

Chapitre 11

ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA CINÉTIQUE

I. Généralités

L'objet de ce chapitre est d'illustrer les différentes méthodes expérimentales permettant de déterminer l'ordre global, les ordres partiels, la constante de vitesse, l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température via sa constante de vitesse.

Si on veut déterminer l'énergie d'activation, on utilisera la loi d'Arrhénius et l'on travaillera avec différentes températures.

Si on s'intéresse aux ordres de la réaction, on se placera en milieu thermostaté ($T = \text{cste}$).

Il suffit de connaître les quantités initiales de tous les corps en présence et l'évolution d'une seule des concentrations pour remonter à toutes les concentrations.

En effet, si on connaît exactement une des concentrations, on peut en déduire l'évolution du coefficient d'avancement de la réaction chimique ξ au cours du temps et donc de toutes les autres concentrations.

On sait que : $\forall i \ n_i(x) = n_i(0) + \nu_i x$ et $\nu_{\text{fi}} = \nu_i \nu$

Si on connaît par exemple n_1 en fonction du temps, on a : $x(t) = \frac{n_1(t) - n_1(0)}{\nu_1}$ et donc les $n_i(x)$ restants des autres corps.

II. Les méthodes expérimentales

1) Les méthodes chimiques

Une **méthode** est dite **chimique** lorsqu'elle repose sur une réaction chimique de dosage : Il s'agit de prélever à des temps donnés des portions du mélange réactionnel et de doser un des corps (réactif ou produit).

La méthode est destructive : L'échantillon prélevé est inutilisable après le dosage et donc éliminé.

La réaction se poursuit tout au long du dosage, impliquant un manque de précision sur la mesure. On peut cependant améliorer ce point en effectuant une trempe de l'échantillon, c'est-à-dire en abaissant brutalement la température du milieu, afin de ralentir la vitesse dans l'échantillon.

Ce sont des méthodes peu précises, pratiquement inutilisées de nos jours (à part en travaux pratiques...).

2) Les méthodes physiques

Il s'agit de suivre l'évolution d'une grandeur physique au cours du temps que l'on peut facilement relier à la concentration : par exemple on peut suivre l'évolution de la pression dans un mélange gazeux, faire une mesure optique, une mesure électrique.

Ce sont des méthodes non destructives, ne perturbant pas le milieu réactionnel, pouvant donner des mesures continues.

a) Mesure de la pression

Méthode adaptée à une transformation en phase gazeuse, à condition que le nombre total de moles de gaz varie au cours de la transformation.

On assimile les gaz à des gaz parfaits. On travaille avec des systèmes isochores et isothermes. Comme la pression totale s'écrit en fonction de la température, du volume et du nombre total de moles n ($P_{\text{tot}} = \frac{nRT}{V}$),

si la température et le volume sont fixés, la pression totale est une fonction linéaire de n . Si le nombre total de moles n ne varie pas au cours de la réaction, la pression totale reste constante et ne permet pas de suivre l'évolution de la transformation. Si n varie au cours de la réaction chimique, n s'écrit en fonction du coefficient d'avancement de la réaction chimique x . Les différentes pressions partielles s'écrivent en fonction de x :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{(n_i(0) + \nu_i x) RT}{V}$$

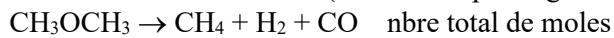
Ainsi, à partir de la mesure de la pression totale, on aboutit à l'évolution des différentes pressions partielles.

Et donc des concentrations : $P_i = \frac{n_i RT}{V} = RT [B_i] \Leftrightarrow [B_i] = \frac{P_i}{RT}$

Exemple 1 : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$

Le nombre total de moles de gaz ne variant pas au cours de la réaction, on ne peut pas se servir de la pression pour suivre la cinétique de la réaction.

Exemple 2 : $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$ (réaction en phase gaz isochore et isotherme)



t_0
 t

La pression initiale est :

La pression à la date t est :

D'où l'on en déduit x :

D'où les différentes pressions partielles :

$$P(CH_3OCH_3) =$$

$$P(CH_4) =$$

b) Mesure optique : Spectrophotométrie

Principe de la spectrophotométrie : On mesure le pourcentage de l'intensité lumineuse qui est absorbée par la solution, quotient entre l'intensité lumineuse sortant du milieu et l'intensité entrant : c'est la **transmittance** :

$$T = \frac{I_s}{I_0}. \text{ Plus que celle-ci, c'est l'absorbance qui est généralement utilisée : } A = -\log T$$

Loi de Beer-Lambert : L'absorbance dépend de la concentration C_i en les espèces colorées, en la nature de ces espèces (coefficient d'extinction molaire ϵ_i) et la longueur l du milieu traversé :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

A est sans unité.

Méthode adaptée si au moins une des espèces est colorée.

Voir le TP correspondant.

c) Mesures électriques

Il s'agit des mesures conductimétriques (mesure de la conductivité $\gamma = \sum_{ions} |Z_i| \lambda_i C_i$), potentiométriques (mesure d'une tension électrique), pHmétriques.

III. Détermination de l'énergie d'activation

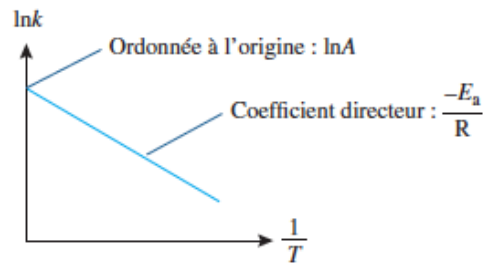
On suppose que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température.

