

LC22 – Cinétique homogène

Niveau : CPGE (1^{ère} année)

Prérequis : Notions de Terminale sur la cinétique (tableau d'avancement, vitesse de réaction, facteurs cinétiques ...)_ Conductimétrie _ Notions de spectro (loi de Beer-Lambert)

Bibliographie :

- Tout en un de chimie PCSI Dunod (nouveau programme) : cours complet avec des exemples. Tout y est concernant le cours.

- Tec&Doc de chimie PCSI, R. Didier, P Grécias : autre point de vue, tous les calculs y sont faits. Permet de bien comprendre, mais ne suit pas vraiment l'esprit des nouveaux programmes.

- Chimie physique expérimentale, Fosset : expérience 1

- BUP n°947 (oct 2012) p.971, J Piard : expérience 2

- La chimie expérimentale, Le Maréchal : expérience 3

Introduction :

- Parler des atouts de la cinétique par rapport à la thermo qui ne dit pas tout...

- But de la cinétique : étudier l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

- Parler du double intérêt de la cinétique : pratique (se placer dans les conditions expérimentales optimales) et théorique informations sur les mécanismes des transformations au niveau microscopique).

- définir le système : homogène, thermostaté, fermé...

I- Loi de vitesse et ordre de réaction

A/ Rappel : vitesse volumique de réaction

- Définition de r à partir de l'avancement (d'une part) et des concentrations des réactifs/produits (d'autre part).

B/ Equation empirique de vitesse

- Avec les mains : + de molécules -> + de chocs -> + rapide

- Equation empirique : $r = k [A]^{ma} [B]^{mb}$

- Qui est k

- Exemple de réaction suivant une telle loi

C/ Notion d'ordre de réaction

- Définitions : admettre un ordre, ordre global, ordres partiels

- Eventuellement parler des cas qui n'admettent pas d'ordre et de la notion d'ordre initial

- Introduire la notion de dégénérescence de l'ordre

II- Méthodes expérimentales de détermination de la loi de vitesse

But : apprendre à déterminer une loi de vitesse expérimentalement, à l'aide d'un exemple simple où la réaction admet un ordre.

Expérience 1 : Etude cinétique par conductimétrie de la saponification de l'éthanoate d'éthyle

Matériel : balance _ fiole jaugée de 250mL _ pipette graduée de 20mL et sa poire _ béchers _ bain thermostaté lié à un bécher thermostaté, et support pour faire tremper des béchers dans le bain _ conductimètre et sa sonde relié à un ordinateur avec un logiciel d'acquisition (RS 232) _ agitateur magnétique et son turbulent _ potence

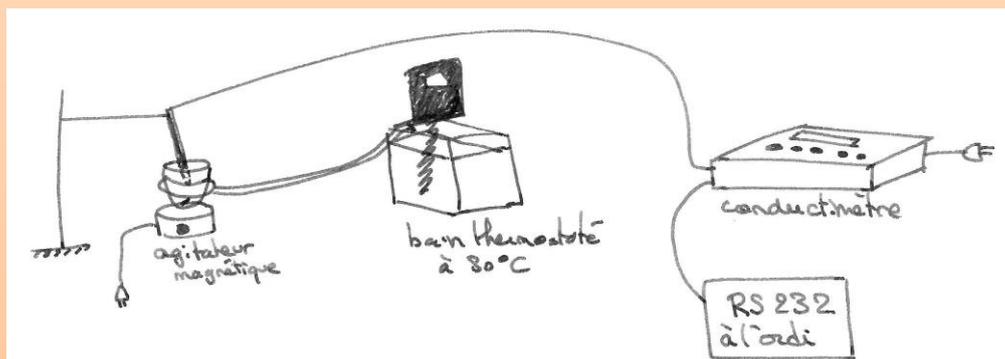
- 1/ Allumer le bain ($\sim 30^{\circ}\text{C}$)
- 2/ Régler la valeur de la constante de cellule au conductimètre
- 3/ Configurer RS232 avec le nom du conductimètre et les temps de mesure à faire (10 à 50 min ; $\Delta t = 5$ à 30s)

Produits : éthanoate d'éthyle (pur) _ soude à 1M _ eau distillée

- 1/ Préparer l'éthanoate d'éthyle à 0,04M : mettre 0,88g d'éthanoate d'éthyle pur dans une fiole jaugée de 250mL (attention, c'est très peu !!). Compléter avec de l'eau.
- 2/ Eventuellement préparer l'éthanoate d'éthyle "en excès" : verser 20mL de la solution précédente dans un bécher et ajouter qq gouttes d'éthanoate d'éthyle pur.
- 3/ Préparer les différentes solutions de soude : faire des dilutions pour avoir au moins trois solutions de concentrations différentes telles que 0,08M, 0,04M et 0,02M.

