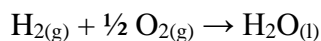


Chapitre 5 – Cinétique Macroscopique

Introduction

Lorsque l'on étudie une réaction chimique, on commence généralement par se demander si elle est possible. C'est le but de la thermodynamique. Prenons la réaction de formation de l'eau :



Son enthalpie standard de réaction est $\Delta_r G^\circ = -237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25°C , ce qui donne une constante de réaction valant $3,8.10^{41}$. Cette réaction est thermodynamiquement possible et devrait largement être quantitative, mais en réalité on ne l'observe pas à température ambiante. Il y a un **blocage cinétique**.

Dans ces chapitres sur la cinétique nous nous intéresserons à la cinétique chimique : l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique à priori thermodynamiquement possible.

L'étude de la cinétique de réactions chimiques permet de déterminer les lois de vitesse de réactions et analyser les divers facteurs pour optimiser les conditions industrielles (cinétique macroscopique), ainsi que déterminer le mécanisme d'une réaction à l'échelle élémentaire (cinétique microscopique).

Ce chapitre portera donc sur la détermination de lois de vitesse de réactions.

Hypothèses

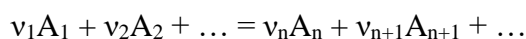
On s'intéresse dans ce chapitre à des réactions en réacteur fermé. Les systèmes possèdent les caractéristiques suivantes :

- Fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)
- Monotherme (température extérieure constante)
- Homogène (grâce à une bonne agitation, la composition du système ne dépend pas d'une coordonnée spatiale)
- Isochore (volume V constant au cours de la réaction).

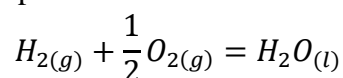
I. Vitesse de réaction

1. Définitions

On considère une réaction avec plusieurs réactifs et plusieurs produits. De façon générale, celle-ci est notée :



On dit que ν_i est le coefficient stœchiométrique du constituant A_i . Dans l'équation de formation de l'eau, ce coefficient vaut pour 1 H_2 , 1/2 pour O_2 , 1 pour H_2O .



De façon plus générale, on peut écrire l'équation bilan de la réaction sous la forme

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

avec $\nu_i > 0$ pour un produit, $\nu_i < 0$ pour un réactif.

On définit l'**avancement** ξ d'une réaction de la manière suivante :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

où $n_i(0)$ est la quantité de matière de l'espèce A_i à l'instant initial, n_i sa quantité de matière à l'instant t et ν_i son coefficient stœchiométrique.

Pendant dt , la variation de l'avancement ou avancement élémentaire est :

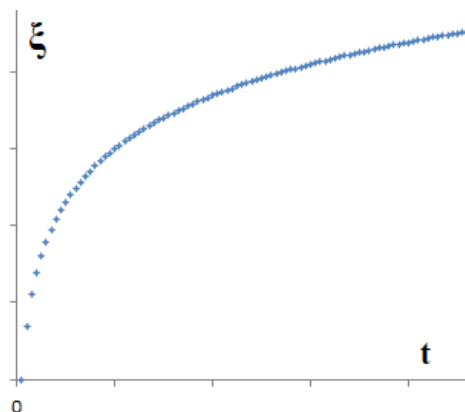
$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

2. Vitesse de réaction

Pour suivre une cinétique de réaction, une approche expérimentale consiste à suivre la variation de la quantité de matière d'un des constituants, donc d'accéder à $\xi(t)$.

A partir d'une graphique $\xi = f(t)$, la première idée serait alors d'utiliser la pente à un point quelconque pour avoir la vitesse :

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



Afin d'avoir une grandeur homogène à une vitesse molaire (nombre de mol consommé par unité de temps, mol.s^{-1}) qui est indépendant du choix du réactif ou du produit, on définit la vitesse de variation de l'avancement par :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Cependant, cette vitesse molaire est extensive : elle dépend de la quantité de matière totale dans le réacteur, donc de son volume V .

On élimine cette dépendance en se ramenant à une vitesse volumique :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Cette vitesse volumique s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Il est possible de s'intéresser à un seul réactif R_i , ou un seul produit P_i .

