

Cinétique chimique

Au programme



Savoirs

- ◇ Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.
- ◇ Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.
- ◇ Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.
- ◇ Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.



Savoir-faire

- ◇ Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
- ◇ Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- ◇ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- ◇ Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- ◇ Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.



Sommaire

I Introduction	3
A Réactions lentes et rapides	3
B Méthodes de suivi	3
C Exemple de suivi cinétique	4
D Facteurs cinétiques	5
II Vitesse(s) de réaction	6
A Hypothèses de travail	6
B Vitesse de réaction	6
C Vitesses de formation/disparition	6
III Concentration et ordre de réaction	8
A Ordre de la réaction	8
B Ordre initial et ordre courant	8
C Cas particulier des réactions simples	9
D Autres cas particuliers	9
IV Méthodes de résolution	10
A Ordre 0 par rapport à un réactif	11
B Ordre 1	12
C Ordre 2	13
D Expérimentalement	14
E Résumé	15
V Température et loi d'ARRHÉNIUS	15
A Phénoménologie	15
B Loi et utilisations	16
VI Méthodes de suivi cinétique expérimental	17
A Dosage par titrage	17
B Dosage par étalonnage	18

I Introduction

A Réactions lentes et rapides

On a vu que les systèmes ont un sens d'évolution, défini par leurs activités, et un état final décrit par l'équilibre chimique. Mais certains systèmes vont être plus rapides que d'autres à atteindre leur état final : on va avoir des réactions rapides, c'est-à-dire qui ont une durée de réaction courte et difficile à mesurer (selon l'outil de mesure), et d'autres lentes, c'est-à-dire qui ont une longue durée de réaction facilement mesurable. Cette étude est l'objet de la cinétique chimique. Quelques exemples :

◇ Réactions rapides :

- ▷ Précipitation du chlorure d'argent ¹ ;
- ▷ Réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et HO^- ¹.

◇ Réactions lentes :

- ▷ Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide, quelques minutes :
- ▷ Oxydation lente d'une lame de zinc par les ions cuivre ², quelques heures.

Il existe aussi des réactions plus particulières avec des oscillations ³.

B Méthodes de suivi

La détermination des lois de vitesses s'effectue en mesurant l'évolution de la quantité de matière d'une ou plusieurs espèces chimiques au cours du temps. Les procédés qui permettent la mesure des concentrations peuvent être :

- ◇ des **procédés chimiques** : prélèvements à instants réguliers puis dosage de l'espèce chimique.
- ◇ des **procédés physiques** : suivi d'une grandeur physique, qui dépend de la concentration de l'espèce chimique, au cours du temps

I.B.1 Spectrophotométrie

Les substances colorées absorbent certaines longueurs d'onde : ainsi, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière blanche, la lumière qui nous parvient ne contient plus toutes les longueurs d'onde : elle apparaît colorée. Par exemple :

- ◇ Les ions MnO_4^- absorbent le vert, et la solution apparaît alors violette ;
- ◇ Le diiode absorbe le bleu, la solution paraît donc jaune.

Absorbance

Plus la concentration est élevée, plus la couleur est prononcée. Un spectrophotomètre permet de mesurer la proportion de l'intensité lumineuse absorbée, caractérisée par l'**absorbance**, elle-même proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée.

Suivi spectrophotométrique

Un suivi temporel de l'**absorbance** permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce **colorée**.

1. https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110
2. <https://www.youtube.com/watch?v=32XCdfJxLoU>
3. <https://www.youtube.com/watch?v=SCoLMfp1VWs>

I.B.2 Conductimétrie

Conductivité

Les ions conduisent le courant dans la solution. Un conductimètre permet de mesurer la conductivité d'une solution. Celle-ci est proportionnelle aux **concentrations des ions** en solutions.

Suivi conductimétrique

Un suivi temporel de la **conductivité** permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce **chargée**.

I.B.3 Autres méthodes

On peut citer mesurer la pression, l'indice de réfraction... Toute grandeur qui peut évoluer dans le temps en fonction des éléments présents.

