

Cinétique des réactions chimiques

I Outils pour le suivi cinétique d'une réaction

1 - Introduction

Cinétique = suivi des $[A_i](t)$ ou $n_i(t)$

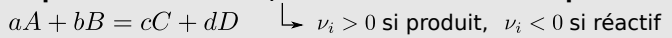
avec quels
outils ?

2 - Facteurs cinétiques

- température,
- concentrations ou pression,
- catalyseur,
- (lumière, solvant...)

3 - Outils pour l'étude de la cinétique d'une réaction

a/ Équation de réaction, nombres stœchiométriques



b/ Tableau d'avancement

↳ en qté de matière, avancement $\xi(t)$ (mol) $n_i(t) = n_0 + \nu_i \xi(t)$
en concentration, avancement $x(t)$ (mol/L)

c/ Vitesse de réaction

$$v_\xi = \frac{d\xi}{dt} \quad v = \frac{dx}{dt}$$

d/ Vitesse de formation

$$v_{\text{form}} = \frac{d[P_i]}{dt}$$

et de consommation

$$v_{\text{cons}} = -\frac{d[R_i]}{dt}$$

e/ Lien

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i v_\xi \quad \text{ou} \quad \frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v$$

quelles expressions
pour $v(t)$?

II Lois de vitesses

1 - Ordre d'une réaction

$$v = k \times \prod_{\text{réactifs}} [R_i]^{p_i}$$

si \rightarrow constante de vitesse $\sum p_i$: ordre global

ordre partiel

2 - Rôle de T : loi d'Arrhénius

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

une réaction admet-elle un ordre ? comment le vérifier ? comment trouver les p_i ?

III Méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesse et des ordres $aA + bB + \dots = \dots$

étape 1

1 - Simplifier la loi de vitesse, objectif : ne dépendre en apparence que d'un réactif

a/ Dégénérescence de l'ordre (tous en excès sauf un) OU b/ Mélange stœchiométrique

$$\Rightarrow v(t) = k_{\text{app}} [A]^p$$

étape 2 : trouver l'ordre p . A-t-on une idée ?

↓ non
méthodes de détermination

2 - Méthode différentielle

Tracé de $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[A](t)$
pente = ordre p

4 - Méthode des $t_{1/2}$

Calcul théorique de $t_{1/2}$: $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$
Étude exp. de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$

↓ oui
méthodes de confirmation

3 - Méthode intégrale

Supposer un ordre, établir l'équation :

$$v = k[A]^p \quad \left| \Rightarrow \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = v = k[A]^p \right.$$

la résoudre
tracer la solution et vérifier avec les données.

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Citer trois facteurs cinétiques.
- ₂ Comment est définie la vitesse d'une réaction v_ξ , en fonction de son avancement ξ ($[\xi] = \text{mol}$) ? Et la vitesse volumique de réaction v en fonction de l'avancement x ($[x] = \text{mol/L}$) ?
- ₃ Comment est définie la vitesse volumique de consommation d'un réactif R_i (en fonction de $[R_i]$) ? Et celle de formation d'un produit P_i (en fonction de $[P_i]$) ?
- ₄ Quelle est la relation qui lie vitesse de réaction v_ξ , $\frac{dn_i}{dt}$ et nombre stœchiométrique ν_i ?

Quelle est la relation qui lie vitesse volumique de réaction v , $\frac{d[A_i]}{dt}$ et nombre stœchiométrique ν_i ?

_____ (cours : II)

- ₅ Comment peut s'écrire la vitesse volumique de réaction lorsque la réaction admet un ordre ? Nommer les différents paramètres qui interviennent dans cette expression.
- ₆ Comment s'écrit la loi d'Arrhenius ?

