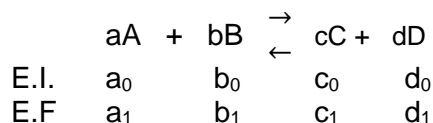


CX1. GENERALITES SUR LA CINETIQUE CHIMIQUE

I. Réactions possibles, réactions probables

La thermodynamique : elle nous renseigne sur la possibilité ou l'impossibilité qu'une réaction se produise à T donnée; elle permet aussi de prévoir dans quel sens va se produire la réaction et quel sera l'état final du système.



Mais quel est le temps mis par le système pour aller de l'E.I. à l'E.F.?

Exemples :

- Synthèse de l'eau à température ambiante (25°C) : $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_2\text{O}$

Thermodynamique :

→ $K = 4 \cdot 10^{41} \gg 1$ la réaction de synthèse de l'eau est totale.

→ $K' = \frac{1}{K} = 2.5 \cdot 10^{-42}$ la réaction inverse est thermodynamiquement "impossible".

Expérience : le mélange $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ n'évolue pas au cours du temps

⇒ La vitesse de synthèse de l'eau dans ces conditions est infiniment lente.

- $\text{KI} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{KIO}_3$ $K = 10^{18}$ à 25°C

La réaction est quasi totale mais on conserve l'iodure de potassium.

Réactions thermodynamiquement possibles ⇒ 2 catégories

1. Réactions chimiques instantanées : réactifs consommés dès qu'ils sont mis en contact (ex.: réactions acide-base, réactions de précipitation)
2. Réactions chimiques dont l'évolution est lente : réactifs consommés au bout d'un certain temps (1s, 1mn, 1h,...)
(c'est le cas pour la synthèse de l'eau).

Donc même si une réaction est possible thermodynamiquement il faut autre chose pour qu'elle se produise réellement. On dit que les espèces chimiques intervenant dans de telles réactions sont **métastables**.

II. Objet de la cinétique chimique.

Jusqu'à présent seuls étaient pris en compte l'état initial et l'état final d'une réaction, on ne s'intéressait pas au temps qui s'était écoulé entre ces deux états.

Cinétique chimique = étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction thermodynamiquement possible ($K \gg 1$)

Il est important de préciser thermodynamiquement possible car il existe deux causes de non évolution:

- réaction thermodynamiquement impossible
- réaction thermodynamiquement possible mais vitesse de réaction infiniment lente.

L'étude cinétique d'une réaction se décompose en trois étapes :

a) Méthodologie de l'expérimentation.

On se place dans certaines conditions expérimentales et on mesure un certain nombre de paramètres.

- On fixe T et P et on étudie en fonction du temps la composition du système (trempe, spectroscopie, mesure de pression partielle ...)
- On change un des paramètres et on observe les modifications.
- On fait ainsi une étude complète du système.

→ On établit les relations liant les différents paramètres au temps.

Ces relations appartiennent à **la cinétique formelle**.

b) Interprétation des résultats.

La réaction chimique provoque des modifications au niveau moléculaire, on recherche donc des modèles, c'est-à-dire des étapes simples qui permettent d'expliquer ce qui se produit : **Le mécanisme réactionnel**.

c) Etude théorique.

Son but est de connaître les conditions requises pour qu'il y ait transformation des molécules "réactifs" en molécules "produits" d'un point de vue énergétique. Ainsi, la cinétique a un double intérêt :

- Niveau fondamental : comprendre la formation des molécules.
- Niveau pratique : accélérer certaines réactions, en ralentir d'autres.

Importance de la cinétique :

Importance pratique : la connaissance des différents facteurs qui gouvernent la cinétique permet de se placer dans les conditions expérimentales optimales. Par exemple pour un industriel synthétisant un produit, il est important que la vitesse de la réaction de synthèse soit la plus grande possible.

Importance théorique : l'étude expérimentale de la cinétique chimique permet d'accéder aux mécanismes réactionnels et donc de comprendre le comportement des molécules au cours d'une réaction élémentaire.

III. Vitesse d'une réaction

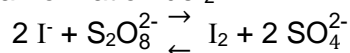
III.1. Première approche

On classe les réactions en trois catégories :

- réactions très rapides (acide/base, explosion ...)
- réactions très lentes (formation de la rouille ...)
- réactions intermédiaires (prise du plâtre ...)

III.2. Exemple

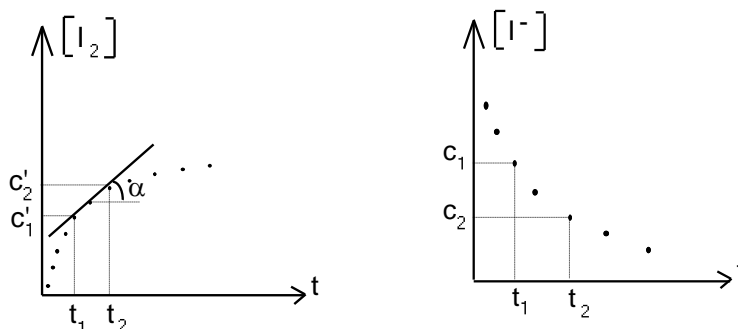
Considérons la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Cette réaction n'est pas immédiate : le mélange brunit lentement par formation de I_2 .