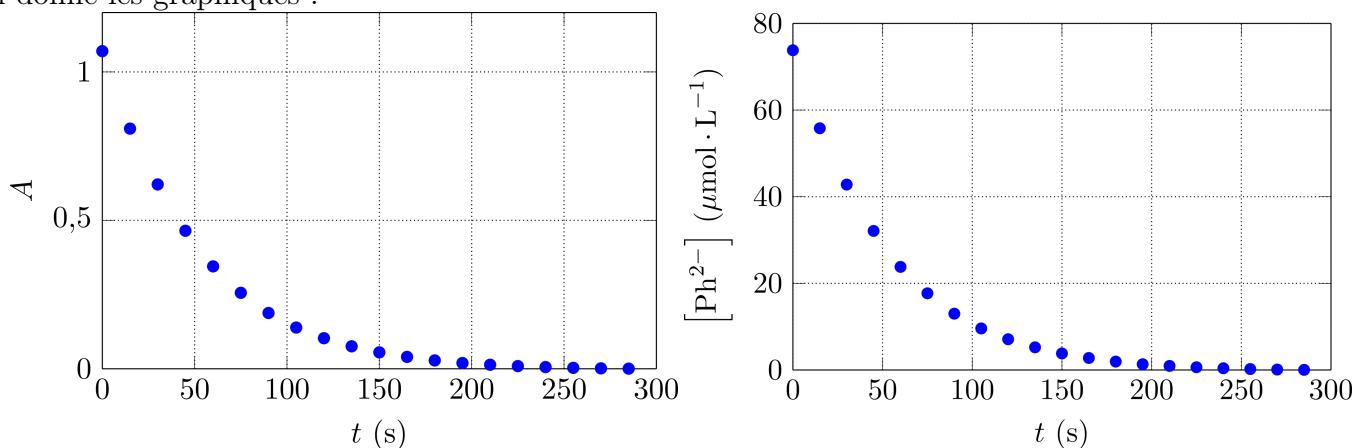
C Exemple de suivi cinétique

Soit la réaction $\text{Ph}^{2-}(\text{aq}) + \text{HO}^{-}(\text{aq}) = \text{PhOH}^{3-}(\text{aq})$

La phénolphtaléine Ph^{2-} est la seule espèce colorée. Elle présente un maximum d'absorption à $\lambda = 550 \text{ nm}$. En effectuant un **étalonnage**, c'est-à-dire en **relevant l'absorbance** d'une solution de phénolphtaléine pour différentes **concentrations connues**, on a pu ici déterminer le lien entre la concentration en phénolphtaléine et l'absorbance :

$$[\text{Ph}^{2-}] = \frac{100}{1,45} A \quad (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

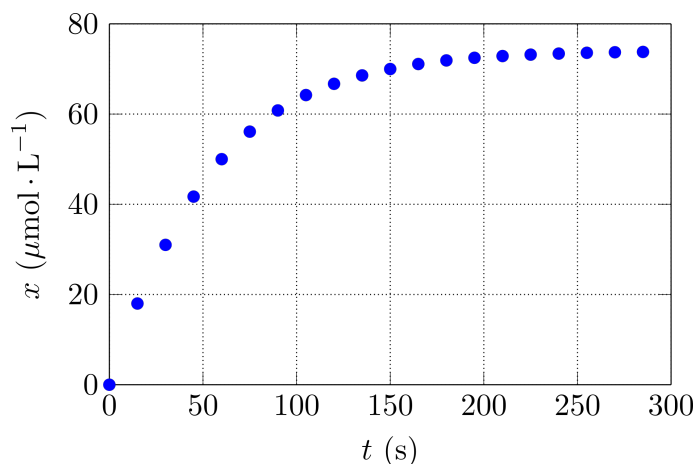
Ainsi, pour une expérience de cinétique, on relève l'absorbance en fonction du temps à cette longueur d'onde λ et on peut en déduire l'évolution de la concentration en Ph^{2-} par simple multiplication, ce qui donne les graphiques :



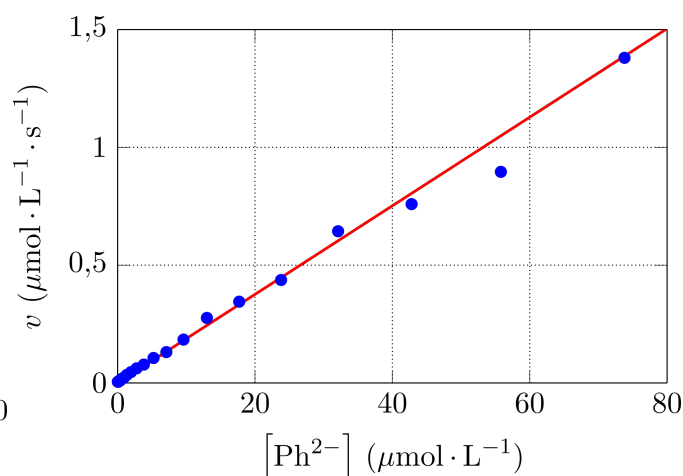
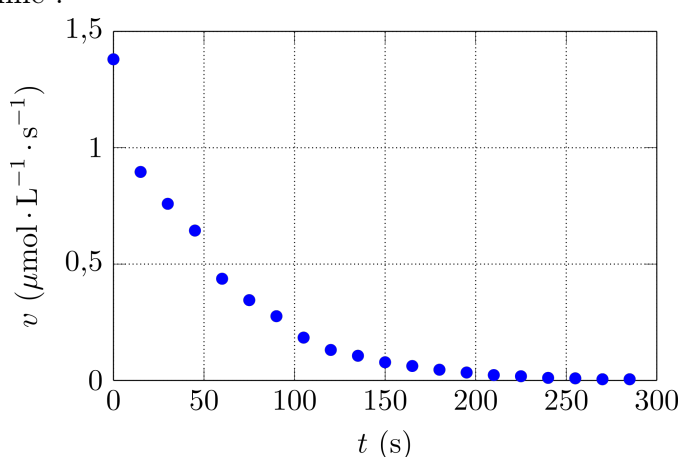
On établit le tableau d'avancement :

