

Cinétique des réactions chimiques

I Outils pour le suivi cinétique d'une réaction

1 - Introduction

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

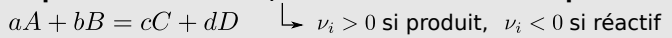
avec quels
outils ?

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 ?

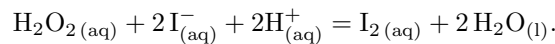
Ce qu'il faut savoir faire

- _____ (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^+ et l'eau sont en excès, et il n'y a pas de I_2 .

- 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.

Correction :

- 1 - Tableau d'avancement en concentration :

	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+ $2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+ $2\text{H}^+_{(\text{aq})}$	= $\text{I}_{2(\text{aq})}$	+ $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
E.I.	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\text{I}^-]_0$	$[\text{H}^+]_0$	0	excès
$x(t)$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x$	$[\text{I}^-]_0 - 2x$	$[\text{H}^+]_0 - 2x$	x	excès
E.F.	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x_f$	$[\text{I}^-]_0 - 2x_f$	$[\text{H}^+]_0 - 2x_f$	x_f	excès

Vitesse de réaction : $v_\xi = \frac{d\xi}{dt}$, et vitesse volumique de réaction : $v = \frac{dx}{dt}$.

- 2 - Vitesse de formation du diiode I_2 : $v_{\text{form}} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$.

Vitesse de consommation de l'ion iodure I^- : $v_{\text{cons}} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$.

- 3 - $\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = +1 \times v$ car le nombre stœchiométrique pour le diiode est $\nu_{\text{I}_2} = +1$.

$\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -2 \times v$ car le nombre stœchiométrique pour le diiode est $\nu_{\text{I}^-} = -2$ (moins car réactif).

4 - Vitesse de formation du diiode :

$$v_{\text{form}} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v.$$

Vitesse de consommation de l'ion iodure :

$$v_{\text{cons}} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -(-2 \times v) = 2v.$$

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 : l'équation s'écrit $aA + \dots = \dots$

1 - On suppose dans la suite que la réaction admet un ordre partiel pour A , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A](t)$: $v = k[A]^p$.

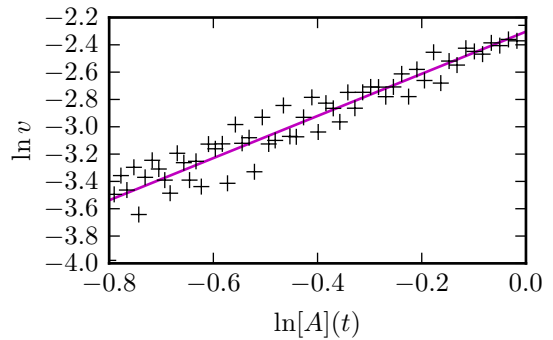
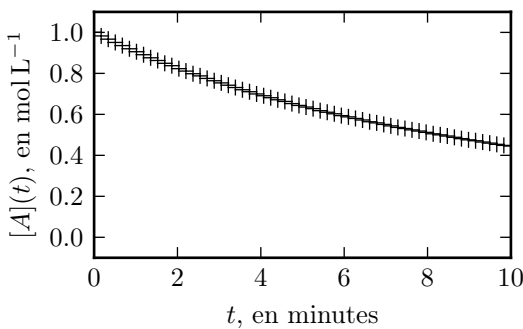
Citer une méthode permettant de faire ceci.

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.

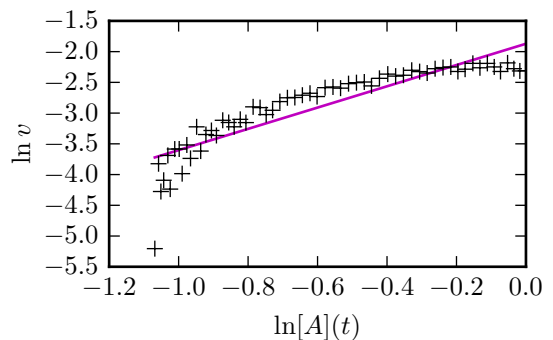
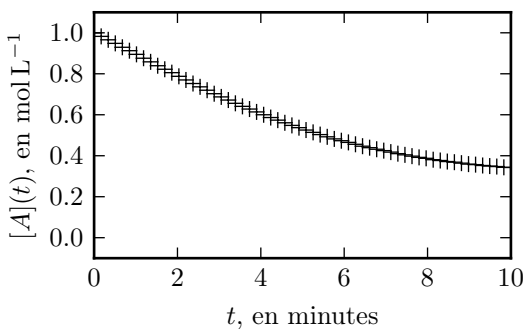
4 - En exploitant les deux graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse "la réaction admet un ordre", et le cas échéant donner la valeur de cet ordre.

