

Cinétique chimique

Dans les cours précédents (solutions aqueuses) nous nous sommes avant tout intéressé à des notions telles que les constantes d'équilibres, ou encore les potentiels standards (dans le cas de l'oxydo-réduction) : ces notions permettent de prévoir uniquement la **possibilité** d'un processus chimique, ou encore (ce qui revient au même) le **sens** dans lequel il peut avoir lieu, sans se préoccuper de la vitesse du processus en question. On parle alors de considérations **thermodynamiques**. L'approche de la thermodynamique est centrée sur les **états du système** examiné, état initial, état final. **On s'intéresse au système chimique d'un point de vue macroscopique.**

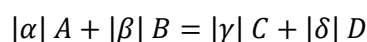
La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des transformations chimiques. Au contraire de l'approche thermodynamique, la cinétique s'intéresse au **chemin** par lequel une transformation s'effectue : mécanismes, états de transition, barrières énergétiques, etc. Ici, **le point de vue est microscopique**. Ainsi le temps, qui ne constitue pas une variable essentielle en thermodynamique classique, est la variable fondamentale de la cinétique chimique.

L'intérêt de la cinétique chimique est double :

- Intérêt pratique : prévision de la durée nécessaire aux transformations dans des conditions données, ce qui constitue un objectif important au laboratoire et dans l'industrie chimique.
- Intérêt théorique : la cinétique constitue pour le chimiste l'une des méthodes les plus générales pour obtenir des informations sur les mécanismes de la transformation d'un système chimique.

1. Vitesse d'une transformation chimique

Soit par exemple la réaction suivante :



A RETENIR

Par convention, on posera que lorsque la transformation chimique est écrite dans le sens indiqué ci-dessus qu'on utilisera des **coefficients stœchiométriques algébriques** :

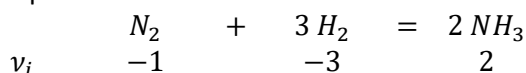
- Négatifs pour les réactifs : $\alpha, \beta < 0$
- Positifs pour les produits : $\gamma, \delta > 0$

On peut ainsi noter une transformation chimique de manière synthétique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Où les ν_i sont les nombres stœchiométriques algébriques.

Exemple :



Voici le tableau d'avancement correspondant à cette transformation, l'avancement à l'instant t étant noté $\xi(t)$:

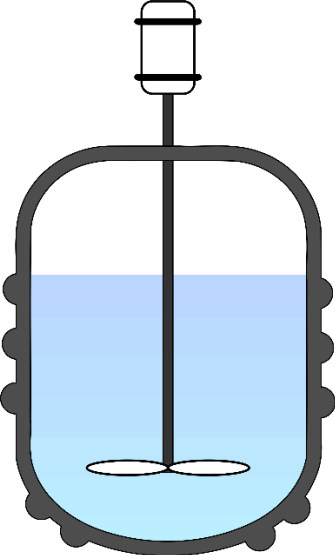

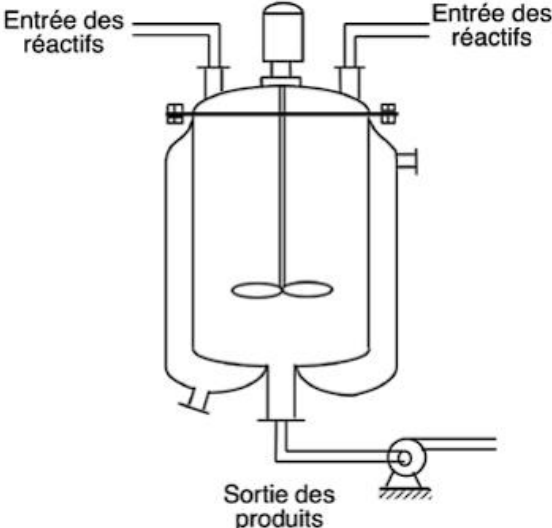

	$ \alpha A$	+	$ \beta B$	=	$ \gamma C$	+	$ \delta D$
Instant initial	n_{A0}		n_{B0}		n_{C0}		n_{D0}
Instant t	$n_{A0} + \alpha \xi(t)$		$n_{B0} + \beta \xi(t)$		$n_{C0} + \gamma \xi(t)$		$n_{D0} + \delta \xi(t)$
Instant $t + dt$	$n_A + dn_A$		$n_B + dn_B$		$n_C + dn_C$		$n_D + dn_D$
	$dn_A = \alpha d\xi$		$dn_B = \beta d\xi$		$dn_C = \gamma d\xi$		$dn_D = \delta d\xi$

