
TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

CHAPITRE II

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Sommaire

Introduction	3
I Vitesse d'une réaction chimique pour un système fermé	3
I.1 Hypothèses de travail de la cinétique chimique	3
I.2 Vitesse de réaction	4
I.3 Autres définitions	4
II Facteurs cinétiques - Modification de la vitesse de réaction	5
II.1 Le facteur concentration	5
II.1.a Observation	5
II.1.b Ordre	5
II.1.c Loi de Van't Hoff	5
II.2 Le facteur température	6
II.2.a Observation	6
II.3 Rayonnement et rôle des catalyseurs	8
III Pourquoi chercher à connaître la loi de vitesse ?	8
IV Détermination des ordres partiels et de l'ordre global	8
IV.1 Utilisation de mélanges stoechiométriques	9
IV.2 Dégénérescence de l'ordre	9
IV.3 Méthodes de détermination d'un ordre, global ou partiel	10
IV.3.a Méthode intégrale	10
IV.3.b Ordre 1	11
IV.3.c Ordre 2	11
IV.3.d Intérêt	12
IV.3.e Méthode des temps de demi-réaction	12
IV.3.f Méthode différentielle	13
IV.3.g Méthode des vitesses initiales	14
V Les réactions simples à connaître	14
VI Appendice - Cinétique des réactions complexes	15
VI.1 Réactions parallèles	15
VI.2 Réactions opposées	16
VI.3 Réactions successives	18
VI.3.a Approximation de l'étape cinétiquement déterminante A.E.C.D.	19
VI.3.b Intermédiaire réactionnel	19
VI.3.c Approximation de l'état quasi-stationnaire A.E.Q.S.	19

Introduction

Définition II.1 – Cinétique chimique

La cinétique chimique étudie l'évolution d'un système chimique au cours du temps.

- ★ Sur le plan macroscopique, elle s'attache à la détermination de l'expression $v(t)$ de la vitesse d'une réaction, appelée **loi de vitesse**, lorsque celle-ci existe.
- ★ Sur le plan microscopique, elle s'attache à déterminer le mécanisme d'une réaction à l'échelle atomique et moléculaire, en étudiant les différentes étapes de cette réaction.

Objectif II.1 – Rôle de l'étude cinétique

L'importance de la cinétique est double.

- ★ Sur le plan industriel, on cherche à contrôler, et si possible à augmenter, la vitesse d'une réaction pour obtenir une production rapide.
- ★ Sur le plan théorique, la cinétique permet d'accéder aux mécanismes réactionnels, et ainsi de connaître les paramètres orientant une réaction complexe dans un sens ou dans un autre.

Dans ce chapitre, nous définirons d'abord la vitesse de réaction d'un système fermé et nous montrerons comment il est possible d'exprimer cette vitesse sous forme d'une loi de vitesse. Nous montrerons ensuite comment déterminer expérimentalement l'expression de la loi de vitesse dans les cas simples rencontrés en pratique, notamment en travaux pratiques. Enfin, nous nous intéresserons à des réactions plus complexes dans lesquelles la loi de vitesse résulte d'une succession d'*étapes ou actes élémentaires*. On fera alors le lien entre la loi de vitesse expérimental, le *mécanisme réactionnel* et la composition du système à l'état final.

I Vitesse d'une réaction chimique pour un système fermé

La cinétique chimique étudie l'évolution temporelle de réactions thermodynamiquement possibles, c'est-à-dire spontanées. Mais attention, « spontané » ne veut pas dire « rapide » ! Une réaction peut en effet être possible mais nécessiter un temps infini pour être réalisée.

I.1 Hypothèses de travail de la cinétique chimique

Définition II.2 – Hypothèse de la cinétique en phase homogène

Notre étude cinétique des réactions chimiques se fera dans le cadre des hypothèses suivantes :

- ★ L'enceinte, appelée *réacteur*, dans laquelle se déroule la réaction est un **système fermé**.
- ★ Le volume V du réacteur est constant : on parle de **réacteur isochore**.
- ★ La composition du réacteur est supposée uniforme à tout instant et le milieu réactionnel ne comporte qu'une seule phase. On parle alors de **cinétique homogène**. La réaction n'a lieu qu'entre des réactifs appartenant à une même phase.

I.2 Vitesse de réaction

Définition II.3 – Vitesse de réaction

Pour un système fermé de composition uniforme et de volume V , la **vitesse globale volumique** v de la réaction d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$ est égale au quotient par le volume V de la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Remarque : la vitesse v , comme le quotient de réaction Q ou la constante d'équilibre $K(T)$, ne peut être définie qu'après écriture de l'équation de réaction.

Propriété II.1 – Vitesse de réaction

- ★ La vitesse volumique globale est mesurée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- ★ La vitesse volumique globale ne dépend pas du réactif ou du produit à partir duquel on l'exprime, il s'agit de **LA** vitesse de réaction.
- ★ Dans le cas de système homogène, le quotient $\frac{n_i}{V}$ n'est autre que la concentration $[B_i]$ en l'espèce B_i dans le mélange. D'après la définition ?? de l'avancement chimique, la vitesse globale volumique peut alors s'écrire :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}$$

où on le rappelle ν_i est positif si B_i est un produit et négatif si B_i est un réactif.