Référence : Chimie physique expérimentale, Fosset

Schéma :

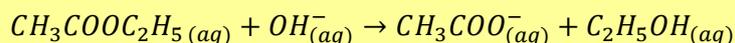


Protocole : Pour différentes concentrations des réactifs, opérer de la façon suivante :

- 1/ Mettre 20mL de soude dans un bécher et le faire tremper dans le bain thermostaté.
- 2/ Mettre 20mL d'éthanoate d'éthyle dans le bécher thermostaté. Y plonger la sonde et l'agitateur magnétique. Vérifier le bon fonctionnement de l'acquisition.
- 3/ Ajouter la soude dans le bécher thermostaté et lancer l'acquisition sur RS232 dès que tout est versé (et que la dilution est donc finie). Zoomer sur RS232 pour suivre l'acquisition en direct.
- 4/ A la fin, enregistrer en .txt, puis charger sous Igor pour traiter les données.

- Présentation de l'expérience et du principe sur un transparent :

Schéma de l'expérience + protocole + but



-> ions présents en solution (et notamment OH⁻) -> suivi conductimétrique

$$\sigma = \sum_i c_i \lambda_i = [\text{Na}^+] \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

ions présents	Na ⁺	OH ⁻ (disparaît)	CH ₃ COO ⁻ (apparaît)
10 ⁴ λ ⁰ (S.m ² /mol) (à dilution infinie)	50	199	41

Tableau avec les cas faits en préparation (valeurs des concentrations initiales) et le cas fait en cours.

- Lancement (optionnel) d'une acquisition en direct sur 3 min (les données seront traitées plus loin dans la méthode des vitesses initiales)

A/ Méthode différentielle

- Explication du principe général

- Faire remarquer que le lien de la concentration avec σ n'est pas trivial, il faut passer par un tableau d'avancement (mettre les calculs sur transparent – "seront faits en exos/TP")

(mol/L)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (aq)	OH ⁻ (aq)	CH ₃ COO ⁻ (aq)	C ₂ H ₅ OH(aq)
EI	c ₁ ⁰	c ₂ ⁰	0	0
t	c ₁ ⁰ - x	c ₂ ⁰ - x	x	x

$$\sigma = c_2^0 \lambda_{\text{Na}^+} + (c_2^0 - x) \lambda_{\text{OH}^-} + x \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

Puis on pose astucieusement $S = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$ avec :

$$\sigma_0 = \sigma(t = 0) = c_2^0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})$$

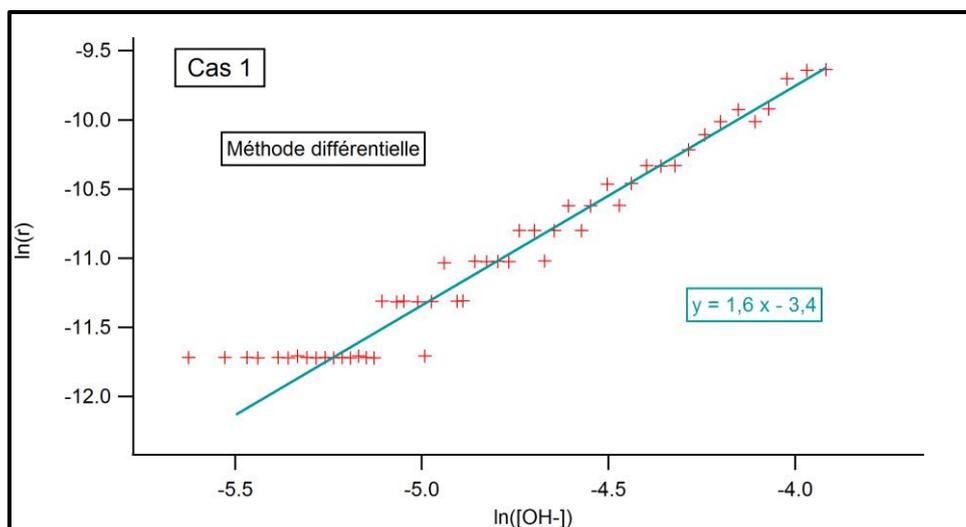
$$\sigma_\infty = \sigma(t = \infty) = c_2^0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

