

CINÉTIQUE FORMELLE

cours CC2 – J. Joubert



► Plan du cours

1. Cas d'une réaction unique

- 1.1. Réactions d'ordre zéro
- 1.2. Réactions d'ordre un
- 1.3. Réactions d'ordre deux
- 1.4. Méthode des temps partiels
- 1.5. Méthode intégrale

2. Exemples d'études de réactions complexes

- 2.1. Réactions monomoléculaires opposées
- 2.2. Réactions successives
- 2.3. Réactions parallèles

► Compétences spécifiques

- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Écrire une loi de vitesse pour une réaction d'ordre donné.
- Évaluer une constante de vitesse à une température donnée.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- Évaluer un ordre de réaction par la méthode de Van't Hoff ou par la méthode des temps de demi-réaction.
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale

1. Cas d'une réaction unique

1.1. Réactions d'ordre zéro

On étudie une réaction $0 = \sum_k \nu_k A_k$. Pour un ordre zéro, la loi de vitesse s'écrit :

La définition de la vitesse s'écrit :

Pour un réactif A_j en particulier, on cherche l'expression $[A_j] = f(t)$:

Graphiquement, on reconnaît facilement l'ordre zéro.



Cette propriété graphique peut être utilisée pour évaluer un ordre par la méthode intégrale (cf. § 1.5.)

1.1. Réactions d'ordre zéro (suite)

Définition : on appelle **temps de demi-réaction**, $t_{1/2}$, le temps pour lequel le réactif en défaut est à moitié consommé. $[A_{def}]_{t=t_{1/2}} = \frac{[A_{def}]_0}{2}$

Propriété : pour une réaction d'ordre zéro

$$t_{1/2} = \frac{-[A_{def}]_0}{2k\nu_{def}}$$

Démonstration :

On peut utiliser $t_{1/2}$ pour déterminer l'ordre de réaction :

1.2. Réactions d'ordre un

On étudie une réaction $0 = \sum_k \nu_k A_k$. Pour un ordre un, la loi de vitesse s'écrit :

La définition de la vitesse s'écrit :

Pour un réactif A_j en particulier, on cherche l'expression $[A_j] = f(t)$:

Temps de demi-réaction :

Approche graphique pour reconnaître l'ordre un :

Avec des couples $([A_j], t)$:

Avec $t_{1/2}$:

1.2. Réactions d'ordre un (suite)

Les transformations nucléaires de désintégrations (α , β et β^+) sont analogues à des réactions d'ordre un.

Definition : La probabilité par unité de temps de la désintégration est appelée **constante radioactive**, notée λ .

Pour un ensemble de N noyaux radioactifs, on a

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

ce qui est analogue à un ordre un pour une réaction chimique.

Unité de λ : _____

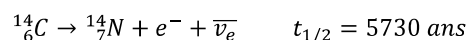
L'intégration de l'équation précédente donne

Definition : Le **temps de demi-vie** (ou **période**) est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs a disparu.

Propriété : _____

Le temps de demi-vie ne dépend pas du nombre de particules présentes.

Remarque : Le temps de demi-vie peut servir à la datation archéologique :



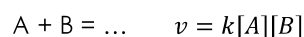
1.3. Réactions d'ordre deux

On étudie une réaction $0 = \sum_k \nu_k A_k$. Pour un ordre deux, la loi de vitesse s'écrit :

La définition de la vitesse s'écrit :

Pour un réactif A_j en particulier, on cherche l'expression $[A_j] = f(t)$:

Remarque : cas particuliers



- Si $[A]_0 = [B]_0$

- Si $[A]_0 \ll [B]_0$

- Si $[A]_0$ et $[B]_0$ sont quelconque, le calcul est possible mais plus difficile.

1.3. Réactions d'ordre deux (suite)

Temps de demi-réaction :

Approche graphique pour reconnaître l'ordre deux :

Avec des couples $([A_j], t)$:

Avec $t_{1/2}$:

1.4. Méthode des temps partiels

On cherche à utiliser $t_{1/2}$ pour évaluer l'ordre d'une réaction.

Méthode :

- On fait l'hypothèse d'un ordre simple (0, 1 ou 2) ;
- On détermine l'expression de $t_{1/2}$ en fonction du réactif étudié A ;
- On compare l'expression théorique avec les résultats expérimentaux. L'étude précédente (§1.1. → §1.3.) montre :
 - Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, l'ordre est zéro ;
 - Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, l'ordre est un ;
 - Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $1/[A]_0$, l'ordre est deux.

