

Cinétique homogène

10 juin 2021

Leçon de niveau MPSI.

Prérequis. Notion d'équilibre chimique, tableaux d'avancement.

Notions à aborder. Définitions de la vitesse, d'une loi de vitesse (ordres partiels et total), loi d'Arrhénius et énergie d'activation. En dégénérescence de l'ordre, retrouver une vitesse d'ordre 0, 1, 2.

Influence de la température (paramètre cinétique : lien à la loi d'Arrhénius) et catalyse homogène : effet sur l'énergie d'activation.

Manip-support. Etude cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure en solution (effet des concentrations, effet de la température) ; se placer en dégénérescence de l'ordre pour les ordres partiels. On peut songer à la cinétique de décoloration du BBP mais c'est plus compliqué à gérer (formules brutes complexes et mécanisme pas évident à expliquer).

1 Introduction

Les étudiants au moment où cette leçon se positionne dans leur formation, ont déjà pu aborder la notion d'équilibre chimique. Cependant, même si la thermodynamique permet de juger des produits qui sont le plus à même de se former lors d'une réaction et de prédire la composition finale d'un mélange réactionnel, elle ne permet pas de dire sur quelle durée se déroule la réaction. Certaines réactions sont en effet rapides (impossibles de distinguer l'évolution

du milieu réactionnel à l'œil nu) mais certaines, comme les réactions aboutissant à la formation du pétrole, sont très lentes. Pour étudier les vitesses de réaction on fait appel pour cela à la cinétique chimique.

Nous allons aujourd'hui nous concentrer sur des transformations dans lesquelles le mélange réactionnel est un système fermé, de volume constant, et où toutes les espèces se trouvent dans une même phase de composition uniforme, on parlera donc de cinétique "homogène".

2 Définitions

Couples en présence : $I_3^- + 2e^- = 3I^-$; $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$.
Combinaison : $H_2O_2 + 2H^+ + 3I^- = I_3^- + 2H_2O$; l'intérêt est que l'ion triiodure est une espèce colorée. On se placera en milieu acide (puisque H^+ est un réactif).

Faire le tableau d'avancement.

Pour étudier la vitesse à laquelle se produit cette réaction, on peut définir les vitesses d'apparition des produits et disparition des réactifs. C'est juste la dérivée temporelle de la quantité de matière avec un signe - du côté des réactifs. Par exemple pour une vitesse de disparition de 3 mol par minute pour l'ion iodure, cela signifie que si j'ai 10 mol à un instant donné, une minute plus tard j'en aurai 7.

On peut également définir la vitesse de réaction (en faisant intervenir les nombres stœchiométriques) (écrire plusieurs expressions). En divisant par le volume, on définit la vitesse volumique de réaction (à condition que celui-ci ne change pas pendant la réaction). En introduisant l'avancement de la réaction, on peut réécrire la vitesse volumique de réaction comme : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.

Conventions : on utilise des coefficients stœchiométriques entiers les plus bas.

3 Réactions avec ordre

Il arrive (ce n'est pas systématique, mais assez courant) que la vitesse de réaction se mette sous une forme particulière : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$ c'est-à-dire comme le produit d'une constante, appelée *constante de vitesse*, et des concentrations des *réactifs* en solution, portés à une certaine puissance (des entiers : 0, 1, 2, le cas 1 est fréquent). On dit dans ce cas-la que la réaction

admet un ordre. L'ordre global de la réaction est la somme des puissances, qui représentent les ordres partiels par rapport aux réactifs. L'ordre d'une réaction est déterminé en général, de manière empirique : il n'y a aucune corrélation entre les nombres stœchiométriques et les ordres partiels par rapport aux réactifs en solution.

Dans ces cas-là, l'évolution des concentrations des réactifs peut être déterminée au moyen d'équations différentielles.

Présenter le cas pour l'ordre 1.

Calculs pour les autres ordres dans un tableau, projeté à l'écran (on va pas y passer mille ans) :

Ordre	Vitesse : $\frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt}$	$[A](t)$
0	k	$[A](t) = [A]_0 - ak(t - t_0)$
1	$k[A]$	$[A](t) = [A]_0 e^{-akt}$
2	$k[A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + akt$

Note : parfois la concentration d'un catalyseur intervient et a son propre ordre partiel. Ce sera le cas pour la cinétique de décoloration du BBP. Catalyse homogène par les ions HO^- .

