

LC N°65 : Evolution temporelle d'un système chimique.

Niveau : MPSI

1) Objectifs pédagogiques de la leçon :

Extraits du programme officiel :

| | |
|--|--|
| Mettre en œuvre des suivis cinétiques de transformations chimiques. Suivi en continu de l'évolution temporelle d'une grandeur physique. | Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. Déterminer la valeur d'une énergie d'activation. |
|--|--|

2) Messages forts de la LP :

→ Connaître les méthodes expérimentales pour réaliser le suivi cinétique d'une réaction.

→ Savoir définir ce qu'est la vitesse d'une réaction et connaître les facteurs qui l'influencent.

→ Savoir mettre en œuvre les différentes méthodes qui permettent de déterminer l'ordre et la constante cinétique d'une réaction chimique admettant un ordre pour des réactions à un réactif.

→ Connaître les méthodes permettant de déterminer les ordres partiels et l'ordre global d'une réaction à au moins deux réactifs.

ATTENTION : /\ L'aspect microscopique de la cinétique chimique n'est pas au programme des MPSI (loi de Van't Hoff, etc...) /\

4) Difficultés, solutions, astuces et erreurs classiques :

Difficultés du chapitre et solutions proposées :

→ Exprimer une concentration en fonction d'une grandeur physique => Point Méthode Détaillé.

→ Toutes les réactions n'admettent pas forcément d'ordre => Exemples et Contre-Exemples.

→ Déterminer une énergie d'activation => Point méthode Détaillé et mise en pratique expérimentale.

→ Méthodes de détermination de k et de l'ordre d'une réaction nombreuses et variées => pour ne pas se mélanger, toutes les méthodes sont développées sur le cas de la cinétique d'une réaction à 1 seul réactif $aA \rightarrow bB$ + points méthodes et fiches mémo (distribués normalement en cours).

→ Cinétique à deux réactifs ou plus: dégénérescence de l'ordre et conditions stoechiométriques => souvent bien compris si le premier point a bien été fait.

Les erreurs « classiques » à souligner:

→ Différentes unités dans les lois physico-chimiques (concentrations en mol/L dans la loi de Beer-Lambert mais en mol/m³ dans la loi de Kohlrausch, etc...).

→ L'expression de la vitesse de réaction dépend de la manière dont on écrit la réaction (ce qui n'est pas le cas pour les vitesses d'apparition et de disparition).

→ Les ordres partiels d'une loi de vitesse ne sont pas forcément égaux aux coefficients stoechiométriques de son équation.

→ E_a est en J/mol et pas en J (on parle « d'énergie d'activation » par abus).

→ Attention aux unités de t (h, min, s) dans les exercices pour ne pas se tromper dans les AN de k .

→ L'erreur très classique : Pour trouver k , il faut faire une régression linéaire avec tous les points du tableau donné => Ne jamais utiliser juste un couple de points !\

Astuces utiles à donner pour un élève:

→ Il est facile de redémontrer facilement les lois cinétiques pour les ordres 0, 1 et 2 donc inutile de les apprendre par cœur.

→ La méthode intégrale est la plus couramment rencontrée dans les exercices donc c'est elle que les élèves doivent apprendre en priorité.

→ Les méthodes différentielles et des vitesses initiales ne nécessitent d'écrire aucune équation différentielle (il suffit d'appliquer le logarithme à la loi de vitesse).

→ Une analyse dimensionnelle permet de retrouver l'unité de k rapidement selon l'ordre de la réaction étudiée.

4) Prérequis :

→ Description et évolution d'un système physico-chimique (Loi d'action de masse, notion de quotient de réaction, etc...).

→ Tableaux d'avancements.

→ Titrages.

→ Spectrophotométrie visible (loi de Beer-Lambert), manométrie (loi des gaz parfaits) et conductimétrie (loi de Kohlrausch)

→ Outils mathématiques : Equation cartésienne d'une droite, Equation différentielle d'ordre 1, Dérivée et tangente à une courbe.

