



---

## **Chap. 9 – Cinétique chimique macroscopique**

---

# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 1. Contexte

- Réaction très rapide :

<https://youtu.be/7ZwqumCdyY4?t=65>

<https://youtu.be/7ZwqumCdyY4>



PLUS DE VIDÉOS

**$2\text{NaN}_3 = 2\text{Na}(\text{metallic}) + 3\text{N}_2$**

0:51 / 3:34

YouTube

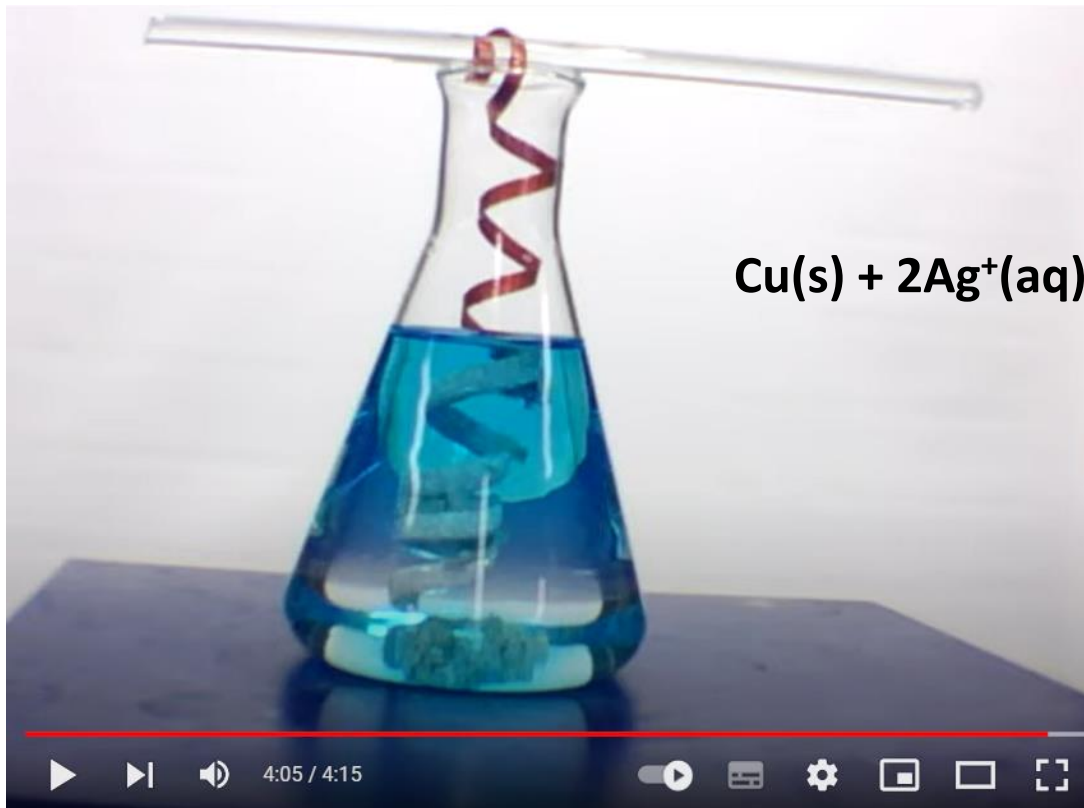


# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 1. Contexte

- Réaction elle-même très rapide (échange d'électrons) :
- La croissance de cristaux d'argent est lente

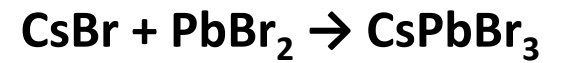
<https://youtu.be/j6vWJipXees>



# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

---

## 1. Contexte



# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 1. Contexte



# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 2. Cas concret

Un médicament contre l'hypertension (béta-bloquant) est injecté à un patient.

On souhaite savoir au bout de combien de temps, le médicament est complètement éliminé du corps.

Dosage du béta-bloquant dans le plasma sanguin (source : Atkins' Physical Chemistry)						
t (min)	15	30	60	80	120	150
c (ng.mL <sup>-1</sup> )	850	699	622	518	413	292

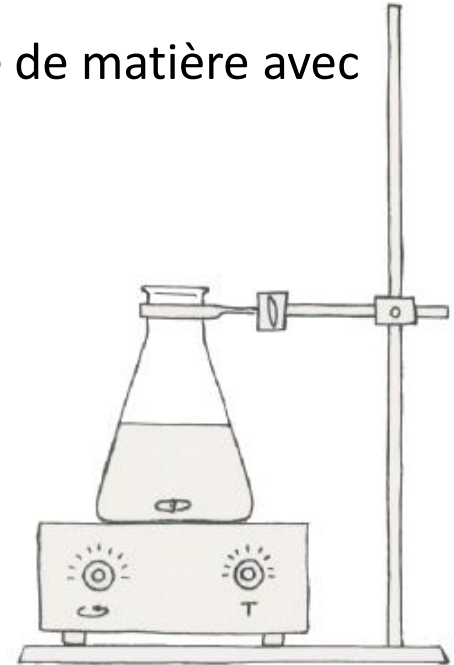
- Peut-on prévoir quand c atteint 1% de sa valeur initiale ?
- Cette évolution dans le temps peut-elle être modélisée ?



## 3. Définitions

Nos hypothèses sur le système sont :

- Les réactions ont lieu dans un **réacteur fermé** (pas d'échange de matière avec l'extérieur),
- Le réacteur est **isochore** (à volume  $V$  constant),
- Le réacteur a une **composition uniforme**.



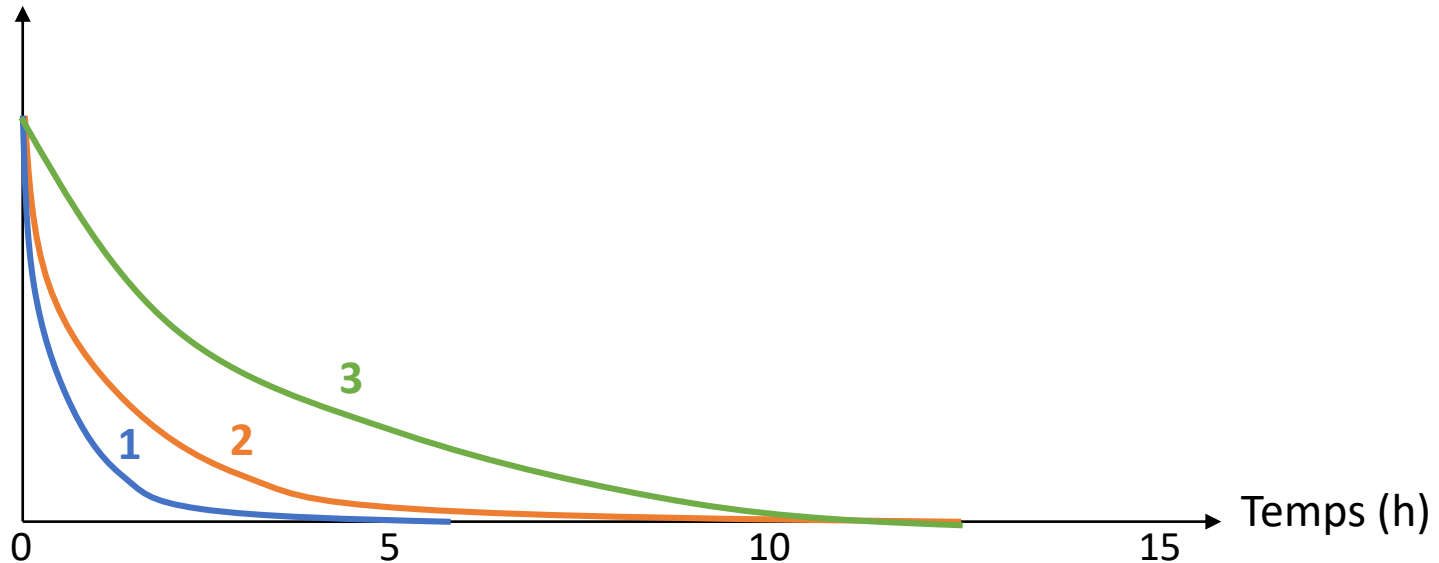
# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 3. Définitions

Soit la réaction :



$[A] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$



La vitesse de disparition de A

- est plus grande à  $t = 0$  qu'à  $t = 10 \text{ h}$  ?
- est plus grande pour les conditions 1 ou pour les conditions 3 ?