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 $y = 1,54x - 2,30$.



Correction :

1 - Méthode de la dégénérescence de l'ordre (mettre tous les réactifs sauf A en large excès). Ou méthode du mélange stœchiométrique (mettre les réactifs en proportions stœchiométriques).

2 - La réaction est du type $aA + \dots = \dots$

On a donc $\frac{d[A]}{dt} = -a \times v$ avec v la vitesse volumique de réaction.

Donc $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$. Pour obtenir $v(t)$ il faut donc dériver la courbe du graphique (pente de la tangente, ou méthode numérique), ce qui donne $\frac{d[A]}{dt}$, puis utiliser la formule précédente.

3 - L'hypothèse "la réaction admet un ordre" signifie que la vitesse s'écrit $v = k[A]^p$.

On a donc $\ln v = \ln(k[A]^p) = \ln k + \ln([A]^p) = \ln k + p \ln[A]$.

Donc $\underbrace{\ln v}_y = \ln k + p \underbrace{\ln[A]}_x$, donc $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ doit donner une droite de pente p (si l'hypothèse "admet un ordre" est vérifiée).

4 - On voit sur le tracé de $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ qu'on a bien une droite : la réaction admet bien un ordre par rapport à A.

La pente est de 1,72, donc $p = 1,72$.

5 - Cette fois, le tracé de $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ ne donne pas une droite : la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A.

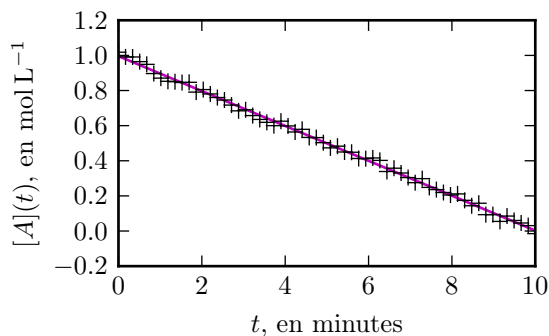
Exercice C3 – Confirmer un ordre 0 par méthode intégrale

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.

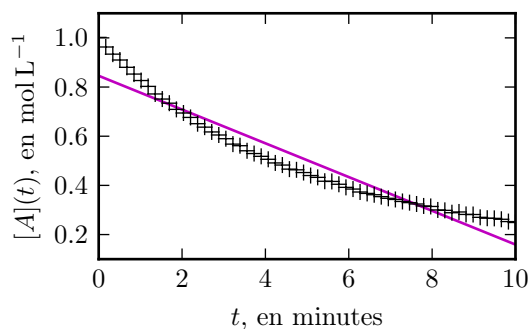
On suppose que la réaction admet un ordre partiel $p = 0$ en A, et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A]$.

- 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 :



Correction :

1 - Ordre 0 en A $\Rightarrow v = k[A]^0 = k$.

2 - Or $\frac{d[A]}{dt} = -a \times v$ ($a =$ coef. stœch. de A et A réactif donc signe moins).

D'où $\frac{d[A]}{dt} = -a \times k$.

3 - On intègre : $[A](t) = -akt + C$ avec C une constante.

CI : $[A](t = 0) = c_0$, d'où $C = c_0$.

Ainsi, $[A](t) = c_0 - akt$.

4 - D'après $[A](t) = c_0 - akt$, le tracé de $[A](t)$ en fonction de t doit donner une droite.

★ Réaction 1 : c'est le cas, donc la réaction est d'ordre 0 en A.

★ Réaction 2 : ce n'est pas le cas, la réaction n'est pas d'ordre 0 en A.

