

CINÉTIQUE FORMELLE

cours CC2 – J. Joubert et Z.Chen

- ▶ 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.

- ▶ Compétences spécifiques

- ▶ 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 $[A_j] = f(t)$:

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

3

1.1. Réactions d'ordre zéro (suite)

Graphiquement, on reconnaît facilement l'ordre zéro.



Avec une expérience, on mesure $[A_j] = f(t)$.

➤ Si c'est , l'ordre est et on peut .

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

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

4

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

Démonstration : Par définition de $t_{1/2}$, $[A_j]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A_j]_0$ (A_j est en défaut)

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

5

1.1. Réactions d'ordre zéro (suite)

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

- ▶ $A + \dots = \text{produit}$
- ▶ On choisit des conditions expérimentales : la de l'ordre pour tous réactifs sauf A .
- ▶ On suppose que $\nu = \boxed{}$ alors on a $t_{1/2} = -\frac{[A]_0}{2\nu_A.k}$ ▶ On fait plusieurs expériences :

exp. N°	$[A]_0$	$t_{1/2}$
1	$[A]_{0,1}$	$t_{1/2,1}$
2	$[A]_{0,2}$	$t_{1/2,2}$
3	$[A]_{0,3}$	$t_{1/2,3}$
⋮	⋮	⋮
- ▶ On trace le graphe : $t_{1/2} = f([A]_0)$
 - Si c'est , l'ordre .
 - Si ce n'est pas , l'ordre .

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

6

1.2. Réactions d'ordre un

On étudie une réaction $0 = \sum_k v_k A_k$. 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 $[A_j] = f(t)$:

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

7

1.2. Réactions d'ordre un (suite)

Temps de demi-réaction :

Par définition de $t_{1/2}$, $[A_j]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A_j]_0$ (A_j est en défaut)

Approche graphique pour reconnaître l'ordre un :

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

- $\ln[A_j] = f(t)$ est une droite, si l'ordre est un.
- Si ce n'est pas une droite, l'ordre n'est pas un.

Avec $t_{1/2}$:

- Si $t_{1/2}$ est $[A_{def}]_0$ pour une série d'expérience, l'ordre est un.

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

8

1.2. Réactions d'ordre un (suite)

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

Définition : 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

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

9

1.2. Réactions d'ordre un (suite)

Définition : 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** [] du nombre de particules présentes.

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



[$^{14}_6C$] : [] dans les êtres vivants; [] quand l'être est mort.

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

10

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 $[A_j] = f(t)$:

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

11

1.3. Réactions d'ordre deux (suite)

Remarque : cas particuliers : $\alpha A + \beta B = \{\text{Produits}\}$, $\nu = k[A][B]$ ordre global 2

- Si $[A]_0/[B]_0 = \alpha/\beta$ ($[A]_0$ et $[B]_0$ sont en proportion α/β)

Par exemple, $\alpha = \beta = 1$

(mol.L⁻¹) A + B = {Produits} _____

t=0 a a

t a-x a-x

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

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

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

12

1.3. Réactions d'ordre deux (suite)

Temps de demi-réaction :

Par définition de $t_{1/2}$, $[A_j]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A_j]_0$ (A_j est en défaut)

Approche graphique pour reconnaître l'**ordre deux** :

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

- $\frac{1}{[A_j]} = f(t)$ est une droite, si l'ordre est deux.
- Si ce n'est pas une droite, l'ordre n'est pas deux.

Avec $t_{1/2}$:

- Pour une série d'expérience, $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[A_{def}]_0}\right)$ est , si l'ordre est deux.