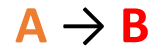




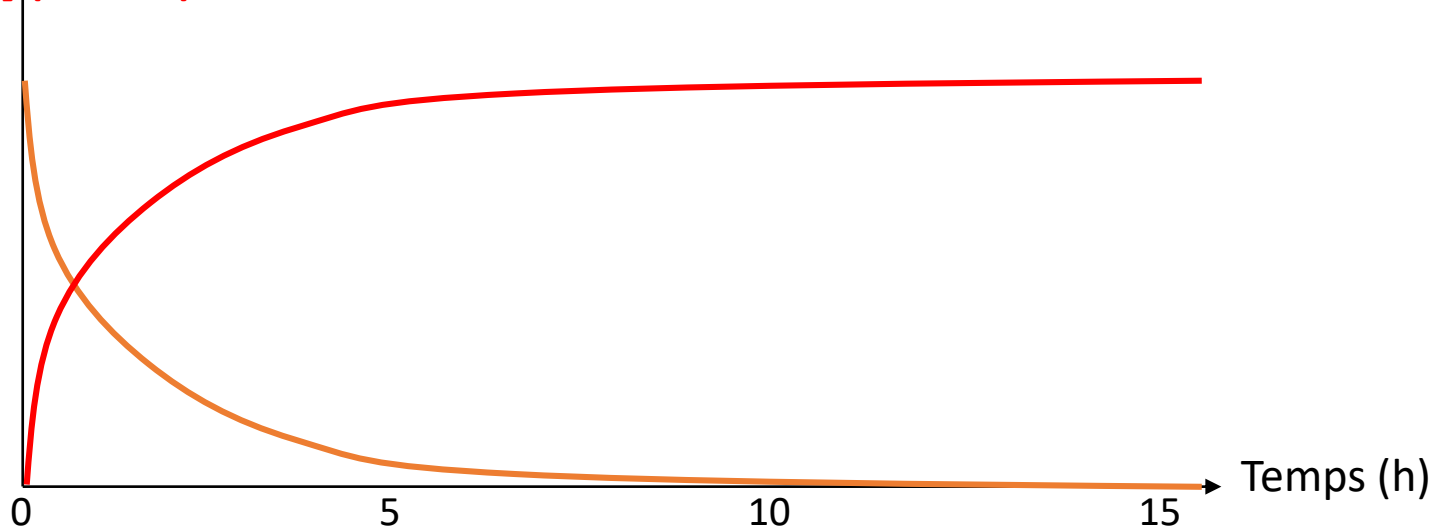
# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 3. Définitions

Soit la réaction :



$[A] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$   
 $[B] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$



**La vitesse volumique de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) à l'instant  $t$  est donné par la dérivée de la courbe  $[A]_t = f(t)$  à cet instant.**

C'est une grandeur qui varie au cours de la réaction.

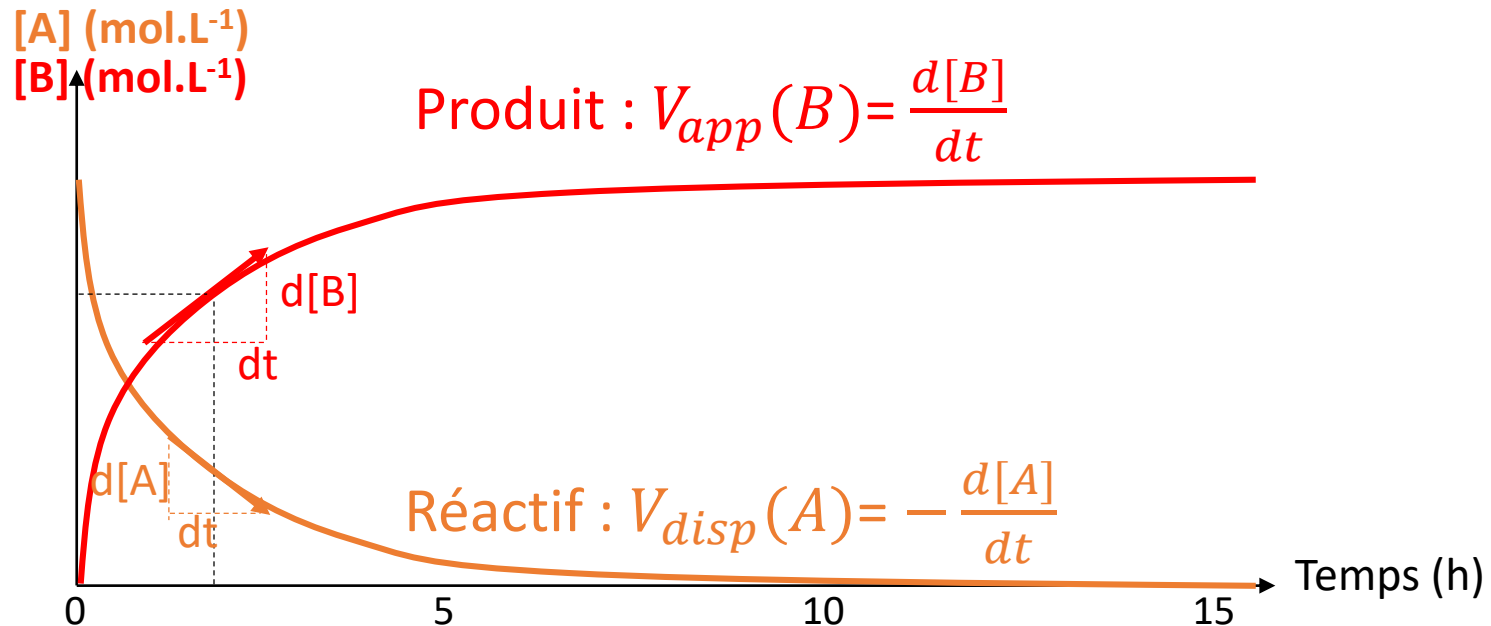
C'est une grandeur toujours positive (signe – pour les réactifs).



# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 3. Définitions

Soit la réaction :



La vitesse volumique de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) à l'instant t est donné par la dérivée de la courbe  $[A]_t = f(t)$  à cet instant.

C'est une grandeur qui varie au cours de la réaction.

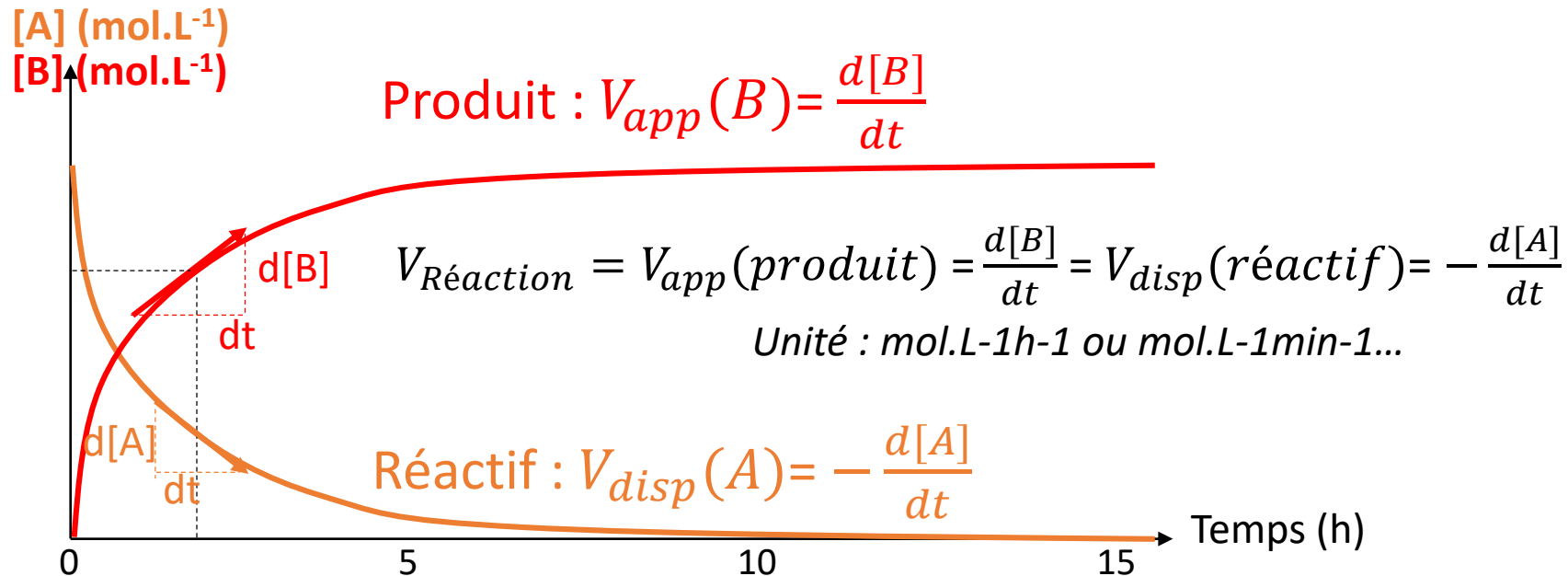
C'est une grandeur toujours positive (signe – pour les réactifs).



# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 3. Définitions

Soit la réaction :



La vitesse volumique de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) à l'instant  $t$  est donné par la dérivée de la courbe  $[A]_t = f(t)$  à cet instant.

C'est une grandeur qui varie au cours de la réaction.

C'est une grandeur toujours positive (signe – pour les réactifs).



## 3. Définitions

En généralisant :



$$V = V_{app}(produit) = \frac{d[Produit]}{dt} = V_{disp}(réactif) = -\frac{d[réactif]}{dt}$$

$$V = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]_t}{dt}$$

$v_i$  étant le nombre stœchiométrique algébrique:

- $v_i > 0$  pour un produit
- $v_i < 0$  pour un réactif



## 3. Définitions

Exemple 1 :  $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \text{particule } \beta^-$

La vitesse de disparition du  $^{14}\text{C}$  est égale à la vitesse d'apparition du  $^{14}\text{N}$

Donc  $v = v_{\text{disp}}(^{14}\text{C}) = v_{\text{app}}(^{14}\text{N})$

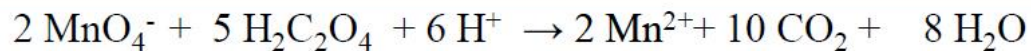
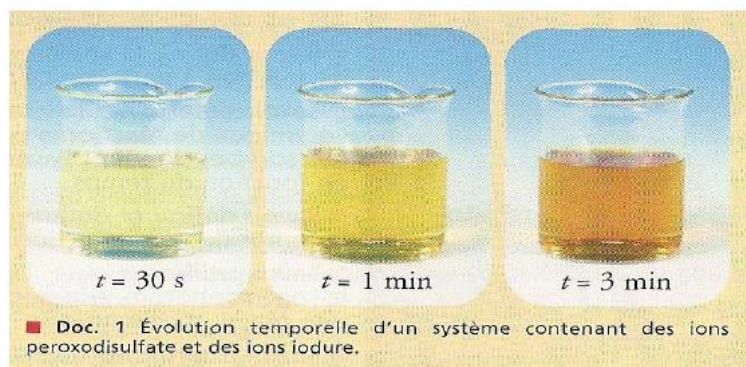
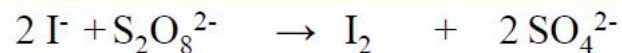
Exemple 2 :  $2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$

$\text{I}^-$  disparaît deux fois plus vite que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  apparaît deux fois plus vite que  $\text{I}_2$ .



# I- Cinétique chimique, de quoi parle-t-on ?

## 3. Définitions



Exprimer la vitesse volumique  $v$  de ces 2 réactions en fonction des concentrations des réactifs et produits.



## II- Lois de vitesse

---

Liste des primitive à connaître

$$\int k \, dx = kx + C$$

$$\int \frac{1}{x} \, dx = \ln(x) + C$$

A connaître parfaitement

.

$$\int \frac{1}{x^2} \, dx = \frac{-1}{x} + C$$



## II- Lois de vitesse

### 1. Généralités

Dans la plupart des cas, la vitesse de réaction varie quand la concentrations des réactifs varie.

On définit peut écrire une relation, appelée loi de vitesse :

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

Dans ce cas,

on dit que la relation admet un ordre

$\alpha, \beta, \gamma$  sont appelés **ordres partiels** par rapport à A, B, C etc..

**L'ordre global** correspond à  $\alpha + \beta + \gamma$

k est appelée **constante de vitesse**, son unité dépend de l'ordre global





## II- Lois de vitesse

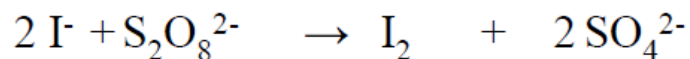
### 1. Généralités

Dans la plupart des cas, la vitesse de réaction varie quand la concentrations des réactifs varie.

On définit peut écrire une relation, appelée loi de vitesse :

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

Par exemple :



*loi de vitesse*

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^{-}]$$



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



## II- Lois de vitesse

### 1. Généralités

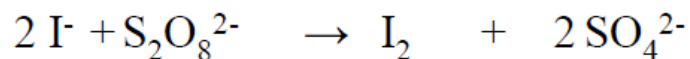
questions...

Que vaut l'ordre partiel par rapport à  $I^-$  ?

Que vaut l'ordre global ?

Peut-on prévoir la loi de vitesse à partir du bilan ?

Par exemple :



*loi de vitesse*

$$v = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$



$$v = k [N_2O_5]$$



### 2. Ordres de vitesse

*Nous allons nous intéresser à 3 cas simples :*

- $v = k[A]^0$       Ordre 0
- $v = k[A]^1$       Ordre 1
- $v = k[A]^2$       Ordre 2



### 2. Ordres de vitesse

Méthode :

démonstration

1) Définition de  $v$

2) Loi de vitesse

3) Équation différentielle

4) Loi de vitesse *intégrée*



## II- Lois de vitesse

### 2. Ordres de vitesse : ordre 0

1) Définition de  $v$  :

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

2) Loi de vitesse

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k$$

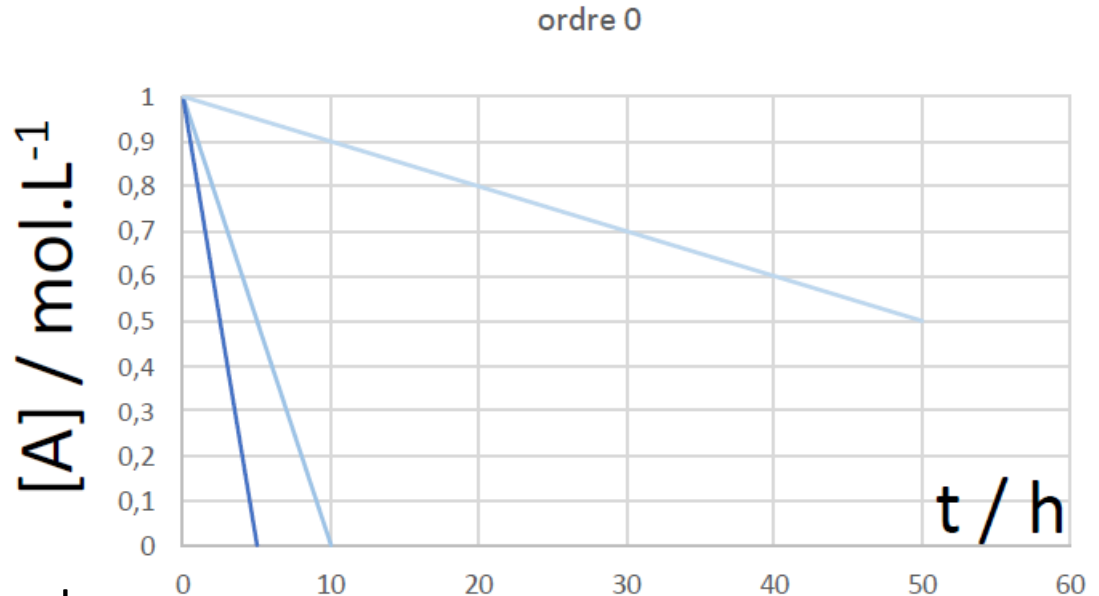
3) Loi de vitesse intégrée :

$$[A] = [A]_0 - \nu_A k t$$

$[A] = f(t)$  est une droite de pente  $-k$   
 $k$  en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Temps de demie vie :

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



## II- Lois de vitesse

### 2. Ordres de vitesse : ordre 0

1) Définition de  $v$  :

