

VITESSES EN CINÉTIQUE CHIMIQUE

La **cinétique chimique** correspond à l'étude de l'évolution au cours du temps de la composition d'un système en réaction chimique.

Importance :

- Pratique : par exemple dans l'industrie pour la synthèse de produits, on se place dans les conditions optimales - vitesse de réaction la plus grande possible et avancement à l'équilibre le plus grand possible -
- Théorique : l'étude de la cinétique des réactions chimiques permet d'accéder aux mécanismes réactionnels (chapitre 2).

Cadre de l'étude (rappel chapitre 1 : système fermé en réaction chimique)

On considère que le système chimique étudié est :

- **fermé** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur, la variation de composition du système n'est due qu'aux réactions chimiques se produisant au sein du système.
- **isotherme** : la température est imposée et reste constante au cours de la transformation.
- **homogène** : nous supposons que la vitesse de réaction est la même en tout point du système.

I. LES DIFFÉRENTES VITESSES

1) Vitesses de formation et de disparition d'un constituant chimique

La **vitesse de formation** $v_f(B_i)$ du constituant chimique B_i est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière : $v_f(B_i) = \frac{dn_i}{dt}$

Sa **vitesse de disparition** $v_d(B_i)$ est l'opposée de sa vitesse de formation : $v_d(B_i) = -v_f(B_i) = -\frac{dn_i}{dt}$

Remarque :

Ces définitions sont indépendantes de l'écriture des équations bilans.

Ces vitesses sont algébriques : si B_i est un réactif alors $v_f(B_i) < 0$ (et $v_d(B_i) > 0$), si c'est un produit alors $v_f(B_i) > 0$ (et $v_d(B_i) < 0$).

2) Vitesse de réaction

Considérons un système siège d'une unique réaction (se produisant dans le sens direct) dont l'équation bilan s'écrit : $|v_1|B_1 + |v_2|B_2 + \dots = \nu_i B_i + \nu_j B_j + \dots$ soit encore $0 = \sum_i \nu_i B_i$ où ν_i est le nombre stœchiométrique algébrique du constituant B_i : positif ($\nu_i > 0$) si B_i est un produit et négatif ($\nu_i < 0$) si c'est un réactif.

L'avancement de la réaction chimique, ξ , à l'instant t est défini par : $n_i(t) = n_{i0} + \nu_i \xi(t)$ avec $\xi(t=0) = 0$ où $n_i(t)$ désigne le nombre de moles de constituant B_i à l'instant t et n_{i0} celui à $t = 0$.

Remarque : L'avancement ξ est attaché à une équation bilan donnée dans un sens donné.

On peut aussi écrire sous forme différentielle la variation du nombre de moles de B_i entre les instants t et $t + dt$: $dn_i = \nu_i d\xi$ soit $\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} = v_f(B_i)$.

La **vitesse de la réaction** est la dérivée temporelle de l'avancement de cette même réaction : $v = \frac{d\xi}{dt}$

Relation entre vitesses de formation et disparition et vitesse de réaction : $v = \frac{v_f(B_i)}{\nu_i} = -\frac{v_d(B_i)}{\nu_i}$

Ces vitesses sont homogènes au quotient d'une quantité de matière par un temps (unité S.I. : $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$). Ce sont des **grandeurs extensives** qui dépendent de la quantité de matière du système.

3) Vitesses volumiques

Il est plus significatif de décrire l'évolution temporelle du système par **une grandeur intensive**. On divise donc les vitesses définies précédemment par le volume V du système :

$$v_f(\mathbf{B}_i)_V = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -v_d(\mathbf{B}_i)_V \quad \text{et} \quad v_V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{v_f(\mathbf{B}_i)_V}{\nu_i}$$

Ces vitesses sont homogènes au quotient d'une quantité de matière par le produit d'un temps et d'un volume (unité S.I. : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Remarque : Comme nous n'utiliserons que des vitesses volumiques, on ne précisera pas dans la suite l'indice V et on notera $v_f(\mathbf{B}_i)$, $v_d(\mathbf{B}_i)$ et v les **différentes vitesses volumiques** définies ci-dessus.

Cas d'un système isochore (V=cste) :

Les différentes vitesses volumiques s'écrivent alors : $v_f(\mathbf{B}_i) = \frac{d(\frac{n_i}{V})}{dt} = \frac{d[\mathbf{B}_i]}{dt} = -v_d(\mathbf{B}_i)$ et $v = \frac{d(\frac{\xi}{V})}{dt} = \frac{d\xi_V}{dt}$

On exprime les vitesses en fonction de grandeurs intensives que sont la concentration $[\mathbf{B}_i]$ et l'avancement volumique ξ_V . L'intérêt est que la plupart des études expérimentales fournissent des concentrations et non des quantités de matière (conductimétrie, spectrophotométrie...).

