

 χ 11 : Modélisation macroscopique : lois de vitesse et loi d'Arrhenius		<i>Transformation de la matière</i>
 Plan		 Documents
I Cinétique formelle 2 Définitions • Facteurs cinétiques B.1 Influence de la concentration : ordre d'une réaction 3 B.2 Influence de la température : loi d'Arrhénius 3 B.3 Catalyse 4		TD- χ 11
		 Exercices
II Réactions simples : intégration des lois de vitesses 4 Réaction d'ordre 0 • Réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif B.1 Intégration 5 B.2 Méthodes expérimentales 5 Réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif C.1 Méthodes expérimentales 6		
III Méthodes d'études expérimentales 6 Méthodes chimiques • Méthodes physiques		
IV Méthodes de détermination des ordres partiels 7 Méthode intégrale • Méthode différentielle • Mesures des vitesses initiales • Mesure du temps de demi-réaction • Détermination d'un ordre global dans un cas de mélange stoechiométrique. • Méthode d'Ostwald : dégénérescence de l'ordre		
V Cinétique de réactions complexes 12 Réactions opposées • Réactions parallèles • Réactions consécutives C.1 L'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AEQS) 16 C.2 Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) 17		
 Capacités exigibles		
<p>Relier la vitesse volumique de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> <p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse volumique de réaction.</p> <p>Exprimer la loi de vitesse dans le cas d'une réaction chimique admettant un ordre, en se limitant strictement à des cas d'ordre 0, 1 ou 2 pour un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques.</p> <p>Déterminer un temps de demi-réaction à partir d'une loi de vitesse.</p> <p>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou par la méthode intégrale.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</p> <p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, déterminer les ordres partiels, la constante de vitesse et l'énergie d'activation.</p>		

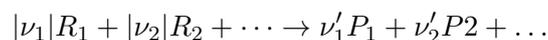
■ Cinétique formelle

A) Définitions

Nous allons faire deux hypothèses fondamentales pour la suite du chapitre :

- Système fermé
- Composition uniforme

Soit la réaction chimique :



avec $\nu_1, \nu_2 < 0$ et $\nu'_1, \nu'_2 > 0$

Définition 1 : Vitesse de formation et vitesse de disparition

💡 Remarque

Les vitesses de formation et de disparition sont égales au nombre stœchiométriques près.

Avec la définition précédente, la vitesse dépend des nombres stœchiométriques des réactifs et des produits. On fait intervenir l'avancement de la réaction .

Par définition :

Définition 2 : Vitesse volumique de réaction

Ainsi, dans un **système isochore** (volume V constant) et **monophasé** (une seule phase), on définit la vitesse volumique :

La vitesse volumique de réaction s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

B) Facteurs cinétiques

B.1 Influence de la concentration : ordre d'une réaction

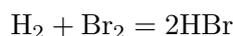
En règle générale, la vitesse de la réaction diminue quand la concentration des réactifs diminue.

Beaucoup de réactions admettent une loi cinétique de la forme :

🚫 **Attention :** Toutes les réactions n'admettent pas d'ordre et certaines admettent un ordre mais uniquement aux temps courts!

✓ Exemple

Soit la réaction :



Expérimentalement, on détermine que la loi de vitesse est :

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

Cette réaction n'admet pas d'ordre global.

Cependant

B.2 Influence de la température : loi d'Arrhénius

Une augmentation de température provoque une augmentation de la vitesse de réaction selon la loi empirique d'ARRHÉNIUS :¹

1. Svante August Arrhenius est un chimiste suédois, prix nobel en 1903. Dans un article intitulé « *De l'influence de l'acide carbonique dans l'air sur la température au sol* », il démontre que si le taux de CO₂ dans l'air double (par rapport à la valeur mesurée en 1886), alors la température au sol augmente de 4 à 5 °C. Il nomme cet effet, l'**effet de serre**.

On peut écrire la loi autrement :

Ainsi, si on trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln A$ et de coefficient directeur $-\frac{E_a}{R}$.