I.3 Autres définitions

Définition II.4 – Formation d'un produit ou disparition d'un réactif

- ★ **Vitesse volumique de formation du constituant P_i** , notée v_{f,P_i} pour le constituant P_i :

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

- ★ **Vitesse volumique de disparition du constituant R_i** , notée v_{d,R_i} pour le constituant R_i :

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

Ces vitesses sont instantanées et **algébriques** : si le corps est effectivement produit par la réaction, sa quantité de matière augmente et sa vitesse de formation est positive. S'il est consommé, sa vitesse de formation est négative.

II Facteurs cinétiques - Modification de la vitesse de réaction

II.1 Le facteur concentration

II.1.a Observation

La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations des réactifs diminuent. C'est pourquoi la vitesse décroît généralement avec l'avancement.

II.1.b Ordre

Définition II.5 – Ordre d'une réaction

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à température T constante, la vitesse globale volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs.

Pour une réaction d'équation $\sum_i \alpha_i R_i = \sum_i \beta_i P_i$ admettant un ordre, on aura donc :

$$v = k \prod_{i \text{ réactifs}} [R_i]^{p_i}$$

Remarque : si la réaction ne satisfait pas à une relation de ce type, on dit que *la réaction n'admet pas d'ordre*.

Propriété II.2 – Ordre d'une réaction

★ p_i est l'**ordre partiel** de la réaction par rapport au réactif R_i . La somme des ordres partiels est égale à l'**ordre global**, noté p de la réaction :

$$p = \sum_i p_i$$

- ★ k est appelée **constante de vitesse** et sa dimension est $[k] = [T]^{-1}[C]^{-(p-1)}$. On ne doit évidemment pas la confondre avec $K(T)$.
- ★ L'ordre partiel par rapport à un réactif est déterminé par l'expérience et peut différer du nombre stoechiométrique de ce réactif. Les ordres partiels sont des nombres, entiers ou non, positifs, négatifs ou nuls.
- ★ Si la réaction de définition de l'ordre n'est pas satisfaite à tout instant, mais seulement pour $t = 0$, on dit alors que la réaction n'admet pas d'**ordre courant**, mais seulement un **ordre initial**. Il peut arriver que la réaction admette un ordre initial et un ordre courant différents.
- ★ La concentration des produits ou celles d'espèces n'apparaissant pas dans l'équation (ex : catalyseur, inhibiteur, ions spectateurs, ...) peuvent intervenir dans l'expression de la vitesse volumique globale de la réaction.

II.1.c Loi de Van't Hoff

Définition II.6 – Loi de Van't Hoff

Une réaction suit la loi de Van't Hoff lorsque, **pour tout réactif**, l'ordre partiel p_i est égal à α_i .

Remarque : On dit aussi que la réaction admet un ordre simple.

Exercice II.1 – Quelques exemples

- ★ $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$
Cette équation admet la loi de vitesse : $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$. Commentaires ?
- ★ Décomposition du pentaoxyde d'azote : $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
Cette équation admet la loi de vitesse : $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1$. Commentaires ?
- ★ Pyrolyse de l'éthanal : $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Pour $t \simeq 0$: $v_0 = k [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}$.
Pour $t \neq 0$: $v = k' [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$.
- ★ Réaction du dibrome avec le dihydrogène : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$
Pour $t \simeq 0$: $v_0 = k [\text{H}_2]_0^1 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$.
Mais ensuite, il n'existe pas d'ordre courant : $v = k \frac{[\text{H}_2]_0^1 [\text{Br}_2]_0^{1/2}}{k' [\text{Br}_2]^1 + k'' [\text{HBr}]^1}$

II.2 Le facteur température

Propriété II.3 – Influence de la température sur la vitesse d'une réaction

La constante de vitesse k d'une réaction chimique dépend fortement de la température.
En règle générale, **la vitesse de réaction augmente avec la température.**

II.2.a Observation

Théorème II.1 – Loi empirique d'Arrhénius

Svante Arrhénius (1859-1927), chimiste suédois et prix Nobel de chimie en 1903, a établi en 1889 une loi empirique rendant compte des effets de la température sur la cinétique d'une réaction chimique. Cette équation n'étant basée que sur des observations expérimentale et n'étant pas vérifiée dans toutes les situations pratiques (cas des réactions enzymatiques), elle est dite *empirique*. Elle peut se mettre sous deux formes :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

où

- ★ E_a est une grandeur appelée *énergie d'activation*, elle est de l'ordre de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et reste positive ou nulle ;
- ★ R est la constante des gaz parfaits et vaut $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- ★ T est la température du système physico-chimiste ;
- ★ A est appelé *facteur pré-exponentiel* ou *facteur de fréquence* qui dépend de la fréquence à laquelle les collisions efficaces se produisent et de la géométrie du système.
- ★ Plus l'énergie d'activation est élevée, plus il est difficile que la réaction se produise et plus la constante de vitesse est faible.

Conséquence : il faut retenir que, pour déterminer E_a et A , il suffit de mesurer k à différentes températures et de tracer la courbe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. On obtient alors une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$.

Deux modèles théoriques pouvant expliquer ces observations ont été développés dans la première moitié du XX^{ème} siècle. Le premier est basé sur la théorie des collisions mais le modèle le plus abouti est le modèle du *complexe activé*, basé sur la théorie thermodynamique statistique. Il a permis de comprendre les mécanismes reliant la température à la constante de vitesse.

La loi d'Arrhénius étant en accord avec cette théorie, ce sont les résultats de l'encadré précédent que nous utiliserons par la suite.