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

2) Loi de vitesse

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k$$

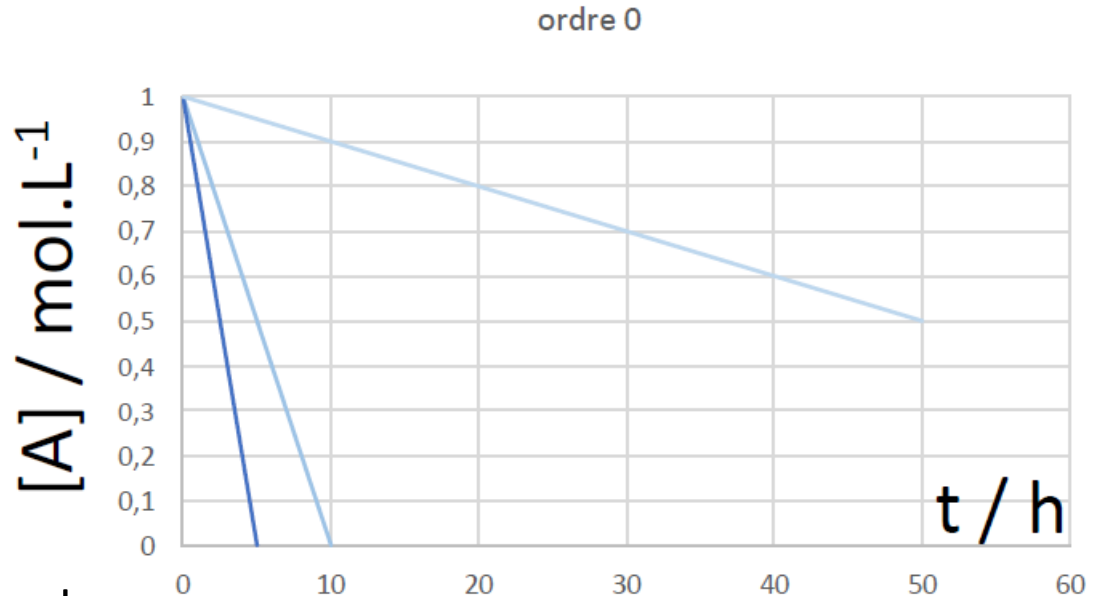
3) Loi de vitesse intégrée :

$$[A] = [A]_0 - \nu_A kt$$

$[A] = f(t)$  est une droite de pente  $-k$   
 $k$  en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Temps de demie vie :

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



## II- Lois de vitesse

### 2. Ordres de vitesse : ordre 0

**Activité Ethylotest** : Une personne présente une alcoolémie de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  (taux légal maximal pour conduire en France).

Au bout de combien de temps son alcoolémie est elle divisée par 2 sachant que la vitesse de métabolisation de l'alcool est constante et égale à  $0,15 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  ?



## II- Lois de vitesse

### 2. Ordres de vitesse : ordre 1

1) Définition de  $v$  :

$$v = k[A]^1$$

2) Loi de vitesse

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

3) Loi de vitesse intégrée :

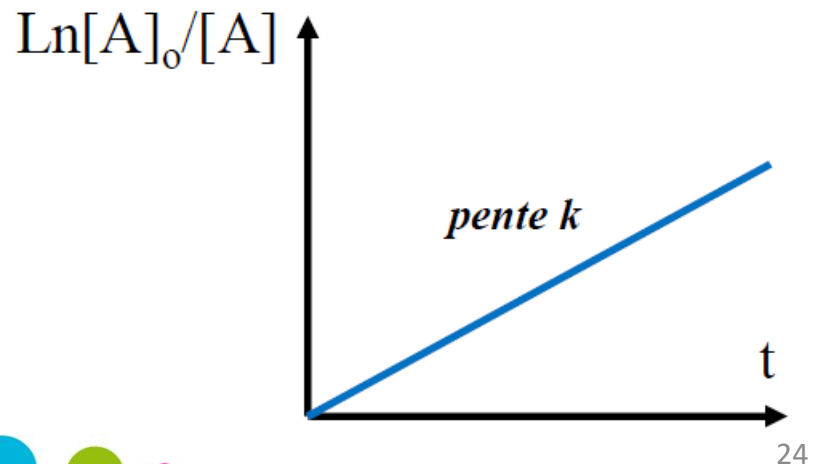
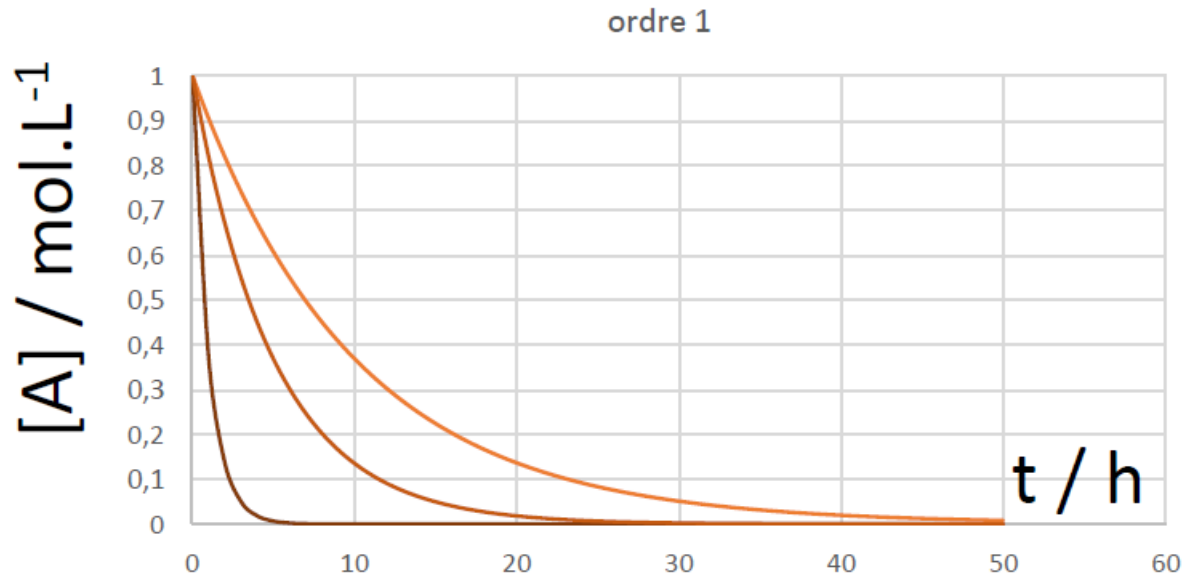
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - v_A kt$$

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-v_A kt)$$

$k$  en  $\text{h}^{-1}$

Temps de demie vie :

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





## II- Lois de vitesse

### 2. Ordres de vitesse : ordre 1

**Activité Archéo** : La période ( $t_{1/2}$ ) de décomposition du carbone 14 est 5730 ans. Un échantillon de bois mort archéologique contient 74 % du carbone 14 présent dans les organismes vivants. En déduire depuis quand est mort cet arbre.



## II- Lois de vitesse

### 2. Ordres de vitesse : ordre 2

1) Définition de  $v$  :

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

2) Loi de vitesse

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

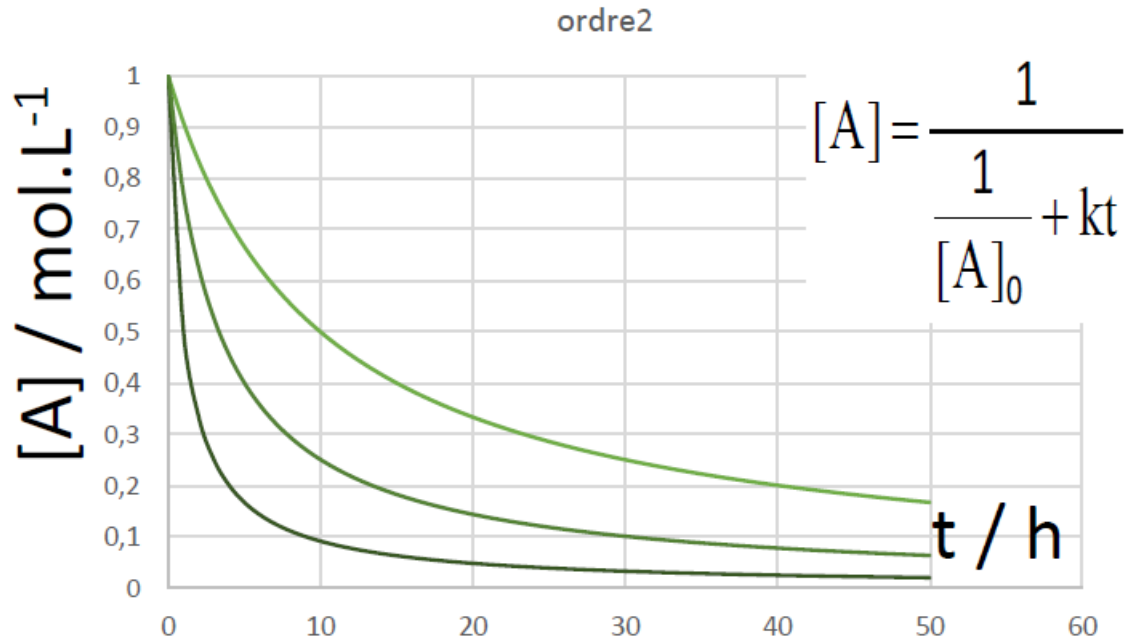
3) Loi de vitesse intégrée :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \nu_A k t$$

$k$  en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$

Temps de demie vie :

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



### 2. Cas concret

Un médicament contre l'hypertension (béta-bloquant) est injecté à un patient.