_____ (cours : III)

- ▶₇ En quoi consiste la méthode de dégénérescence de l'ordre, et quel est son objectif?
- ▶₈ Même question pour la méthode du mélange stœchiométrique.
- ▶₉ Quelle est la définition du temps de demi-réaction?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

- ▶₁₀ Relier la vitesse de réaction à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit. → **EC1**

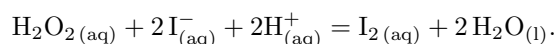
_____ (cours : III)

- ▶₁₁ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. → **EC2**
- ▶₁₂ Méthode différentielle : l'utiliser pour déterminer un ordre (en se ramenant à un seul réactif intervenant dans la loi).
→ **EC2**
- ▶₁₃ Méthode intégrale : l'utiliser pour confirmer un ordre. On se restreint à la démonstration de la loi $[A](t)$ pour les ordres 0, 1 et 2 (en se ramenant à un seul réactif intervenant dans la loi). → **EC3, 4, 5**
- ▶₁₄ Méthode des temps de demi-réaction : l'utiliser pour déterminer un ordre. En particulier savoir établir l'expression du temps de demi-réaction pour un ordre 0, 1 ou 2 (en se ramenant à un seul réactif intervenant dans la loi). → **EC6**

Exercices de cours

Exercice C1 – Définir les vitesses permettant une étude cinétique, les relier à la vitesse de réaction

On considère la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



Initialement, $[\text{H}_2\text{O}_2] = c_0$, $[\text{I}^-] = c'_0$, les ions H^+ sont en excès, et il n'y a pas de produits.

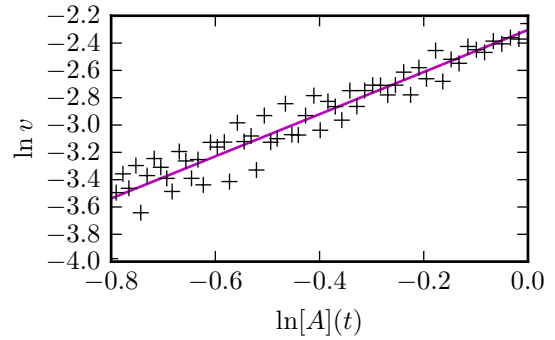
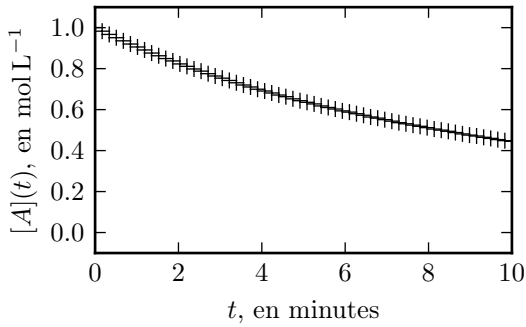
- 1 - Écrire un tableau d'avancement en concentration. Puis définir la vitesse de réaction, et la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement.
- 2 - Comment est définie la vitesse de formation du diiode I_2 ? Et celle de consommation de l'ion iodure I^- ? (en fonction des concentrations respectives)
- 3 - Exprimer $\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$ et $\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$ en fonction de la vitesse volumique de réaction v .
- 4 - En déduire l'expression de la vitesse de formation du diiode et celle de consommation de l'ion iodure en fonction de la vitesse volumique de réaction.

Exercice C2 – Déterminer un ordre avec la méthode différentielle

On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration $[A](t)$ en un réactif A . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de A est noté a .

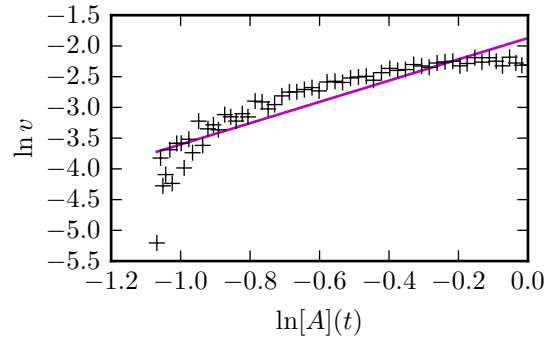
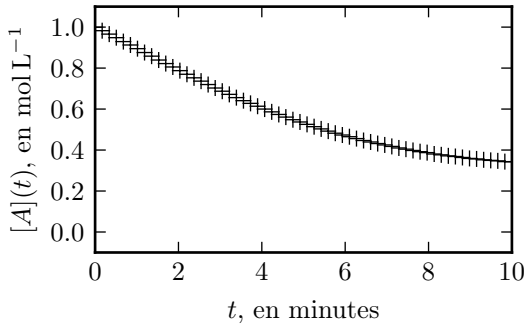
- 1 - On suppose dans la suite que la réaction admet un ordre, et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A](t)$.
Citer une méthode permettant de faire ceci.
- 2 - On dispose d'un enregistrement de la concentration $[A]$ à divers instants t (graphe à gauche ci-dessous). Proposer une méthode permettant d'en déduire la vitesse de réaction $v(t)$ à ces mêmes instants.
- 3 - Justifier pourquoi le tracé de $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ doit donner une droite.
- 4 - En exploitant les deux graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse "la réaction admet un ordre", et le cas échéant donner la valeur de cet ordre.