Théorème II.2 – Théorie du complexe activé - Démonstration expérimentale

Cette théorie développée en 1935 simultanément mais indépendamment par H.Eyring (1901-1981) chimiste américain, M.G. Evans (1904-1952) chimiste anglais et M. Polanyi (1891-1976) épistémologue hongrois, est construite autour de l'idée que pour passer des réactifs aux produits, les molécules initialement présentes doivent franchir une barrière d'énergie potentielle, appelée *énergie d'activation* E_a , qui correspond à la formation d'une espèce intermédiaire, appelée *complexe activé*, dans laquelle les nouvelles liaisons sont en cours de formation tandis que les liaisons initiales disparaissent.

Ce complexe activé, encore appelé *état de transition* par H.Eyring, est resté longtemps un concept théorique tant sa durée de vie est brève ($\simeq 10^{-13}$ s, on dit que *la population de cet état est nulle*). Ce n'est que depuis l'invention du laser femtoseconde - pulse laser d'une durée comprise entre 10 et $100 \cdot 10^{-15}$ s, mis au point par C. Shank (né en 1943) - qu'il a été possible de suivre leur évolution en temps réel dans certaines réactions et donc de prouver leur existence.

Remarque : cette mise en évidence expérimentale des états de transition a valu le prix Nobel de Chimie à Ahmed Zewail en 1999.

Prenons l'exemple théorique d'une réaction du type : $A + B \rightarrow C \rightarrow A + B + C$.

Au cours du temps, et donc en fonction de la valeur de la coordonnée de réaction (distance entre les molécules, les ions, ...), l'énergie potentielle du système fluctue (analogie complète avec le cours de mécanique) :

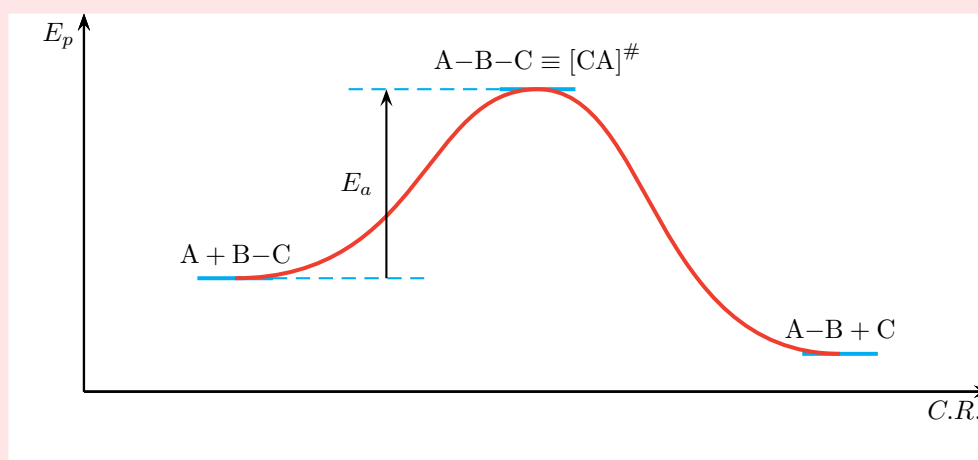


FIGURE II.1 – Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $A + B \rightarrow C \rightarrow A + B + C$ en fonction de la coordonnée de réaction ($C.R.$). $C.R.$ caractérise le chemin réactionnel suivi lors de la réaction et est notamment relié aux distances intermoléculaires qui varient au cours de la réaction.

On retrouve l'idée de la loi d'Arrhénius dans laquelle plus l'énergie d'activation est élevée, plus il est difficile que la réaction se produise car il est alors nécessaire que le système dispose de suffisamment d'énergie (cinétique, thermique, ...) pour franchir la barrière (comme on gravirait une montagne). Plus la réaction est difficile à réaliser, plus naturellement la constante de vitesse devient faible.

II.3 Rayonnement et rôle des catalyseurs

Propriété II.4 – rayonnement et énergie d'activation

L'énergie d'activation est très souvent d'origine thermique, mais elle peut provenir aussi d'un rayonnement lumineux. Un des réactifs doit alors pouvoir absorber des photons d'énergie $h\nu$, de manière à ce que les molécules de réactif se trouvent initialement dans un état excité.

Définition II.7 – Rôle des catalyseurs

Un catalyseur **accélère** une réaction chimique spontanée **sans modifier l'état final**, et donc l'avancement final de la réaction (la composition finale est atteinte plus rapidement). Il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction et ne subit pas de transformation.

III Pourquoi chercher à connaître la loi de vitesse ?

Les industriels cherchent à minimiser leurs coûts, à garantir la qualité de leurs produits et assurer la sécurité de leurs sites de production. Ils souhaitent minimiser les concentrations des réactifs qu'ils introduisent tout en maintenant une production constante et rapide sans pour autant risquer un phénomène d'emballement.

Pour que cette optimisation fonctionne, il est nécessaire que la mesure de la vitesse de réaction se fasse de façon continue et quasiment en temps réel.

Méthode II.1 – Suivi cinétique d'une réaction

Il faut donc déterminer les valeurs des concentrations $[B_i](t)$ à différents instants de la réaction sans pour autant perturber le système. On peut :

- ★ soit utiliser des *méthodes chimiques* dans lesquelles la détermination de la concentration de l'espèce choisie repose sur une réaction de dosage.
 - ☺ elles sont simples à mettre en oeuvre,
 - ☹ on a recours à des prélèvements et à des dosages hors du mélange réactionnel ce qui peut modifier les mesures de vitesse.
- ★ soit utiliser des *méthodes physiques* qui consistent à suivre l'évolution d'une grandeur physique (pression, absorbance, conductance, pH...) directement liée aux concentrations des espèces en réaction.
 - ☺ elles ne perturbent pas le système,
 - ☹ doivent s'adapter au dispositif expérimental *in situ*.