Équation		$\text{Ph}^{2-}(\text{aq})$	+	$\text{HO}^{-}(\text{aq})$	=	$\text{PhOH}^{3-}(\text{aq})$
Initial	$x = 0$	$[\text{Ph}^{2-}]_0$		$[\text{HO}^{-}]_0$		0
Interm.	x	$[\text{Ph}^{2-}]_0 - x$		$[\text{HO}^{-}]_0 - x$		x

D'où on tire $[\text{Ph}^{2-}] = [\text{Ph}^{2-}]_0 - x \Leftrightarrow x = [\text{Ph}^{2-}]_0 - [\text{Ph}^{2-}]$ donnant la courbe :



L'avancement augmente bien avec le temps, mais on voit qu'il augmente **plus vite au début** de la réaction qu'à la fin. En prenant la **dérivée** de cette évolution, on trouve donc la **vitesse de l'avancement** $v = dx/dt$. Tracer cette grandeur en fonction du temps puis en fonction de $[\text{Ph}^{2-}]$ donne :



Ainsi, **dans cet exemple** de réaction et avec $[\text{HO}^-]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a $v = k[\text{Ph}^{2-}]$ avec $k = 1,88 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. La même étude avec $[\text{HO}^-]_0 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donne $k = 7,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire une vitesse plus faible que précédemment.

D Facteurs cinétiques

À partir de l'expérience précédente, on note qu'une *augmentation de la concentration de soude accélère la réaction*. L'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale en 38 s avec une concentration de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et en 1 min 30 s pour une concentration de $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est donc un **facteur cinétique**. On en recense 4 :

Facteurs cinétiques

Plusieurs facteurs influencent la vitesse d'une réaction donnée :

- ◇ La concentration initiale des réactifs : $[\text{R}_i]_0 \nearrow \Rightarrow v \nearrow$;
- ◇ La température : $t \nearrow \Rightarrow v \nearrow$;
- ◇ La présence de catalyseurs, qui permettent d'accélérer une réaction sans l'altérer ;
- ◇ Le solvant utilisé.

On peut comprendre cela avec la notion de **choc efficace** : pour qu'une réaction ait lieu, il faut que deux molécules entrent en contact et ce avec suffisamment d'énergie. La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité que deux molécules se choquent, et que ce choc soit efficace.

- ◇ Plus concentration ↗, plus la probabilité qu'un réactif entre en contact avec un autre ↗.
- ◇ Plus la température ↗, plus la vitesse des molécules ↗ : la fréquence des chocs augmente et la probabilité que ces chocs soient efficaces aussi.



Attention : beaucoup de réactions ne sont pas de simples collisions entre deux réactifs, mais sont une longue suite de processus et l'équation-bilan n'en est qu'une synthèse.

II Vitesse(s) de réaction

A Hypothèses de travail

Pour la définition formelle de l'étude de la cinétique, on pose le cadre d'étude. Les systèmes physico-chimiques considérés seront tous :

- ◇ **fermés** (pas d'échange de matière) ;
- ◇ **isothermes** (température constante) ;
- ◇ **isobares** (pression constante) ;
- ◇ **homogènes** (avec une unique phase).
- ◇ et surtout à **volume constant**.

B Vitesse de réaction

Pour définir la vitesse d'une réaction de manière satisfaisante, elle doit être **indépendante de l'espèce chimique suivie** : pour caractériser la réaction on utilisera donc l'**avancement** de la réaction. Il est aussi souhaitable que la vitesse soit intensive, donc ne dépende pas de la taille du système : on s'intéresse donc à l'avancement **volumique** $x = \xi/V$. Ainsi,

Vitesse de réaction

On définit la vitesse d'une réaction par

$$v^4 = \frac{dx}{dt}$$

avec

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Unité

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

C Vitesses de formation/disparition

En plus de la vitesse de réaction, on peut en effet définir la vitesse de formation d'un produit, ou de disparition d'une espèce.

4. On trouve aussi parfois la notation r pour la vitesse, pour la différencier de la vitesse en mécanique et ne pas confondre x avec la position d'un corps massique.

Vitesses de formation et disparition

Pour une réaction $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$

La vitesse de formation d'un produit est

$$v_{f,P} = \frac{d[P]}{dt}$$

La vitesse de disparition d'un réactif est

$$v_{f,R} = -\frac{d[R]}{dt}$$

Attention au signe « - » : le réactif disparaît, mais la **vitesse** doit être **positive**.