Réaction 1 : sur le graphique de droite, la droite a pour équation $y = 1,72x - 1,88$.



5 - Reprendre la dernière question pour la réaction 2 ci-dessous.

Réaction 2 : sur le graphique de droite, la droite a pour équation $y = 1,54x - 2,30$.



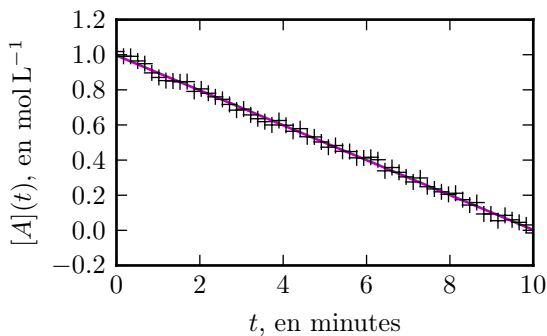
Exercice C3 – Confirmer un ordre 0 par méthode intégrale

On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration $[A](t)$ en un réactif A . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de A est noté a .

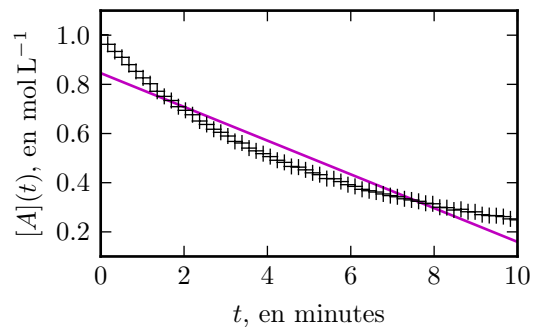
On suppose que la réaction admet un ordre partiel $p = 0$ en A , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A]$.

- 1 - Traduire l'hypothèse "la réaction admet un ordre" avec $p = 0$ pour obtenir une expression de la vitesse volumique.
- 2 - En déduire une équation différentielle portant sur $[A](t)$.
- 3 - Résoudre cette équation. On notera $c_0 = [A](t = 0)$.
- 4 - On étudie les données issues de deux expériences pour deux réactions. En exploitant les graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse effectuée.

Réaction 1 :



Réaction 2 :



Exercice C4 – Confirmer un ordre 1 par méthode intégrale

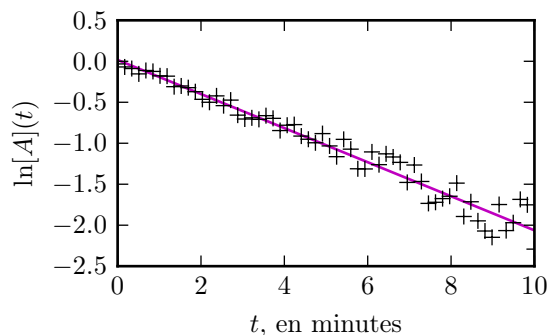
On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration $[A](t)$ en un réactif A . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de A est noté a .

On suppose que la réaction admet un ordre partiel $p = 1$ en A , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A]$.

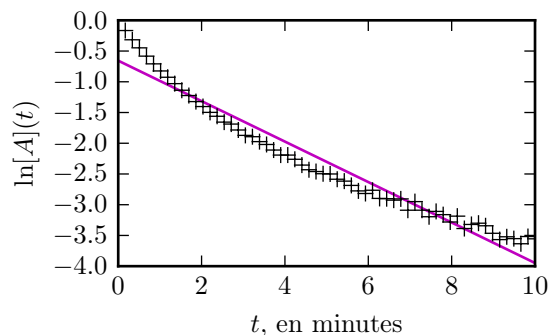
- 1 - Traduire l'hypothèse "la réaction admet un ordre" avec $p = 1$ pour obtenir une expression de la vitesse volumique.
- 2 - En déduire une équation différentielle portant sur $[A](t)$.
- 3 - Résoudre cette équation. On notera $c_0 = [A](t = 0)$.