Pour différentes valeurs du temps t , on prélève des échantillons de la solution : on bloque la réaction par refroidissement ou par dilution et, on dose I_2 (par SO_3^{2-}). On en déduit : $[I_2] = f(t)$ et $[I^-] = f_1(t)$

Par la conservation de la matière on a $[I^-] + 2[I_2] = c_0$.

On obtient ainsi les courbes donnant les concentrations au cours du temps :



On définit: la vitesse moyenne de disparition d'un réactif: $v_d = \frac{c_1 - c_2}{t_1 - t_2}$
 la vitesse moyenne d'apparition d'un produit: $v_a = \frac{c'_1 - c'_2}{t_1 - t_2}$
 la vitesse instantanée de disparition de I^- : $-\frac{d[I^-]}{dt}$
 la vitesse instantanée d'apparition de I_2 : $\frac{d[I_2]}{dt}$

Remarque : vitesse instantanée = pente de la tangente à la courbe

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{[SO_4^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{[I^-]}{dt} = -\frac{[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

III.3. Cas général

Soit la réaction : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightarrow \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$
 à t : $n_1 \quad n_2 \quad \dots \quad n'_1 \quad n'_2 \quad \dots$
 à t+dt: $n_1+dn_1; n_2+dn_2 \quad \dots \quad n'_1+dn'_1; n'_2+dn'_2$

Pour un système fermé (la réaction ayant lieu dans un réacteur fermé)

La conservation de la matière entre t et t+dt se traduit par $-\frac{dn_1}{\alpha_1} = -\frac{dn_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\beta_1} = \frac{dn'_2}{\beta_2} = d\xi$
 $d\xi$: avancement élémentaire de la réaction.

L'avancement de la réaction est défini à l'instant t par :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \text{ avec } \begin{cases} \nu_i = \beta_i \text{ si } B_i \text{ est un produit de la réaction} \\ \nu_i = -\alpha_i \text{ si } A_i \text{ est un produit réagissant} \end{cases}$$

Ainsi $\frac{d\xi}{dt}$ permet de suivre l'évolution de tous les participants à la réaction en fonction de t.

Cette grandeur est cependant mal adaptée pour définir la vitesse de la réaction car elle dépend (en particulier) du volume du réacteur.

On définit **la vitesse de la réaction** (ou vitesse volumique) par : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ grandeur intensive
 (en mol.l⁻¹s⁻¹ par ex.)

Si le volume du système est constant, la vitesse peut alors être définie par:

$$v = \frac{d}{dt} \left(\frac{\xi}{V} \right) = -\frac{1}{\alpha_1} \frac{d}{dt}([A_1]) = -\frac{1}{\alpha_2} \frac{d}{dt}([A_2]) = \frac{1}{\beta_1} \frac{d}{dt}([B_1]) = \frac{1}{\beta_2} \frac{d}{dt}([B_2])$$

D'après la définition de l'avancement de la réaction v est une grandeur positive.

Autres définitions dans le cas où le **volume est constant** :

Vitesse de disparition d'un réactif : $v_{Ai} = -\frac{d}{dt}([A_i]) = \alpha_i v$

Vitesse d'apparition d'un produit : $v_{Bj} = \frac{d}{dt}([B_j]) = \beta_j v$

IV. Facteurs de la cinétique des réactions

Ce sont les paramètres dont dépend la vitesse d'évolution d'un système réactionnel. Nous étudierons plus en détail ces facteurs dans la suite du cours.

IV.1. La température

• Observations expérimentales

Soit la réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

Toutes ces espèces chimiques sont incolores sauf le diiode formé qui colore la solution jusqu'à la rendre brun-rouge. L'observable est encore la couleur.

Dans 3 béchers plaçons (de gauche à droite.) de la glace pilée, de l'eau froide du robinet et de l'eau chaude du robinet.