II. LES DIFFERENTS FACTEURS CINETIQUES

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. On compte parmi ces facteurs la concentration des réactifs, la température du système, un catalyseur, l'éclairement...

Nous étudierons seulement les facteurs concentration et température.

1) Le facteur concentration (réaction avec ordre)

L'expérience montre qu'en général lorsque la concentration des réactifs diminue alors la vitesse de la réaction diminue également.

a) Ordre d'une réaction

Soit la réaction chimique d'équation bilan : $aA + bB = cC + dD + \dots$ (a, b, c, d : nombres stœchiométriques positifs).

On dit que la réaction admet un ordre si sa vitesse volumique peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs :

$$v = k[A]^p[B]^q$$

- **k** désigne la **constante de vitesse**. Elle ne dépend que de la température : $k(T)$.
- **p** et **q** correspondent aux **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B. Ils sont en général différents des nombres stœchiométriques. L'**ordre global** de la réaction correspond à la somme des ordres partiels.

Remarque : La constante de vitesse s'exprime en unité S.I. en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-(p+q)} \cdot \text{s}^{-1}$. Sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction qui se détermine expérimentalement (cf. partie IV).

Exemple : $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en phase gazeuse $v = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$

Ordre global : 3

Ordre partiel / NO : 2

Ordre partiel / H₂ : 1

b) Réaction sans ordre

Lorsque la vitesse de la réaction ne peut s'écrire sous la forme définie précédemment alors la réaction n'admet pas d'ordre.

Exemple: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ (en phase gazeuse à $\approx 400^\circ\text{C}$). On peut montrer que la vitesse de réaction se met sous la forme : $v = k \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$ réaction **sans ordre courant**. En revanche, si l'on a un mélange

initial composé uniquement des réactifs H_2 et Br_2 ($[\text{HBr}]_0 = 0$), on peut définir un **ordre initial** ($t = 0$) :

$$v(0) = k \cdot [\text{H}_2]_0 \cdot [\text{Br}_2]_0^{1/2}.$$

Ordre initial global : 3/2 Ordre initial partiel / H_2 : 1 Ordre initial partiel / Br_2 : 1/2

2) Le facteur température (Loi d'Arrhenius)

L'expérience montre qu'en général lorsque la température augmente alors la vitesse de la réaction augmente également. Ce facteur cinétique est utilisé dans de nombreuses applications parmi lesquelles :

- Blocage des réactions chimiques par trempe (refroidissement brutal).
- Conservation des aliments : Les corps organiques prélevés sur des animaux ou des végétaux, privés de régulateurs sont le siège de réactions chimiques qui peuvent produire des toxines. Une baisse de température rend ces réactions très lentes.
- Déclenchement d'une réaction : combustion du mélange air - vapeurs d'essence dans les moteurs à explosion par élévation locale de température (étincelle).

A partir de nombreux résultats expérimentaux et théoriques, Arrhenius a établi la relation entre la constante de vitesse et la température.

Loi d'Arrhenius (semi empirique)

$$\frac{d(\ln(k))}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2}$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

- R = constante des gaz parfaits. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- T = température (en kelvins)
- E_a = **énergie d'activation** (énergie molaire) s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. E_a est positive.
- A = constante caractéristique de la réaction étudiée est désignée par **facteur de fréquence ou pré- exponentiel**; A s'exprime dans la même unité que k .

Si la réaction suit la loi d'Arrhenius alors en traçant la courbe $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient une **droite** dont :

- le coefficient directeur qui est égal à $-\frac{E_a}{R}$ nous donne accès à l'énergie d'activation E_a ;
- l'ordonnée à l'origine qui est égale à $\ln(A)$ nous donne accès au facteur de fréquence A .

III. ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ORDRE SIMPLE

Nous allons étudier dans cette partie des réactions d'ordre simple (0, 1, 2) irréversibles (se produisant dans un seul sens) dont l'équation bilan est de la forme : $aA \rightarrow cC + dD + \dots$

Dans chaque cas nous allons établir :

- **la loi cinétique** $[A] = f(t)$ à partir des deux expressions de la vitesse de réaction que nous avons définies précédemment : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$ (p ordre de la réaction)
- **le temps de demi-réaction**, noté $\tau_{1/2}$, qui correspond à la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant depuis l'instant initial : $[A](t = \tau_{1/2}) = \frac{[A](t=0)}{2} = \frac{[A]_0}{2}$

1) Ordre 0

...