4 - On étudie les données issues de deux expériences pour deux réactions. En exploitant les graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse effectuée.

Réaction 1 :



Réaction 2 :



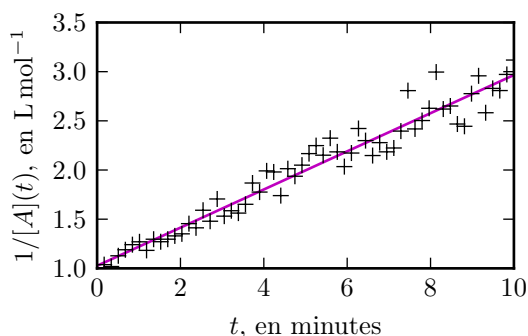
Exercice C5 – Confirmer un ordre 2 par méthode intégrale

On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration $[A](t)$ en un réactif A . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de A est noté a .

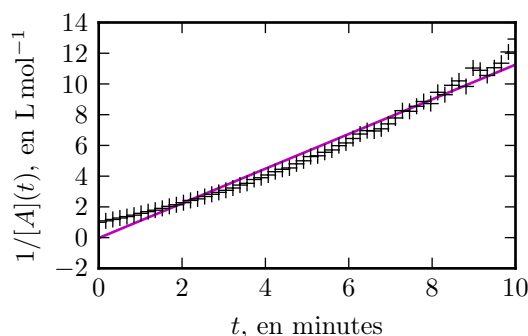
On suppose que la réaction admet un ordre partiel $p = 2$ en A , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A]$.

- 1 - Traduire l'hypothèse "la réaction admet un ordre" avec $p = 2$ pour obtenir une expression de la vitesse volumique.
- 2 - En déduire une équation différentielle portant sur $[A](t)$.
- 3 - Résoudre cette équation. On notera $c_0 = [A](t = 0)$.
- 4 - On étudie les données issues de deux expériences pour deux réactions. En exploitant les graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse effectuée.

Réaction 1 :



Réaction 2 :



Exercice C6 – Temps de demi-réaction

On étudie, sous certaines conditions, la cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation bilan $O_3 = \frac{3}{2}O_2$.

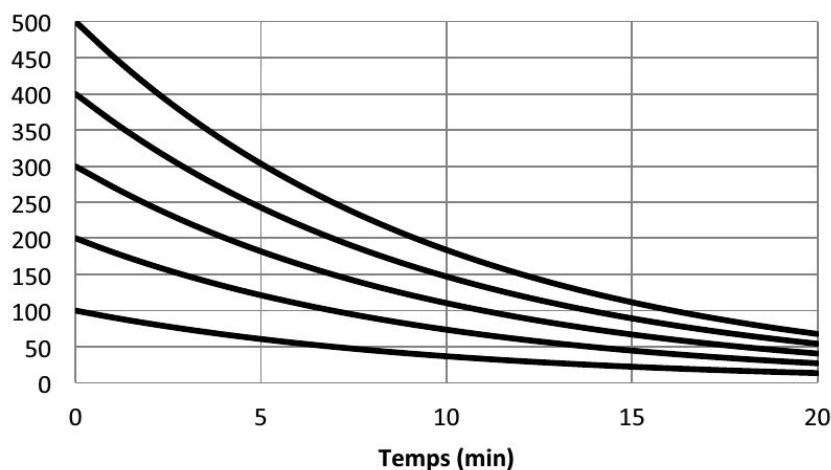
On souhaite tester l'hypothèse "cette réaction est d'ordre 1 en O_3 ". On admet alors (voir EC 4) que ceci implique une évolution

$$[O_3](t) = c_0 \exp\{-kt\}$$

avec c_0 la concentration initiale.

- 1 - Établir l'expression du temps de demi-réaction.
- 2 - Le graphique ci-dessous montre la concentration en ozone mesurée au cours du temps. Faire apparaître par construction les temps de demi-réaction. Conclure.

$[O_3]$ mg.L⁻¹



Remarque : dans tous ces exercices de cours, les courbes ne sont pas issues d'expériences réelles mais sont des courbes simulées... spécialement pour faire des exercices. Vous produirez des courbes expérimentales en TP.