Nous reviendrons sur plusieurs de ces techniques en travaux pratiques.

Une fois les valeurs des concentrations connues au cours du temps, il est possible de remonter à la loi de vitesse comme nous allons le voir dans la suite de ce cours.

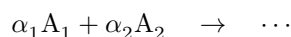
IV Détermination des ordres partiels et de l'ordre global

Dans la suite de ce cours, nous allons admettre que les différentes réactions admettent un ordre et que l'ordre initial et l'ordre courant d'une même réaction sont égaux.

Remarque : si la vitesse de la réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs la détermination des ordres partiels nécessite la mise en oeuvre de plusieurs séries d'expériences réalisées à la même température afin de travailler à k constant.

IV.1 Utilisation de mélanges stoechiométriques

Considérons une réaction d'ordre partiel p_1 par rapport à un réactif A_1 et p_2 par rapport à un réactif A_2 d'équation :



On suppose le mélange initial stoechiométrique : $\frac{[A_1]_0}{\alpha_1} = \frac{[A_2]_0}{\alpha_2}$ et donc **à tout instant** $\frac{[A_1](t)}{\alpha_1} = \frac{[A_2](t)}{\alpha_2}$. La vitesse de réaction s'écrit alors :

$$v = k [A_1]^{p_1} [A_2]^{p_2} = k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{p_2} [A_1]^{(p_1+p_2)} = k_{app} [A_1]^{(p_1+p_2)}$$

On voit donc que dans le cas d'un mélange stoechiométrique la vitesse de réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre $(p + q)$ par rapport à A_1 et de constante de vitesse apparente :

$$k_{app} = k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{p_2}$$

Remarque : on aurait très bien pu faire la même chose en exprimant la loi de vitesse en fonction de $[A_2]$. On aurait obtenu le même type de résultat mais avec une constante k_{app} différente.

Propriété II.5 – Utilisation de mélanges stoechiométriques

L'utilisation de **mélanges stoechiométriques** permet de remonter facilement à la valeur de **l'ordre global** de la réaction.

Exercice II.2 – TD n°5 - Exercice n°4 - question 1.

IV.2 Dégénérescence de l'ordre

Propriété II.6 – Réactif en large excès

Lorsqu'un réactif garde une concentration pratiquement constante au cours d'une réaction dans laquelle il est impliqué, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction puisque la quantité de réactif associé n'évolue pas.

On dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre par rapport à ce réactif**.

Remarque : la concentration de ce réactif intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire d'une constante de vitesse apparente.

Méthode II.2 – Mise en situation pratique

On retiendra que l'introduction en large excès de **tous les réactifs sauf un**, permet d'étudier la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant. On peut alors déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif.

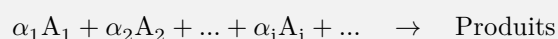
Exercice II.3 – TD n°5 - Exercice n°4 - question 2.**IV.3 Méthodes de détermination d'un ordre, global ou partiel**

Maintenant que nous connaissons les situations permettant de relier la vitesse d'une réaction à un ordre global et à un ordre partiel, nous pouvons étudier les techniques permettant d'extraire les valeurs de ces ordres. Toutes les méthodes que nous allons décrire dans cette partie, bien que portant des noms différents, découlent de la même équation (cf. "méthode intégrale").

Seule la mise en oeuvre expérimentale pour aboutir au résultat cherché change d'une méthode à une autre.

IV.3.a Méthode intégrale**Exercice II.4 – Mise en autonomie guidée**

Soit une réaction d'équation :



d'ordre p_j inconnu par rapport au réactif A_j et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs.

La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k [A_j]^{p_j}$$

On obtient ainsi une équation différentielle non linéaire à résoudre :

$$v = -\frac{1}{\alpha_j} \frac{d[A_j]}{dt} \Rightarrow -\frac{1}{\alpha_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k [A_j]^{p_j}$$

Méthode II.3 – Appliquer la méthode intégrale

Pour résoudre cette équation différentielle, on fait une hypothèse sur la valeur de p_j .

On détermine alors la fonction $F([A_j])$ dont la représentation en fonction du temps est une droite :

$$F([A_j]) = a + bt$$

L'ordonnée à l'origine a et la pente b sont alors reliées à l'ordre de la réaction p_j et à la constante de vitesse k .

IV.3.b Ordre 1

Exercice II.5 – Application - cas $p_j = 1$

★ Par intégration directe :

$$\frac{d[A_j]}{dt} + \alpha_j k [A_j] = 0 \Rightarrow [A_j](t) = K \exp(-\alpha_j k t) \quad \text{avec} \quad K = [A_j]_0$$

d'où :

$$\ln \left(\frac{[A_j](t)}{[A_j]_0} \right) = -\alpha_j k t \quad \text{soit} \quad \boxed{\ln([A_j](t)) = \ln([A_j]_0) - \alpha_j k t}$$

★ Par séparation des variables :

$$-\frac{1}{\alpha_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k [A_j] \Rightarrow \frac{d[A_j](t)}{[A_j](t)} = -\alpha_j k dt \Rightarrow \int_{[A_j]_0}^{[A_j](t)} \frac{d[A_j](t')}{[A_j](t')} = -\alpha_j k \int_0^t dt'$$

d'où :

$$\ln \left(\frac{[A_j](t)}{[A_j]_0} \right) = -\alpha_j k t \quad \text{soit} \quad \boxed{\ln([A_j](t)) = \ln([A_j]_0) - \alpha_j k t}$$

Quelle que soit la technique utilisée, on trouve que la fonction de $[A_j]$ à représenter pour obtenir une évolution temporelle affine est :

$$\boxed{F([A_j]) = \ln([A_j](t))}$$

IV.3.c Ordre 2

Exercice II.6 – Application - cas $p_j = 2$

Attention ! Ici, l'équation différentielle est non-linéaire.