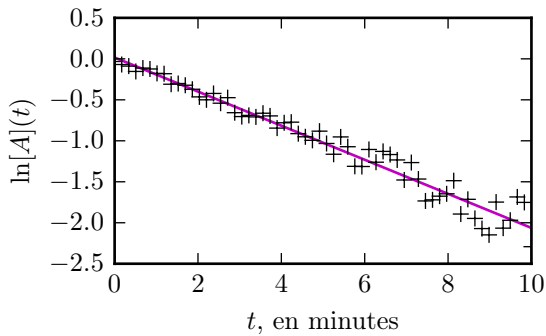
Exercice C4 – Confirmer un ordre 1 par méthode intégrale

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 .

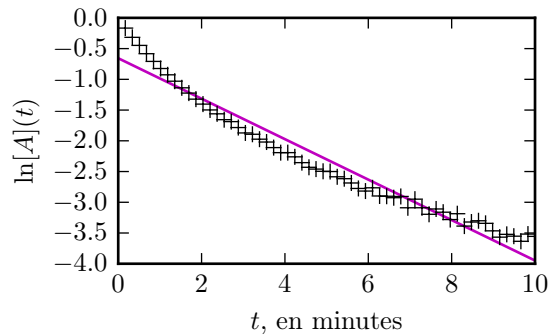
On suppose que la réaction admet un ordre partiel $p = 1$ en A , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration $[A]$.

- 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 :



Correction :

1 - Ordre 1 en $A \Rightarrow v = k[A]^1 = k[A]$.

2 - Or $\frac{dA}{dt} = -a \times v$ ($a =$ coef. stœch. de A et A réactif donc signe moins).

$$\text{D'où } \boxed{\frac{dA}{dt} = -ak[A].}$$

3 - C'est du type $f' = -af$ dont les solutions sont $f(t) = Ce^{-at}$.

$$\text{Donc } [A](t) = Ce^{-akt}.$$

$$\text{CI : } [A](t = 0) = c_0, \text{ d'où } C = c_0.$$

$$\text{Ainsi, } \boxed{[A](t) = c_0 e^{-akt}}.$$

4 - D'après $[A](t) = c_0 e^{-akt}$, on a en prenant le \ln : $\ln[A] = \ln(c_0) + \ln(e^{-akt}) = \ln c_0 - akt$.

Ainsi le tracé de $\ln[A](t)$ en fonction de t doit donner une droite.

★ Réaction 1 : c'est le cas, donc la réaction est d'ordre 1 en A .

★ Réaction 2 : ce n'est pas le cas, la réaction n'est pas d'ordre 1 en A .

Remarque : on peut utiliser une autre méthode pour résoudre l'équation dans la question 3.

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = -ak[A] &\Rightarrow \frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = -ak \\ &\Rightarrow \frac{d}{dt} (\ln[A](t)) = -ak \\ &\Rightarrow \ln[A](t) = -akt + C \\ &\Rightarrow [A](t) = e^{-akt+B} = e^{-akt} \times e^B. \end{aligned}$$

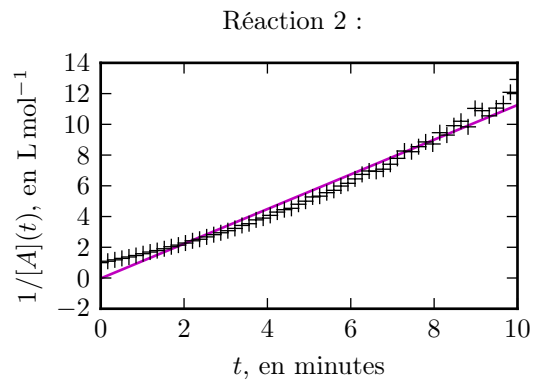
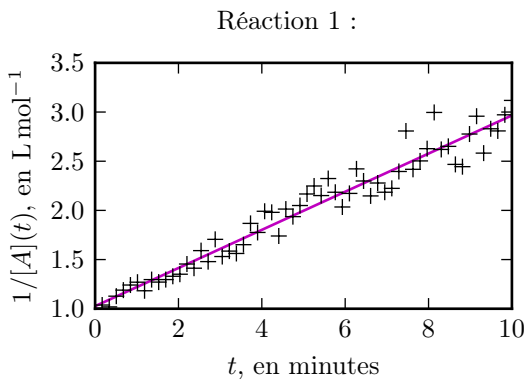
e^B est une constante d'intégration, qu'on peut noter C (et qui vaut c_0 d'après les CI), et on a bien la même chose que précédemment.

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.



Correction :

- 1 - Ordre 2 en $A \Rightarrow v = k[A]^2$.
- 2 - Or $\frac{dA}{dt} = -a \times v$ ($a =$ coef. stœch. de A et A réactif donc signe moins).

