

Évolution temporelle d'un système chimique

Niveau : MPSI

Élément imposé : déterminer une énergie d'activation

Prérequis :

Introduction didactique

Repères de progressivité

choix pédagogiques, messages essentiels

Difficultés attendues pour les élèves

Introduction

Évolution au cours du temps des concentrations des réactifs et des produits.

- applications industrielles
- aide parfois à comprendre les mécanismes réactionnels à l'échelle microscopique.

I - Qu'est-ce que la cinétique chimique?

1) Cadre de l'étude

- système fermé;
- réactifs parfaitement mélangés, mélange homogène;
- volume constant;
- température constante (jusqu'à nouvel ordre);
- réactions considérées comme totales.

2) Méthodes de suivi

Manométrie, conductimétrie, spectrophotométrie

→ tableau sur slides

Il est également possible de bloquer cinétiquement la réaction (trappe) et de doser un des produits par titrage.

3) Vitesse de réaction

Une équation de réaction peut s'écrire

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

On définit :

$v_{\text{disp}, i} = - \frac{d[A_i]}{dt}$ la vitesse de disparition
d'un réactif

slide

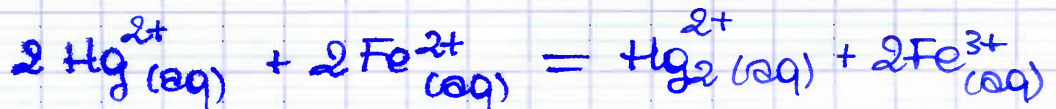
$v_{\text{form}, i} = \frac{d[A_i]}{dt}$ la vitesse de formation
d'un produit.

On préfère utiliser une vitesse de réaction volumique qui ne dépend pas du constituant à partir de laquelle on la définit.

$$r = \frac{dx}{dt} \stackrel{(\odot)}{=} \frac{1}{\nu} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

Hypothèse
isochore

Exemple :



$$v_{\text{disp, Hg}^{2+}} = - \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt}$$

$$r = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = \frac{d[\text{Hg}_2^{2+}]}{dt}$$

II - Influence de la concentration des réactifs

1) Notion d'ordre

Expérimentalement, les chimistes ont observé que la vitesse de réaction pouvait s'écrire sous la forme

$$r = k [A_1]^{p_1} \dots [A_n]^{p_n}$$

cette relation est appelée loi de vitesse.
On dit alors que la réaction "admet un ordre", k constante cinétique de réaction.
Toute réaction n'admet pas un ordre.

Exemple :



Si la réaction admet un ordre, on écrit :

$$v = k [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

$p = \alpha + \beta$ est l'ordre global de la réaction.

α ordre partiel de la réaction par rapport à l'éthanoate d'éthyle.

⚠ α et β ne sont a priori pas les coefficients stoechiométriques

Dans des cas simples, on obtient alors une équation différentielle linéaire d'ordre 1.

Exemple de résolution :

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

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k dt$$

$$\int_0^t \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = - \int_0^t k dt$$

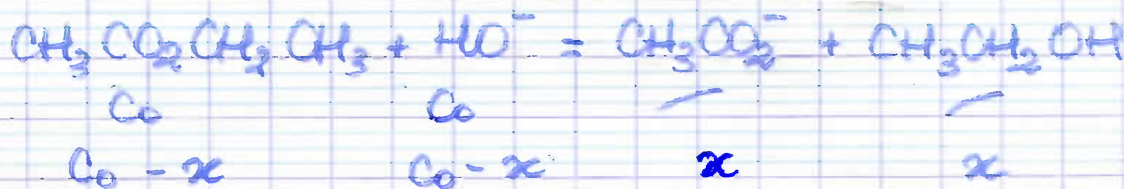
$$\ln([A](t)) = \ln([A](0)) - kt$$

2) Temps de demi réaction

Temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé.

Tableau récapitulatif sur slides

3) Détermination d'un ordre global, méthode des proportions stoechiométriques



$$v = - \frac{dC}{dt} = k_0 (C_0 - x)^{\alpha+\beta}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)^{\alpha+\beta}$$

Grandeur mesurée: σ

D'après la loi de Kohlrausch:

$$\begin{cases} \sigma(t) = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot C_0 + \lambda_{\text{HO}^-} (C_0 - x) + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} x \\ \sigma_0 = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{HO}^-} C_0 \\ \sigma_{\infty} = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} C_0 \end{cases}$$

$$x(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} C_0$$

En réinjectant dans la loi de vitesse, on trouve :

$$\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right) = (\alpha + \beta) \ln(\sigma(t) - \sigma_{\infty}) + \ln\left(k \left(\frac{C_0}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}\right)^{\alpha + \beta - 1}\right)$$

Méthode différentielle

→ on ne suppose pas l'ordre

Tracé de $\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right)$ en fonction de $\ln(\sigma(t) - \sigma_{\infty})$

$$\rightarrow \alpha + \beta = 2$$

4) Détermination d'un ordre partiel, dégénérescence de l'ordre

Dans certaines situations, on peut simplifier la loi de vitesse.

→ réactif en excès (on considère sa concentration constante)

→ concentration d'un réactif maintenue constante (ex: H_3O^+ dans une solution tampon).

MANIP

$$v = -\frac{d[CH_3O^-]}{dt} \approx \underbrace{k_2 [CH_3CO_2CH_2CH_3]_0}_{k_{app}} \cdot [CH_3O^-]^{\beta}$$

(ester en excès)

Méthode intégrale

→ on suppose d'ordre 1

$$- \frac{d[\text{CHO}^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{CHO}^-]^1$$

$$\ln(C_0 - x(t)) = \ln(C_0) - k_{\text{app}} t$$

$$\ln(\sigma(t) - \sigma_{\infty}) = -k_{\text{app}} t + \ln(\sigma_0 - \sigma_{\infty})$$

III - Influence de la température

1) Loi d'Arrhenius

$$\frac{d}{dT} \ln(k) = \frac{E_a}{RT^2}$$

E_a énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sous forme intégrée:

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

2) Détermination d'une énergie d'activation

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$

→ pente = $-\frac{E_a}{R}$