Cette vitesse dépend des coefficients stœchiométriques ν_i qui sont positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs. Il faut alors en tenir compte avec l'ajout d'un signe moins pour exprimer une vitesse de disparition des réactifs.

$$v_{\text{disparition réactif}}(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} > 0$$

La vitesse de formation d'un produit est définie par

$$v_{\text{formation produit}}(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} > 0$$

Dans le cas d'un **système isochore**, le volume ne variant pas, l'expression de la vitesse volumique de réaction devient :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

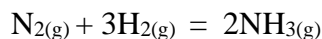
Avec $[A_i]$ la concentration de l'espèce A_i .

De même, les vitesses de disparition des réactifs et apparition des produits peuvent s'exprimer :

$$v_{\text{disparition réactif}}(t) = -\frac{d[R_i]}{dt} > 0$$

$$v_{\text{formation produit}}(t) = \frac{d[P_i]}{dt} > 0$$

Exemple : prenons la réaction de synthèse de l'ammoniac



La vitesse volumique de réaction s'exprime de trois façons :

$$v(t) = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt}$$

3. Facteurs cinétiques

Plusieurs paramètres peuvent influencer la vitesse d'une réaction chimique. Ils sont appelés facteurs cinétiques. Nous présentons ici les principaux facteurs.

a. Concentration

La concentration, ou la pression partielle des réactifs (dans le cas de gaz) ont un rôle : en général, plus la concentration en réactif(s) est élevée, plus la réaction est rapide.

Une concentration plus élevée se traduit par une probabilité de rencontre entre réactifs plus élevée, expliquant l'influence de ce facteur.

b. Température

La plupart des réactions sont accélérées par une augmentation de température.

En 1889, Arrhenius (prix Nobel 1903) propose une loi empirique faisant le lien entre la constante de réaction (qui est liée à la vitesse de réaction, voir partie II) et la température :

Loi d'Arrhenius (empirique)

$$k(t) = \frac{1}{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec k la constante de vitesse de réaction, T la température (en Kelvin), R la constante des gaz parfaits.

Il existe un équivalent théorique basé sur de la thermodynamique statistique, établi par Eyring et Polanyi en 1935.

- E_a ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est l'énergie d'activation, cette notion sera abordée dans le chapitre suivant.
- k la constante de vitesse de réaction (unité dépendant du système)
- T la température en Kelvin
- $R=8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits
- A est un facteur pré exponentiel de même dimension que k .

Pour une réaction ayant une énergie d'activation de $50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, une variation de 10°C à température ambiante augment k d'un facteur deux. On voit donc bien l'importance de la température sur les réactions chimiques (accélération de réaction ou diminution grâce à un trempé).

Exemple : exercice 1 TD 5.

c. Autres

La concentration et la température sont les deux facteurs principaux auxquels nous aurons à faire.

D'autres facteurs permettent de jouer sur la cinétique de réaction :

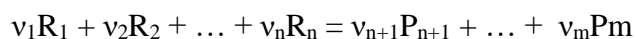
- Catalyseur : il améliore la cinétique
- Le solvant
- La lumière (réaction photochimique) : certaines réactions peuvent être activées grâce à un rayonnement électromagnétique.

II. Ordre d'une réaction

1. Définition

La loi de vitesse d'une réaction est l'équation liant la vitesse volumique $v(t)$ aux concentrations des différents constituants.

On s'intéresse à la réaction :



On réalise l'étude à T fixée et on **suppose que la réaction admet un ordre**. Sa loi de vitesse peut alors s'écrire :

$$v = k[R_1]^{q_1} \cdot [R_2]^{q_2} \dots [R_n]^{q_n} = \prod_{i=1}^n [R_i]^{q_i}$$

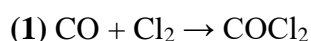
k est la constante de vitesse de réaction.

q_i est l'ordre partiel par rapport au réactif R_i .

On définit q , l'ordre global de la réaction comme la somme de tous les ordres partiels

$$q = \sum_i q_i$$

Exemples : on a pu déterminer les lois de vitesse des réactions suivantes :



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

Les ordres partiels valent 1 par rapport à CO , $3/2$ par rapport à Cl_2 . L'ordre global est $5/2$



Les ordres partiels valent 1 par rapport à $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, 0 par rapport à HO^- . L'ordre global est 1.