Alors S devient : $S = \frac{c_2^0 - x}{c_2^0}$ et on en déduit :

$$[\text{OH}^-] = c_2^0 - x = c_2^0 S$$

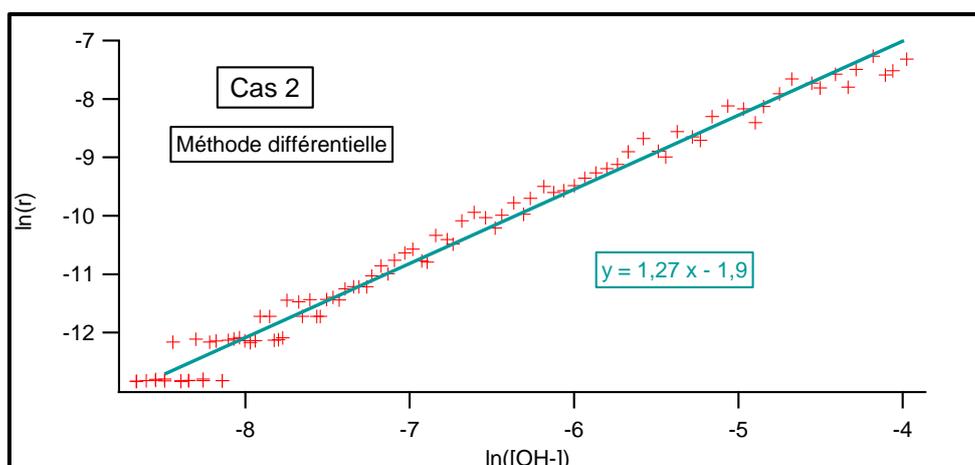
$$r = \frac{dx}{dt} = -c_2^0 \frac{dS}{dt}$$

- **Cas des concentrations égales** -> détermination de l'ordre global : petit calcul et présentation d'une courbe faite en préparation

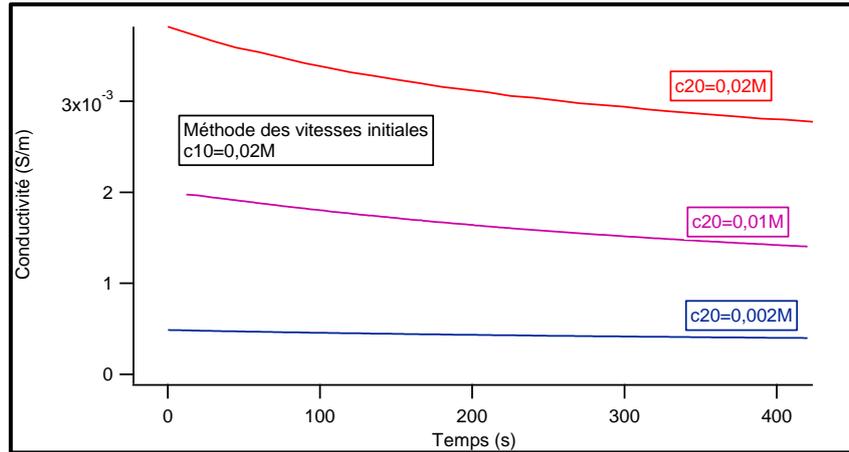


On peut deviner un ordre global égal à 2. Mais ceci n'est pas très net, et la lecture de la valeur de k semble un peu hasardeuse (c'est là le point faible de cette méthode). Nous allons donc utiliser d'autres méthodes plus loin pour affiner tout cela. Il semblerait que ce soit la précision (le nombre de chiffres significatifs) du conductimètre qui pêche ici et ne permette pas d'obtenir une belle dérivée (en log en plus...). Faire bien attention à fixer le calibre du conductimètre tout au long du suivi (si c'est possible). Et ne pas dire '1,6=2' sans prendre des pincettes !