D'où $\frac{dA}{dt} = -ak[A]^2$.

- 3 - Pour la résoudre :

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = -ak[A]^2 &\Rightarrow \frac{1}{[A]^2} \frac{d[A]}{dt} = -ak \\ &\Rightarrow \frac{d}{dt} \left(-\frac{1}{[A](t)} \right) = -ak \\ &\Rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{[A](t)} \right) = ak \\ &\Rightarrow \frac{1}{[A](t)} = akt + C. \end{aligned}$$

À partir de là on peut trouver c : $\frac{1}{[A](t=0)} = \frac{1}{c_0}$, d'où $C = \frac{1}{c_0}$.

Ainsi, $\frac{1}{[A](t)} = akt + \frac{1}{c_0}$, soit encore $[A](t) = \frac{1}{akt + \frac{1}{c_0}}$.

- 4 - D'après $\frac{1}{[A](t)} = akt + \frac{1}{c_0}$, le tracé de $\frac{1}{[A](t)}$ en fonction de t doit donner une droite.
 - ★ Réaction 1 : c'est le cas, donc la réaction est d'ordre 2 en A .
 - ★ Réaction 2 : ce n'est pas le cas, la réaction n'est pas d'ordre 2 en A .

Exercice C6 – Temps de demi-réaction

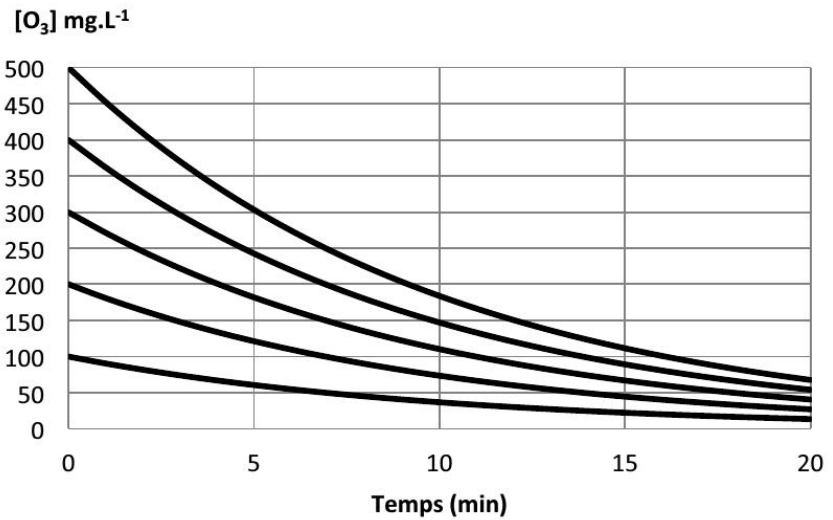
On étudie, sous certaines conditions, la cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation bilan $O_3 = \frac{3}{2}O_2$.

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.



Correction :

1 - Par définition : $[O_3](t_{1/2}) = \frac{c_0}{2}$.

Donc ici c'est équivalent à : $c_0 \exp\{-kt_{1/2}\} = \frac{c_0}{2}$.

On isole alors $t_{1/2}$: $-kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2}$.

D'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$. C'est indépendant de c_0 .

- 2 - On constate que pour chaque courbe, $t_{1/2}$ vaut environ 7 min. C'est en tout cas toujours le même. Si $t_{1/2}$ ne dépend pas de c_0 , c'est que la réaction est d'ordre 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.

Cours

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.

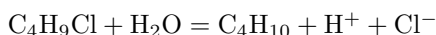
⇒ Il s'agit d'étudier et de prédire l'évolution des concentrations des réactifs et des produits au cours du temps, jusqu'à ce que le système ait atteint un état d'équilibre final.