Dans chaque bécher disposons un couple de tubes à essai, l'un contenant 10 mL d'eau oxygénée acidifiée de concentration $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'autre 5 mL de solution d'ions iodure I^- de concentration $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

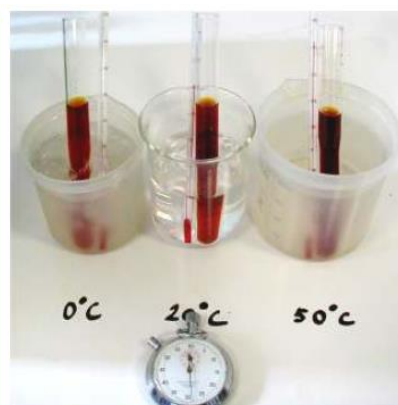
Les réactifs, d'abord séparés, sont mis en température quelques minutes. A un top convenu, on mélange simultanément chaque couple de tubes à essai de chacun des 3 béchers et on déclenche, en même temps, le chronomètre.



t ~ 10 s



t ~ 1 min



t ~ 20 min

Conclusion : La vitesse de la réaction augmente avec la température.

On peut "geler" une réaction en trempant (faire une trempe) le réacteur dans la glace et procéder, par exemple, à un titrage.

On pouvait s'en douter car un échauffement augmente le chaos moléculaire et rend les chocs plus violents donc plus facilement suivis d'une réaction chimique.

Dans un réfrigérateur, à la température d'environ 4°C , les réactions chimiques de dégradation des aliments sont ralenties de même que la prolifération des bactéries. A -18°C , dans un congélateur, cette prolifération est pratiquement stoppée.

- Harcourt et Esson ont fait l'expérience suivante :

t (°C)	0	10	20	30
V(t) / V(0°C)	1	2.08	4.32	8.38

Loi expérimentale du doublement : quand on augmente la température de 10°C, on double la vitesse de réaction.

IV.2. Les concentrations

• Observations expérimentales

On reprend la même réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

Les 3 béchers du haut : 15 mL d'eau oxygénée H_2O_2 à 0,06 mol.L⁻¹.

Les 3 béchers du bas : mélange d'une solution d'iodure de potassium KI à 0,4 mol.L⁻¹ et d'eau distillée dans les proportions respectives : ① 5 mL de solution de KI +30 mL d'eau distillée, ② 15 mL de solution de KI + 20 mL d'eau distillée, ③ 30 mL de solution de KI + 5 mL d'eau distillée, ainsi le volume total après mélange est identique et égal à 50 mL.



La réaction est d'autant plus rapide que la concentration est grande.

La couleur finale est la même dans les 3 béchers → quantité de matière finale de diiode identique.

- La plupart des courbes expérimentales $[A_i] = f(t)$ présentent des pentes qui diminuent en fonction du temps, ce qui signifie dans ce cas que la vitesse de la réaction diminue avec $[A_i]$: la vitesse est donc fonction de cette concentration.

De façon un peu plus générale:

$[A_i]$ influe souvent sur la vitesse de réaction

$[B_j]$ influe parfois.

Dans le cas où la concentration $[X]$ d'une espèce étrangère à la réaction, influe sur v:

X est un catalyseur s'il augmente la vitesse de la réaction.

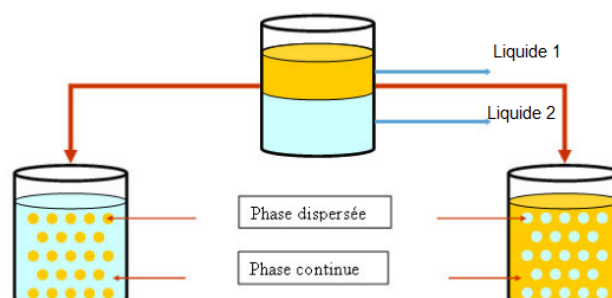
X est un anticatalyseur s'il diminue la vitesse de la réaction.

IV.3. L'état physique des réactifs

Pour les réactions hétérogènes:

→ les corps pulvérisés réagissent plus rapidement que le solide entier avec un gaz par exemple.

→ les liquides non miscibles réagissent plus rapidement sous forme d'émulsion.



IV.4. Importance de la pression

On définit en phase gazeuse, pour mieux exploiter les données expérimentales, la vitesse relative aux pressions partielles : $v_P = \frac{1}{v_i} \frac{d}{dt}(P_i)$

Si les gaz sont considérés comme des gaz parfaits $P_i = n_i RT/V$ (V volume du réacteur).

CX1. GENERALITES SUR LA CINETIQUE CHIMIQUE

<u>I. Réactions possibles, réactions probables</u>	<u>1</u>
<u>II. Objet de la cinétique chimique</u>	<u>1</u>
<u>III. Vitesse d'une réaction</u>	<u>2</u>
<u>III.1. Première approche</u>	<u>2</u>
<u>III.2. Exemple</u>	<u>2</u>
<u>III.3. Cas général</u>	<u>3</u>
<u>IV. Facteurs de la cinétique des réactions</u>	<u>4</u>
<u>IV.1. La température</u>	<u>4</u>
<u>IV.2. Les concentrations</u>	<u>5</u>
<u>IV.3. L'état physique des réactifs</u>	<u>5</u>
<u>IV.4. Importance de la pression</u>	<u>6</u>