2) Ordre 1

....

3) Ordre 2

....

IV. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ORDRE D'UNE REACTION

Les réactions étudiées en travaux pratiques sont du type : $aA + bB \rightarrow cC + dD + \dots$

Si ces réactions admettent un ordre alors leur vitesse vérifie : $v = k[A]^p[B]^q$ avec p et q correspondant aux **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B.

Les lois cinétiques établies dans la partie III ne font intervenir qu'un seul réactif. Il s'agit donc de se ramener à une expression de la vitesse du type : $v = k'[A]^r$ où r n'est pas obligatoirement l'ordre partiel par rapport à A et k' ne correspond pas systématiquement à la constante de vitesse de la réaction (**constante apparente de vitesse**).

1) Comment se ramener à $v = k'[A]^r$?

a) Mélange stœchiométrique

Les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques à l'instant initial : $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$

Ainsi $\forall t : \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$ et $v = k[A]^p[B]^q = k[A]^p \left(b \frac{[A]}{a}\right)^q = k \left(\frac{b}{a}\right)^q [A]^{p+q} = k'[A]^r$

La vitesse est la même que celle d'une réaction d'ordre $r=p+q$ (ordre global de la réaction) par rapport au réactif A et de constante de vitesse $k' = k \left(\frac{b}{a}\right)^q$.

Cette méthode permet d'accéder à l'ordre global.

b) Dégénérescence de l'ordre

Si le mélange initial comporte un large excès de réactif B alors $\forall t : [B] \approx [B]_0$.

La vitesse devient : $v = k[A]^p[B]^q = k[A]^p([B]_0)^q = k'[A]^r$ avec $k' = k([B]_0)^q$ et $r=p$ (ordre partiel par rapport à A).

Cette méthode permet d'accéder à l'ordre partiel par rapport à un réactif, ici A. On dit alors qu'il y a **dégénérescence de l'ordre par rapport à B**, réactif en excès.

2) Méthodes expérimentales de mesure

a) Méthodes chimiques

Ces méthodes consistent à doser un réactif ou un produit formé. Il faut pour cela effectuer des prélèvements successifs dans le système réactionnel ou travailler sur des échantillons évoluant en parallèle.

Problèmes liés à cette méthode :

- * Le dosage à une durée Δt pendant laquelle il est nécessaire d'arrêter la réaction, on peut :
 - Refroidir rapidement l'échantillon (trempe)
 - Diluer fortement l'échantillon (diminuer les concentrations)
 - Eliminer un des réactifs (précipitation, neutralisation...)
- * Les mesures sont discontinues (ne se prêtent pas à un enregistrement)

b) Méthodes physiques

On étudie l'évolution d'une grandeur physique attachée au système qui dépend de sa composition.

Les avantages de ces méthodes sont multiples :

- * Elles ne perturbent généralement pas le système réactionnel (non destructif).
- * Elles permettent des mesures en continu.
- * Certaines ont une faible inertie et permettent l'étude de réactions rapides.
- * Certaines ont une grande sensibilité et permettent d'étudier des réactions en faible concentration.

❖ Mesure de pression : Pour des réactions s'effectuant en phase gazeuse à **volume et température constants**.

On assimile le système à un mélange idéal de gaz parfaits : $PV = n_g RT$ où n_g = nombre total de moles gazeuses.

A un instant t : $n_g = \sum_{i, \text{gaz}} n_i = \sum_{i, \text{gaz}} (n_{i,0} + \nu_i \cdot \xi) = n_{g,0} + \xi \cdot \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i$ d'où $P = n_g \cdot \frac{RT}{V} = n_{g,0} \cdot \frac{RT}{V} + \xi \cdot \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) \cdot \frac{RT}{V}$

Ainsi $\frac{dP}{dt} = \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) \cdot \frac{RT}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$ d'où $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{R \cdot T \cdot \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i} \cdot \frac{dP}{dt}$

Exemple : $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt}$

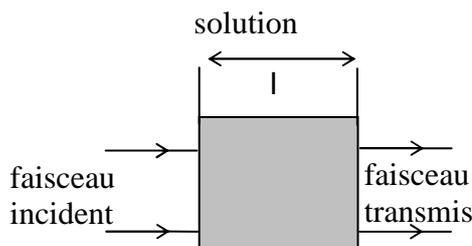
Cette méthode est utilisable si le nombre total de moles gazeuses varie au cours de la réaction : $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \neq 0$

Par exemple la réaction $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) = 2\text{HBr} (\text{g})$ ne peut être suivie par mesure de la pression totale.