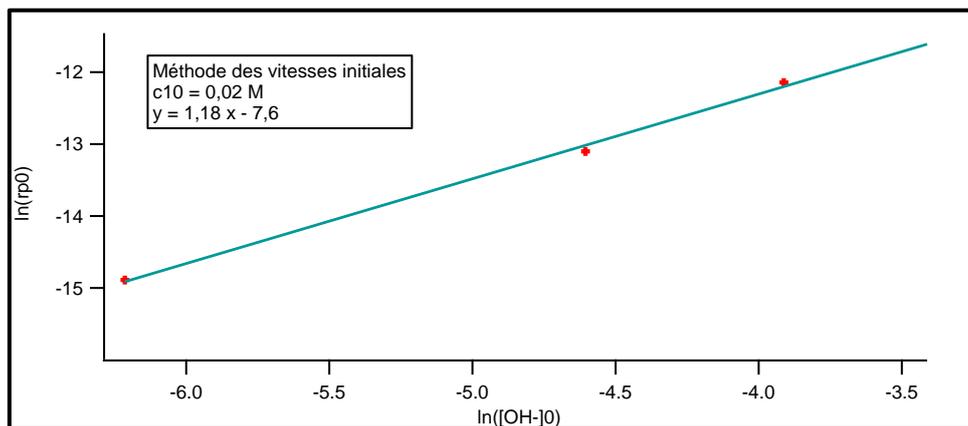
- **En option : cas avec un réactif en excès** -> ordre partiel : petit calcul et présentation d'une courbe faite en préparation (peut être choisi d'être fait en direct à la place de la méthode des vitesses initiales, acquisition rapide aussi).



- Variante : méthodes des vitesses initiales -> ordre partiel : principe et petit calcul. Traitement en direct de l'acquisition faite.



Concentration initiale [OH ⁻] ₀ (mol/L)	Pente initiale (S/cm/s)
0.02	5.3166e-06
0.002	3.428e-07
0.01	2.04e-06
0.04	En live



Attention, il y a toujours la subtilité du passage de la conductivité à la concentration.

$$r_0 = k_{app} [\text{OH}^-]_0^{m_2}; S = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{c_2^0 - x}{c_2^0} \text{ et } r_0 = \frac{dx}{dt}(t=0) = -\frac{c_2^0}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \frac{d\sigma}{dt}(t=0)$$

$$\text{On a donc : } \ln\left(\frac{d\sigma}{dt}(t=0)\right) = m_2 \ln([\text{OH}^-]_0) + cst$$

=> Bilan : la méthode différentielle nous a permis de découvrir qu'il semble exister une loi de vitesse de cette forme : $r = k[\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$. Mais peu précis.

- Avantages/inconvénients et ouverture sur la méthode suivante.

B/ Méthodes intégrales

- Hypothèse(s)

- Idée

- Calcul dans le cas : $r = k[\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$

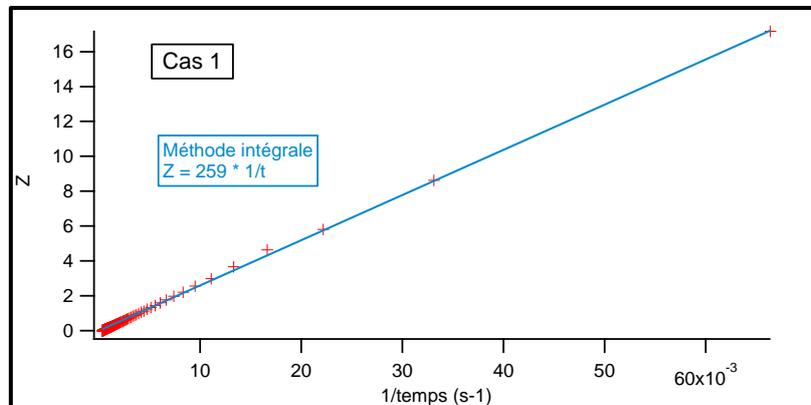
- Attention au passage à la conductivité (il vaut mieux inverser le temps)

Dans le cas où $[CH_3OOC_2H_5] = [OH^-] = c_0 - x$, on obtient :

$$r = k(c_0 - x)^2 = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k dt \Rightarrow \frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = kt \Rightarrow \frac{c_0 - x}{x} = \frac{1}{c_0 kt}$$

Cette fois on va utiliser $Z = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{c_0 - x}{x}$ que l'on trace donc en fonction de $1/t$.