En reprenant l'exemple précédent, on a bien

$$v_{d,HO^-} = -\frac{d[HO^-]}{dt} = -\frac{d([HO^-]_0 - x)}{dt} = -0 + \frac{dx}{dt} = v$$

$$v_{f,PhOH^{3-}} = \frac{d[PhOH^{3-}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = v$$

D'une manière plus générale, à partir de l'écriture algébrique de la réaction, on a

$$0 = \sum_{i=1}^N \nu_i X_i \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

En divisant par V pour avoir l'avancement volumique et en prenant la dérivée, on a donc

Lien entre vitesse de réaction et de formation/disparition

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt} \Leftrightarrow v = -\frac{1}{\nu_i} v_{f,R} = \frac{1}{\nu_i} v_{f,P}$$

En effet, avec un tableau d'avancement général on aurait

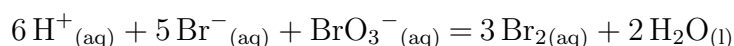
Équation		aA	+	bB	\rightarrow	cC	+	dD
Initial	$x = 0$	c_A^0		c_B^0		c_C^0		c_D^0
Interm.	x	$c_A^0 - ax$		$c_B^0 - bx$		$c_C^0 + cx$		$c_D^0 + dx$

$$\Rightarrow v_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(c_A - ax)}{dt} = av$$

$$\text{et } v_{f,C} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d(c_C + cx)}{dt} = cv$$

Exercice

Écrire v en fonction des concentrations pour la réaction



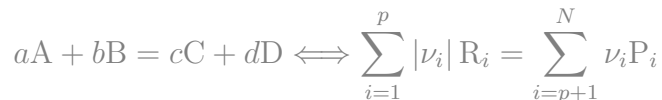
D'après la propriété précédente, on a

$$v = -\frac{1}{6} \frac{d[H^+]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[Br^-]}{dt} = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[Br_2]}{dt}$$

III Concentration et ordre de réaction

A Ordre de la réaction

A priori, il n'y a pas de relation simple permettant de déterminer la vitesse d'une réaction en fonction des paramètres physico-chimiques du système. Cependant, il y a certaines réactions qui ont une expression simple, comme on l'a vu en introduction. Prenons une réaction de la forme



Ordre de réaction

Une telle réaction est dite **admettant un ordre** si sa vitesse peut s'écrire sous la forme

$$v = k[A]^p[B]^q \iff v = k \prod_{i=1}^p [R_i]^{m_i}$$

On définit alors :

- ◇ k la constante de vitesse, dont l'unité dépend de p et q ;
- ◇ p et q (ou m_i) sont les **ordres partiels** de la réaction ;
- ◇ $p + q$ (ou $m = \sum m_i$) est l'**ordre global** de la réaction.

On s'arrangera pour que p et q soient en général des entiers ou demi-entiers.

Attention

- ◇ La vitesse d'une réaction possédant un ordre ne s'exprime qu'en fonction des réactifs !!
- ◇ p et q n'ont *a priori* rien à voir avec ν_i .

B Ordre initial et ordre courant

Certaines réactions ont un ordre à tout instant de la réaction, appelé **ordre courant**, d'autre peuvent n'avoir qu'un **ordre initial**, c'est-à-dire valable uniquement aux premiers instants. Par exemple, la réaction



a empiriquement une loi de vitesse de la forme

$$v = \frac{k[\text{H}_2] \times [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

C'est une réaction qui est **sans ordre**, puisqu'elle ne s'exprime pas comme un produit des concentrations des réactifs à certaines puissances et fait intervenir la concentration en produit.

Cependant, si on part avec $[\text{HBr}]_0 = 0$, aux premiers instants de la réaction on a $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$, et on peut négliger le dénominateur. Ainsi, la loi de vitesse devient :

$$v \underset{t \rightarrow 0}{\sim} k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

On dit donc que cette réaction est sans ordre mais admet un **ordre initial**.

C Cas particulier des réactions simples

III.C.1 Définition

Réaction simple

- ◇ **Réaction simple** : lorsque la transformation chimique des réactifs aux produits s'effectue en une unique étape élémentaire, un **unique acte chimique**.
- ◇ **Acte chimique** : étape élémentaire. Réaction chimique qui décrit les collisions qui se passent réellement au **niveau moléculaire**.
- ◇ **Réaction composée** : par opposition, passage par des **intermédiaires** réactionnels (IR).
- ◇ **intermédiaire réactionnel** : espèce participant à un mécanisme réactionnel et qui n'est **ni un réactif, ni un produit** dans l'équation-bilan de la réaction.

Exemple : $\text{réactif1} \rightarrow \text{IR1} + \text{réactif2} \rightarrow \text{IR2} \rightarrow \text{IR3} \rightarrow \text{produit}$

III.C.2 Loi de VAN'T HOFF

Loi de VAN'T HOFF

Pour une **réaction simple**, les **ordres partiels** sont égaux au **coefficients stœchiométriques arithmétiques** (c'est-à-dire positifs) :

$$v = k[A]^{|\nu_A|}[B]^{|\nu_B|} \iff v = k \prod_{i=1}^p [R_i]^{|\nu_i|}$$

D Autres cas particuliers

III.D.1 Dégénérescence de l'ordre

D'une manière générale, quand il y a plusieurs réactifs l'expression de la vitesse dépend d'un grand nombre de variables, même si elles sont toutes reliées par ξ . Il est alors **impossible de déterminer indépendamment chacun des ordres partiels, et seul l'ordre global est accessible**. Pour les déterminer, on utilise une méthode essentielle à la cinétique chimique : la dégénérescence de l'ordre.