Une telle réaction n'admet pas d'ordre car un des produits est dans l'expression de la loi de vitesse.

Dans le cadre du programme, les ordres majoritairement rencontrés sont 0, 1 et 2. Nous allons donc les étudier en détail.

2. Réaction d'ordre 0

On considère la réaction $\alpha\text{A} \rightarrow \beta\text{B}$ de constante de vitesse k . La loi de vitesse s'exprime :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k. [\text{A}]^0 = k$$

Cette relation équivaut à

$$d[\text{A}] = -\alpha.k.dt$$

Par intégration entre $t=0$ et t , en notant $[\text{A}]_0$ la concentration initiale, on obtient :

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - \alpha.k.t$$

La constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

3. Réaction d'ordre 1

On considère la réaction $\alpha\text{A} \rightarrow \beta\text{B}$ de constante de vitesse k . La loi de vitesse s'exprime :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k. [\text{A}]^1 = k[\text{A}]$$

Cette relation équivaut à

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -\alpha.k.dt$$

Par intégration entre $t=0$ et t , en notant $[\text{A}]_0$ la concentration initiale, on obtient :

$$\ln\left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0}\right) = -\alpha.k.t \quad \text{ou} \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-\alpha.k.t)$$

La constante de vitesse k s'exprime en s^{-1}

4. Réaction d'ordre 2

On considère la réaction $\alpha A \rightarrow \beta B$ de constante de vitesse k . La loi de vitesse s'exprime :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Cette relation équivaut à

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

Par intégration entre $t=0$ et t , en notant $[A]_0$ la concentration initiale, on obtient :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$$

La constante de vitesse k s'exprime en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Remarque : Pour déterminer de façon simple l'unité de k , il faut regarder l'expression de la vitesse. Par exemple pour un ordre 2, $v = k \cdot [A]^2$ est exprimé en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (vitesse volumique de réaction volumique) et $[A]$ est exprimé en $mol \cdot L^{-1}$. On en déduit alors l'unité de k .

III. Détermination de l'ordre d'une réaction

Pour étudier une réaction, il faut en déterminer l'ordre (s'il existe). Pour cela, il existe plusieurs méthodes, qui nécessitent de connaître l'évolution de la concentration d'un des constituants au cours du temps.

1. Suivi de la concentration d'une espèce

Méthodes chimiques

On peut déterminer la concentration d'une espèce par un titrage (pH-métrique, colorimétrique, conductimétrique, redox etc...)

Le problème de cette méthode est qu'il faille faire un titrage à plusieurs reprises pour avoir la concentration au cours du temps. Il faut donc à chaque fois prélever une partie du milieu réactionnel, réaliser une trempe pour « stopper la réaction » (on met à basse température, typiquement un bain eau glace) puis effectuer le titrage.

Cette méthode est longue à mettre en œuvre et nécessite de trouver un titrage adapté à la réaction.

Méthode physique

Bien plus pratique, ces méthodes reposent sur le suivi de l'évolution d'une propriété physique du système au cours du temps. Généralement ces propriétés physiques sont directement proportionnelles à la concentration.

On en utilise en général trois :

Conductimétrie

On suit l'évolution de la conductivité de la solution au cours du temps. La **loi de Kolrausch** donne le lien entre concentration et conductivité :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \cdot C_i$$

avec λ_i° la conductivité ionique molaire à dilution infinie de l'espèce i , C_i (mol.m^{-3}) la concentration de l'espèce i , σ (S.m^{-1}) la conductivité de la solution

Attention aux unités de la concentration, qui est exprimée en mol.m^{-3} .

Absorbance

On suit l'évolution de l'absorbance de la solution au cours du temps. La loi de **Beer-Lambert** donne le lien entre absorbance et concentration :

$$A_i = l \cdot \epsilon_i \cdot [E_i]$$

avec A_i (sans unité) l'absorbance de l'espèce i , l (en cm) la longueur de la cuve (ça sera 1 cm en général), ϵ_i ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i , $[E_i]$ la concentration de l'espèce i .