- Montrer la courbe faite en préparation :



Droite -> ordre 2 global confirmé. De plus, $\frac{1}{k \cdot c_0} \approx 259s$ d'où $k \approx 0,19 L/mol/s$ à $30^\circ C$

=> Bilan : deux méthodes complémentaires (une pour avoir une idée, l'autre pour confirmer et être précis).

III- Influence de la température – Loi d'Arrhénius

But : regarder l'influence de la température sur k , et donc sur la vitesse de réaction.

A/ Relation entre k et T

- Relation empirique historique d'Arrhénius : $\ln(k) = c_1 - \frac{c_2}{T}$

- Vérification sur une expérience : présentation sur transparent

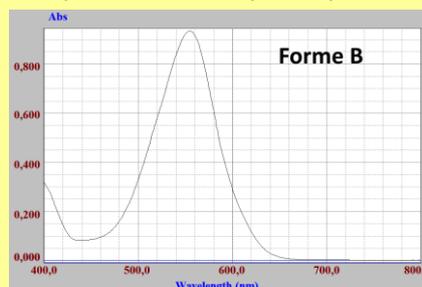
But : retrouver la loi $k(T)$

2 formes du $6NO_2BIPS$: A (normale) et B (mérocyanime)

A->B par irradiation

B->A spontanée => suivi

B coloré (spectre) et pas A => suivi spectrophotométrique à 555 nm



Beer-Lambert

Objectif : acquisition pour plusieurs températures et détermination de k

-Lancer une acquisition sur 3 min à haute température ($50^\circ C$ par ex)

Expérience 2 : Etude cinétique par spectrophotométrie d'une réaction photochrome

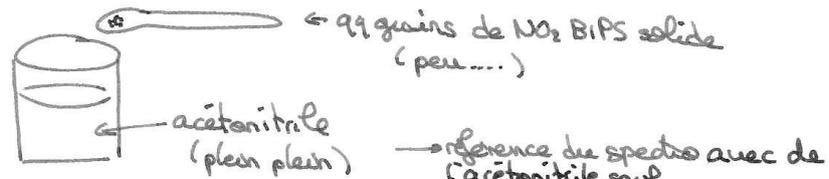
Matériel : spectromètre UV-visible avec une cuve thermostatée _ ordinateur muni d'un logiciel d'acquisition de données (et d'Igor) _ deux cuves en quartz _ un système d'irradiation UV _ béchers _ pipettes _ spatule

Produits : 6-NO₂-BIPS solide _ acétonitrile

Référence : BUP n°947 (oct 2012) p.971

Schémas et protocole :

① préparation de la solution de photochrome



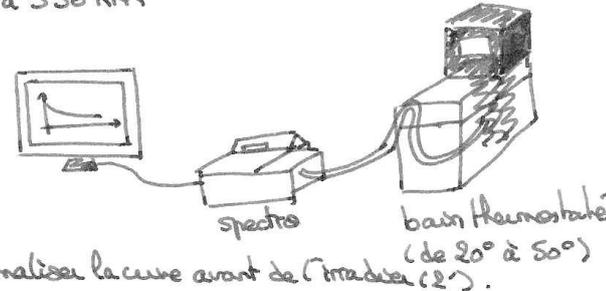
← 99 grains de NO₂ BIPS solide (peu...)

← acétonitrile (plein plein)

→ référence du spectre avec de l'acétonitrile seul

② Spectre : avant et après irradiat° ⇒ en fait bien de se placer à 550 nm !

③ Suivi cinétique à 550 nm



irradiat° UV

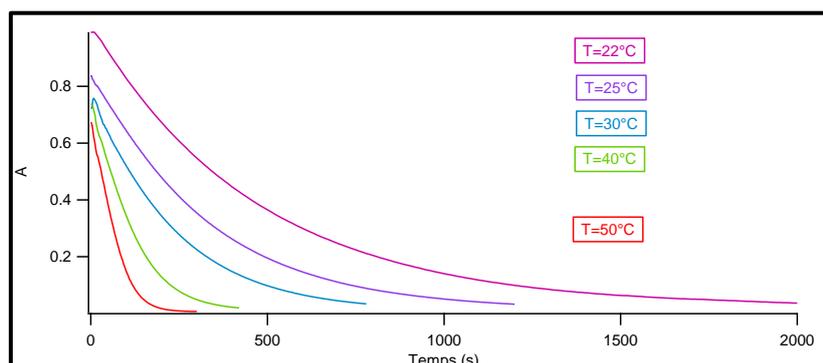
Vérifier que la solut° ne soit pas trop concentré ⇒ observer une absorbance entre 0,8 et 1 à 550 nm au spectre après irradiat° (diluer si besoin).