I – Outils pour le suivi cinétique d'une réaction

1 – Introduction et cadre d'étude

Objet du chapitre

“Cinétique” est un adjectif signifiant “qui se rapporte au mouvement”.

⇒ La cinétique chimique est l'étude de l'évolution, au cours du temps, d'un système physico-chimique.

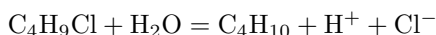
⇒ Il s'agit d'étudier et de prédire l'évolution des concentrations des réactifs et des produits au cours du temps, jusqu'à ce que le système ait atteint un état d'équilibre final.

Le temps pris par une réaction pour s'effectuer est primordial dans bien des domaines : industriellement (vitesses des réactions de synthèse des polymères, des plastiques, des engrais, des produits chimiques en général, de la purification des métaux...), dans le domaine médical (temps d'action d'un médicament...), pour des réactions comme la rouille des métaux (plus ou moins lentes selon les conditions) ou la combustion des carburants (doivent être rapides), etc.

Hypothèses pour tout ce chapitre :

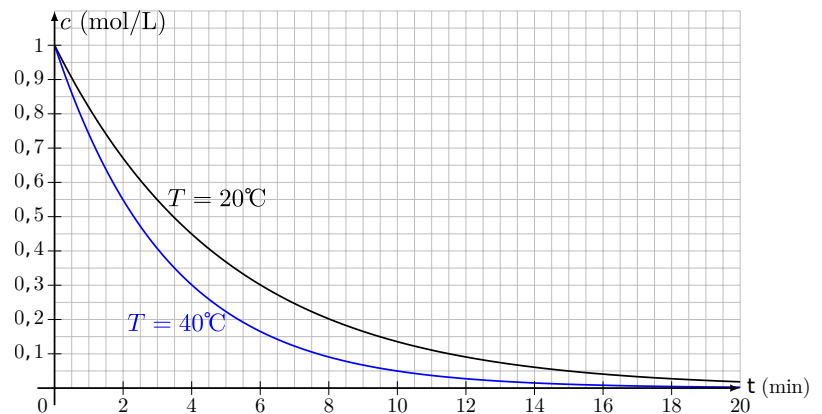
- Le milieu est **homogène** (une seule phase, liquide ou gazeuse). Ceci implique un bon mélange.
- Le milieu est **thermostaté** (sa température ne varie pas).
- Le réacteur (c'est-à-dire l'enceinte où la réaction a lieu) est **fermé** (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur).
- Le volume est la plupart du temps constant.

Exemple : ci-contre on étudie la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle :



et on mesure au cours du temps la concentration $c(t) = [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$.

Initialement, $c(0) = 1 \text{ mol/L}$. L'expérience est répétée à deux températures différentes.



2 – Facteurs cinétiques

Facteur cinétique

Il s'agit de grandeurs ou de conditions qui ont une influence sur la vitesse d'une réaction.

- ▶ La température.
- ▶ Les concentrations (ou les pressions en phase gazeuse).
- ▶ La présence de catalyseurs : il s'agit d'espèces chimiques qui, *sans apparaître dans l'équation bilan*, permettent d'augmenter la vitesse de réaction.
- ▶ Autres facteurs : lumière ou choix du solvant ont parfois une influence.

Dans la plupart des cas, la vitesse volumique de réaction augmente lorsqu'on augmente la concentration des réactifs, et augmente lorsqu'on augmente la température.

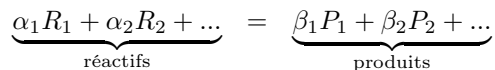
Typiquement, une augmentation de 10 °C de la température permet de multiplier la vitesse de réaction d'un facteur 1,5 à 4. Ceci est exploité par exemple :

- En synthèse industrielle pour accélérer la production (cependant trop chauffer impose des contraintes mécaniques, et déplace parfois l'équilibre dans le sens non voulu, cf cours de PT).
- En cuisine : plus la température est élevée (cocotte-minute par exemple) plus le temps de cuisson est court.
- Pour conserver les aliments : la congélation ralentit les réactions de dégradation des aliments.