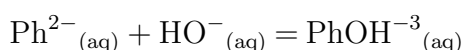
L'idée de la dégénérescence de l'ordre, c'est de réussir à n'avoir qu'un seul réactif dont la concentration évolue avec le temps ; pour cela, il suffit d'introduire les autres réactifs en large excès, auquel cas leurs concentrations seront proche de leur concentration initiale. Dans le cas de deux réactifs A et B, si on introduit A en excès on aura

$$[A](t) \approx [A]_0$$

et la loi de vitesse est alors

$$v = k[A]^p[B]^q = \underbrace{k[A]_0^p}_{=\text{cte}}[B]^q = k_{\text{app}}[B]^q$$

On introduit alors k_{app} la **constante de vitesse apparente**, et l'ordre global apparent est donc égal à l'ordre partiel q . C'est le principe utilisé en introduction, où la réaction



a une vitesse de réaction qui peut s'écrire

$$v = k[\text{HO}^-]^p[\text{Ph}^{2-}]^q$$

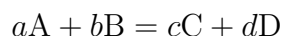
mais où nous avons introduit $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hydroxyde contre $70 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de phénolphtaléine : on avait donc $k_{\text{app}} = k[\text{HO}^-]_0^p$. Vous pouvez vérifier que le rapport des concentrations initiales en hydroxyde indiquées est égal au rapport des constantes de vitesse données.

Dégénérescence de l'ordre

Pour une réaction admettant un ordre, en ajoutant tous les réactifs en excès sauf 1, on a accès à l'ordre partiel de ce réactif.

III.D.2 Proportions stœchiométriques

Soit la réaction



si A et B sont introduits en proportions stœchiométriques, alors on peut noter initialement

$$[A]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad [B]_0 = bc_0$$

et à tout instant

$$[A] = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [B] = b(c_0 - x)$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$\begin{aligned} v &= k(a(c_0 - x))^p(b(c_0 - x))^q \\ \Leftrightarrow v &= ka^pb^q(c_0 - x)^{p+q} \\ \Leftrightarrow v &= k_{\text{app}}(c_0 - x)^m \end{aligned}$$

avec $m = p + q$ l'ordre global, et $k_{\text{app}} = ka^pb^q$ la constante apparente.

Proportions stœchiométriques

Pour une réaction admettant un ordre, en insérant tous les réactifs dans les proportions stœchiométriques, on a accès à l'ordre global de la réaction.

Transition

Avec tous ces outils, voyons comment faire en pratique pour des ordres courants simples de réaction.

IV Méthodes de résolution

Dans toutes les situations, un indicateur toujours utilisé en chimie est le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$; on l'a déjà introduit au début du cours, voici la définition

Temps de demi-réaction

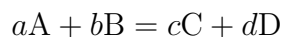
On appelle **temps de demi-réaction** et on note $t_{1/2}$ le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale :

$$\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_f}{2}$$

A Ordre 0 par rapport à un réactif

IV.A.1 Hypothèse

Soit la réaction



Avec la loi de vitesse

$$v = k[A]^0 = k$$

IV.A.2 Unité de k

L'unité de k dans cette situation est celle de v : c'est donc des $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.A.3 Équation différentielle

On souhaite déterminer $[A](t)$. Avec le lien entre vitesse de réaction et vitesse de disparition, on a

$$\frac{d[A]}{dt} = -av \Leftrightarrow \boxed{\frac{d[A]}{dt} = -ka}$$

IV.A.4 Résolution

On intègre directement :

$$[A](t) = -kat + K$$

avec K une constante à déterminer par condition initiale. Ici, on a simplement

$$\begin{aligned} [A](0) &= [A]_0 = K \\ \Rightarrow \boxed{[A](t) &= [A]_0 - kat} \end{aligned}$$

et la concentration diminue **linéairement avec le temps**.

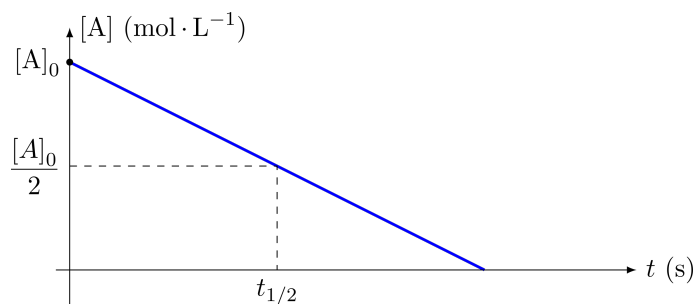


FIGURE 3.1 – Ordre 0

IV.A.5 Temps de demi-réaction

Dans le cas où A est le réactif limitant, et donc que sa concentration est nulle à la fin de la réaction (comme sur le graphique), on a par définition

$$\begin{aligned} [A](t_{1/2}) &= \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow [A]_0 - kat_{1/2} = \frac{[A]_0}{2} \\ \Leftrightarrow \boxed{t_{1/2} &= \frac{[A]_0}{2ka}} \end{aligned}$$

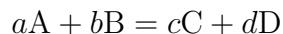
IV.A.6 Exemple

La décomposition de l'alcool dans le sang suit une telle loi, avec une vitesse $v \approx 0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ selon l'individu.