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

13

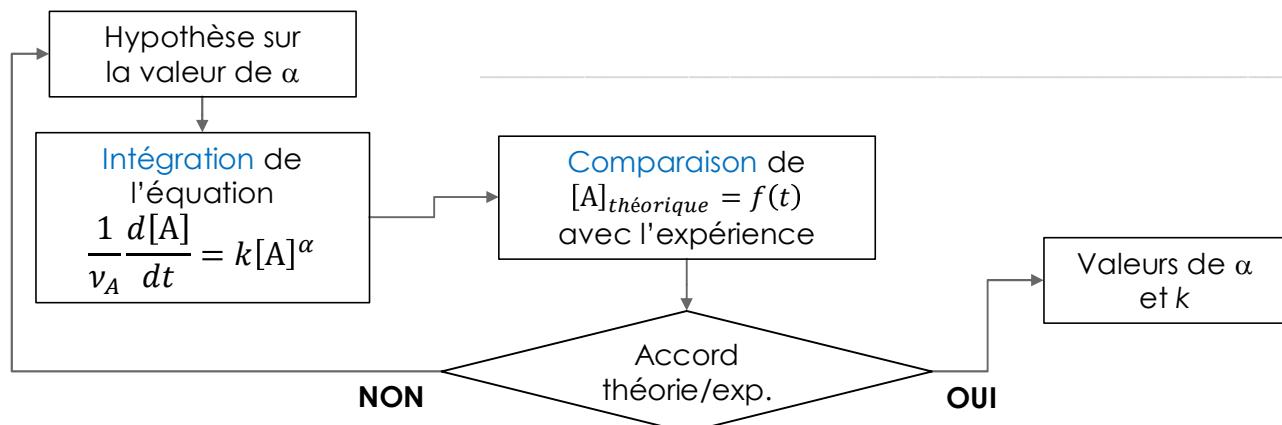
1.4. Méthode intégrale

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 :



COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

14

1.4. Méthode intégrale

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

- ▶ Hypothèse
- ▶ Hypothèse
- ▶ Hypothèse

ATTENTION ! Il faut démontrer le résultat chaque fois !

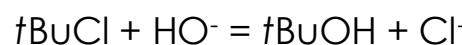
COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

15

1.5. Méthode intégrale (suite)

Exemple :

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



On travaille en **excès** de base : il y a donc

$$\nu = \frac{1}{2}$$

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

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

16

1.5. Méthode intégrale (suite)

- Hypothèse $\alpha = 0$

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

- Hypothèse $\alpha = 1$

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

- Hypothèse $\alpha = 2$

$\frac{1}{[A]} = f(t)$ devrait être une droite

- Conclusion :

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

17

1.5. Méthode des temps partiels

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

Méthode 1 :

- 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 avec les résultats .
L'étude précédente (§ 1.1. → § 1.3.) montre :
 - Si $t_{1/2}$ est , l'ordre est zéro ;
 - Si $t_{1/2}$ est , l'ordre est un ;
 - Si $t_{1/2}$ est , l'ordre est deux.

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

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

18

1.5. Méthode des temps partiels (suite)

Méthode 2 : On étudie un cas quelconque

$$\nu = \frac{d[A]}{\nu_A \cdot dt} = k[A]^n$$

- Le cas $n = 1$ est facile à repérer car $t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$.
- Le cas $n \neq 1$: on intègre l'équation :

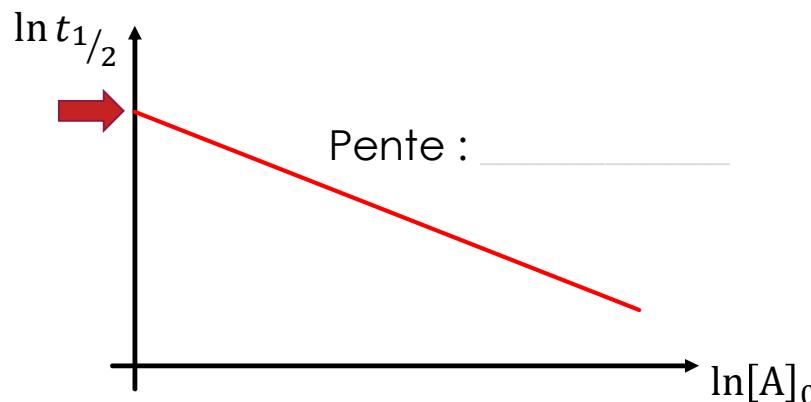
$$\frac{d[A]}{[A]^n} = \nu_A k \cdot dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t \nu_A k \cdot dt$$

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

19

1.5. Méthode des temps partiels (suite)

On trace le graphe $\ln t_{1/2} = f(\ln [A]_0)$: si la courbe est droite, e.g.



Ordonnée à l'origine : _____

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

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

20

2. Exemples d'études de réactions complexes

2.1. Réactions monomoléculaires opposées

(mol/L)	A	=	B
$t = 0$	a		b
t	$a - y$		$b + y$

On cherche $y(t)$.