Si aucun des cas précédents n'est vrai, il faut trouver une autre méthode

1.4. Méthode des temps partiels (suite)

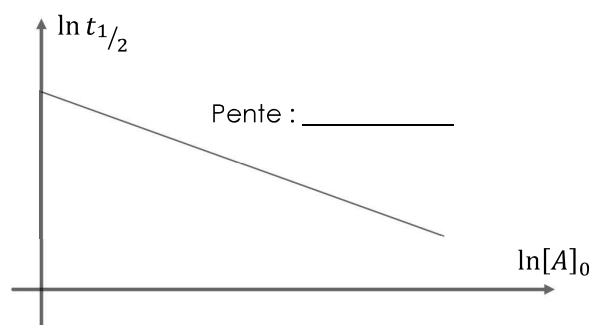
On étudie un cas quelconque

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Le cas $n = 1$ est facile à repérer car $t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$: on travaille pour $n \neq 1$.

On intègre l'équation :

On trace le graphe $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$:



Ordonnée à l'origine : _____

Propriété : si la réaction n'a pas d'ordre, le graphe $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$ n'est pas une droite.

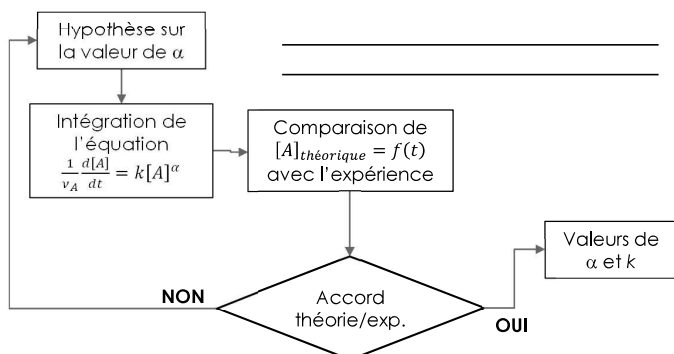
1.5. Méthode intégrale

Pour une réaction quelconque, on peut trouver des conditions expérimentales pour simplifier la loi de vitesse sous la forme

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

On cherche les valeurs de k et α .

Méthode :



Utilisation de la méthode pour les ordres simples (0, 1 et 2) :

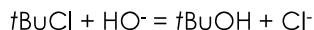
- ▶ Hypothèse d'ordre zéro
 - ▶ On trace $[A] = f(t)$;
 - ▶ Si c'est une droite, l'hypothèse est validée ;
 - ▶ Sinon, on fait une autre hypothèse.
- ▶ Hypothèse d'ordre un
 - ▶ On trace $\ln[A] = f(t)$;
 - ▶ Si c'est une droite, l'hypothèse est validée ;
 - ▶ Sinon, on fait une autre hypothèse.
- ▶ Hypothèse d'ordre deux
 - ▶ On trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$;
 - ▶ Si c'est une droite, l'hypothèse est validée ;
 - ▶ Sinon, on fait une autre hypothèse.

ATTENTION ! Il faut démontrer le résultat chaque fois

1.5. Méthode intégrale (suite)

Exemple :

Le chlorure de tertibutyle ($\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (ou $t\text{BuCl}$) se décompose en solution aqueuse basique :



On travaille en excès de base : il y a dégénérescence de l'ordre, donc

$$v = k_{app}[t\text{BuCl}]^\alpha$$

On cherche α .

On mesure expérimentalement :

t (heure)	$[t\text{BuCl}]$ (mol/L)
0	1,02
0,5	0,948
1	0,882
2	0,762
4	0,570
6	0,426
8	0,318

► Hypothèse $\alpha = 0$

$[t\text{BuCl}] = f(t)$ devrait être une droite

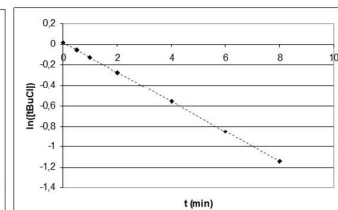
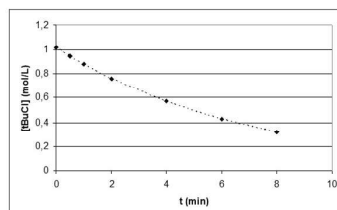
Ce n'est pas une droite : l'hypothèse est fausse, donc $\alpha \neq 0$.