Manipulation : détermination des ordres partiels de la réaction-support (cinétique de décoloration du bleu de BBP ? On préfère plutôt la réaction ions iodure + eau oxygénée pour reprendre le cas utilisé ici). Il est possible d'employer une méthode chimique (prélèvement, trempe puis dosage), mais on emploiera ici une méthode physique, qui nous permet de mesurer une grandeur proportionnelle à la concentration des réactifs sans perturber outre mesure le milieu réactionnel. On peut ainsi procéder par une mesure d'absorbance pour les espèces colorées, par conductimétrie, potentiométrie, mesures de pression, etc. Plusieurs méthodes de suivi cinétique sont à connaître.

4 Facteurs cinétiques et catalyse

Nous avons pu voir que les concentrations des réactifs influent sur la vitesse des réactions chimiques : la concentration des réactifs est un *facteur cinétique*. Ceci a un intérêt en milieu industriel pour expliquer pourquoi les synthèses se font souvent par gros volume (elles se font plus rapidement).

A noter que ce n'est pas général puisque pour l'ordre 0 la vitesse est indépendante de la température : cependant les réactions d'ordre 0 sont rares et ne concernent pas la plupart du temps, la cinétique homogène (une telle loi de vitesse peut être due au contact entre deux phases).

Manip-support : influence des concentrations des réactifs et de la température (ions iodure et eau oxygénée).

Manip-support : Catalyse homogène de décomposition de l'eau oxygénée (ajout d'ions Fer (II))

5 Loi d'Arrhénius

Nous avons vu que la température était un facteur cinétique. On peut le comprendre facilement par le modèle des chocs efficaces : pour que deux molécules puissent réagir l'une avec l'autre, il faut qu'elles soient mises au contact pour que les liaisons puissent se casser et se former. En augmentant l'agitation thermique du milieu, on augmente également la probabilité pour des molécules réactives de s'entrechoquer, donc on augmente également le nombre de chocs efficaces par unité de temps et donc la vitesse de réaction.

La loi d'Arrhénius est une loi empirique qui relie la constante de vitesse à la température. Elle a été déterminée par Svante Arrhénius en 1889 en prenant pour base théorique la théorie cinétique des gaz développée à l'époque par Boltzmann, entre autres.

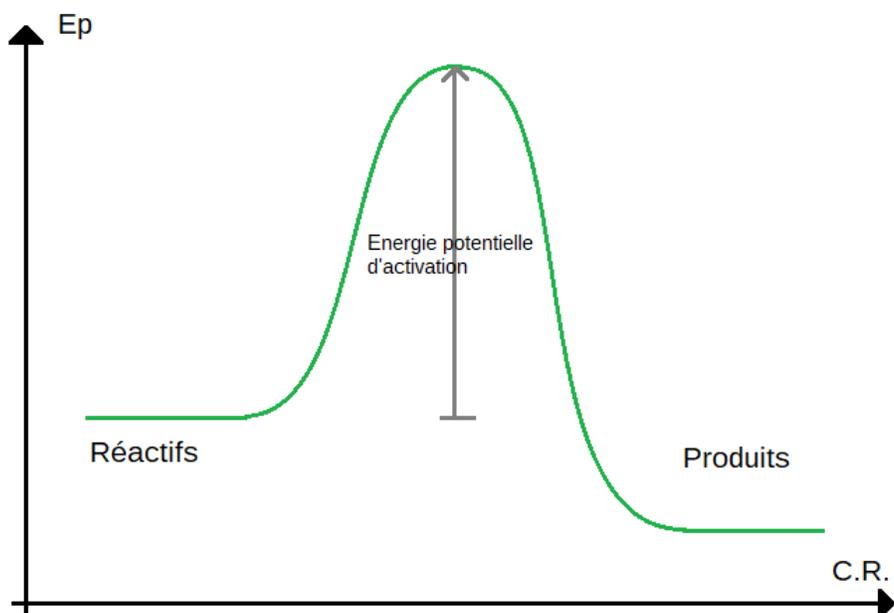
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Avec A le facteur pré-exponentiel, dépendant de la probabilité des chocs efficaces entre molécules, R la constante des gaz parfaits, T la température, et E_a une grandeur qu'on appelle l'énergie molaire d'activation, elle s'exprime en J/mol. Elle vaut assez souvent quelques dizaines de kJ/mol