💡 Remarque

Il faut indiquer le coefficient de corrélation (r^2) qui tend vers 1 si les points sont alignés.
La loi d'ARRHÉNIUS s'écrit alors :

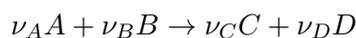
$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

B.3 Catalyse

III Réactions simples : intégration des lois de vitesses

A) Réaction d'ordre 0

Soit une réaction :



avec les $\nu_i > 0$, alors si la réaction est d'ordre 0 :

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

Or :

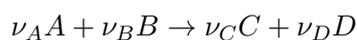
D'où

On appelle temps de demi-réaction, la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommée. En supposant que A est le réactif limitant alors à $t_{1/2}$:

B) Réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif

B.1 Intégration

Soit une réaction :



avec les $\nu_i > 0$, la réaction est d'ordre 1 par rapport à A et de 0 par rapport à B :

$$v = k[A]^1[B]^0 = k[A]$$

Or :

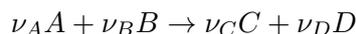
Le temps de demi-réaction, à $t_{1/2}$:

B.2 Méthodes expérimentales

Pour obtenir une régression linéaire, on trace :

C) Réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif

Soit une réaction :



avec les $\nu_i > 0$, la réaction est d'ordre 2 par rapport à A et de 0 par rapport à B :

$$v = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

Or :

Le temps de demi-réaction, à $t_{1/2}$:

C.1 Méthodes expérimentales

Pour obtenir une régression linéaire, on trace :

III Méthodes d'études expérimentales

Problème posé :

On dispose plus ou moins directement de l'évolution des concentrations (ou des pressions) des différentes espèces en fonction du temps.

A) Méthodes chimiques

À partir du moment où on étudie un phénomène dynamique, il faut que la méthode que l'on utilise ait un temps de réponse négligeable devant la vitesse de la réaction pour que l'on soit sûr de la précision de la mesure à l'instant t auquel elle a été effectuée.

Pour pallier ces différents inconvénients, lorsque l'on met en œuvre une méthode chimique, c'est-à-dire un dosage, on procède de la façon suivante :

- on effectue de faibles prélèvements à des dates précises, du mélange réactionnel. Il ne faut pas :
 - perturber la réaction en elle-même donc le volume du prélèvement doit être faible par rapport au volume total ;
 - que la réaction se poursuive dans le prélèvement donc on la stoppe soit par trempe c'est-à-dire par abaissement brutal de la température, soit par dilution ;

— on effectue ensuite le dosage de ces prélèvements par la méthode la plus appropriée de l'un des produits ou l'un des réactif.

Inconvénient majeur de ces méthodes : connaissance discontinue de l'évolution de la réaction.

B) Méthodes physiques

On étudie l'évolution d'une grandeur physique liée au système réactionnel en fonction du temps. Ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber le système et de donner, dans la plupart des cas, une indication instantanée. Par ailleurs, la grandeur physique étudiée peut être enregistrée, ce qui permet une connaissance continue du système. On peut étudier :

- Mesures d'une pression
- Spectrophotométrie d'absorption
- Polarisation rotatoire
- Méthodes électriques (pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie...)
- Calorimétrie
- Méthodes radiochimiques (mesure de l'activité pour des espèces radioactives)

Exercice 1

(Solution à la page 18)

On étudie la réaction suivante en phase gazeuse à volume constant V :



On désigne par a le nombre de moles initial de NO, par b le nombre de moles initial de H_2 . Au départ, il n'y a aucun produits de la réaction ; au bout d'un temps t , il est apparu x moles d'azote et la pression totale est p .

Établir la relation qui relie $\frac{dp}{dt}$ et la vitesse de la réaction.

IV Méthodes de détermination des ordres partiels

A) Méthode intégrale

Méthode 1 : Méthode intégrale

Il faut commencer par postuler un ordre qu'on vérifie expérimentalement avec les données de l'exercice.

- On suppose que la réaction est d'ordre 1, on trace alors $\ln[A] = f(t)$. On vérifie l'obtention d'une droite avec $r^2 \rightarrow 1$.
- Si on n'a pas obtenu une droite, alors on suppose un ordre 2 et on trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$. On recommence les vérifications.