On souhaite savoir au bout de combien de temps, le médicament est complètement éliminé du corps.

Dosage du béta-bloquant dans le plasma sanguin (source : Atkins' Physical Chemistry)						
t (min)	15	30	60	80	120	150
c (ng.mL <sup>-1</sup> )	850	699	622	518	413	292

- Peut-on prévoir quand c atteint 1% de sa valeur initiale ?
- Cette évolution dans le temps peut-elle être modélisée ?



Oui



## II- Lois de vitesse

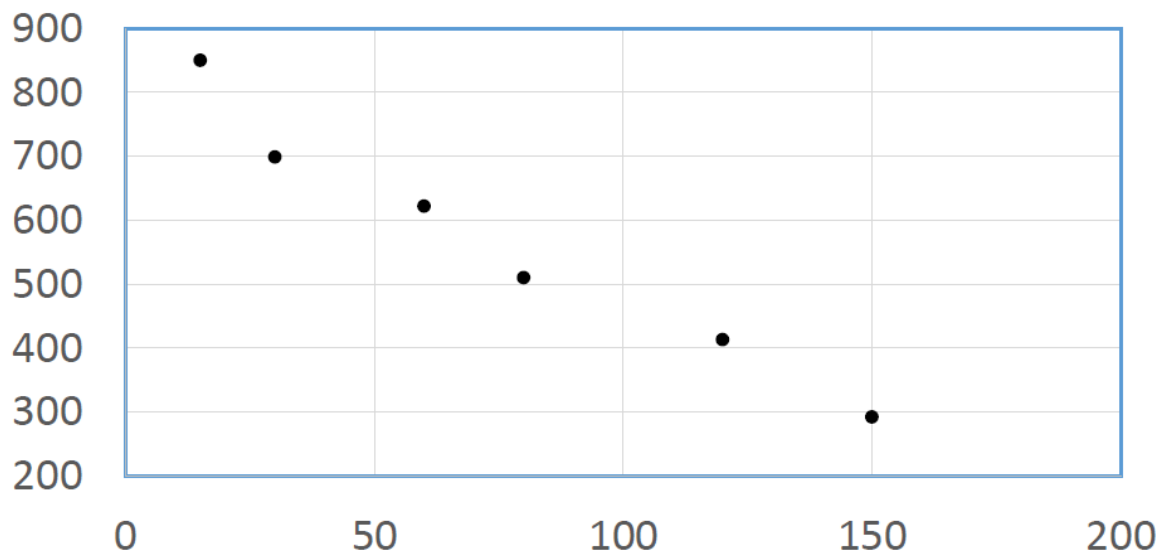
### 2. Cas concret

Un médicament contre l'hypertension (béta-bloquant) est injecté à un patient.

On souhaite savoir au bout de combien de temps, le médicament est complètement éliminé du corps.

Dosage du béta-bloquant dans le plasma sanguin (source : Atkins' Physical Chemistry)						
t (min)	15	30	60	80	120	150
c (ng.mL <sup>-1</sup> )	850	699	622	518	413	292

$$c = f(t)$$



## II- Lois de vitesse

### 2. Cas concret

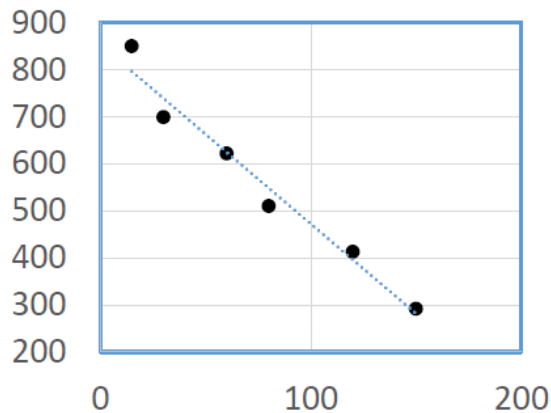
Dosage du bétabloquant dans le plasma sanguin (source : Atkins' Physical Chemistry)

t (min)	15	30	60	80	120	150
c (ng.mL <sup>-1</sup> )	850	699	622	518	413	292

si ordre 0

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$c = f(t)$

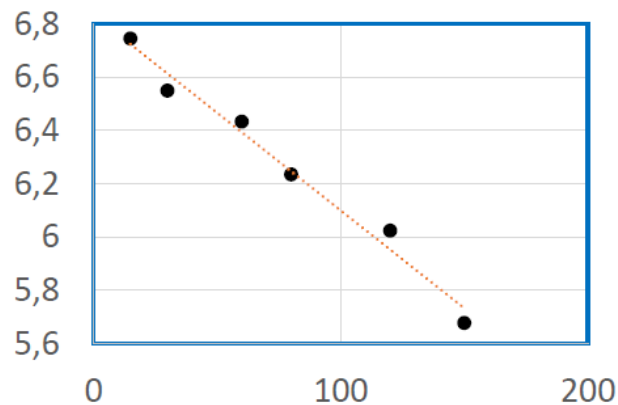


$$y = -3,8142x + 853,58$$
$$R^2 = 0,9686$$

si ordre 1

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k.t$$

$\ln c = f(t)$

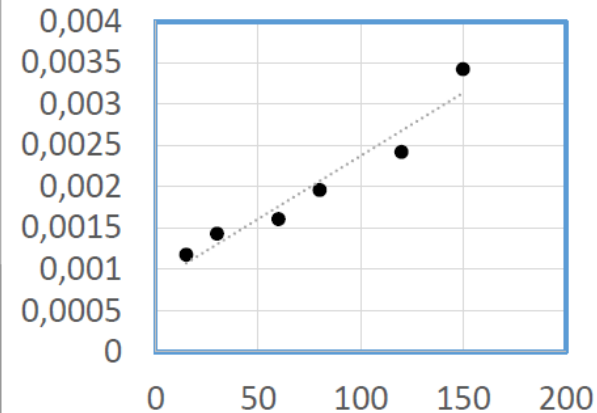


$$y = -0,0073x + 6,8343$$
$$R^2 = 0,9807$$

si ordre 2

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$1/c = f(t)$



$$y = 2E-05x + 0,0008$$
$$R^2 = 0,9374$$

## II- Lois de vitesse

### 2. Cas concret

Dosage du bêtabloquant dans le plasma sanguin (source : Atkins' Physical Chemistry)

t (min)	15	30	60	80	120	150
c (ng.mL <sup>-1</sup> )	850	699	622	518	413	292

si ordre 1

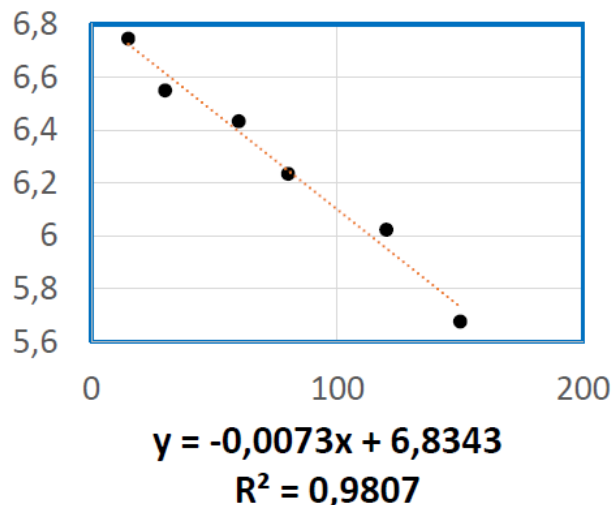
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k.t$$

L'ordre 1 présente le meilleur coefficient de corrélation (98 %)