Rappelons la loi d'Arrhénius : $k = Ae^{-E_a/RT}$

$$\text{Alors : } \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

On détermine k pour différentes températures, on trace $\ln(k)$ en fonction de $1/T$: On obtient une droite de pente $-E_a/R$ qui coupe l'axe des ordonnées en $\ln(A)$. D'où E_a et A .

Ne pas oublier les unités : A a la même unité que k , E_a est en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (souvent en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



IV. Détermination de l'ordre d'une réaction

1) Méthode d'isolement d'Ostwald

Cette méthode est très utilisée pour déterminer les ordres partiels. Il suffit de dégénérer l'ordre en prenant tous les réactifs sauf un en très large excès. Alors la vitesse ne dépendra plus que de la concentration en ce réactif restant. Il ne reste plus qu'à faire les mesures de cette concentration en fonction du temps pour obtenir l'ordre partiel vis-à-vis de ce réactif.

L'utilisation de la méthode d'isolement d'Ostwald permet de déterminer l'ordre partiel du réactif en défaut.

2) Utilisation de mélanges stoechiométriques

Considérons la réaction : $a A + b B \rightarrow \text{produits}$

Le mélange est fait dans les proportions stoechiométriques, c'est-à-dire : $\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$

Cette réaction est supposée d'ordre α en A et β en B. La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

$$\text{Comme } [B] = \frac{b}{a}[A], \text{ on a : } v = k\left(\frac{b}{a}\right)^\beta [A]^{\alpha+\beta}$$

La vitesse se met sous la forme : $v = K[A]^{\alpha+\beta}$

La vitesse ne dépend plus que de la concentration en A et elle paraît d'ordre $\alpha+\beta$ en A.

Ainsi l'utilisation de mélange stoechiométriques permet de déterminer l'ordre global de la réaction.

3) Principes de résolution

On supposera que la méthode d'isolement d'Ostwald a été appliquée et que la vitesse ne dépend plus que de la concentration en A. Il s'agit d'exploiter un tableau de mesures donnant différentes valeurs de la concentration $[A]$ ou des pressions en fonction du temps.

Soit la réaction $a A \rightarrow \text{Produits}$

On fait une hypothèse sur l'ordre, par exemple que la réaction est d'ordre p . Alors : $\frac{d[A]}{dt} = -av = -ak[A]^p$

On intègre (méthode intégrale !) pour en déduire la concentration en A en fonction du temps et on vérifie si c'est cohérent avec les mesures. On s'arrange pour tracer une droite (voir exemples ci-après). Si l'hypothèse sur l'ordre est correcte, le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,9.

a) Réaction d'ordre 0

On considère la réaction : $a A \rightarrow$ Produits supposée d'ordre 0.

Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la constante de vitesse k .

Donner les vitesses de formation de A en fonction de la constante de vitesse k .

En déduire l'évolution des concentrations en A en fonction du temps.

Tracer [A] en fonction du temps. Comment en déduire k ?

b) Réaction d'ordre 1

On considère la réaction : $a A \rightarrow$ Produits supposée d'ordre 1.

Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration en A.

Donner la vitesse de formation de A en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration en A.

En déduire l'évolution de la concentration en A en fonction du temps.

Tracer [A] en fonction du temps.

Quelle courbe tracée pour avoir une droite ?

Comment en déduire k ?

c) Réaction d'ordre 2

On considère la réaction : $a A \rightarrow$ Produits, supposée d'ordre 2.

Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration en A.

Donner la vitesse de formation de A en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration en A.

En déduire l'évolution de la concentration en A en fonction du temps.

Tracer [A] en fonction du temps.

Quelle courbe tracée pour avoir une droite ?

Comment en déduire k ?

4) Méthode du temps de demi-réaction

On supposera que la méthode d'isolement d'Ostwald a été appliquée et que la vitesse ne dépend plus que de la concentration en A.

On appelle **temps de demi-réaction** le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

Le temps de demi-réaction donne une idée de la durée de la réaction : on considère généralement qu'au bout de quelques $T_{1/2}$, il n'y a presque plus de réactif limitant.

Pour chaque valeur de l'ordre, il existe une relation particulière entre $T_{1/2}$ et $[A]_0$. Si expérimentalement, on arrive à exprimer $T_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$, on pourra remonter à l'ordre de la réaction.

Par exemple, pour une réaction d'ordre 0, on a ...

Pour une réaction d'ordre 1, on a ...

Pour une réaction d'ordre 2, on a ...

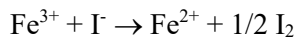
On retiendra que si le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, la réaction est d'ordre 1.

Dans le cas général d'une réaction d'ordre n pour le réactant A ($n \neq 1$), le temps de demi-réaction $T_{1/2}$ est égal

$$\text{à : } T_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ak[A]_0^{n-1}} \quad (\text{On ne retiendra pas l'expression ci-dessus}).$$

5) Méthode de la vitesse initiale

Considérons la réaction suivante :



La vitesse de cette réaction s'écrit :

$$v = k_1 \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2}{1 + k_2 \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}}$$

La réaction n'a pas d'ordre. Cependant au début de la réaction, le rapport des concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} reste faible, aussi peut-on écrire la vitesse au début de la réaction sous la forme :

$$v = k_1 [\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2$$

La « vitesse initiale » est ordonnée et l'on peut écrire :

$$v_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

Soit :

$$\text{Ln} v_0 = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln}[A]_0 + \beta \text{Ln}[B]_0$$

Pour déterminer α , on réalise une série de mesures avec $[B]_0$ constant. On trace $\text{Ln} v_0$ en fonction de $\text{Ln}[A]_0$; on obtient une droite de pente α . On fait de même avec $[A]_0$ constant pour déterminer β .