B Ordre 1

IV.B.1 Hypothèse

Soit la réaction



Avec la loi de vitesse

$$v = k[A]$$

IV.B.2 Unité de k

L'unité de k dans cette situation est celle de v divisée par celle d'une concentration : c'est donc des s^{-1} .

IV.B.3 Équation différentielle

On souhaite déterminer $[A](t)$. Avec le lien entre vitesse de réaction et vitesse de disparition, on a

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} = -av &\Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -ka[A] \\ \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} + ka[A] &= 0 \end{aligned}$$

IV.B.4 Résolution

La solution générale de cette équation du premier degré est

$$[A](t) = K \exp(-kat)$$

avec K une constante à déterminer par condition initiale. Ici, on a simplement

$$\begin{aligned} [A](0) &= [A]_0 = K \\ \Rightarrow [A](t) &= [A]_0 \exp(-kat) \end{aligned}$$

et la concentration diminue **exponentiellement avec le temps**. C'est le cas le plus fréquent.

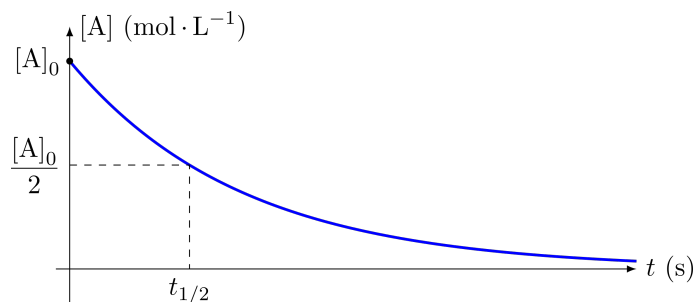


FIGURE 3.2 – Ordre 1

IV.B.5 Temps de demi-réaction

Dans le cas où A est le réactif limitant, et donc que sa concentration est nulle à la fin de la réaction (comme sur le graphique), on a par définition

$$\begin{aligned}
 [A](t_{1/2}) &= \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow [A]_0 \exp(-kat_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \\
 &\Leftrightarrow -kat_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln 2 \\
 &\Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ka}
 \end{aligned}$$

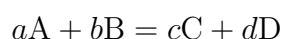
IV.B.6 Exemple

La désintégration du carbone 14 (et de tous les éléments radioactifs) suit une cinétique d'ordre 1. Le principe de datation au carbone 14 est que pendant la vie d'un organisme vivant, la proportion qu'il contient est égale à celle de l'atmosphère par équilibre : à sa mort, l'équilibre est rompu et le carbone se désintègre. La demi-vie du ^{14}C étant de 5730 ans, on peut mesurer la quantité de carbone 14 et donc l'âge d'un échantillon jusqu'à environ 50 000 ans.

C Ordre 2

IV.C.1 Hypothèse

Soit la réaction



Avec la loi de vitesse

$$v = k[A]^2$$

IV.C.2 Unité de k

L'unité de k dans cette situation est celle de v divisée par une concentration au carré : c'est donc des $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.C.3 Équation différentielle

On souhaite déterminer $[A](t)$. Avec le lien entre vitesse de réaction et vitesse de disparition, on a

$$\frac{d[A]}{dt} = -av \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -ka[A]^2$$

IV.C.4 Résolution

C'est une équation différentielle **non-linéaire**. Il faut ruser pour la résoudre. Pour cela, on **sépare les variables** et on utilise la dérivée de la fonction inverse : $\left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2}$

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{[A]^2} &= ka \, dt \\
 \Rightarrow \frac{1}{[A]} &= kat + K
 \end{aligned}$$

avec K une constante à déterminer par condition initiale. Ici, on a simplement

$$\frac{1}{[A]_0} = K \quad \text{donc} \quad \frac{1}{[A]} = kat + \frac{1}{[A]_0}$$

On a ainsi

$$[A](t) = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kat} \Leftrightarrow [A](t) = \frac{[A]_0}{1 + kat[A]_0}$$

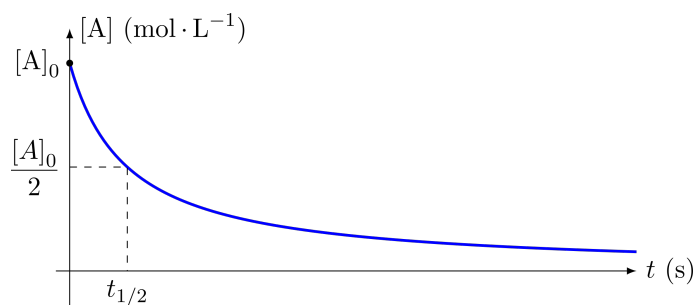


FIGURE 3.3 – Ordre 2

IV.C.5 Temps de demi-réaction

Dans le cas où A est le réactif limitant, et donc que sa concentration est nulle à la fin de la réaction (comme sur le graphique), on a par définition