=> hypothèse ordre 1 retenue

=> pente = -k = -0,0073 min<sup>-1</sup>

$\ln c = f(t)$



## II- Lois de vitesse

### 2. Cas concret

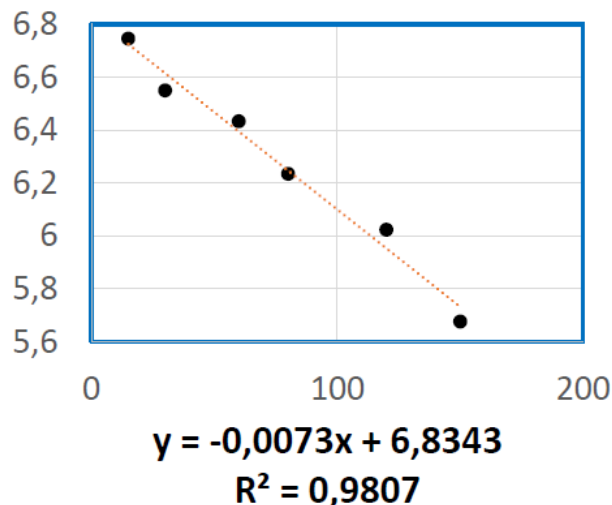
Dosage du bêtabloquant dans le plasma sanguin (source : Atkins' Physical Chemistry)

t (min)	15	30	60	80	120	150
c (ng.mL <sup>-1</sup> )	850	699	622	518	413	292

si ordre 1

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k.t$$

$\ln c = f(t)$



L'ordre 1 présente le meilleur coefficient de corrélation (98 %)

=> hypothèse ordre 1 retenue

=> pente =  $-k = -0,0073 \text{ min}^{-1}$

Avec  $k = 0,0073 \text{ min}^{-1}$ , on calcule le temps  $t_{1\%}$  pour avoir  $c/c_0 = 0,01$  (1 % de la concentration initiale)

$$-k \cdot t_{1\%} = \ln(0,01) \rightarrow t_{1\%} = -\ln(10^{-2})/k = \ln(100)/k$$

$$\rightarrow t_{1\%} = 630 \text{ min} = 10,5 \text{ h}$$

# III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

---



Nous venons de voir un exemple de méthode expérimentale pour le suivi cinétique

Cette méthode consiste en :

- un suivi par dosage réalisé à différents instants

- l'exploitation des données par la méthode intégrale  
*on compare les données aux différentes lois de vitesses intégrées et on retient l'ordre qui donne la meilleure corrélation*

---

## III. Méthodes expérimentales pour l'étude cinétique

1. Suivi. Méthodes chimiques / Méthodes physiques
2. Dégénérescence de l'ordre
3. Méthode intégrale / Méthode différentielle
4. Méthode des vitesses initiales

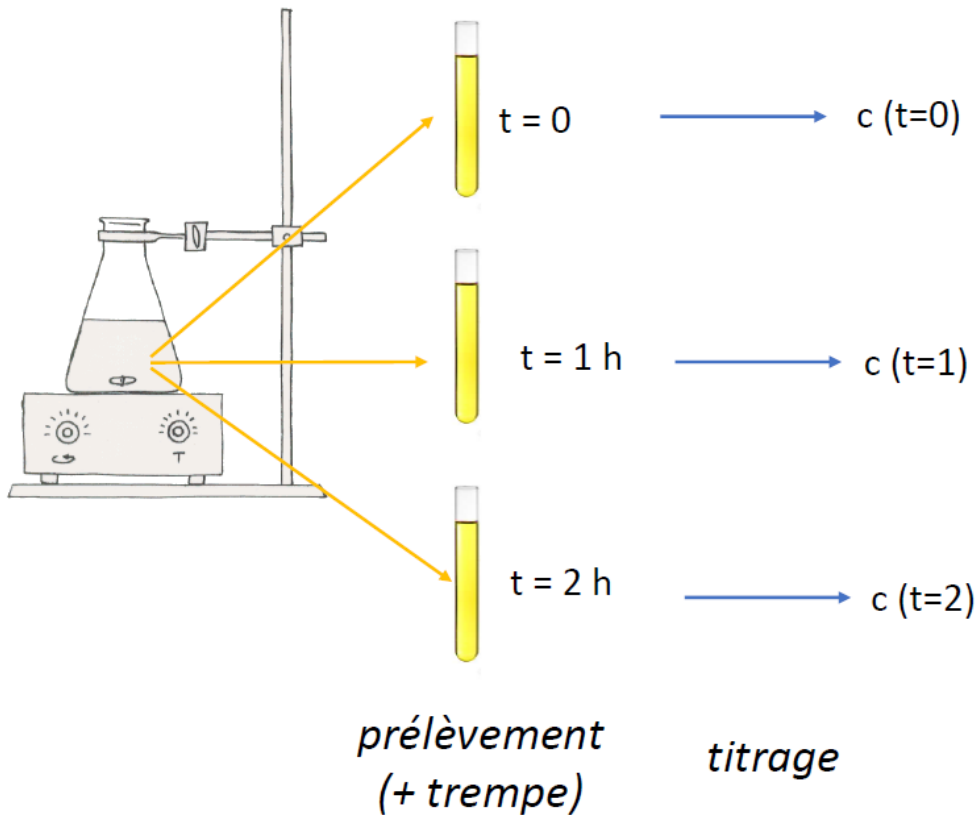




# III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

## 1. Suivi de la cinétique de réaction

### *a. Suivi par une méthode chimique*



On peut doser le milieu réactionnel à différents instants

Condition temps(dosage)  $\ll$  temps caractéristique de la réaction

#### **Inconvénients :**

- mauvaise précision sur  $t$
- erreurs subjectives (dus à l'expérimentateur) sur chaque mesure

Par une méthode physique bien choisie

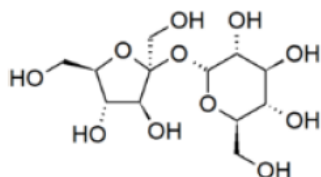
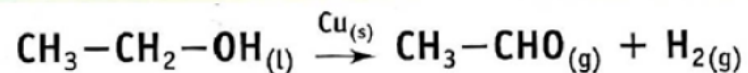
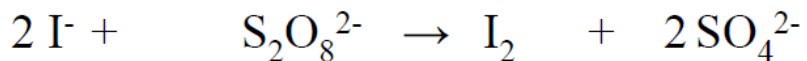
- la mesure est instantanée
- précision dépend de la précision de l'appareil



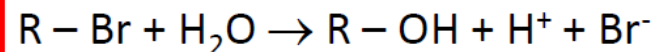
# III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

## 1. Suivi de la cinétique de réaction

### *b. Suivi par une méthode physique*



→ glucose + fructose



*Quelle méthode physique utiliser pour le suivi de chacune de ces réactions ?*



pression



conductivité



absorbance



pouvoir rotatoire



### III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

## 2. Méthode de détermination des ordres

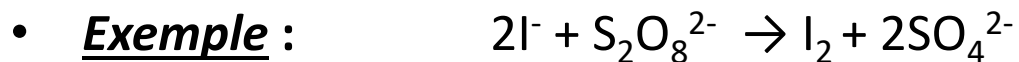
### *a. Dégénérescence de l'ordre*

- Il s'agit d'une méthode pour déterminer les ordres partiels (appelé aussi méthode d'isolement d'Ostwald)

Soit la réaction avec plusieurs réactifs :  $A+B \rightarrow C$

Pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif A, il suffit de mettre un large excès de tous les autres réactifs qui auront alors des concentrations quasi constantes.

Si  $[A]_0 \gg [B]_0$  ; la loi de vitesse  $v = k[A]^a[B]^b$  devient  $v = k_{app}[B]^b$  avec  $k_{app} = k.[A]_0^a$



*Si on travaille en large excès d'ions iodure :*

$$v = k.[I^-].[S_2O_8^{2-}] \approx k.[I^-]_0.[S_2O_8^{2-}] = k_{app}.[S_2O_8^{2-}]$$

*On revient à une loi d'ordre 1 : on parle d'ordre 1 apparent*



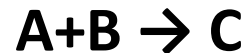
### III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

---

## 2. Méthode de détermination des ordres

### *b. Méthode intégrale / méthode différentielle*

- Tout d'abord si on cherche à déterminer l'ordre global d'une réaction, on peut utiliser un mélange de réactif en quantités stœchiométriques.