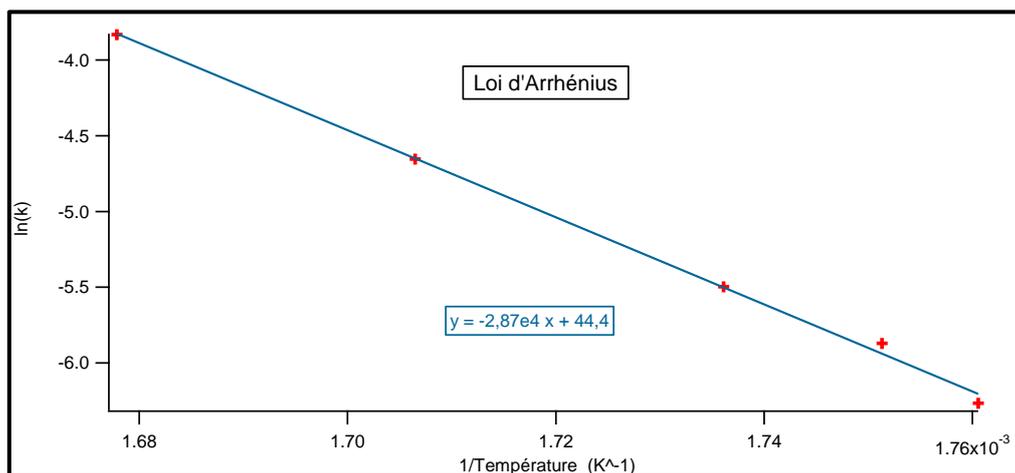
T°	temps. d'acquisition
22°C	→ 60'
25°C	→ 40'
30°C	→ 20'
35°C	→ 10'
40°C	→ 5'
50°C	→ 2'

Thermalise la cuve avant de l'irradier (2°).

Ajuster et pour avoir ~ 200 - 400 points

- En préparation, méthode diff -> ordre 1 : $r = k[B]$
- Méthode intégrale pour trouver k ici : calcul -> $\ln[B] = \ln[B]_0 - kt$, ou $\ln(A) = \ln(A_0) - kt$
- Récupération des données sous Igor et tracé en direct :





Remarque : le traitement de données ici est assez long...

B/ Energie d'activation

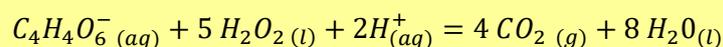
- Loi d'Arrhénius : $c_2 = \frac{E_a}{R} \rightarrow k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$
- Présentation de E_a
- Calcul de E_a ici : $E_a = -\text{pente} \cdot R$

Bilan : tout comme les concentrations, la température joue un rôle important au niveau macroscopique.

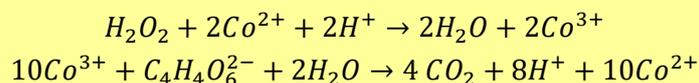
IV- Introduction à la cinétique microscopique

- Présentation de l'idée : chocs, liaisons, échanges...
- Présentation sur transparent et réalisation de l'expérience 3 que l'on explique ensuite à la lueur du microscopique

