

Cinétique chimique – vitesse de réaction.

La cinétique chimique s'intéresse à l'évolution au cours du temps d'une réaction.

I. Vitesse d'une réaction chimique

1. Définition des vitesses

Vitesse de disparition et de formation d'un corps

La vitesse de formation d'un constituant chimique A est égale à la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Sa vitesse de disparition est égale à l'opposé de sa vitesse de formation.

$$v_f(A) = \frac{dn(A)}{dt} \qquad v_d(A) = -\frac{dn(A)}{dt}$$

Ces vitesses sont algébriques et sont définies quelque soit les rôles tenus par le constituant (réactif ou produit).

Si A produit de la réaction $v_f > 0$ et $v_d < 0$ et inversement si A réactif, $v_d > 0$ et $v_f < 0$. Unité : mol.s^{-1}

Vitesse de réaction

Par définition, la vitesse d'une réaction est la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction soit :

$$v_r = \frac{d\xi}{dt}$$

Relation entre vitesse de réaction et vitesse de formation d'un constituant

Lors d'une réaction chimique, la quantité de matière du constituant A à l'instant t est : $n_A(t) = n_A(0) + n_A \cdot x(t)$

Par dérivation, on obtient :

$$v_{fA} = \frac{dn_A}{dt} = v_A \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = v_A \cdot v_r$$

Vitesse volumique

Pour un système fermé de composition uniforme et de volume V, la vitesse v de la réaction est égale au quotient par V de la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction : Unité : $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot v_r$$

$$v_{fA} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{v_A}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = v_A \cdot v$$

Cas particulier des systèmes monophasés isochores

Soit un système dont le volume V est constant et comportant une seule phase :

$$v = \frac{1}{V_A} \cdot v_{fA} = \frac{1}{V_A} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

Facteurs cinétiques

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. Les principaux facteurs sont :

- la concentration des réactifs,
- la température du milieu réactionnel,
- la présence d'autres substances telles que catalyseur, initiateurs...)

Nous n'étudierons cette année que les facteurs concentrations et température.

II. Le facteur concentration

1. Loi de vitesse

D'une façon générale, le vitesse de réaction diminue quand la concentration des réactifs diminue c'est-à-dire au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

La loi de vitesse est la relation entre la vitesse et les quantités de réactifs, produits ou autres corps présents dans le système.

En concentration, $V = f([A_i], [A_k])$

2. Ordre d'une réaction

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à une température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction des concentrations en réactifs du type :

$$V = k [A_{i_1}]^p \cdot [A_{i_2}]^q$$

Avec k : constante de vitesse et p, q ordres partiels par rapport aux réactifs A_{i_1} et A_{i_2} . La somme $p + q = \alpha$ ordre global de la réaction.

Remarques :

- l'ordre partiel p par rapport au réactif A n'a a priori aucun lien avec le coefficient stœchiométrique de ce réactif.
- Les ordres partiels sont des nombres quelconques, entier ou non.

L'ordre est une caractéristique expérimentale. Les cas les plus simples sont ceux pour lesquels seuls interviennent les réactifs et qui correspondent à $\alpha = 0, 1, 2$, pour lesquels on peut aisément exprimer l'avancement (ou autre variable) en fonction du temps.

3. Ordre initial ou ordre courant

Il peut arriver que la relation de définition de l'ordre ne soit pas satisfaite à tout instant mais seulement pour les instants proches de l'instant origine. On dit alors que la réaction n'admet pas d'ordre courant mais seulement un ordre initial.

Exemple :

$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ est une réaction complexe dont l'ordre initial et l'ordre dans le temps différent.

- Pour $t = 0$, $V_0 = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}$
- Pour $t \gg 0$, $V = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

4. Exemples

- $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ $V = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$
ordre partiel 1 par rapport à N_2O_5 , ordre global 1
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\Gamma(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ $V = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^1 \cdot [\Gamma]^1$
ordre partiel de 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et 1 par rapport à Γ ; ordre global 2.
- $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ $V = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^1$
ordre partiel de 2 par rapport à NO et 1 par rapport à O_2 ; ordre global de 3.

III. le facteur température

1. Aspect qualitatif

Une élévation de température augmente très largement la vitesse des réactions.

2. Aspect quantitatif

k , la constante de vitesse est une fonction croissante de la température. A partir de nombreuses expériences, Arrhénius a montré que :

$$k = A^0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

A : constante de même dimension que k appelée facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence.

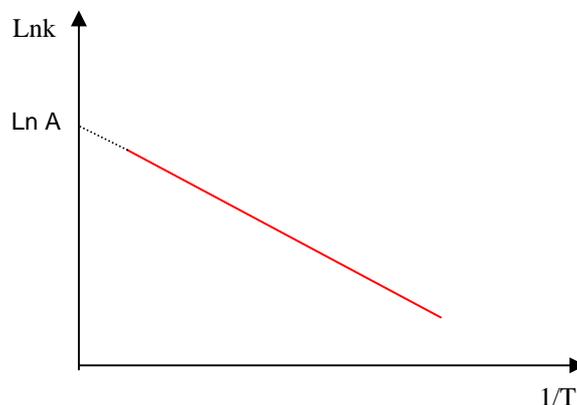
E_a représente l'énergie d'activation (>0) : en kJ/mol. C'est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour se transformer en produits. E_a est une caractéristique d'une réaction quelle que soit la température à laquelle se fait la réaction.

R : constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T : température (K)

La courbe $\ln(k) = f(1/T)$ a une pente égale à $-E_a/R$.

Connaissant k à deux températures, on peut accéder à l'énergie d'activation E_a d'une réaction.