- Si  $[B]_0 = [A]_0$ , on aura  $[B] = [A]$  à tout instant (un simple tableau d'avancement le démontre)
- La loi de vitesse  $v = k[A]^a[B]^b$  devient  $v = k[A]^{a+b}$
- Il nous reste à déterminer  $n = a+b$   
*Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être utilisées.*



### III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

---

## 2. Méthode de détermination des ordres

### *b. Méthode intégrale / méthode différentielle*

- **Méthode intégrale**

On compare les données aux différentes lois de vitesses intégrées et on retient l'ordre qui donne la meilleure corrélation

*voir exemple sur le médicament bétabloquant*



# III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

## 2. Méthode de détermination des ordres

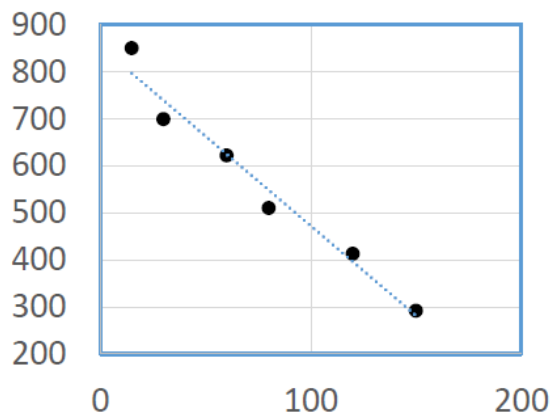
### *b. Méthode intégrale / méthode différentielle*

- Méthode intégrale**

si ordre 0

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$c = f(t)$

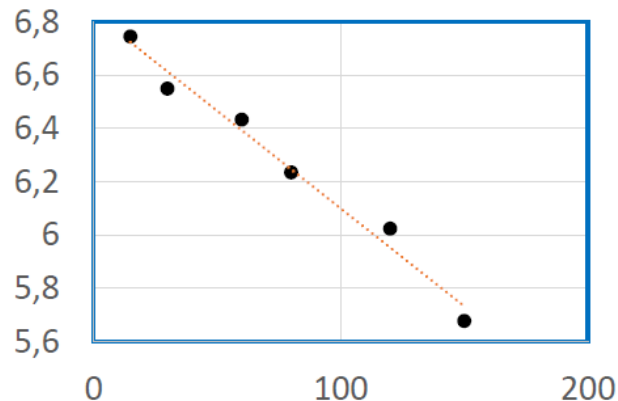


$$y = -3,8142x + 853,58$$
$$R^2 = 0,9686$$

si ordre 1

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k.t$$

$\ln c = f(t)$

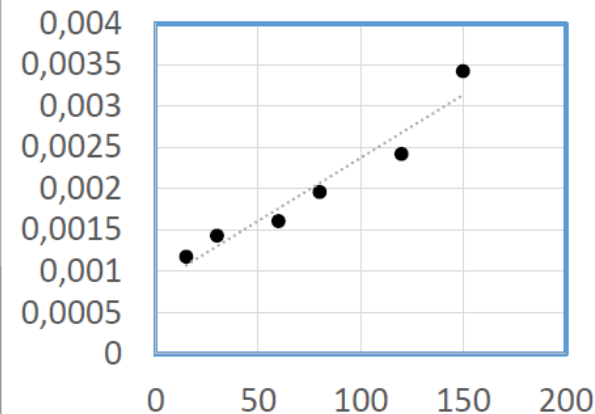


$$y = -0,0073x + 6,8343$$
$$R^2 = 0,9807$$

si ordre 2

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$1/c = f(t)$



$$y = 2E-05x + 0,0008$$
$$R^2 = 0,9374$$



# III- Méthodes expérimentales pour le suivi cinétique

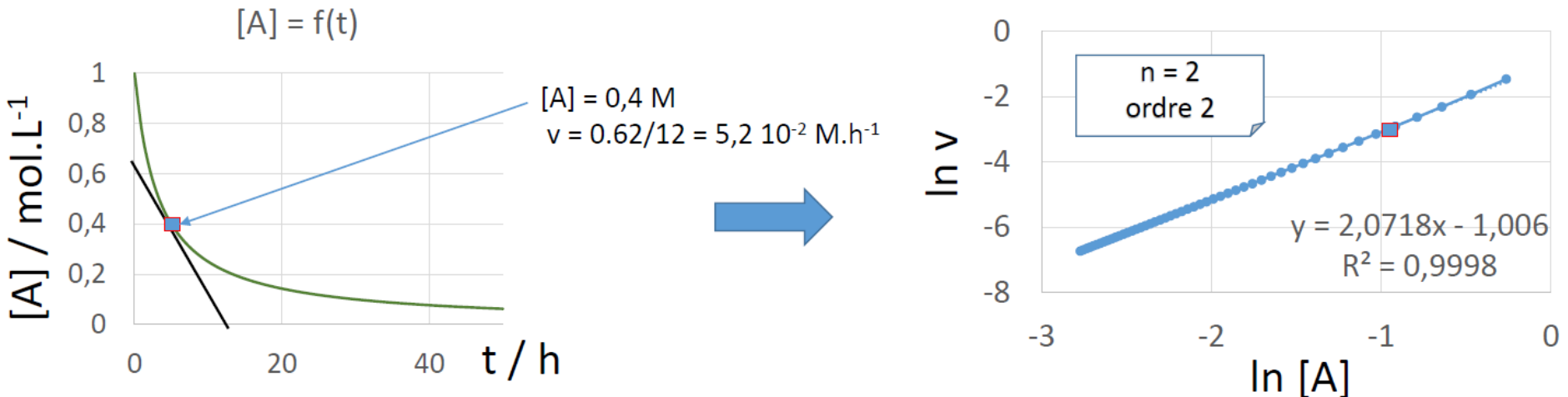
## 2. Méthode de détermination des ordres

### *b. Méthode intégrale / méthode différentielle*

- Méthode différentielle

Si  $v = k[A]^n$  on peut écrire :  $\ln v = \ln k + n \cdot \ln[A]$

On mesure  $[A]$  en fonction de  $t$ , puis on calcule  $v = -d[A]/dt$  et on trace  $\ln v = f(\ln [A])$ , la pente de la droite obtenue donne  $n$ .

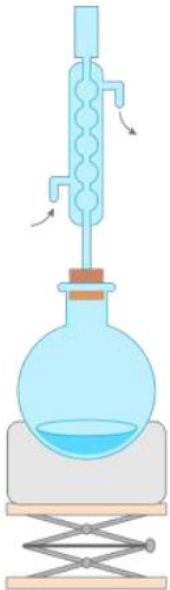


# III- Influence de la température

## 1. Observations expérimentales

Quelques exemples de réactions chimiques accélérées par la température :

- dégradation des aliments (congélateur)
- dissolution de sels ( $\text{NaCl}$ ...)
- saponification
- etc .....





### III- Influence de la température

---

#### 1. Observations expérimentales

La dépendance de la vitesse avec la température s'explique par le fait que  $k$  varie avec  $T$  selon la loi d'Arrhénius :

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

avec

$A$  : appelé facteur pré-exponentiel (même unité que  $k$ )

$E_a$  : énergie d'activation de la réaction en  $\text{J.mol}^{-1}$

$R$  : constante de gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

$T$  : température exprimée en KELVIN (K)

L'expression linéarisée :  $\ln k = \ln A - (E_a/R).T^{-1}$  permet de trouver  $E_a$  après avoir mesuré  $k$  pour plusieurs  $T$  de réaction.

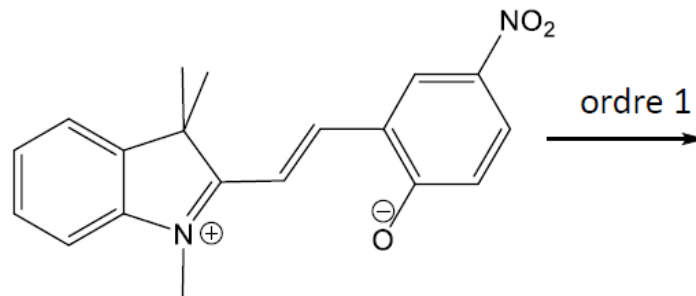
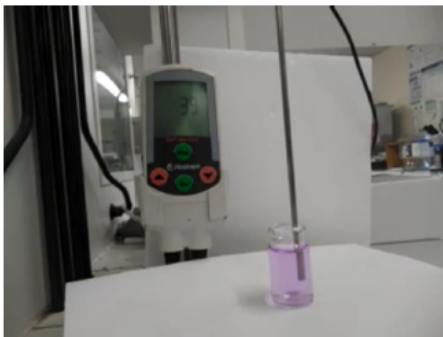


### III- Influence de la température

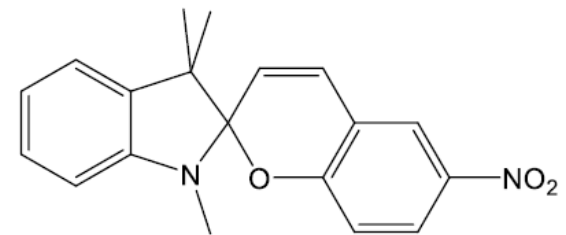
## 1. Observations expérimentales

*Exemple : Décoloration spiropyrane*

Connaissant le temps de décoloration ( $t_d$ ) à 50 °C, 40 °C et 30 °C  
Peut-on prévoir le temps de décoloration à 20 °C ?