But : commencer à appréhender une transformation au niveau microscopique



Schéma

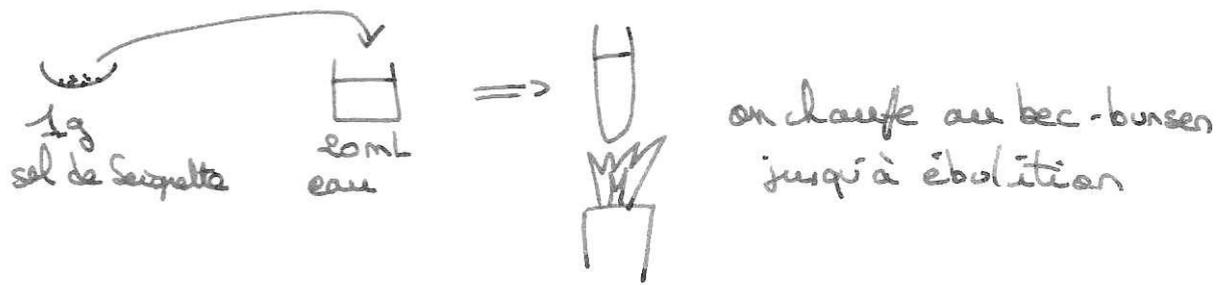


Expérience 3 : Catalyse d'une réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Matériel : éprouvette de 100mL, cristalliseur d'1L au moins, gros tubes à essai, bec Bunsen (allumettes), pince pour prendre un tube à essai, balance et verres de montre, béchers.

Produits : H_2O_2 à 20 volumes (2M), sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium), chlorure de cobalt (solide)

Référence : La chimie expérimentale, Le Maréchal



Ne pas hésiter à rajouter un des produits en plus grande quantité s'il ne se passe rien. Attention à la dismutation de H₂O₂...

- Co²⁺=catalyseur et Co³⁺=intermédiaire réactionnel
- une réaction chimique peut se découper en plusieurs étapes (actes élémentaires). Ces derniers suivent la loi de Van't Hoff (ordre avec ordres partiels=coefs stœchiométriques) -> on retrouve la loi de vitesse globale après qq calculs et approximations.

CCL : aujourd'hui nous avons vu que l'étude expérimentale d'une réaction permet de définir deux grandeurs :

- l'ordre de réaction (influ de la concentration)
- l'énergie d'activation (influ de la température)

Puis nous avons commencé à introduire des notions de cinétique microscopique qui nous permettront de retrouver rapidement des lois cinétiques macroscopiques pour certains exs qui seront traités en TD.

Questions :

-donner un exemple de réaction thermodynamiquement possible mais infiniment lente. Carbone diamant vers carbone graphite

Conductimétrie :

-expliquer le passage de $[\text{OH}^-]$ à σ (que je n'avais pas fait finalement)

-pourquoi OH^- conduit-il mieux que les autres ? car comme H^+ il n'a pas besoin de se déplacer physiquement, il réagit avec l'eau pour déplacer la charge plus vite.

-qu'est-ce que la mobilité d'un ion ? capacité à se frayer un chemin au milieu des molécules de solvant

-pente 1,6 -> ordre 2 ? Pourquoi pas ordre 1,6 ? car méthode pas précise du tout, simple supposition qui rentre très certainement dans les barres d'erreur.

-pourquoi la courbe de la méthode différentielle est moche ? pas de quantification...

-dans quels cas les ordres sont-ils tjr des entiers ? actes élémentaires, coeffs stoechiométriques, 1 ou 2 en général

-où la probabilité de rencontre intervient-elle ailleurs dans le cours ? quand il y a choc, y a-t-il forcément une transformation chimique ? lien avec la loi d'Arrhénius

Photochrome :

-pourquoi se placer au maximum d'absorption ?

-que sont les termes dans Beer-Lambert ? de quoi dépend ϵ ? (λ , T...) quelle est la définition de l'absorbance ?

- E_a n'est positive qu'à 99% des cas !

Remarques :

- la leçon est un peu trop longue pour pouvoir être faite de façon posée en entière (c'est long le traitement de données en live, et pas hyper palpitant en plus...).

Je n'ai pas trouvé de solution magique, il faut enlever une expérience en direct.

Solution 1 : soit faire l'expérience de conductimétrie en direct, soit faire celle du photochrome. Les deux sont facilement réalisables en préparation (rapides à mettre en place et tournent toutes seules _ trois points suffisent largement pour faire une droite !), on peut donc présenter directement les résultats d'une des deux expériences et simplement montrer le matériel (qui sera installé de toute façon).

Solution 2 : faire les parties 2 et 3 avec la même expérience (choisir, le photochrome marche très très bien, mais peut sembler trop simple).

Solution 3 : garder ces deux expériences mais retirer toute la partie cinétique microscopique.

- surtout bien expliquer les différentes étapes du traitement de données en live (en prenant son temps c'est plus facile !).