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

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

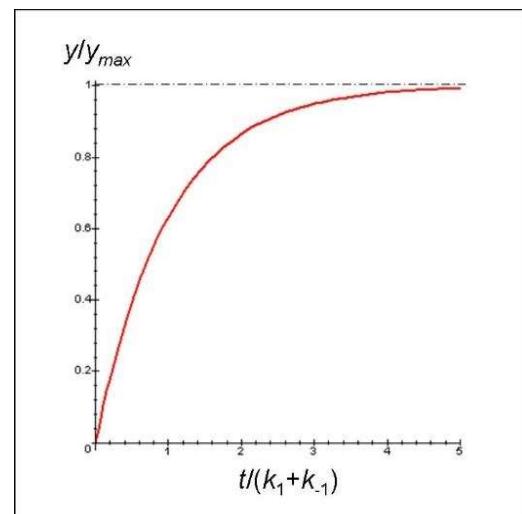
21

2.1. Réactions monomoléculaires opposées

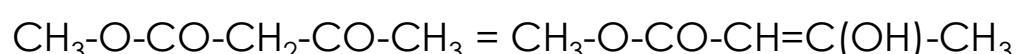
On a donc

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

À l'équilibre



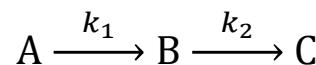
Exemple : équilibre céto-énol



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

22

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 :

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

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

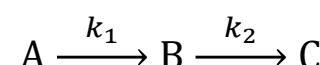
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

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

23

2.2. Réactions successives (suite)

La résolution du système conduit à



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

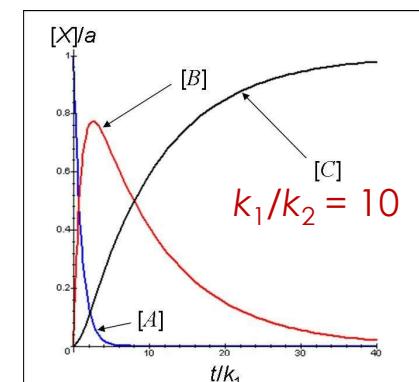
$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

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

Si $k_1 \gg k_2$

A est consommé très vite.

B s'accumule puis disparaît lentement.



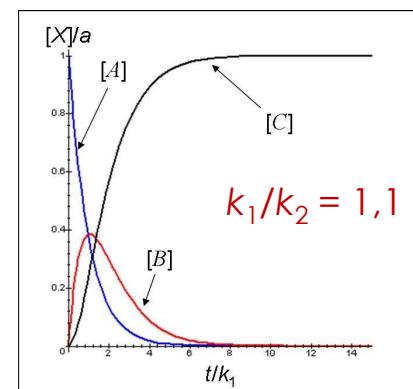
COURS CC2 – 2. EXEMPLES D'ÉTUDES DE RÉACTIONS COMPLEXES

24

2.2. Réactions successives (suite)

Si $k_1 \approx k_2$

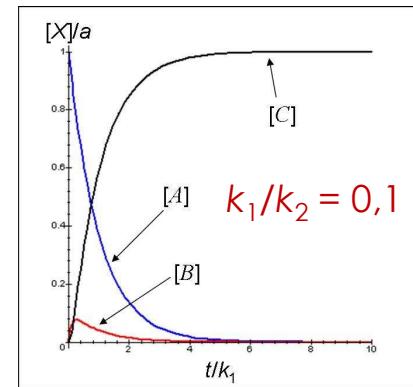
A et B **disparaissent** avec des vitesses proches



$$k_1/k_2 = 1,1$$

Si $k_1 \ll k_2$

B **disparaît** très vite mais il **se forme** lentement



$$k_1/k_2 = 0,1$$

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

25

2.3. Réactions parallèles

Il **existe** deux types de **réactions parallèles** :

► Réactions jumelles

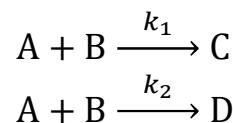


► Réactions concurrentes



* un **produit majoritaire** et des **produits secondaires**

On **étudie** des **réactions jumelles** suivant la **loi de van't Hoff** :



Hypothèse : $[C]_0 = [D]_0 = 0$

Les **lois de vitesse** s'expriment ainsi :

$$v_1 = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

$$v_2 = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

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

26

2.3. Réactions parallèles (suite)

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

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

Remarque :

- En général, $\frac{k_1}{k_2} \neq \frac{1}{K^\circ}$.
- Pour d'**avoir l'équilibre** : $C \rightleftharpoons A + B \rightleftharpoons D$
 - Cas 1: soit $t \rightarrow \infty$, alors l'équilibre de $C \rightleftharpoons D$.
 - Cas 2 : soit l'**équilibre rapide** avec k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} très grandes (e.g. T **est relativement grande**). Donc l'équilibre de $C \rightleftharpoons D$.

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

27

2.3. Réactions parallèles (suite)

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

Remarque :

- Si la température **est** petite, les vitesses **sont**
⇒ le **produit majoritaire est** le produit qui **se forme** le
- Si la température **est** très grande, toutes les vitesses **sont** très
⇒ le **produit majoritaire est** le produit le qui **a** l'énergie la

(revoir en microscopique dans CC3)

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

28