Polarimétrie

Ce suivit marche si la concentration d'une substance chirale évolue au cours du temps. Une substance chirale a la propriété de pouvoir faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée.

On suit l'évolution de la direction α d'une lumière polarisée rectilignement qui traverse la solution. La loi de Biot donner l'évolution de α en fonction de la concentration :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot C$$

avec $[\alpha]_D^{20}$ ($\text{g.L}^{-1}.\text{dm}^{-1}$) le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce chirale (mesuré à 20°C pour la longueur d'onde de la raie D du sodium) ; l (en dm) la longueur de la cuve, C (g.L^{-1}) la concentration de l'espèce chirale.

2. Méthode Intégrale

Il s'agit de postuler un ordre sur la réaction. Cette méthode s'applique si la vitesse ne dépend que d'une concentration (ici celle de l'espèce A) : $v = k.[A]^q$

On postule en général un ordre simple (0, 1 ou 2) puis on effectue une régression linéaire. Il faut donc exprimer la loi de vitesse comme fait dans la partie II, pour déterminer le lien entre $[A]$ et t .

Exemple : dans le cas d'une réaction d'ordre 1, on a :

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -\alpha \cdot k \cdot t$$

On trace alors $\ln([A]) = f(t)$. Si on obtient une droite, l'ordre 1 postulé est confirmé.

3. Temps de demi-réaction

On définit le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ comme **le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé : à $t_{1/2}$ la concentration en A vaut $[A] = [A]_0/2$**

On part de la loi de vitesse pour pouvoir trouver l'expression du temps de demi-réaction.

Ordre 0 : $[A] = [A]_0 - \alpha.k.t.$

A $t = t_{1/2}$ on a :

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha.k.t_{1/2}$$

Ce qui donne :

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

Ordre 1 : à $t_{1/2}$ on a :

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \exp(-\alpha.k.t_{1/2})$$

Ce qui donne :

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

Ordre 2 : à $t_{1/2}$ on a :

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha.k.t_{1/2}$$

Ce qui donne :

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

Si l'on arrive à déterminer le temps de demi-réaction pour différentes valeurs de la concentration initiale $[A]_0$, alors on peut en déduire l'ordre (si c'est 0, 1 ou 2) :

- $t_{1/2}$ proportionnel à $[A]_0$: réaction ordre 0
- $t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$: réaction ordre 1
- $t_{1/2}$ proportionnel à $1/[A]_0$: réaction ordre 2

Cette méthode est utilisée seulement si l'on dispose de $t_{1/2}$.

4. Méthode différentielle

Il s'agit de postuler que la réaction étudiée a une loi de vitesse de la forme $v = k.[A]^q$, ce qui donne la relation $\ln(v) = \ln(k) + q \cdot \ln([A])$.

Si la réaction admet un ordre, le tracé $\ln(v) = f(\ln([A]))$ fournit une droite de pente q et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

Cette méthode nécessite la connaissance de la vitesse volumique en fonction de $[A]$. Si on ne dispose pas de cette information, mais que l'on connaît $[A]$ en fonction de t , alors on retrouve facilement la vitesse en un point en traçant $[A] = f(t)$ et en regardant la valeur de la pente de la tangente en ce point.

Cette méthode est utilisée quand on n'a aucune idée sur l'ordre de la réaction, et que les ordres simples 0, 1, 2 ne conviennent pas. Ne pas avoir accès à la vitesse en fonction de $[A]$ rend le traitement assez lourd !

Exemple : Exercice 4 TD 5

5. Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est une variante de la méthode différentielle : plutôt que de suivre une seule réaction au cours du temps et de tracer $\ln(v) = f(\ln([A]))$ à partir des mesures réalisées, on fait plusieurs expériences où l'on choisit $[A]_0$ connue et on mesure une seule vitesse, la vitesse initiale v_0 .

On a alors $\ln(v_0) = \ln(k) + q \cdot \ln([A]_0)$. Il suffit donc de tracer $\ln(v_0) = f(\ln[A]_0)$ pour accéder à l'ordre et à la constante de réaction.