On utilise à nouveau la méthode de séparation des variables.

$$-\frac{1}{\alpha_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k [A_j]^2 \Rightarrow \frac{d[A_j](t)}{[A_j]^2(t)} = -\alpha_j k dt \Rightarrow \int_{[A_j]_0}^{[A_j](t)} \frac{d[A_j](t')}{[A_j]^2(t')} = -\alpha_j k \int_0^t dt'$$

d'où :

$$-\left(\frac{1}{[A_j](t)} - \frac{1}{[A_j]_0} \right) = -\alpha_j k t \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{1}{[A_j](t)} = \frac{1}{[A_j]_0} + \alpha_j k t}$$

Pour $p_j = 2$, on trouve que la fonction de $[A_j]$ à représenter pour obtenir une évolution temporelle affine est :

$$\boxed{F([A]) = \frac{1}{[A_j](t)}}$$

IV.3.d Intérêt

En pratique, la méthode intégrale est souvent mise en oeuvre pour vérifier l'ordre proposé par l'énoncé.

On trace, grâce aux valeurs expérimentales fournies dans l'énoncé, différentes courbes $F([A_j])$ correspondant à diverses hypothèses sur l'ordre. On retiendra l'hypothèse pour laquelle la courbe obtenue est une droite.

Pour cela, à l'aide d'une calculatrice, on réalise une régression linéaire. On pourra estimer que l'hypothèse est bien vérifiée si la valeur absolue du coefficient de corrélation est suffisamment proche de 1 (on prendra $R > 0,99$).

Il faut donc impérativement être capable de faire une régression linéaire à la calculatrice !

Exercice II.7 – Application : TD n°5 - Exercice n°9

IV.3.e Méthode des temps de demi-réaction

Remarque préliminaire : cette méthode est analogue à celle employée en physique nucléaire pour déterminer la radioactivité d'un isotope.

Définition II.8 – Temps de demi-réaction

On appelle *temps de demi-réaction* et on note $\tau_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de réactif limitant initialement introduite.

Reprenons l'étude précédente de la méthode intégrale et arrêtons nous après établissement de l'équation différentielle :

$$\frac{d[A_j]}{[A_j]^{p_j}} = -k\alpha_j dt$$

Résolvons par séparation des variables cette équation dans le cas général où $p_j \neq 1$:

$$\int_{[A_j]_0}^{[A_j]} \frac{d[A_j]}{[A_j]^{p_j}} = -k\alpha_j \int_0^t dt' \Rightarrow -\frac{1}{(p_j - 1)[A_j]^{p_j-1}} - \left(-\frac{1}{(p_j - 1)[A_j]_0^{p_j-1}} \right) = -k\alpha_j t$$

Pour $\tau_{1/2}$, la concentration a diminué de moitié donc à cet instant : $[A_j](\tau_{1/2}) = \frac{[A_j]_0}{2}$. On en déduit :

$$\frac{2^{p_j-1} - 1}{(p_j - 1)[A_j]_0^{p_j-1}} = k\alpha_j \tau_{1/2}$$

Propriété II.7 – Temps de demi-réaction

Quelque soit l'ordre p_j de la réaction, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance $p_j - 1$.

Méthode II.4 – Temps de demi-réaction

En mesurant expérimentalement ce temps de demi-réaction, on peut déterminer l'ordre p_j .
On tracera pour cela $\ln \tau_{1/2}$ en fonction de $\ln [A_j]_0$, et on obtiendra une droite de pente $1 - p_j$ que l'on pourra déterminer par régression linéaire.

Remarque : dans le cas où $p_j = 1$, le temps de demi-réaction est indépendant de la valeur de $[A_j]_0$.

Exercice II.8 – Application : TD n°5 - Exercice n°8**IV.3.f Méthode différentielle**

Nous avons maintenant bien compris que de façon générale :

$$v = \frac{1}{-\alpha_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k [A_j]^{p_j}$$

et donc à tout instant :

$$\ln v = \ln k + p_j \ln [A_j]$$

Méthode II.5 – Application de la méthode différentielle

Si l'on détermine expérimentalement les valeurs $[A_j](t_k)$ pour différents instants t_k suffisamment rapprochés, il est possible d'estimer la vitesse à tout instant $t \in [t_k, t_{k+1}]$ par :

$$v(t_k) \simeq \frac{1}{-\alpha_j} \frac{[A_j](t_{k+1}) - [A_j](t_k)}{t_{k+1} - t_k}$$

Une régression linéaire de $\ln v = f(\ln([A_j](t)))$ correspondant à une droite permet de déterminer sa pente p_j , c'est-à-dire l'ordre de la réaction, et l'ordonnée à l'origine $\ln k$, c'est-à-dire la valeur de la constante de vitesse.

C'est l'une des méthodes privilégiées pour déterminer ou vérifier une loi de vitesse

⇒ TP : Suivi conductimétrique d'une réaction chimique.