5) Plan :

I) Suivi cinétique d'une réaction :

a) Méthode chimique de suivi

b) Méthode physique de suivi

II) Vitesse d'une réaction chimique :

a) Définitions

b) Facteurs influençant la vitesse de réaction

III) Cinétiques à un réactif :

a) Lois cinétiques

b) Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction

IV) Cinétiques à deux réactifs ou plus :

a) Détermination de l'ordre global d'une réaction grâce aux conditions stoechiométriques.

b) Détermination d'un ordre partiel par la méthode de la dégénérescence de l'ordre.

6) Développements :

Introduction :

L'évolution temporelle d'un système chimique est régit par la cinétique chimique. Contrairement à la thermodynamique chimique qui ne s'intéresse qu'à la composition d'un système chimique à son état final c'est à dire quand ce dernier est à l'équilibre, la cinétique s'intéresse à la vitesse des réactions chimiques c'est à dire à l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours du temps. Déterminer l'expression des facteurs dont dépend la vitesse d'une réaction permet de pouvoir la modifier pour des raisons industrielles par exemple.

Cadre de l'étude :

Réactions étudiées considérées comme : → Totales

→ à volume constant

Système étudié considéré comme : → homogène (une seule phase liquide ou gazeuse)

→ fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)

→ Uniformément agité

I) Suivi cinétique d'une réaction

Effectuer le suivi cinétique d'une réaction c'est déterminer expérimentalement la composition du système à différents instants : Quel est l'état du système à un instant t ? Comment le connaître ?

a) Méthode chimique de suivi :

Milieu réactionnel à t → Prélever un échantillon → Bloquer la réaction dans cet échantillon → Titrer l'échantillon

Méthodes pour bloquer la réaction : → Diluer (trempes chimique)
→ Baisser brusquement la température (trempes physique)
→ Mettre un inhibiteur

Exemple : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$: dans cette réaction, I_2 est titrable par les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ => on réalise des prélèvements à différents instants et on dose les I_2 par le $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ => mesure de $[\text{I}_2](t)$

b) Méthodes physiques de suivi :

Idée : On mesure une grandeur physique facilement reliable à une concentration de réactifs ou de produits.

Ex : Espèce(s) colorée(s) => suivi spectrophotométrique et la loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance à la concentration en espèce colorée

A ce moment on pourra illustrer avec un exemple de suivi spectrophotométrique. !\ Ne surtout pas prendre l'exemple classique de la réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique qui est un « faux ami » pour deux raisons :

→ cette réaction libère des Mn^{2+} qui catalysent la réaction
→ elle se fait normalement en près de 20 min et chauffer pour accélérer la réaction entraîne une décoloration quasi instantanée de la réaction en qq minutes en raison de la formation massive d'ions Mn^{2+} (=> la réaction suit donc en réalité 2 chemins réactionnels différents au début et à la fin et n'a donc pas la même loi cinétique au cours du temps !!).

Espèce(s) gazeuse(s) => suivi manométrique et utilisation de la loi des gaz parfaits.

Espèce(s) ionique(s) => suivi conductimétrique et utilisation de la loi de Kohlrausch.

Note : Les méthodes physiques ne nécessitent pas de faire de prélèvement => mesures faites directement dans le milieu réactionnel. Cependant, elles nécessitent du matériel plus coûteux (conductimètre, spectromètre, etc...)

Optionnel ici : insérer un point méthode pour savoir comment lier une concentration ou plus généralement l'avancement d'une réaction à une grandeur physique de suivi (s'appuyer sur un exemple).

II) Vitesse d'une réaction chimique

a) Définitions :

Définitions des vitesses de disparition, des vitesses de formation et des vitesses de réaction d'une réaction chimique.

b) Facteurs qui influencent la vitesse de réaction

- Concentration des réactifs (1)
- Température (2)
- Catalyseur (3)

(1) : L'expérience nous montre que pour un certain nombre de réactions chimiques effectuées à $T=cste$, la vitesse de réaction v peut être reliée de façon simple aux concentrations des réactifs :

Définition de la notion d'ordre et de réaction admettant un ordre.

Exemples (très importants pour justifier que toutes les réactions n'admettent pas forcément d'ordre) :

Ex 1 : $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$: $v=k[CO][Cl_2]^{(3/2)}$ => ordre global de $5/2$, ordre partiel par rapport à Cl_2 de $3/2$ et de 1 par rapport à CO .