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 :

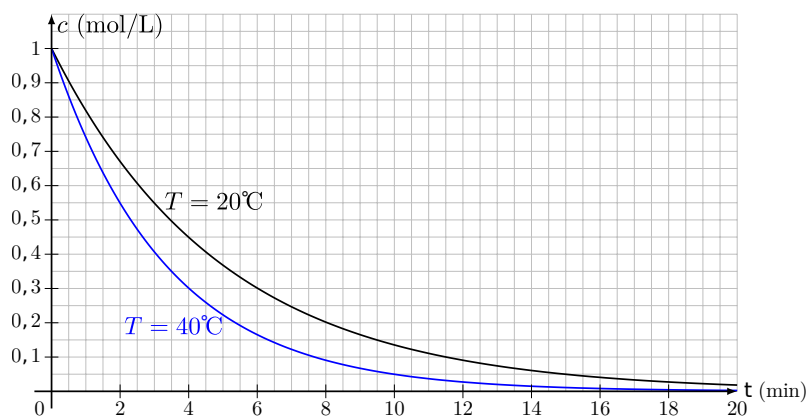
- Le milieu est **homogène** (une seule phase, liquide ou gazeuse). Ceci implique un bon mélange.
- Le milieu est **thermostaté** (sa température ne varie pas).
- Le réacteur (c'est-à-dire l'enceinte où la réaction a lieu) est **fermé** (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur).
- Le volume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

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



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.

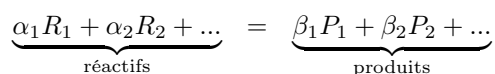
Typiquement, une augmentation de 10°C de la température permet de multiplier la vitesse de réaction d'un facteur 1,5 à 4. Ceci est exploité par exemple :

- 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.

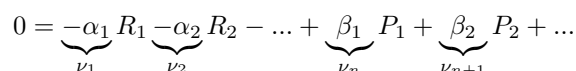
3 – Outils pour l'étude de la cinétique d'une réaction

a/ Équation de réaction, nombres stœchiométriques

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

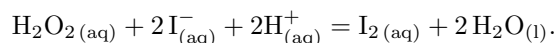


- Les α_i et β_i sont les coefficients stœchiométriques.
- On peut aussi écrire l'équation sous la forme

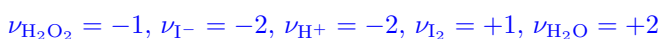


Les ν_i sont les **nombres stœchiométriques** : positif pour un produit, négatif pour un réactif.

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.

Tableau d'avancement en quantité de matière :

	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+ $2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+ $2\text{H}^+_{(\text{aq})}$	= $\text{I}_2(\text{aq})$	+ $2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
E.I.	n_{01}	n_{02}	n_{03}	0	excès
$\xi(t)$	$n_{01} - \xi$	$n_{02} - 2\xi$	$n_{03} - 2\xi$	ξ	excès
E.F.	$n_{01} - \xi_f$	$n_{02} - 2\xi_f$	$n_{03} - 2\xi_f$	ξ_f	excès

Tableau d'avancement en concentration :

	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+ $2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+ $2\text{H}^+_{(\text{aq})}$	= $\text{I}_2(\text{aq})$	+ $2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
E.I.	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\text{I}^-]_0$	$[\text{H}^+]_0$	0	excès
$x(t)$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x$	$[\text{I}^-]_0 - 2x$	$[\text{H}^+]_0 - 2x$	x	excès
E.F.	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x_f$	$[\text{I}^-]_0 - 2x_f$	$[\text{H}^+]_0 - 2x_f$	x_f	excès

- 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 A_i , et ν_i son nombre stœchiométrique.

Le tableau d'avancement en quantité de matière montre qu'on a la relation : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$.

En divisant par le volume on obtient aussi : $[A_i](t) = [A_i]_0 + \nu_i x(t)$.

(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 $v_\xi(t) = \frac{d\xi}{dt}$. Unité SI : $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

- La **vitesse volumique de réaction** est $v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$. Unité SI : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

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)** :

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

- Pour un produit P_i , on s'intéresse à sa **vitesse volumique de formation** : $v_{\text{form}}(P_i) = \frac{d[P_i]}{dt}$.

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} ?

- La concentration du réactif, $[R_i](t)$, décroît (il est consommé). Donc $\frac{d[R_i]}{dt} < 0$, donc $v_{\text{cons}}(R_i) = -\frac{d[R_i]}{dt} > 0$.
- La concentration du produit, $[P_i](t)$, croît (il est formé). Donc $\frac{d[P_i]}{dt} > 0$, donc $v_{\text{form}}(P_i) = \frac{d[P_i]}{dt} > 0$.

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, $[A_i](t)$ sa concentration et ν_i son nombre stœchiométrique.

On a les deux relations suivantes, à connaître :

- $\frac{dn_i}{dt} = \nu_i v_\xi$.
- $\frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v$.