IV.3.g Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre initial de la réaction et non son ordre courant.

Méthode II.6 – Application de la méthode des vitesses initiales

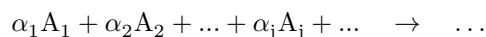
On réalise une série d'expériences à une même température. Au cours de chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration $[A_j]$ en fonction d'une concentration $[A_j]_0$ connue.

On détermine v_0 dans chaque cas en estimant la pente à l'origine de la courbe $[A_j](t)$. On obtient ainsi une relation du type : $v_0 = f([A_j]_0)$. Or, par définition de l'ordre initial, v_0 s'écrit aussi $v_0 = k([A_j]_0)^{p_j}$ et le tracé de $\ln v_0$ en fonction de $\ln [A_j]_0$ fournit une droite de pente p_j et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Exercice II.9 – Application : TD n°5 - Exercice n°6

V Les réactions simples à connaître

On s'intéresse à la réaction d'équation :



possédant un ordre p_j par rapport au réactif A_j et aucun ordre par rapport à l'ensemble des autres réactifs.

La vitesse de cette réaction s'écrit : $v = \frac{1}{-\alpha_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k[A_j]^{p_j}$.

	Ordre 0 ($p_j = 0$)	Ordre 1 ($p_j = 1$)	Ordre 2 ($p_j = 2$)
Loi de vitesse de la réaction	$v = k[A_j]^0 = k$	$v = k[A_j]$	$v = k[A_j]^2$
Equation différentielle vérifiée par $[A_j]$	$\frac{d[A_j]}{dt} + \alpha_j k = 0$	$\frac{d[A_j]}{dt} + \alpha_j k[A_j] = 0$	$\frac{d[A_j]}{dt} + \alpha_j k[A_j]^2 = 0$
Expression de $[A_j]$ en fonction du temps	$[A_j] = [A_j]_0 - \alpha_j kt$	$[A_j] = [A_j]_0 \exp(-\alpha_j kt)$	$\frac{1}{[A_j]} = \frac{1}{[A_j]_0} + \alpha_j kt$
Fonction de $[A_j]$ affine du temps	$[A_j]$	$\ln [A_j]$	$\frac{1}{[A_j]}$
$\tau_{1/2}$	$\frac{[A_j]_0}{2\alpha_j k}$	$\frac{\ln 2}{\alpha_j k}$	$\frac{1}{\alpha_j k [A_j]_0}$

Tableau II.1 – Récapitulatif des situations expérimentales qu'on pourrait rencontrer

VI Appendice - Cinétique des réactions complexes

Les réactions complexes résultent de l'intervention de plusieurs réactions simples. Dans un processus complexe mettant en jeu plusieurs réactions, **on ne peut définir une vitesse volumique globale de réaction mais seulement s'intéresser aux vitesses de formation et de disparition des différents constituants.**

Nous allons étudier dans cette partie trois types de processus complexes.

VI.1 Réactions parallèles

Définition II.9 – Parallèles ou jumelles

Les *réactions parallèles* sont des réactions ayant au moins un réactif en commun et se déroulant simultanément.

Les *réactions jumelles* sont des réactions parallèles ayant les mêmes réactifs.

Exercice II.10 – Mise en oeuvre

Considérons deux réactions jumelles, supposées quantitatives, toutes deux d'ordre 1 par rapport au réactif A, et de constantes de vitesse respectives k_1 et k_2 :



D'après ce que nous avons vu dans les parties précédentes, on peut écrire :

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{total}} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 1}} + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 2}} = -v_1 - v_2 = -(k_1 + k_2) [A]$$

et

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 = k_1 [A] \quad \text{et} \quad \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 [A]$$

On suppose qu'à $t = 0$, la concentration en A vaut $[A]_0$ et que les concentrations initiales en B et C sont nulles. On en déduit que :

$$[A](t) = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$[B](t) = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t])$$

$$[C](t) = [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t])$$

La figure ci-dessous montre l'évolution des concentrations des trois espèces pour le jeu de valeurs suivant : $[A]_0 = 5 \text{ mol.L}^{-1}$; $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 2 \text{ s}^{-1}$.

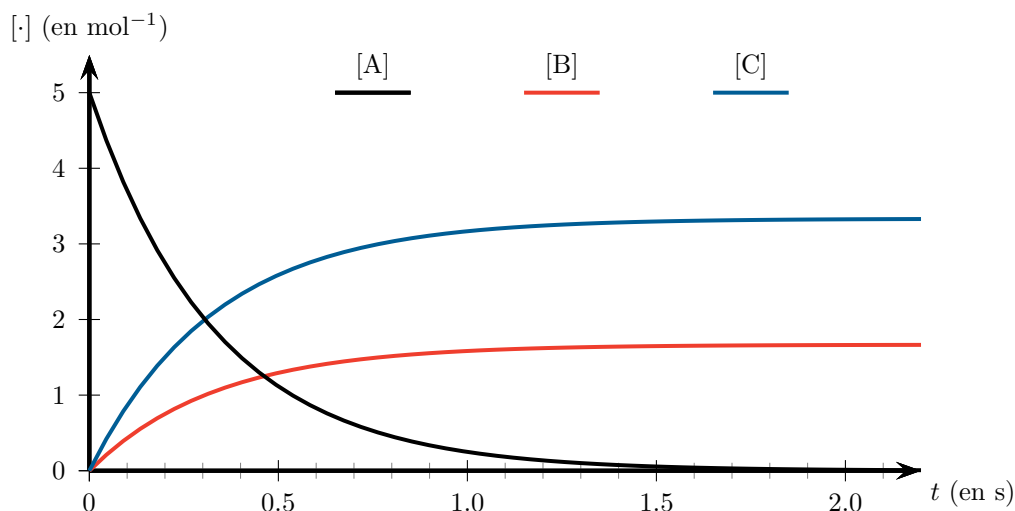


FIGURE II.2 – Réactions parallèles : contrôle cinétique

On constate qu'à tout instant, les concentrations de B et C sont de rapport constant $\frac{k_1}{k_2}$.