3 – Outils pour l'étude de la cinétique d'une réaction

a/ Équation de réaction, nombres stœchiométriques

Une transformation chimique est modélisée par une **équation de réaction**, ou **équation bilan**, du type

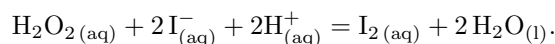


- Les α_i et β_i sont les coefficients stœchiométriques.
- On peut aussi écrire l'équation sous la forme

$$0 = \underbrace{-\alpha_1}_{\nu_1} R_1 - \underbrace{\alpha_2}_{\nu_2} R_2 - \dots + \underbrace{\beta_1}_{\nu_n} P_1 + \underbrace{\beta_2}_{\nu_{n+1}} P_2 + \dots$$

Les ν_i sont les **nombres stœchiométriques** : positif pour un produit, négatif pour un réactif.

Exemple de la décomposition de l'eau oxygénée (H_2O_2) :



↪₁ Écrire le nombre stœchiométrique ν_i de chaque constituant intervenant dans cette réaction.

b/ Tableau d'avancement, avancement

Les quantités de matière évoluent dans le temps (les réactifs sont consommés, les produits sont créés). Pour savoir comment il faut écrire un **tableau d'avancement** :

↪₂ Écrire le tableau d'avancement en quantité de matière correspondant à l'équation bilan précédente.

↪₃ Écrire le tableau d'avancement en concentration correspondant à l'équation bilan précédente.

- La grandeur ξ est l'**avancement** de la réaction. Unité SI : mol.

On parle alors de tableau d'avancement en quantité de matière.

Attention : un avancement n'est défini que pour une équation bilan donnée. En effet, si on multiplie tous les coefficients stœchiométriques de l'équation par 2, on peut à nouveau dresser un tableau d'avancement, et la grandeur ξ qui y intervient ne sera pas la même que précédemment.

- On utilise aussi l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$, avec V le volume du milieu réactionnel.

On parle alors de tableau d'avancement en concentration.

Propriétés

Soit $n_i(t)$ la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit.

Le tableau d'avancement en quantité de matière montre qu'on a la relation :

En divisant par le volume on obtient aussi :

(rappel : $\nu_i < 0$ si réactif, $\nu_i > 0$ si produit)

c/ Vitesse de réaction, vitesse volumique de réaction

Définitions

► La vitesse de réaction est v Unité SI :

► La vitesse volumique de réaction est v_ξ Unité SI :

d/ Vitesses de formation et de consommation

Les vitesses de réaction v_ξ ou v ne sont pas directement mesurables. Ce que l'on peut mesurer, c'est l'évolution au cours du temps des concentrations (ou des pressions en phase gaz) des réactifs et des produits.

Définitions

► Pour un réactif R_i , on s'intéresse à sa **vitesse volumique de consommation (ou de disparition)** :

► Pour un produit P_i , on s'intéresse à sa **vitesse volumique de formation** :

Noter que ces définitions ne dépendent pas de la stœchiométrie de l'équation bilan choisie.

↪₄ Quel est le signe de v_{cons} ? Comprendre alors pourquoi cette vitesse est définie avec un signe moins. D'autre part, quel est le signe de v_{form} ?

e/ Lien entre vitesses de formation ou de consommation et vitesse de réaction

Propriétés

Soit le constituant A_i (réactif ou produit). On note $n_i(t)$ sa quantité de matière et $[A_i](t)$ sa concentration.

On a les deux relations suivantes, à connaître :

↪₅ En partant de la relation $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$, démontrer les relations précédentes.

↪₆ Application avec l'EC1.

↪₇ Mesure graphique d'une vitesse : en exploitant la courbe $T = 40^\circ\text{C}$ du I.1, déterminer la valeur de $\frac{dc}{dt}$ à $t = 2 \text{ min}$, puis en déduire la valeur de la vitesse volumique v de la réaction à cette date.

II – Lois de vitesse : des expressions pour $v(t)$

Une loi de vitesse est une expression qui donne $v(t)$ en fonction des facteurs cinétiques : concentrations, température, etc.

1 – Ordre d'une réaction

Définitions

On dit qu'une réaction admet un ordre lorsque la vitesse volumique de réaction s'écrit sous la forme suivante :

- ▶ k est la constante de vitesse de la réaction. Unité : dépend des cas, à retrouver à chaque fois.
- ▶ p_i est l'ordre partiel par rapport au réactif i .
- ▶ $\sum_i p_i$ est l'ordre global.