💡 Remarque

Méthode simple et rapide ! Il faut néanmoins maîtriser l'outil « List » de votre calculatrice.

✍ Exercice 2

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse du saccharose noté S. On suppose que la réaction admet un ordre uniquement par rapport au saccharose.

$t(\text{h})$	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
$[\text{S}] (\text{mol.L}^{-1})$	1,00	0,920	0,847	0,779	0,717	0,660

1. Trouver l'ordre de la réaction et calculer la valeur de la constante cinétique k .
2. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur.
3. Que vaut $t_{1/2}$ si on double la concentration initiale $[\text{S}]_0$ en S?

B) Méthode différentielle**Méthode 2 : Méthode différentielle**

Soit A le réactif limitant admettant un ordre n :

1. Tracer $[A] = f(t)$, on obtient alors une courbe décroissante.
2. Déterminer la vitesse de réaction à différents instants t_i en calculant la dérivée à divers instants.
3. Tracer $\ln v = \ln(k[A]^n) = \ln k + n \ln[A]$.
4. La réaction admet un ordre si $\ln v = f(\ln[A])$ est une droite. Le coefficient directeur est alors n et l'ordonnée à l'origine $\ln k$.

💡 Remarque

Cette méthode permet de trouver l'ordre sans faire d'hypothèse mais elle s'avère généralement bien plus longue que la méthode intégrale.

C) Mesures des vitesses initiales

Méthode 3 : Méthode des vitesses initiales

Soit A le réactif limitant admettant un ordre initial n_0 (c-à-d aux temps courts) :

1. Tracer $[A] = f(t)$, on obtient alors une courbe décroissante.
2. Déterminer la vitesse de réaction à l'instant $t = 0$, notée v_0 , en mesurant la pente de la tangente à l'origine pour diverses concentrations initiales $[A]_0$.
3. Tracer $\ln v_0 = \ln(k[A]_0^{n_0}) = \ln k + n_0 \ln[A]_0$.
4. La réaction admet un ordre initial si $\ln v_0 = f(\ln[A]_0)$ est une droite. Le coefficient directeur est alors n_0 et l'ordonnée à l'origine $\ln k$.

💡 Remarque

Cette méthode est analogue à la méthode différentielle et elle est particulièrement adaptée aux réactions admettant uniquement un ordre aux temps courts.

D) Mesure du temps de demi-réaction

Faisons l'hypothèse que la loi de vitesse s'écrit :

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

Alors

— Ordre 0 :

— Ordre 1 :

— Ordre 2 :

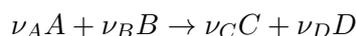
💡 Remarque

De manière générale, on peut montrer que

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

E) Détermination d'un ordre global dans un cas de mélange stœchiométrique.

Soit une réaction du type :



alors :

Pour déterminer l'ordre global de la réaction, on travaille en quantités stœchiométriques tel que $\frac{[A]_0}{\nu_A} = \frac{[B]_0}{\nu_B}$.

Ainsi, $\forall t$:

On peut donc réécrire la loi de vitesse en remplaçant $[A]$ et $[B]$ par leurs expressions respectives :

On peut alors déterminer la valeur de $a + b$ par les méthodes précédemment exposées.

💡 Remarque

Cette relation est d'autant plus facile à utiliser si $\nu_A = \nu_B$, néanmoins, elle présente un inconvénient majeur, on ne connaît pas les ordres partiels.

✍ Exercice 3

(Solution à la page 18)

On mélange, à 25 au temps $t = 0$, $62.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure ferrique FeCl_3 et $31.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure stanneux SnCl_2 . La réaction est suivie en dosant les ions ferreux formés à différents instants t :

t/min	0	1	3	7	17	40
$\text{Fe}^{2+} / 10^{-3}$	0	14,34	25,83	36,12	45,02	50,58

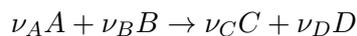
1. Les couples redox mis en jeu sont $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$. Écrire le bilan de la réaction étudiée.
2. On appelle a la concentration en Sn^{2+} et a_0 la concentration initiale en Sn^{2+} . En supposant que

les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques, établir l'équation différentielle en a régissant l'évolution cinétique de cette réaction.