Propriété II.8 – Réactions parallèles

Ce résultat est généralisable à toutes les réactions jumelles, non-renversables et ayant les mêmes ordres partiels. **La réaction la plus avancée est celle qui est la plus rapide : dans ce cas, la composition du système chimiques est dite *sous contrôle cinétique*, c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la stabilité relative des produits formés.** Le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus rapidement.

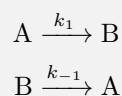
VI.2 Réactions opposées

Définition II.10 – Réactions opposées

En général, l'état final d'un système chimique est un équilibre où coexistent réactifs et produits. Cela suppose donc que la réaction directe (dans le sens \rightarrow) est limitée par la réaction opposée (dans le sens \leftarrow). On parle donc de *réactions opposées*.

Exercice II.11 – Mise en application

Considérons deux réactions opposées, toutes deux d'ordre 1, entre deux espèces A et B et notons k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse respectives de ces deux réactions :



D'après ce que nous avons vu dans les parties précédentes, on peut écrire :

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

et le tableau d'avancement volumique par rapport à l'espèce A de cet équilibre s'écrit lui :

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

Exercice II.11 – Mise en application (suite)

On peut ainsi obtenir une équation ne dépendant que de l'avancement volumique de la réaction :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_1(a-x) + k_{-1}(b+x) = -k_1a + k_{-1}b + (k_1 + k_{-1})x$$

qui se met sous la forme canonique suivante :

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1a - k_{-1}b$$

Il s'agit d'une équation différentielle linéaire du premier ordre en x que nous pouvons résoudre entièrement ($x = x_h + x_p$) grâce à la condition initiale (à $t = 0$, $x = 0$). On obtient alors finalement les concentrations en A et B en fonction du temps :

$$\begin{aligned} [A] &= \frac{k_{-1}(a+b)}{k_1+k_{-1}} + \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1+k_{-1}} \exp(-(k_1+k_{-1})t) \\ [B] &= \frac{k_1(a+b)}{k_1+k_{-1}} - \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1+k_{-1}} \exp(-(k_1+k_{-1})t) \end{aligned}$$

La figure ci-dessous montre l'évolution des concentrations des deux espèces pour le jeu de valeurs suivant : $a = 4 \text{ mol.L}^{-1}$; $b = 2 \text{ mol.L}^{-1}$; $k_1 = 3 \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 1 \text{ s}^{-1}$.

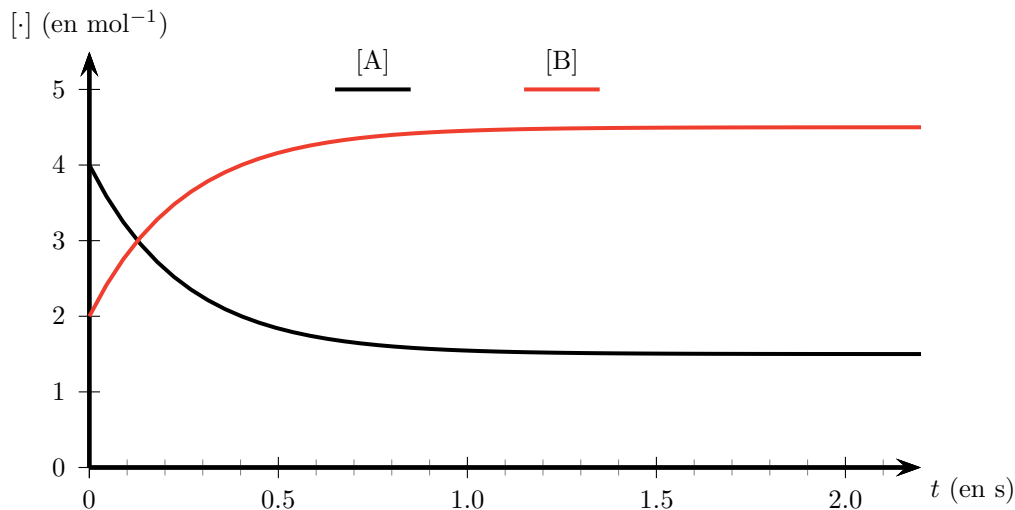


FIGURE II.3 – Réactions opposées : contrôle thermodynamique

Quand t tend vers l'infini, les concentrations $[A]$ et $[B]$ atteignent leur valeur d'équilibre :

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_{-1}(a+b)}{k_1+k_{-1}}$$

et

$$[B]_{\text{eq}} = \frac{k_1(a+b)}{k_1+k_{-1}}$$

Propriété II.9 – Equilibre thermodynamique

Lorsqu'un système est le siège de deux réactions opposées, réactifs et produits coexistent dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction. Le système étant le siège d'un équilibre chimique, **les concentrations satisfont à la constante d'équilibre K encore appelée constante thermodynamique.**

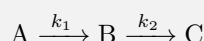
L'équilibre chimique est un équilibre *dynamique* car à tout instant les espèces fournies par une réaction sont consommées par l'autre de façon à ce qu'aucune de ces concentrations ne varie au cours du temps. **On dit que la composition du mélange est sous contrôle thermodynamique.**

VI.3 Réactions successives**Définition II.11 – Réactions successives**

Deux réactions sont dites *successives* ou *consécutives* si certaines espèces produites par la première réaction sont consommées par la seconde.