► Hypothèse $\alpha = 1$

$\ln[t\text{BuCl}] = f(t)$ devrait être une droite

C'est bien une droite, donc l'hypothèse est validée.

Conclusion : $\alpha = 1$

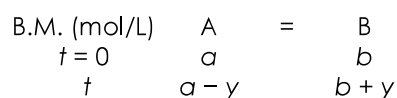


J. JOUBERT – COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

11

2. Exemples d'études de réactions complexes

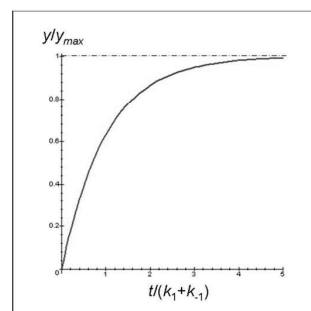
2.1. Réactions monomoléculaires opposées



On cherche $y(t)$.

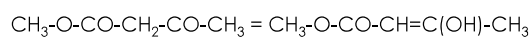
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

On a donc $y = y_{max}[1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)]$



À l'équilibre

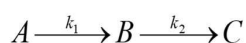
Exemple : équilibre céto-énol



J. JOUBERT – COURS CC2 – 2. EXEMPLES D'ÉTUDES DE RÉACTIONS COMPLEXES

12

2.2. Réactions successives



Hypothèses :

- ▶ les deux réactions suivent la loi de Van't Hoff.
- ▶ $[A]_0 = a$; $[B]_0 = [C]_0 = 0$

Propriété : Par la conservation de la matière, à tout instant, on a : $[A] + [B] + [C] = a$

Les concentrations sont déterminées par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

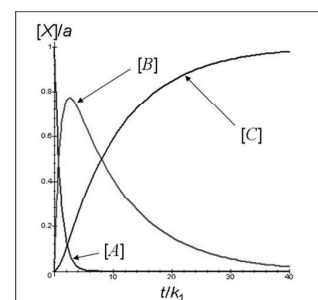
La résolution du système conduit à

$$[A] = a \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$[C] = a - a \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

Si $k_1/k_2 = 10$

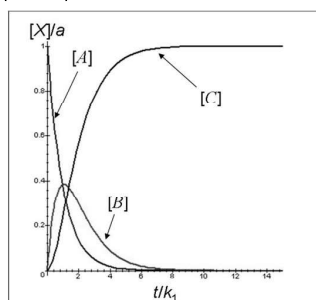


J. JOUBERT – COURS CC2 – 2. EXEMPLES D'ÉTUDES DE RÉACTIONS COMPLEXES

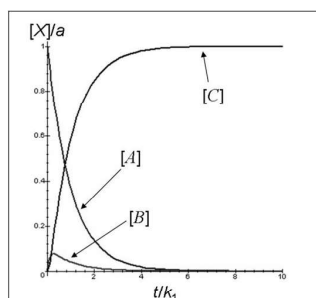
13

1.2. Réactions successives (suite)

Si $k_1/k_2 = 1,1$



Si $k_1/k_2 = 0,1$

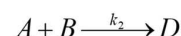
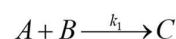


2.3. Réactions parallèles

Il existe deux types de réactions parallèles :

- ▶ Réactions jumelles
 - $A + B \rightarrow C$
 - $A + B \rightarrow D$
- ▶ Réactions concurrentes
 - $A + B \rightarrow C$
 - $A + D \rightarrow E$

On étudie des réactions jumelles suivant la loi de Van'Hoff :



Hypothèse : $[C]_0 = [D]_0 = 0$

J. JOUBERT – COURS CC2 – 2. EXEMPLES D'ÉTUDES DE RÉACTIONS COMPLEXES

14

2.3. Réactions parallèles (suite)

Les lois de vitesse s'expriment ainsi :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[C]}{d[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\Rightarrow [C] = \frac{k_1}{k_2}[D]$$

Definition : pour des réactions parallèles conduisant à deux produits C et D,

- ▶ si $\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$, la réaction est **sous contrôle cinétique** ;
- ▶ si $\frac{[C]}{[D]} = \frac{1}{K^\circ}$ (K° la constante d'équilibre de $C = D$), la réaction est **sous contrôle thermodynamique**.

En général, $\frac{k_1}{k_2} \neq \frac{1}{K^\circ}$.

On peut adapter la **sélectivité** en changeant les conditions expérimentales.