3. Vérifier l'hypothèse précédente.

F) Méthode d'Ostwald : dégénérescence de l'ordre

Soit une réaction du type :



alors :

Pour déterminer l'ordre partiel par rapport à B , on travaille en large excès de A tel que $[A]_0 \gg [B]_0$. On pourra considérer que $\forall t, [A](t) \approx [A]_0$, constant. Ainsi :

On peut ensuite déterminer b et k_{app} par une des méthodes précédentes. Pour déterminer k et a , il suffit de répéter l'expérience en changeant la concentration en A par $[A]'_0$ mais en le gardant en large excès.

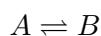
✓ Exemple

Lors de la seconde expérience, on choisit $[A]'_0 = 2[A]_0$. On trouve alors :

V Cinétique de réactions complexes

A) Réactions opposées

Soit l'équilibre :



Cet équilibre peut être décomposé en deux réactions simples :

💡 Remarque

On aurait pu retrouver ce résultat de manière plus directe puisqu'à l'équilibre :

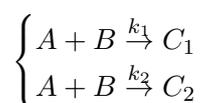
$$v = 0 \Leftrightarrow v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}$$

Finalement,

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

B) Réactions parallèles

Soient les deux réactions en parallèle :



On suppose un ordre 1 par rapport à A et un ordre 1 par rapport à B , alors les vitesses s'écrivent :

Or, par définition, les vitesses volumiques de formation des produits C_1 et C_2 s'écrivent :

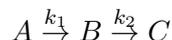
Conclusion :

Pour deux réactions jumelles non renversables et ayant les mêmes ordres partiels, la réaction la plus avancée est la plus rapide. La réaction est dite sous **contrôle cinétique**. Le produit le plus abondant est celui qui se forme le plus vite.

En revanche, si les réactions sont renversables (équilibrées) le produits le plus abondant est le plus stable, on dit alors que la réaction est sous **contrôle thermodynamique**. La cinétique sera prépondérante au temps court ca on peut négliger la réaction inverse.

C) Réactions consécutives

Soient les deux réactions consécutives :



On note $[A]_0$ la concentration initiale en A et $[B]_0 = [C]_0 = 0$.

On suppose un ordre 1 par rapport à A dans le premier équilibre et un ordre 1 par rapport à B dans l'équilibre suivant, alors les vitesses s'écrivent :

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2[B] \\ \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \end{cases}$$

La résolution mathématique amène à :

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



On peut tracer les différentes courbes des concentrations en A, B et C en fonction des paramètres k_1 et k_2 :