Exercice II.12 – Mise en application

Considérons deux réactions successives quantitatives, toutes deux d'ordre 1, se déroulant dans un système homogène et notons k_1 et k_2 les constantes de vitesse respectives de ces deux réactions :



D'après ce que nous avons vu dans les parties précédentes, on peut écrire :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (\text{II.3})$$

On suppose qu'à $t = 0$, la concentration en A vaut $[A]_0$ et que les concentrations initiales en B et C sont nulles.

De plus, on utilise l'équation traduisant la conservation de la matière, à savoir : $\forall t, [A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A]_0$. Tout ceci donne simplement :

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \exp(-k_1 t) \\ [B] &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \\ [C] &= [A]_0 \left[1 - \exp(-k_1 t) - \frac{k_2}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \right] \end{aligned}$$

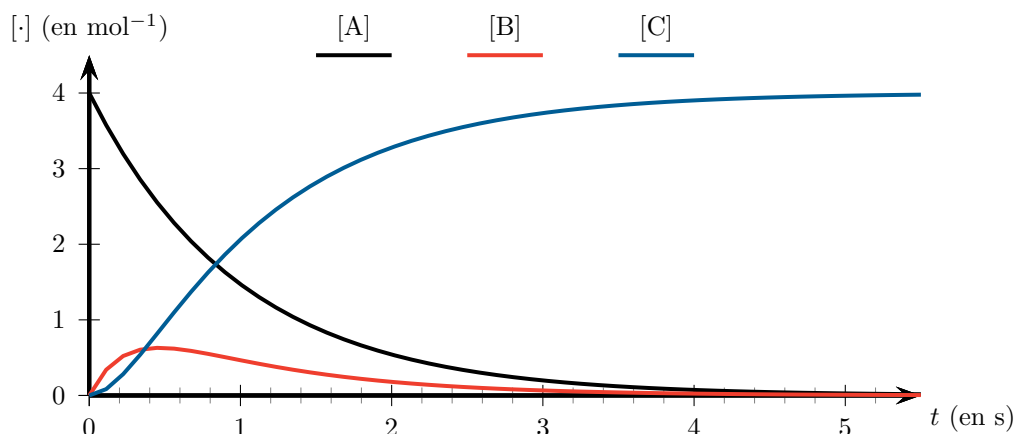


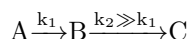
FIGURE II.4 – Réactions successives : approximation de l'état quasi-stationnaire

Par dérivation de la relation (II.3), on montre que la courbe $[C](t)$ admet un point d'inflexion quand la courbe $[B](t)$ passe par son maximum. C'est ce que l'on vérifie sur la figure précédente. De plus, les réactions étant quantitatives, on vérifie bien que :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [A](t) = \lim_{t \rightarrow \infty} [B](t) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} [C](t) = [A]_0$$

VI.3.a Approximation de l'étape cinétiquement déterminante A.E.C.D.

Dans le cas où $k_2 \gg k_1$:



l'espèce B apparaît par la première réaction mais disparaît aussitôt par la seconde. On dit alors que la première réaction est l'*étape cinétiquement déterminante*, c'est elle qui impose sa vitesse aux étapes suivantes et par conséquent à la réaction globale de formation de produits.

VI.3.b Intermédiaire réactionnel

On peut noter dans ces conditions ($k_2 \gg k_1$) que pour notre exemple $[B] \simeq 0$ et $\frac{d[B]}{dt} \simeq 0$. Ce résultat traduit l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée à l'espèce $[B]$ qui joue alors le rôle d'*intermédiaire réactionnel* dans la réaction $A \rightarrow C$.

VI.3.c Approximation de l'état quasi-stationnaire A.E.Q.S.

On parle aussi d'*approximation de Bodenstein*.

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction et consommé par une ou plusieurs autres réactions. Si l'une des réactions consommant I est beaucoup plus facile que la réaction de formation de I , il est possible de montrer qu'après un régime transitoire :

- ★ la concentration de I est très faible,
- ★ la réactivité de I est très grande : I se forme difficilement et disparaît facilement.

On est alors dans un *état stationnaire* où la concentration de l'intermédiaire ne varie plus :

$$\boxed{\frac{d[I]}{dt} = 0}$$

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé le contexte de la cinétique chimique, c'est-à-dire celui de l'étude temporelle des réactions chimiques. Nous avons défini les grandeurs caractéristiques de ce domaine scientifique et

avons déjà envisagé de nombreux exemples pratiques, utiles à connaître dans la perspective des exercices ou des devoirs. C'est dans ce contexte que nous allons traiter en approche documentaire les problématiques liées à l'utilisation de radionucléides au quotidien.

Il est clair néanmoins qu'à la fin de ce chapitre nous n'avons fait qu'aborder l'étude de réactions simples et que les procédés industriels actuels font appel à des réactions beaucoup plus complexes. L'objectif de l'approche documentaire sur les mécanismes réactionnels sera de rendre compte d'un point de vue microscopique de ces réactions complexes et de ramener leur étude, quand cela est possible, aux quelques cas que nous venons d'étudier.