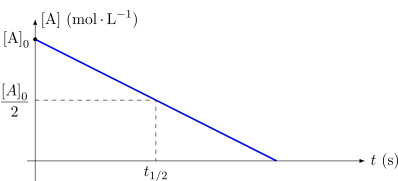
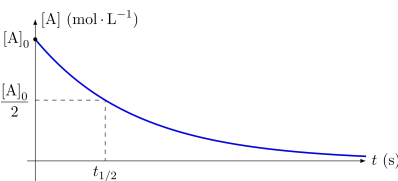
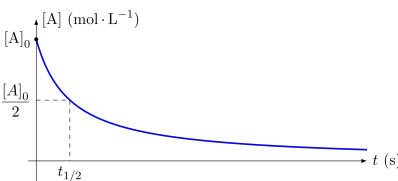
$$\begin{aligned} [A](t_{1/2}) &= \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow \frac{[A]_0}{1 + kat_{1/2}[A]_0} = \frac{[A]_0}{2} \\ \Leftrightarrow 1 + kat_{1/2}[A]_0 &= 2 \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0} \end{aligned}$$

D Expérimentalement

- ◇ **Méthode différentielle** : on peut déterminer v à partir de $[A]$ et tracer v en fonction de $[A]$.
- ◇ **Méthode intégrale** : à partir de données expérimentales, on détermine l'ordre de la réaction en faisant un ajustement des données expérimentales par les solutions trouvées ci-dessus. On retient celle qui correspond le mieux aux données.
- ◇ **Méthode de demi-réaction** : le principe est de réaliser plusieurs expériences en modifiant $[A]_0$. On relève à chaque fois le temps de demi-réaction (ou de façon plus générale un temps caractéristique).
 - ▷ si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 1.
 - ▷ si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 0.
 - ▷ si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 2.

E Résumé

Différents ordres de réaction pour un unique réactif

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$v, [k]$	$v = k$ k en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$v = k[A]$ k en s^{-1}	$v = k[A]^2$ k en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
ED	$\frac{d[A]}{dt} + ka = 0$	$\frac{d[A]}{dt} + ka[A] = 0$	$\frac{d[A]}{dt} + ka[A]^2 = 0$
Solution	$[A](t) = [A]_0 - kat$	$[A](t) = [A]_0 \exp(-kat)$	$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + kat[A]_0}$
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ka}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ka}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$
Graphiques	 <p>FIGURE 3.4 – Ordre 0</p>	 <p>FIGURE 3.5 – Ordre 1</p>	 <p>FIGURE 3.6 – Ordre 2</p>

Transition

Après avoir vu l'impact de la concentration sur la vitesse, regardons comment quantifier l'impact de la température sur la vitesse.

V Température et loi d'ARRHÉNIUS

A Phénoménologie

Comme nous l'avons vu au début du chapitre, la température augmente la vitesse de réaction, ce que nous avons traduit par l'idée de choc efficace.

En effet, dans le milieu réactionnel, les molécules ont une distribution de vitesse répartie autour d'une valeur moyenne, v^* , comme présenté ci-dessous à gauche ; celles qui ont la plus grande vitesse et donc énergie cinétique ont la capacité de passer la barrière de potentielle nécessaire à la réaction, représentée ci-dessous à droite.

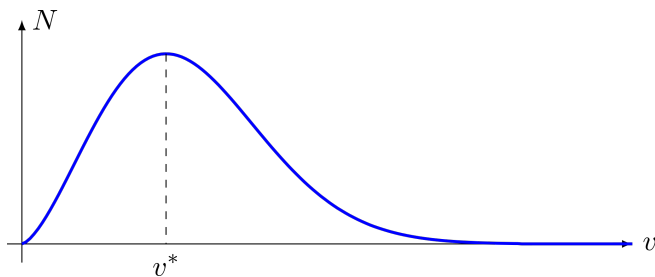


FIGURE 3.7 – Distribution des vitesses de molécules.

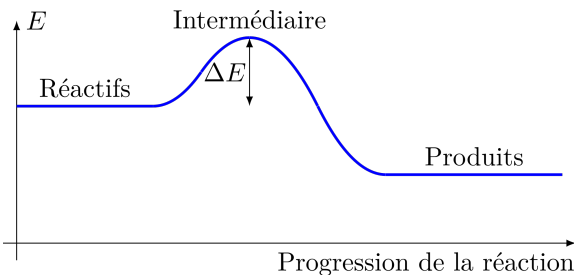


FIGURE 3.8 – Barrière d'activation chimique

Plus la température est élevée, plus la proportion de molécules pouvant passer cette barrière est élevée.

B Loi et utilisations

L'évolution de la constante de vitesse suit une loi analytique en fonction de la température, appelée **loi d'Arrhénius** :

Loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse d'une réaction chimique vérifie la loi empirique d'ARRHÉNIUS :

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

- ◇ A est le facteur pré-exponentiel, de même unité que k ;
- ◇ E_a est une grandeur positive appelée **énergie d'activation**, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◇ R est la constante des gaz parfaits, et T la température en Kelvins.