Mérocyanine (coloré)



Spiropyrane (incolore)



### III- Influence de la température

## 1. Observations expérimentales

*Exemple* : Décoloration spiropyrane

Connaissant le temps de décoloration ( $t_d$ ) à 50 °C, 40 °C et 30 °C  
Peut-on prévoir le temps de décoloration à 20 °C ?

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k.t$$

Température (°C)	20	30	40	50
$t_d$ (s)	?	230	75	13

**Hypothèse** : même concentration en espèce colorée au départ pour toutes les expériences donc  $t_d$  correspond au même rapport  $[A]/[A]_0$  pour chaque expérience.

**Donc  $t_d = p/k$**



# III- Influence de la température

## 1. Observations expérimentales

Exemple : Décoloration spiropyrane

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

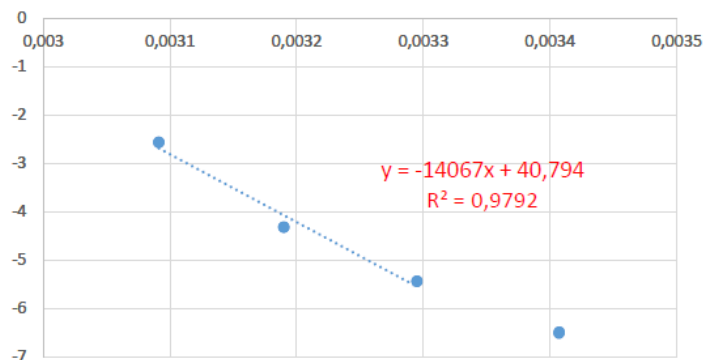
$$\ln(1/t_d) = \ln(k/p) = -\ln p + \ln k = -\ln p + \ln A - (E_a/R) \cdot T^{-1}$$

td (s)	T (K)	ln(1/td)	1/T
13	323,5	-2,5649494	0,00309119
75	313,5	-4,3174881	0,00318979
230	303,5	-5,4380793	0,00329489

Pour  $T = 273,5 + 20 = 293,5$  K on aura  $y = -6,51$   
 $\Rightarrow t_d = \exp(-6,51)$

$\Rightarrow t_d = \exp(-6,51) = 676$  s = environ 11 min

ln(1/td) en fonction de 1/T



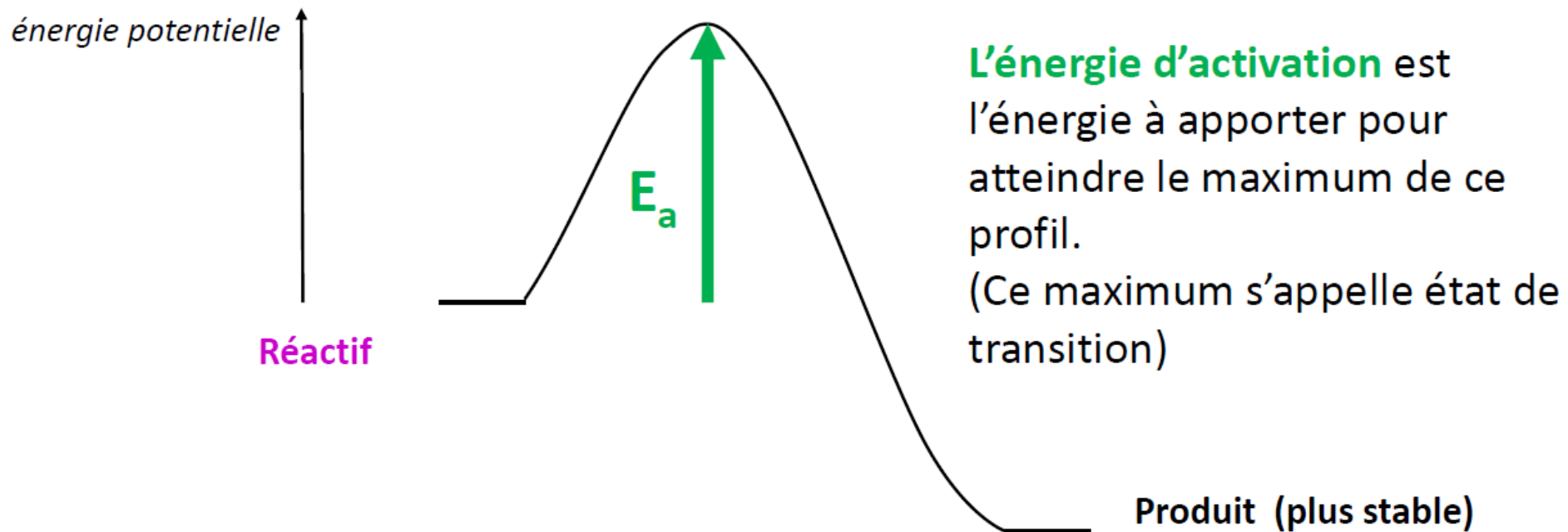
Pente =  $-(E_a/R)$

donc  $E_a = 14067 \cdot R = 14067 \cdot 8,314 = 118$  kJ.mol<sup>-1</sup>

### III- Influence de la température

## 2. Profil énergétique et énergie d'activation

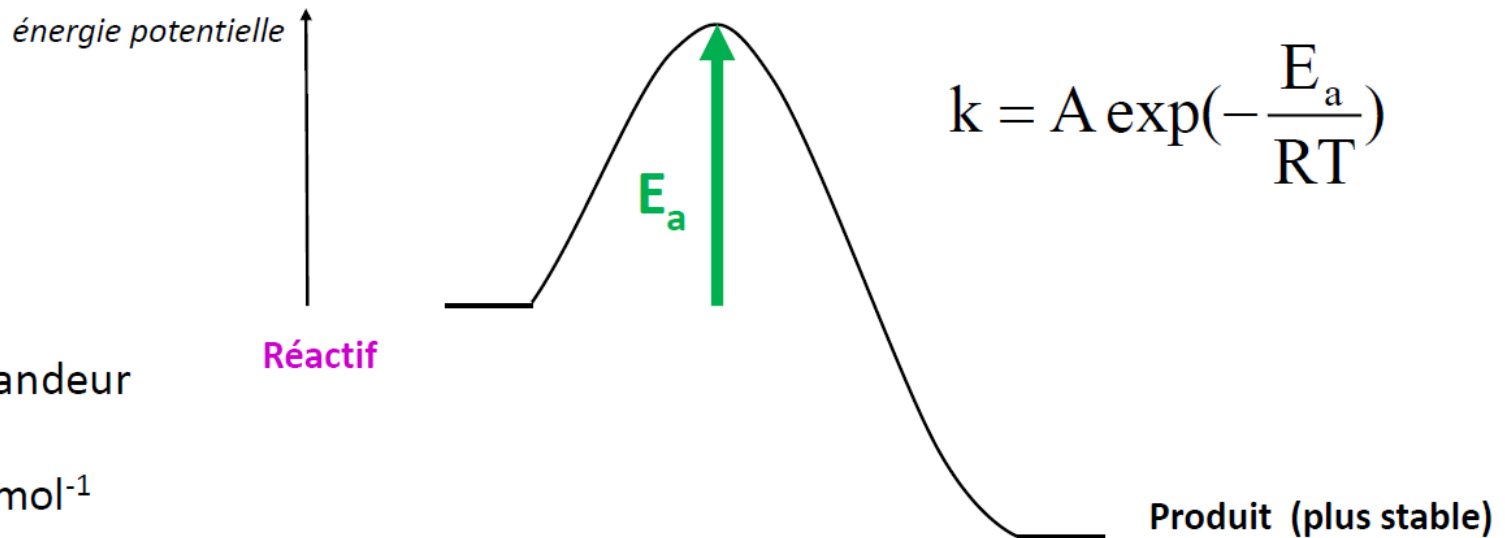
Si l'on pouvait mesurer l'énergie potentielle du système en fonction de l'avancement de la réaction on obtiendrait une courbe de ce type :



### III- Influence de la température

## 2. Profil énergétique et énergie d'activation

Si l'on pouvait mesurer l'énergie potentielle du système en fonction de l'avancement de la réaction on obtiendrait une courbe de ce type :



**Le facteur  $RT$  donne l'énergie d'agitation des molécules du système à une température donnée.** Plus  $T$  augmente, plus il y aura d'agitation des molécules, plus il y aura de chocs susceptibles de conduire à une réaction