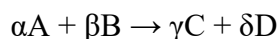
L'avantage de cette méthode est que si l'on n'est pas capable d'avoir directement la vitesse en fonction de $[A]$ (mais qu'il faille la calculer à partir des tangentes de la courbe $[A] = f(t)$) et bien il suffit de ne faire qu'une tangente sur chaque expérience : celle à $t = 0$. Cela rend le traitement des données moins lourd.

La pente de la tangente de $[A] = f(t)$ à l'instant initial donne directement la vitesse initiale v_0 .

Exemple : exercice 6 TD 5

6. Mélange stœchiométrique

Considérons la réaction suivante :



L'expression de la vitesse est (avec p et q les ordres partiels par rapport à A et B , k la constante de vitesse) :

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

Lorsque l'expression de la vitesse dépend de plusieurs concentrations, il est impossible de déterminer les ordres partiels simultanément. On peut utiliser la méthode du mélange stœchiométrique afin de n'avoir qu'une seule concentration dans l'expression de la vitesse.

Si l'on introduit les réactifs en proportion stœchiométrique, alors à tout instant on a la relation :

$$\frac{A}{\alpha} = \frac{B}{\beta}$$

L'expression de la vitesse devient alors :

$$v = k \cdot \left(\frac{\alpha}{\beta} B\right)^p \cdot [B]^q = k_{app} \cdot [B]^{p+q}$$

avec $k_{app} = k \cdot \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^p$ la constante de vitesse apparente.

On peut alors déterminer l'ordre global $p + q$ et k_{app} à l'aide des méthodes décrites précédemment.

7. Dégénérescence de l'ordre (ou méthode d'isolement d'Oswald)

Cette méthode s'utilise également lorsque l'expression de la vitesse dépend de plusieurs concentrations.

On se place alors dans un cas où la concentration d'une espèce est quasi-constante au cours du temps c'est le cas lorsqu'un réactif est introduit en large excès (concentration d'un réactif au moins 10 fois plus élevée qu'un autre).

On repart de la même réaction que précédemment :

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

Si l'on introduit B en large excès, sa concentration varie très peu au cours de la réaction si bien que $[B] \approx [B]_0$.

L'expression de la vitesse devient :

$$v = k_{app} \cdot [A]^p$$

avec $k_{app} = k \cdot [B]_0^q$

L'ordre partiel par rapport à B n'intervient plus dans l'ordre global de la réaction : il y a **dégénérescence de l'ordre** par rapport à B.

On utilise alors une des méthodes précédentes (intégrale, temps de demi-réaction, différentielle, vitesse initiale) pour déterminer l'ordre partiel par rapport à A.

Ensuite on réalise la même étude mais avec A en large excès, permettant ainsi de déterminer l'ordre partiel par rapport à B.

Exemple : exercice 8 TD 5.

Ce qu'il faut retenir du chapitre

- La définition de la vitesse volumique de réaction :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

(Dépend du solvant, de la température, de la concentration)

- On peut postuler l'existence d'un ordre pour une réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ la vitesse s'exprime alors :

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

avec p et q les ordres partiels, p+q l'ordre global, k la constante de vitesse apparente.

- Loi d'Arrhenius (expression, unités)
- Savoir utiliser les méthodes de résolution pour déterminer une constante de vitesse et un ordre partiel ou global (voir le TD). Il faut connaître la loi de Beer-Lamber, Biot et Kolrausch.
- Savoir traiter rapidement les ordres simples 0, 1 et 2 pour retrouver les expressions suivantes :

Ordre	Forme intégrée de la loi de vitesse	Temps demi-réaction	Unité de k
0	$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} \frac{[A]_0}{2\alpha k}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} \frac{\ln(2)}{\alpha k}$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} \frac{1}{[A]_0 \alpha k}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Bibliographie et compléments

Burrows Chimie³ Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, p.130 – 137, p178 – 196.

Grecias Compétences Prépa 1^{ère} année Chimie PCSI, chapitre 4.

Fosset J'intègre Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 4.

Schott Chimie PCSI MPSI tout-en-un, chapitre 2