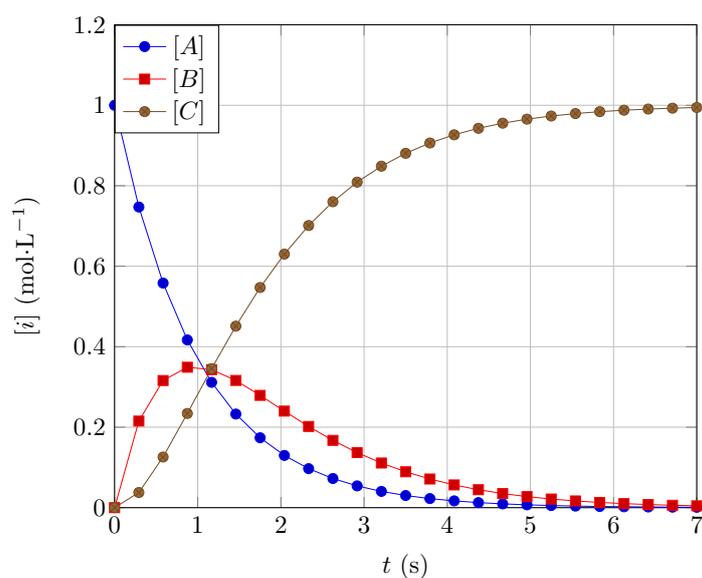
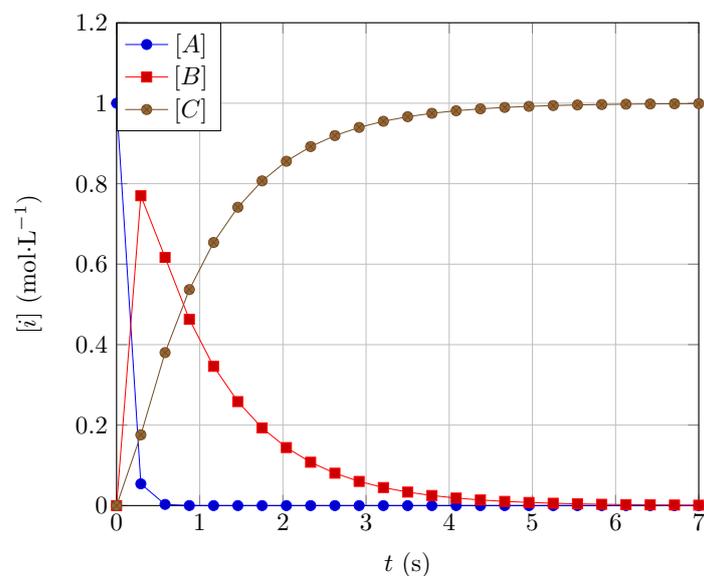
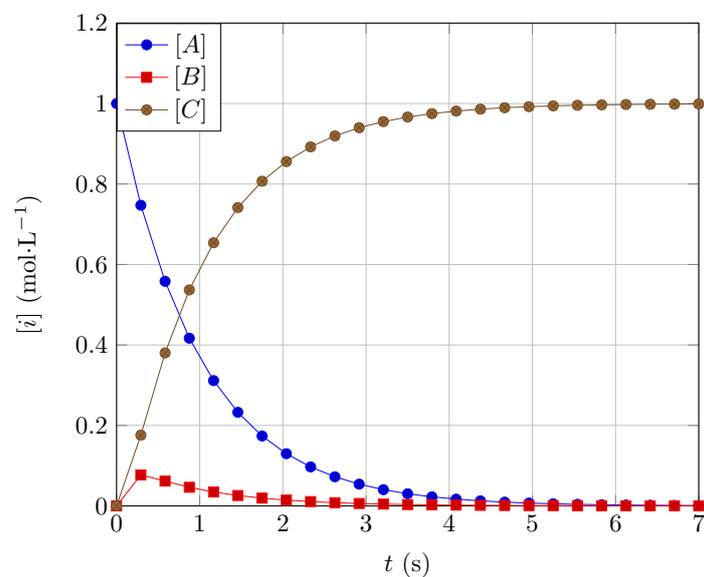


Figure 1 – Cas $k_1 \approx k_2$

Figure 2 – Cas $k_1 = 10k_2$ Figure 3 – Cas $k_1 = 0, 1k_2$

C.1 L'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AEQS)

- Cas $k_2 \gg k_1$.

Avec les courbes, on peut observer :



Ainsi :

- Cas $k_1 \gg k_2$.

L'étape 1 est facile et l'étape 2 est **difficile**. L'étape 2 est donc l'étape cinétiquement déterminante.

C.2 Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Reprenons le cas $k_1 \ll k_2$, alors on observe qu'après une légère période d'induction :

Propriété 1 : Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) ou Principe de Bodenstein

Solution de l'exercice 1 p.7

À l'aide du tableau d'avancement de la réaction, on détermine le nombre de moles de gaz à la date t :

$$n_{\text{gaz}} = a + b - 4x + x + 2x = a + b - x \Rightarrow p = \frac{(a + b - x)RT}{V} \Leftrightarrow x = -\frac{pV}{RT} + (a + b)$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{-1}{RT} \frac{dp}{dt}$$