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

On dérive la relation $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$ pour obtenir :

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} = \nu_i v_\xi.$$

Il suffit ensuite de diviser par le volume V et de le supposer **constant** :

$$\frac{dn_i/V}{dt} = \nu_i v_\xi/V.$$

Or $n_i/V = [A_i]$ et $v_\xi/V = v$, d'où la seconde relation.

→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 $t = 2$ min, puis en déduire la valeur de la vitesse volumique v de la réaction à cette date.

Il faut tracer la tangente à $t = 2$ min, et estimer sa pente (accroissement des y / accroissement des x), ce qui donne $\frac{dc}{dt}$. Ensuite, $\frac{dc}{dt} = -v$ donc on en déduit v . On trouve environ $v = 0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

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 :

$$v = k \times \prod_{\text{réactifs}} [\text{réactif } i]^{p_i} = k [R_1]^{p_1} \times \dots \times [R_N]^{p_N}.$$

- ▶ Seuls les réactifs R_i interviennent dans la loi (et pas les produits).
- ▶ 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 :

- ▶ $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ (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.

↪₈ Écrire l'expression de la vitesse volumique de réaction.

$$v = k[\text{Cl}_2][\text{CO}]^{3/2}$$

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

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

↪₉ Cette relation admet-elle un ordre? Quel est l'ordre partiel pour chaque réactif? L'ordre global? **Oui. L'ordre partiel est de 1 pour I^- et de 1 pour $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. L'ordre global est 2.**

- ▶ $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ 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? **Non.**

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'Arrhénus

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

Loi d'Arrhénus

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

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'Arrhénus, comment varie la vitesse de réaction si la température augmente?

$$T \nearrow \Rightarrow \frac{E_a}{RT} \searrow \Rightarrow -\frac{E_a}{RT} \nearrow \Rightarrow e^{-\frac{E_a}{RT}} \nearrow \Rightarrow k(T) \nearrow.$$

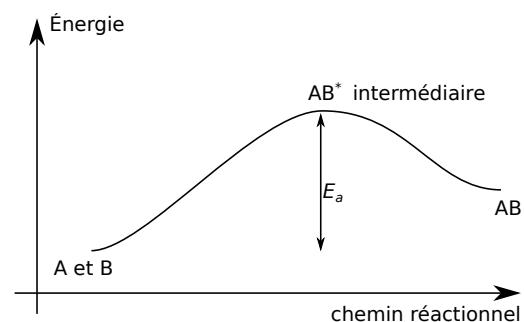
Remarque (pas à connaître et non présent dans le poly élève) : cette loi est une loi empirique, c'est-à-dire qu'elle résume des observations expérimentales. Il est toutefois possible de lui donner une interprétation microscopique :

- Une réaction entre deux constituants A et B a lieu lorsqu'ils entrent en collision. Ils peuvent alors former le produit AB .
- Lorsque ceci a lieu, A et B ne forment pas directement le produit AB , mais forment d'abord un *intermédiaire réactionnel* AB^* , avant de finir par former AB .

Or l'énergie nécessaire pour former cet intermédiaire est en général importante : ainsi avant la collision A et B doivent posséder une énergie cinétique suffisante, afin de pouvoir franchir la barrière de potentiel liée à la formation de l'intermédiaire. C'est ce qui est illustré sur la figure ci-contre.

- Ainsi l'énergie d'activation E_a peut être vue comme la hauteur énergétique de la barrière de potentiel à franchir. Étant donnée la distribution des vitesses des molécules, qui dépend de T , cette probabilité est proportionnelle à $\exp\{-E_a/RT\}$.

Quant au préfacteur A , il rend compte de la probabilité que la collision ait lieu sous le bon angle (ce n'est pas toujours le cas avec des molécules de géométrie donnée).



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

Objectif : on souhaite tester expérimentalement si une réaction $aA + bB + \dots = \dots$ admet un ordre, donc si la loi de vitesse s'écrit $v = k[A]^p[B]^q \dots$. Et on souhaite obtenir les valeurs de p, q , etc.

1 – Simplifier la loi de vitesse

Si la loi de vitesse dépend des concentrations de plusieurs réactifs, alors il faut la simplifier pour qu'elle ne 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 seule la concentration de ce dernier variera significativement, et toutes les autres resteront approximativement constantes.