Ex2 : $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$: $v=k([H_2][Br_2]^{(1/2)})/(1+k'([HBr]/[Br_2]))$
=> Cette réaction n'admet pas d'ordre.

Au passage, l'augmentation de la concentration de HBr diminue la vitesse de la réaction donc HBr se comporte comme un inhibiteur de la réaction (permet de donner un exemple d'inhibiteur si le jury le demande).

Rq : → La détermination d'un ordre est purement expérimentale.

→ Si une réaction admet un ordre alors la vitesse augmente avec la concentration des réactifs.

(2) : Influence de T

Définition : On appelle énergie d'activation E_a l'énergie minimale qu'il faut fournir aux réactifs pour que la réaction chimique considérée s'effectue. E_a s'exprime en J/mol (et pas en J /!\)

Loi d'Arrhenius. /!\ Dans la loi d'Arrhenius le facteur de fréquence A et l'énergie d'activation E_a ne dépendent pas de T qu'en première approximation.

Optionnel ici : insérer un point méthode pour savoir comment déterminer une énergie d'activation à partir de plusieurs couples (T,k) obtenus expérimentalement (cf bibliographie).

On peut illustrer ici la méthode avec la détermination de l'énergie d'activation de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle dont on trouvera le protocole dans le Daumarie page 71. Attention cependant :

→ *Il ne faut prendre des points qu'au dessus de 40°C (sinon la réaction est trop lente) et en dessous de 55°C (sinon l'acétone s'évapore).*

→ *Il est indispensable d'utiliser une sonde thermique qui plonge directement dans la solution et ne pas se fier à la valeur de température affichée par le bain thermostaté surtout si la verrerie dans laquelle la réaction est effectuée est un «bol» à double paroi relié au bain par des tuyaux (pertes thermiques importantes). A noter que c'est moins problématique si on utilise la plaque qui permet de faire directement tremper un bécher dans l'eau du bain.*

→ *Lorsque la réaction s'effectue, il faut impérativement fermer le bécher thermostaté dans lequel s'effectue la réaction pour empêcher le plus possible l'acétone de s'évaporer (une simple feuille de papier scotchée trouée pour l'électrode du conductimètre et la sonde thermique sur le bécher doit normalement suffir).*

→ La prise de données doit être faite jusqu'à atteindre la conductivité finale à 40°C (afin de prélever cette conductivité expérimentalement une fois (on peut aussi la calculer théoriquement (cf slides)). Pour les autres prises de données à $T > 40^\circ\text{C}$, il est inutile d'attendre la fin de la réaction (l'acétone s'évapore beaucoup trop vite entraînant une augmentation progressive de la conductivité finale à cause de l'augmentation de la concentration en ions chlore et en ions H_3O^+ (puisque le volume de liquide total diminue) et, en plus, comme on ne fait varier que la température, on a déjà approximativement la conductivité finale à partir de la mesure à 40°C donc inutile d'essayer de la remesurer).

→ Il est difficilement envisageable de prendre plus de 3 ou 4 points durant la préparation.

Note: Il est peut-être plus judicieux de placer cette expérience dans la partie 3 (à la fin) étant donné qu'on doit effectuer la résolution d'une équation différentielle d'ordre 1 pour comprendre l'évolution de la conductivité en fonction du temps. Cependant, si le temps manque (comme ce fut mon cas dans l'année), il est possible de la présenter ici.

(3) : Influence du catalyseur

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction possible thermodynamiquement sans apparaître dans l'équation bilan. Il est généralement introduit en faibles proportions par rapport au réactif limitant (environ 10% en quantité). Il ne modifie pas l'avancement final.

Il est possible d'arrêter la leçon ici en expliquant que la suite sera vue dans un prochain cours en conclusion si le temps manque.

III) Cinétiques à un réactif :

Réactions étudiées : $a\text{A} \rightarrow b\text{B}$

a) Lois cinétiques :

Définition du temps de demi-réaction

→ Réactions d'ordre 0 : Résolution de l'équation associée et forme du temps de demi-réaction.

