle représente la barrière énergétique d'un choc, à franchir pour qu'il y ai réaction. Montrer peut être des profils réactionnels pour expliquer d'où elle vient ?
- A est le facteur de fréquence, qui caractérise en fait la fréquence des chocs efficaces qui conduisent à la réaction. Il dépend en pratique de la température mais sur une plage de température de l'ordre d'une dizaine de degrés cette dépendance est négligeable.

Loi d'Arrhénius, discussion de la validité, vérification expérimentale avec le chlorure de tertio-butyle. Observation expérimentale qualitative avec l'érythrosine B avec la vidéo correspondante.

Solvolyse du chlorure de tertiobutyle (ATTENTION CE N'EST PAS LE BON PROTOCOLE)

Matériel

- Conductimètre
- Acétone
- Eau distillée
- Chlorure de tertiobutyle

Protocoles

- Préparer un bécher de 100 mL et y mettre 25 mL d'eau
- Dans un autre bécher de 50 mL préparer une solution en dissolvant 1 mL de chlorure de tertiobutyle dans 31,5mL d'acétone (25g)
- Mettre les deux béchers dans un bain thermostaté à n'importe quelle température (on s'en fiche l'idée c'est juste qu'elle soit constante)
- Plonger la cellule conductimétrique dans l'eau et dès que tout est prêt et thermalisé, verser le bécher de chlorure de tertiobutyle dans le bécher d'eau et déclencher le chronomètre
- Relever la conductivité régulièrement pendant 30 minutes
- Agiter régulièrement avec une baguette en verre parce que la solution ne doit pas être agitée pendant les mesures conductimétriques
- Faire la même chose en utilisant 20g d'eau et 30g d'acétone !

Résultats et interprétation Déjà la conductivité s'écrit $\sigma = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$. En notant a la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle et a-x la concentration à l'instant t on peut réécrire $\sigma = (\lambda_H + \lambda_{Cl})x$

Hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre, avec k la constante de vitesse :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

On connaît x(t) à partir de la conductivité donc en traçant ce truc au dessus en fonction de t on obtient la constante de réaction.

On fait cela pour les deux mélanges eau-acétone et on obtient des constantes différentes. En effet le pouvoir ionisant et surtout dissociant décroît avec r donc pour différents mélanges eau-acétone, k décroît lorsque le solvant est enrichi en acétone.

Attention aux conversion, tout mettre en m, m^2 et m^3 au cas où ! $C_0 = 180 \text{ mol}/m^3$

4 Remarques, commentaires

Avoir conscience de toutes les hypothèses qu'on a faites :

- Milieu homogène
- Système fermé
- Espèce en solution
- Réactions admettant un ordre
- Transformation isochore

Commentaires sur les méthodes physiques :

- Conditions de validité de Beer Lambert : lumière monochromatique, pas de fluorescence, solution pas trop concentrée. PQ ? Certaines espèces chimiques trop concentrées forment des agrégats. En plus Beer-Lambert n'est plus valable pour des absorbance au delà de 1 car on n'est plus dans l'approximation du diélectrique linéaire.
- Conductivité : démo par loi d'Ohm locale + PFD sur les ions. Rq : $\lambda_{H_3O^+} = 5\lambda_{C^+}$ et $\lambda_{HO^-} = 3\lambda_{A^-}$. Pourquoi sous l'effet d'un champ électrique les ions H_3O^+ auraient une plus grande mobilité ? Réseau de liaisons hydrogènes, les H se passent le relai en se passant la charge + sans bouger. Ce qui est d'autant plus facile qu'il y a bcp d'eau.

5 Idées manips

Etude de la cinétique de décoloration de l'érythrosine B

Matériel

-

Protocole

- Préparation de la solution d'érythrosine B
 - Introduire 15 mg d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.
 - Diluer cette solution mère par un facteur 20. Cette solution fille de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sera notée S_1 par la suite (pourquoi diluer à nouveau ?)
 - Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. On obtient quelque chose comme 524 nm.
 - Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale pour déterminer sa concentration exacte ? Bon c'est mieux si on peut d'avoir un paquet avec écrit la concentration exacte.

Prélever 5 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Prélever 10 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL

Ajouter 1,5g d'iodure de potassium

Ajouter 5 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 3 mol/L

Titrer cette solution par une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L avec une pointe de spatule de thiodène

- Suivi cinétique de la décoloration
 - Dans des béchers de 50 mL préparer 4 solutions : 1) 3mL de javel + 17mL d'eau 2) 6mL de javel + 14 mL d'eau 3) 9 mL de javel + 11 mL d'eau 4) 12 mL de javel + 8 mL d'eau
 - Verser la solution 1 dans un bécher de 50 mL puis ajouter rapidement 10 mL de la solution d'érythrosine B. Déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'EB mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution au max de longueur d'onde et suivre son évolution pendant 4 minutes
 - Idem avec les autres solutions ¹/₂