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 $[S_2O_8^{2-}]_0 \gg [I^-]_0$.

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

$$\text{On a } v(t) = k[S_2O_8^{2-}]^p(t) [I^-]^q(t) \simeq \underbrace{k[S_2O_8^{2-}]_0^p}_{=k_{app}} [I^-]^q(t).$$

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 $[B]_0 = b c_0$.

Soit x l'avancement de la réaction. 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} .

Ceci signifie que $\frac{[I^-]_0}{2} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{1}$, et que ceci reste vrai quel que soit t :

$$\forall t, \frac{[I^-](t)}{2} = \frac{[S_2O_8^{2-}](t)}{1}.$$

La loi de vitesse s'écrit donc :

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^p [I^-]^q = k \left(\frac{[I^-]}{2} \right)^p [I^-]^q = \frac{k}{2^p} [I^-]^{p+q}.$$

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

2 – Déterminer un ordre avec la méthode différentielle

On étudie une réaction du type $aA + \dots = \dots$

On veut tester si $v(t) = k[A](t)^p$ et, si c'est le cas, trouver la valeur de l'ordre partiel p .

- Suite à une expérience, on dispose d'un enregistrement de $[A](t)$ au cours du temps.
- On l'utilise pour calculer la vitesse $v(t)$.

Pour cela, on utilise la relation $\frac{d[A]}{dt} = -av$ (le coef. stœch. de A est a et c'est un réactif).

On calcule donc $v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$.

- On dispose donc de deux jeux de données : les $[A](t)$ et les $v(t)$.

– La loi à vérifier est $v(t) = k[A](t)^p$. Une loi de puissance n'est pas très pratique à vérifier.

On la transforme en prenant le logarithme :

$$\ln v = \ln k + \ln([A]^p), \quad \text{soit} \quad \boxed{\underbrace{\ln v}_y = p \underbrace{\ln[A]}_x + \ln k.}$$

On a alors une loi du type $y = px + b$, équation d'une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $b = \ln k$.

– \Rightarrow À partir des données, on trace $y = \ln v$ en fonction de $x = \ln[A]$.

✓ Si c'est une droite, c'est que la loi $v(t) = k[A](t)^p$ est vérifiée (la réaction admet bien un ordre par rapport à A), et l'ordre partiel p est donné par la pente.

× Si ce n'est pas une droite, c'est que la loi $v(t) = k[A](t)^p$ n'est pas vérifiée (la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A).

\rightsquigarrow_{14} Exemple avec l'EC2.

Remarque : on peut aussi tracer $\ln v(t=0)$ en fonction de $\ln[A]_0$ pour différentes concentrations initiales $[A]_0$. On vérifie alors si la réaction admet un ordre initial (à t petit).

3 – Confirmer un ordre par la méthode intégrale

On étudie une réaction du type $aA + \dots = \dots$ et on s'intéresse à l'ordre en A .

Principe :

- On postule une valeur pour l'ordre p .
- On établit puis on résout l'équation différentielle suivie par $[A](t)$.
- On vérifie si cette solution est conforme avec les mesures.

Ordre 0 : EC3

Ordre 1 : EC4

Ordre 2 : EC5

4 – Étude des temps de demi-réaction

Définition

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration $[A]$ du réactif suivi a été divisée par deux :

$$t_{1/2} \quad \backslash \quad [A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}.$$

Dans la suite, on note a le coefficient stœchiométrique de A , et k la constante de vitesse.

a/ ordre 0

$$\begin{aligned} [A](t) = [A]_0 - akt & \xrightarrow{t=t_{1/2}} \underbrace{\frac{[A]_0}{2}}_{[A](t_{1/2})} = [A]_0 - akt_{1/2} \\ & \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}.} \end{aligned}$$

b/ ordre 1

$$\begin{aligned} [A](t) = [A]_0 e^{-akt} & \xrightarrow{t=t_{1/2}} \underbrace{\frac{[A]_0}{2}}_{[A](t_{1/2})} = [A]_0 e^{-akt_{1/2}} \\ & \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -akt_{1/2} \\ & \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}.} \end{aligned}$$

c/ ordre 2

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + akt \xrightarrow{t=t_{1/2}} \frac{1}{\underbrace{\frac{[A]_0}{2}}_{[A](t_{1/2})}} = \frac{1}{[A]_0} + akt_{1/2}$$
$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Puis EC6.