❖ Méthodes électriques

- * Conductimétrie : lorsque la conductivité de la solution varie au cours de la réaction chimique.
- * Potentiométrie : cas des réactions d'oxydo-réduction.
- * PHmétrie : lorsque le pH de la solution varie en cours de réaction (cas particulier de la potentiométrie).

❖ Méthodes optiques : spectrophotométrie



Soit une cuve de longueur l contenant la solution d'une substance colorée à la concentration c .

Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse la solution.

Soit ϕ_0 le flux énergétique du faisceau à l'entrée et I_0 son intensité lumineuse ($I_0 = \phi_0/S$, S section droite). A la sortie de la cuve le flux du faisceau transmis est ϕ_t et son intensité I .

L'expérience montre que, pour une **solution peu concentrée**, le flux transmis obéit à la loi de **Beer-Lambert** : $\Phi_t = \Phi_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot l \cdot c}$ avec ϵ : coefficient d'absorption molaire dépendant de la longueur d'onde λ , de la nature de la substance, de la nature du solvant, de la température.

L'absorption de la lumière est caractérisée par 2 grandeurs :

* **la transmittance T** : $T(\lambda) = \frac{\phi_t(\lambda)}{\phi_0(\lambda)} = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ souvent exprimée en %

* **l'absorbance A** (densité optique) : $A(\lambda) = \log_{10} \frac{1}{T(\lambda)} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)}$

La loi de Beer-Lambert conduit à : $A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot c$

Si plusieurs substances sont absorbantes, il y a additivité des absorbances :

$$A = \sum A_i = l \cdot \sum (\epsilon_i(\lambda) \cdot c_i)$$

Lorsque la réaction met en jeu une espèce qui absorbe des radiations (spectre visible, infra rouge ou ultraviolet), l'étude de l'absorbance de la solution permet de mesurer la concentration de cette espèce et de suivre la réaction.

3) Détermination de l'ordre

A l'aide d'une des deux méthodes présentées au paragraphe 1 la vitesse de la réaction ne dépend plus que de l'évolution de la concentration d'un des réactifs : $v = k'[A]^r$.

On a vu dans le paragraphe précédent les différentes méthodes expérimentales de mesure pour suivre l'évolution de la concentration du réactif $[A]$ au cours de la réaction.

Il s'agit dans ce dernier paragraphe de présenter différentes méthodes de détermination de l'ordre r à l'aide des données expérimentales.

a) Méthode différentielle

On trace la courbe expérimentale $[A] = f(t)$. A partir de cette courbe on peut accéder à la vitesse de la réaction par la relation : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$.

Si la réaction admet un ordre alors $v = k'[A]^r$ soit $\ln(v) = \ln(k') + r \ln([A])$.

Il suffit donc de tracer la courbe $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$: on obtient une droite de coefficient directeur r et d'ordonnée à l'origine $\ln(k')$.

Cette méthode permet donc de vérifier si la réaction admet un ordre ($\ln(v) = f(\ln([A]))$) est une droite) et de le déterminer.

b) Méthode intégrale

Pour cette méthode, on fait une hypothèse sur la valeur de l'ordre et on vérifie que les résultats expérimentaux suivent une telle cinétique.

Le tableau ci-dessous résume les lois cinétiques obtenues pour les ordres simples dans la partie II.

<i>ordre</i>	<i>Loi cinétique</i>
0	$[A]_t = [A]_0 - ak't$
1	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - ak't$
2	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + ak't$

c) Méthode des temps de demi-réaction

La façon dont le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ dépend de la concentration initiale $[A]_0$ est caractéristique de l'ordre de la réaction.

Le tableau ci-dessous donne les temps de demi-réaction obtenus pour les ordres simples dans la partie II.

<i>ordre</i>	$\tau_{1/2}$	<i>Dépendance en $[A]_0$</i>
0	$\frac{[A]_0}{2ak'}$	proportionnel
1	$\frac{\ln(2)}{ak'}$	indépendant
2	$\frac{1}{[A]_0 ak'}$	Inversement proportionnel

d) Méthode des vitesses initiales

Cette méthode permet de déterminer l'ordre initial, utile pour une réaction sans ordre courant.

On réalise une série d'expériences qui ne diffèrent seulement que par la valeur de la concentration initiale $[A]_0$. On détermine dans chaque cas la vitesse initiale v_0 à partir de la courbe expérimentale $[A] = f(t)$. Comme pour la méthode différentielle, en supposant que la réaction admet un ordre initial $v_0 = k'[A]_0^r$, on trace $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln([A]_0)$.