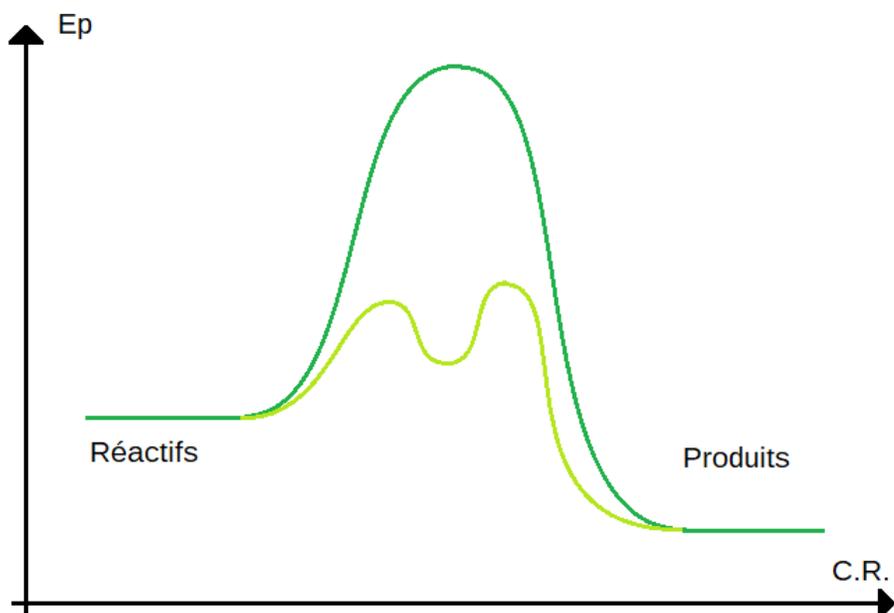
C'est une loi empirique qui fonctionne dans une grande partie des cas pour des températures dans un intervalle d'une centaine de K. (les variations de E_a étant faibles sur des intervalles de température limités).

Donner un exemple de calcul : décomposition du pentaoxyde d'azote, voir Fosset MPSI.

Présentation du diagramme énergétique et de l'effet du catalyseur (baisse de l'énergie d'activation)



Sans catalyse. On peut repérer l'énergie potentielle d'activation, que l'on pourra dans la plupart des cas identifier à l'énergie d'activation d'Arrhénius (différences à explorer au cas-où). Nomenclature : le maxima d'énergie correspond au « complexe activé » ou « état de transition ».



En présence d'un catalyseur, les énergies d'activations sont baissées (d'où la vitesse plus élevée) et le mécanisme peut également être modifié : ici on a inclus une étape supplémentaire avec intermédiaire réactionnel.

Conclusion

Cette leçon a permis de donner un cadre théorique et général à l'étude de la cinétique des réactions chimiques, et de discuter de l'influence de plusieurs facteurs cinétiques et du rôle des catalyseurs. On a pu aussi présenter certaines méthodes d'analyse courantes de la cinétique d'une réaction chimique, qui permettront de déterminer la cinétique d'une réaction donnée, à des fins d'optimisation par exemple : l'étude cinétique joue un grand rôle dans l'industrie où l'on cherche à optimiser les rendements et la vitesse de formation des produits ; il existe aussi d'autres situations où ralentir une réaction chimique a un intérêt, à des fins d'analyse, de conservation d'un produit chimique par exemple. De plus, la connaissance de la cinétique chimique est une donnée expérimentale très importante pour la compréhension des mécanismes réactionnels (ordres partiels et molécularité, règle de Van't Hoff).

Autres pistes

Ordre initial, ordre courant ; temps de demi-réaction : à expliciter lors de l'étude expérimentale, et à inclure dans les schémas projetés (tableau avec les résultats des lois de vitesse intégrées).

Méthodes intégrale et différentielle de détermination des ordres partiels et global d'une réaction.

Bibliographie

https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC22_cinetique_homogene/LC22_Cin%C3%A9tique_Homog%C3%A8ne_2017.pdf

Fosset, B. *et al* (2017). *Chimie MPSI Tout-en-un*. Dunod, collection J'intègre.

Bach, S. , Buit, F. et Volet, G. (2008). *CAPES de Sciences physiques : Tome 2 - Chimie*. Belin.