Solution de l'exercice 3 p.10

1. Bilan de la réaction : $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$.

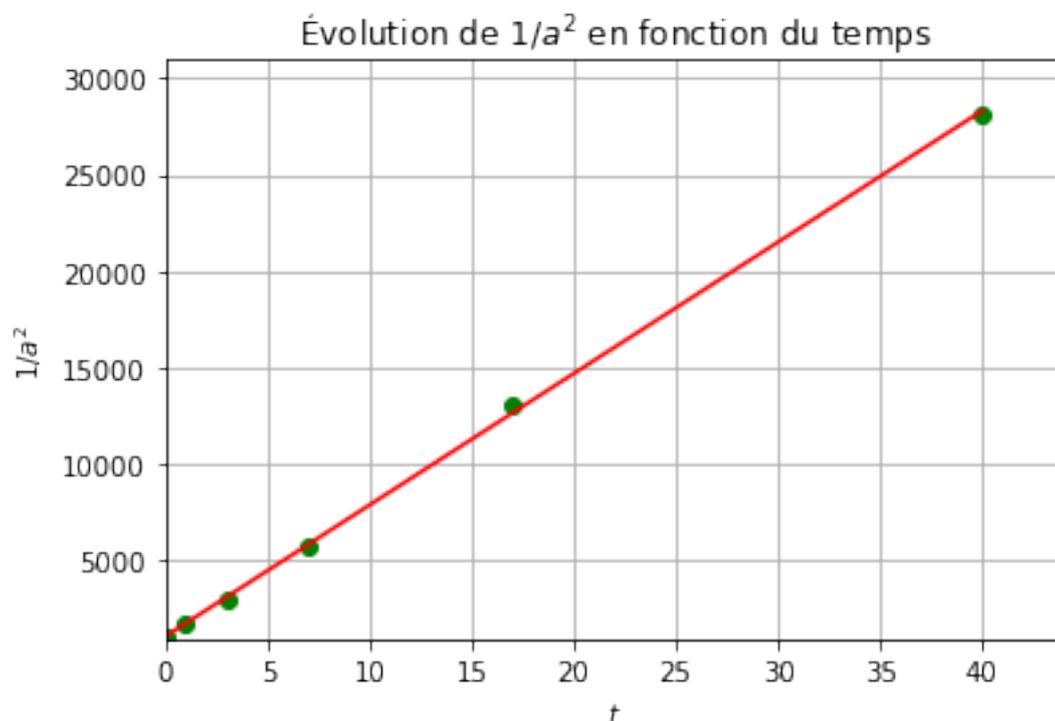
2. On travaille dans les proportions stœchiométriques. Si on définit la vitesse comme étant la vitesse de disparition de Sn^{2+} alors

$$v = -\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}] \Rightarrow -\frac{da}{dt} = 4ka^3$$

3. On intègre l'équation différentielle précédente

$$-\frac{da}{dt} = 4ka^3 \Leftrightarrow \frac{da}{a^3} = -4kdt \Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a_0^2} \right) = 4kt$$

donc en traçant $\frac{1}{a^2}$ en fonction de t on doit obtenir une droite de pente $8k$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{a_0^2}$. Or l'énoncé donne l'évolution de $[\text{Fe}^{2+}]$ en fonction du temps, il faut donc, pour avoir la valeur de a calculer $a = a_0 - \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{2}$:



On obtient bien une droite de pente positive et on vérifie la valeur de l'ordonnée à l'origine. On en déduit $k = 85.2 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Script python correspondant :

```
1 #!/usr/bin/env python
2 # coding : utf 8
3
4 # In[5] :
5
6
7 import matplotlib.pyplot as plt
8 import numpy as np
9
10 t=np.array([0,1,3,7,17,40]) # Tableaux de valeurs des instants t
11 C=np.array([0,14.34,25.83,36.12,45.02,50.58])*0.001 # Tableaux de valeurs des concentrations en Fe2+
12 a0=0.03125 # Concentration initiale en Sn4+ en mol.L l
13 a=a0 C/2 # Tableau de valeurs de Sn4+
14
15 #Régression linéaire
16 a2,b2 = np.polyfit(t,1/a**2,1)
17
18 plt.plot(t,1/a**2,'go')
19 plt.plot(t,a2*t+b2,color='r')
20 plt.xlim(0.9*np.min(t), 1.1*np.max(t))
21 plt.ylim(0.9*np.min(1/a**2), 1.1*np.max(1/a**2))
22 plt.xlabel('$t$')
23 plt.ylabel('$1/a^2$')
24 plt.title('Évolution de $1/a^2$ en fonction du temps')
25 plt.grid()
26 plt.show()
```

script-exo-3.py