$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

IV. Etude de quelques réactions d'ordre simple

1. Généralités

- soit une réaction : $\alpha A + \beta B + \dots \rightarrow$ produits
d'ordre p par rapport à A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants.

La vitesse v est par définition : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \dots$ et $v = k[A]^p$

D'où l'équation différentielle $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$ dont la résolution donne $[A] = f(t)$.

- Définition du temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction le temps au bout duquel la moitié du réactif est consommé. Il est noté $t_{1/2}$.

2. Réaction d'ordre zéro par rapport à un réactif A

- en supposant une réaction type $A + B \rightarrow C$

$$p = 0 \quad v = k[A]^0 = k = -d[A]/dt \Rightarrow [A] = kt + \text{cste} \quad (\text{déterminée avec les conditions initiales})$$

$$[A] = [A]_0 + kt$$

$$[A] = f(t) \text{ est une droite de pente } k, \text{ unité de } k : \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

- temps de demi-réaction

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{or à } t_{1/2} \quad [A] = [A]_0 / 2 \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$$

Le temps de demi-réaction est dépendant de la concentration initiale

3. Réaction du premier ordre par rapport à A

- $p = 1$ $V = k[A] = -d[A]/dt \Rightarrow -d[A]/[A] = k \cdot dt$
 $\ln[A]/[A]_0 = -kt$ (ou $[A] = [A]_0 e^{-kt}$)

On trace $\ln[A] = f(t)$ droite de pente $-k$. unité de k : s^{-1}

.Par un même raisonnement avec $\ln[A]/[A]_0 = -kt$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A

- $p = 2$ $V = k[A]^2 = -d[A]/dt \Rightarrow -d[A]/[A]^2 = k \cdot dt$
 $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$

On trace $1/[A] = f(t)$ droite de pente k unité de k : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

- Avec $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$, on a $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale

V. Etude expérimentale

Elle s'effectue à partir de la représentation graphique d'une variable ξ , ou τ (taux d'avancement) en fonction du temps.

1. Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration repose sur une réaction chimique de dosage.

On prélève des échantillons dans le milieu réactionnel à différents instants ; on « gèle » le système dans son état par trempe (dilution ou brusque refroidissement) et on dose.

Inconvénients : des quantités importantes de réactifs sont nécessaires ; il faut disposer d'une réaction de dosage auquel participe un des réactifs, la réaction de dosage doit être rapide par rapport à la réaction étudiée ; les mesures se font de manière discontinue. C'est une méthode destructive.

2. Méthodes physiques

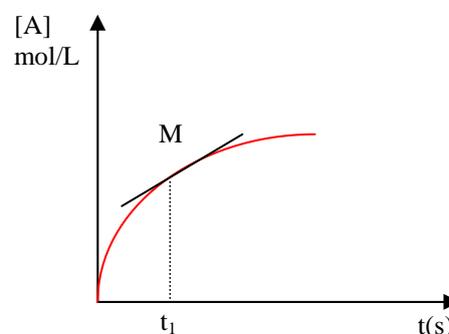
La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique. Ce peut être par mesure d'un volume de gaz dégagé, mesure de pH, mesure de conductance, mesure d'absorbance, mesure de pression... (possibilité d'enregistrer directement le graphique avec des appareils automatisés).

Avantages : mesures en continu, nécessitent que de faibles quantités de réactifs, ne perturbent pas généralement le système réactionnel, très grande sensibilité des appareils ce qui permet de faibles concentrations de réactifs...

3. Obtention de la vitesse

On obtient la vitesse volumique de formation à chaque instant à partir du coefficient directeur de la tangente à la courbe à cet instant.

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe rouge représentative de $[A](t) = f(t)$ au point M d'abscisse t_1 donne la vitesse de la réaction à un instant donné.



4. Détermination des ordres partiels

Utilisation de mélanges stœchiométriques

Soit $A + B = \text{produits}$, si $[A]_0 = [B]_0$ alors à tout instant, $[A]_t = [B]_t$,

$$v = k[A]^p \cdot [B]^q = k[A]^{p+q}$$

Ceci permet la détermination de l'ordre global $p+q$.

Dégénérescence de l'ordre

Si le mélange initial contient un excès du réactif A par rapport au réactif B

⇒ la concentration de A au cours du temps est pratiquement constante

⇒ $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k' \cdot [B]^q$ avec k' constante de vitesse apparente = $k \cdot [A]^p$

on peut alors déterminer q. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

Détermination de l'ordre

- à partir des temps de demi-réaction

L'expression du temps de demi-réaction est une caractéristique de l'ordre de la réaction et permet de déterminer son ordre (cf IV)
- par méthode différentielle

Si la réaction admet un ordre, on doit avoir $v = k \cdot [A]^p$; la courbe représentant $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$ est une droite de pente p
- par méthode intégrale

Dans cette méthode, on fait une hypothèse sur l'ordre de la réaction. On intègre l'équation différentielle obtenue $d[A]/dt = k \cdot [A]^p$.

On détermine ainsi une fonction linéaire que l'on trace en fonction du temps. Si l'on obtient une droite, l'hypothèse est vérifiée. (cf IV)
- par la méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température; pour chacune d'elles, on étudie l'évolution de A à partir d'une concentration initiale $[A]_0$ connue. On en déduit la vitesse initiale V_0 en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe $[A] = f(t)$.

Or $V_0 = k \cdot [A]_0^p \Rightarrow \ln V_0 = \ln k + p \cdot \ln [A]_0$ droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Cette méthode permet de déterminer l'ordre initial mais pas l'ordre courant d'une réaction.

L'étude des mécanismes réactionnels faisant intervenir des réactions consécutives sera vue en deuxième année.