→ Réactions d'ordre 1 : Résolution de l'équation associée et forme du temps de demi-réaction.

→ Réactions d'ordre 2 : Résolution de l'équation associée et forme du temps de demi-réaction.

On pourra résumer les différents cas dans un tableau et montrer à chaque fois un exemple.

Transition naturelle : comment déterminer expérimentalement l'ordre d'une réaction lorsqu'on a suivi cinétiquement une réaction ?

b) Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction.

Présentation des différentes méthodes pour déterminer l'ordre d'une réaction dans cet ordre préférentiellement :

→ Méthode intégrale (la plus classique donc à présenter en détails quitte à passer plus vite sur les autres méthodes)

→ Méthode différentielle

→ Méthode des vitesses initiales (bien expliquer que cette méthode fonctionne aussi pour des réactions admettant un ordre initial => reprendre l'exemple de HBr)

→ Méthode des temps de demi-réaction

Notes :

→ Bien insister sur le fait que de manière générale, on se ramène toujours à des droites affines.

→ On pourra utiliser un exemple « fil rouge » (de la partie a)).

IV) Cinétiques à deux réactifs ou plus :

Réactions étudiées : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a) Détermination de l'ordre global de la réaction grâce aux conditions stoechiométriques.

→ Présenter ici la méthode des conditions stoechiométriques. On peut s'appuyer

sur un exemple. Prendre une réaction à exactement 2 réactifs pour simplifier et éviter de se mélanger.

b) Détermination d'un ordre partiel : Dégénérescence de l'ordre.

→ Présenter ici la méthode de la dégénérescence de l'ordre. Utiliser le même exemple que ci-dessus.

Conclusion :

L'idée de ce cours était d'expliquer les notions essentielles et les lois qui permettent de suivre la cinétique d'une réaction chimique ainsi que les paramètres qui peuvent l'influencer. L'étude des cinétiques à un réactif a permis d'exposer les méthodes qui permettent de trouver l'ordre d'une réaction expérimentalement et de les généraliser à des cinétiques à plus de deux réactifs.

Ouvertures possibles :

→ Comme ce n'est pas au programme des MPSI, on pourra ouvrir sur l'approche microscopique de la cinétique (loi de Van't Hoff, etc...).

→ Si ça n'a pas été fait en introduction, on peut souligner la complémentarité des approches thermodynamique et cinétique en chimie.

7) Bibliographie :

→ Exos Résolus - Prépas Physique-Chimie MPSI – Hachette édition – J.Calafell, B.Champin, B.Durand, JB.Rota, D.Vivares.

→ Physique-Chimie 2021 – Programme 2021 – Ellipses – T.Finot, E.Choubert, S.Fayolle, D.Legrand, V.Parmentier, N.Tancrez, B.Hauchecorne.

→ Chimie tout-en-un PCSI - 6ième édition - J'intègre - Dunod – F.Lahitète, B.Fosset, JB Baudin.

8) Questions et commentaires:

→ Suggestions de modifications : Il est peut-être plus judicieux de «diluer» le I) et II) dans les III) et IV) pour à la fois gagner du temps et gagner plus en

logique de construction du cours.

→ La réaction entre l'acide oxalique et le permanganate est très bien pour illustrer les éléments suivants :

→ Influence du catalyseur (en ajoutant dès le début des ions Mn^{2+} et en comparant avec et sans avec 2 béchers de réactions).

→ Influence de la température (en préparant 2 béchers : un sur une plaque chauffante à $200^{\circ}C$ et l'autre sans, la première se fait en moins de 5 min l'autre se fait en plus de 20 min!)

→ Question : Influence du catalyseur à l'aide du diagramme $E = f(\text{Coordonnée réactionnelle})$.

→ Question : Chlorure de tertio-butyle UPAC = 2-chloro-2-méthylpropane

→ Question : Conductance vs conductivité : ils sont liés par la constante de cellule par $\sigma = kG$ avec $k = l/S$ la constante de cellule (l = distance entre les plaques de l'électrode du conductimètre, S surface des électrodes). Un conductimètre mesure la conductance G .