V.B.1 Deux températures

On peut utiliser cette loi pour trouver l'énergie d'activation d'une réaction, ou à l'inverse déterminer la constante de vitesse d'une réaction. Dans le premier cas par exemple, supposons qu'on a effectué le suivi cinétique d'une même réaction à deux températures, T_1 et T_2 , et déterminé $k(T_1)$ et $k(T_2)$. D'après la loi d'ARRHÉNIUS, on a donc

$$\begin{aligned} \frac{k(T_1)}{k(T_2)} &= \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \\ \Leftrightarrow E_a &= R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right) \end{aligned}$$

V.B.2 Succession de températures

Avec une succession de températures, on peut tracer la régression linéaire :

$$\begin{array}{c} y = ax + b \\ \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \ln(k(T)) \quad -\frac{E_a}{R} \quad \frac{1}{T} \quad \ln(A) \end{array}$$

**Transition**

Comment faisons nous en pratique un suivi expérimental, et notamment quelles sont les lois mathématiques derrière les suivis par grandeurs physiques ?

VI Méthodes de suivi cinétique expérimental

A Dosage par titrage

VI.A.1 Définition

Suivi cinétique par titrage

La méthode chimique consiste à prélever un faible volume d'essai du système étudié à intervalles de temps régulier ; la concentration des espèces chimiques d'intérêt est alors **titrée** sur ce volume d'essai.

Les méthodes de titrage seront détaillées avec plus de précision plus tard dans l'année, à la fois en cours et en TP. Ce qu'il faut en retenir pour le moment, c'est qu'elle permet une détermination **absolue** de la concentration, mais qu'elle présente certains forts désavantages : c'est une méthode

- ◇ **destructive** : chaque prélèvement diminue le volume du système initial et la quantité de matière de produit ou réactif selon la méthode ;
- ◇ **laborieuse** : il faut faire autant de dosages que de points de mesures ;
- ◇ **non continue** : on n'a accès qu'à un nombre limité de points de mesure ;
- ◇ **lente** : un dosage prend, au mieux et environ 5 min.

Il faut donc notamment **arrêter la réaction** dans le volume d'essai, pour que le prélèvement à un instant t dosé environ 5 min plus tard corresponde quand même à un point de mesure à l'instant t . Pour ce faire, il faut avoir recours à une **trempe chimique**.

VI.A.2 La trempe chimique

La trempe chimique est le nom d'un processus destiné à figer l'état d'un systèmes physico-chimiques. On recense trois méthodes de trempe :

- 1) **La dilution** : la vitesse de réaction étant une fonction croissante de la concentration en réactif, **diluer le volume d'essai** d'un facteur 10 à 100 permet de ralentir fortement la cinétique de la réaction.
- 2) **Le refroidissement** : la constante de vitesse croît avec la température, et par conséquent abaisser la température du volume d'essai permet de ralentir la cinétique de la réaction qui s'y passe. C'est une méthode particulièrement intéressante quand on part de réactions initialement hautes en températures, pour abaisser par exemple de 100 °C à 0 °C la solution.
- 3) **La disparition d'un réactif** : il est également possible de faire disparaître l'un des réactifs (celui qui ne sera pas dosé) en réalisant une réaction rapide et totale avant d'effectuer le dosage. Par exemple, une réaction ayant pour réactif un acide peut être interrompue en modifiant le pH du volume par ajout d'une base forte, comme HO^- .

B Dosage par étalonnage

Comme introduit dans la première section, il est possible de sonder indirectement la concentration en une espèce *via* l'évolution d'une grandeur physique. Pour que le suivi soit quantitatif, il faut que la valeur de la grandeur mesurée soit comparée à une valeur de référence, un étalon. Pour qu'un dosage par étalonnage soit efficace, il faut :

- ◇ que la grandeur évolue de manière sensible lorsque l'on passe du réactif au produit. Si le réactif a la même conductivité que le produit formé, on comprend aisément qu'un suivi conductimétrique ne nous sera d'aucune aide...
- ◇ que la grandeur varie de manière simple et prédictible avec la concentration (si possible de manière linéaire).

VI.B.1 Spectrophotométrie



Loi de BEER-LAMBERT

On relie l'intensité lumineuse transmise par une espèce à une longueur d'onde donnée avec la concentration de l'espèce colorée en solution grâce à la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \ell c_i$$

- ◇ A est l'**absorbance**, sans dimension ;
- ◇ I_0 l'intensité lumineuse **incidente**, en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ I l'intensité lumineuse **en sortie**, aussi en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ (dépend de l'espèce et un peu du solvant et de T) ;
- ◇ ℓ la distance traversée par le faisceau, en m (souvent cm) ;
- ◇ c la concentration de l'espèce absorbante X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

VI.B.2 Conductimétrie

**Loi de KOHLRAUSCH**

Les ions conduisant le courant, il est possible dans certains cas de suivre l'avancement de la réaction en mesurant l'évolution de la conductivité de la solution associée à la concentration des ions grâce à la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i c_i$$

- ◇ σ est la conductivité de la solution, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;
- ◇ λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce X_i , dépendante de l'espèce et de la température, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$;
- ◇ c_i est la concentration molaire en l'espèce X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.