Remarque : Les ordres partiels n'ont en général rien à voir avec les coefficients stœchiométriques. Et toutes les réactions n'admettent pas un ordre. Certaines admettent un ordre seulement aux temps très courts, d'autres jamais.

Exemples :

- ▶ $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ a pour loi de vitesse

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

↪₈ Cette relation admet-elle un ordre? Quel est l'ordre partiel pour chaque réactif? L'ordre global?

- ▶ $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ (en phase gazeuse) admet un ordre; l'ordre partiel pour le dichlore est de 1, celui pour le monoxyde de carbone est de $3/2$.

↪₉ Écrire l'expression de la vitesse volumique de réaction.

► $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ a pour loi de vitesse

$$v = k \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

↪₁₀ Cette réaction admet-elle un ordre ?

Dans le dernier exemple, la réaction admet un ordre à $t = 0$, puisqu'à l'instant initial $[\text{HBr}] = 0$ et la loi de vitesse est alors $v = k[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$. On dit alors que la réaction admet un **ordre initial**.

2 – Rôle de la température : loi d'Arrhénius

La constante de vitesse k dépend de la température. Une loi approchée rendant compte de ceci est la suivante.

Loi d'Arrhénius

avec

- E_a l'énergie d'activation. Unité SI : J/mol.
- A le facteur de fréquence. Unité SI : la même que celle de k .
- R la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- T la température. Unité SI : kelvin.

↪₁₁ Dans l'immense majorité des cas, l'énergie d'activation est positive. D'après la loi d'Arrhénius, comment varie la vitesse de réaction si la température augmente ?

III – Méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesse et des ordres

1 – Simplifier la loi de vitesse

La loi de vitesse peut dépendre des concentrations de plusieurs réactifs : il faut la simplifier pour qu'elle n'en dépende plus que d'un seul.

Deux méthodes.

a/ Méthode de la dégénérescence de l'ordre

Cette méthode consiste à mettre en large excès tous les réactifs sauf un. Ainsi seul la concentration de ce dernier variera significativement, et toutes les autres resteront approximativement constantes.

Exemple : on considère la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$, dont on suppose qu'elle admet un ordre : $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^p [\text{I}^-]^q$. Initialement on fait en sorte que $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \gg [\text{I}^-]_0$.

↪₁₂ Sous cette hypothèse, comment se simplifie la loi de vitesse ? On fera apparaître une **constante de vitesse apparente** k_{app} .

Conclusion : cette méthode permet d'étudier l'ordre partiel d'un réactif à la fois (de celui qui n'est pas en excès).

b/ Méthode des proportions stœchiométriques

Cette méthode consiste à introduire initialement les réactifs en proportions stœchiométriques. Leurs concentrations restent alors en proportions stœchiométriques tout au long de la réaction.

Rappel : proportions stœchiométriques

Considérons la réaction $aA + bB = C$.

Définition : Introduire les réactifs A et B en proportions stœchiométriques signifie que initialement, $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$.

Propriété : On a alors $\forall t, \frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b}$ (les réactifs restent donc toujours en proportions stœchiométriques).

Démonstration :

On note $c_0 = \frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$. Alors $[A]_0 = a c_0$ et $[B]_0 = b c_0$.

Les concentrations à l'instant t valent

$$[A](t) = [A]_0 - ax(t) = ac_0 - ax(t) \quad \text{et} \quad [B](t) = [B]_0 - bx(t) = bc_0 - bx(t),$$

et on constate donc que

$$\forall t, \frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b} = c_0 - x(t).$$

Exemple : On considère la réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$, dont on suppose qu'elle admet un ordre : $v = k[S_2O_8^{2-}]^p [I^-]^q$. Initialement on fait en sorte que $S_2O_8^{2-}$ et I^- soient en proportions stœchiométriques.

→₁₃ Comment ce traduit cette hypothèse à l'instant initial ? Qu'implique-t-elle à un instant t quelconque ? Comment ceci permet-il de simplifier la loi de vitesse ? On fera apparaître une **constante de vitesse apparente** k_{app} .

Conclusion : cette méthode permet d'étudier l'ordre global de la réaction.

2 – Déterminer un ordre avec la méthode différentielle

3 – Confirmer un ordre par la méthode intégrale

4 – Étude des temps de demi-réaction

5 – Bilan

Voir le plan schématique en page 1.