Par définition la variation élémentaire de l'avancement est donnée par les relations suivantes :

$$d\xi(t) = \frac{dn_A}{\alpha} = \frac{dn_B}{\beta} = \frac{dn_C}{\gamma} = \frac{dn_D}{\delta}$$

L'enceinte dans laquelle se produit la transformation chimique se nomme le **réacteur**.

- En laboratoire, les réactions chimiques sont conduites sur de petites quantités de matière et les réactions n'échangent pas de matière avec le milieu extérieur, **les réacteurs sont fermés**. Ces réacteurs nécessitent le processus séquentiel : charge, démarrage, fonctionnement, décharge.
- Dans l'industrie, les réactions chimiques, menées sur de grandes quantités, utilisent souvent des **réacteurs ouverts**.

 <p>Diagramme d'un réacteur fermé. Il s'agit d'un récipient en forme de ballon avec un couvercle hermétique. À l'intérieur, il y a un liquide bleu et un agitateur central qui tourne.</p>	 <p>Photographie d'un réacteur fermé de laboratoire. C'est un appareil complexe en acier inoxydable avec un couvercle à visser, des tuyaux, des vannes et un agitateur central. Il est monté sur un socle et a des commandes électroniques.</p>	<p>Réacteur fermé</p>
 <p>Diagramme d'un réacteur ouvert. Le récipient a un couvercle ouvert. Deux tuyaux à l'entrée sont étiquetés 'Entrée des réactifs'. Un tuyau à la sortie est étiqueté 'Sortie des produits' et est connecté à une pompe. À l'intérieur, il y a un agitateur central.</p>	 <p>Photographie d'un réacteur ouvert industriel. C'est un grand appareil en acier inoxydable avec un couvercle ouvert, entouré de tuyaux, de vannes, de pompes et de supports jaunes.</p>	<p>Réacteur ouvert</p>

1.1. Vitesse instantanée de formation / disparition d'une espèce i

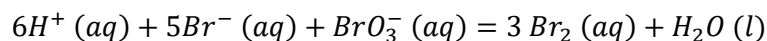
La **vitesse instantanée de formation** instantanée d'une espèce i est définie comme la variation de sa quantité de matière dn_i au cours du temps élémentaire dt :

$$v_i = \frac{dn_i}{dt} \quad \text{en mol.s}^{-1}$$

Si l'espèce i est consommée par la réaction, la vitesse v_i est négative. On parle alors de **vitesse de disparition**.

A VOUS DE JOUER

Soit la réaction suivante :



Donner l'expression des vitesses de disparition de H^+ et de Br^- , puis des vitesses de formation de Br_2 et H_2O .

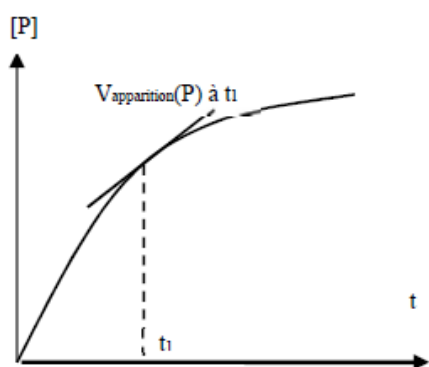
La **vitesse volumique de formation ou de disparition** d'une espèce i est définie en se ramenant à l'unité de volume :

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{en mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

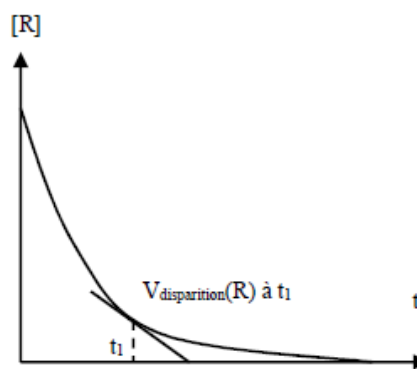
Si le volume du réacteur est constant, nous pouvons écrire :

$$v_i = \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad \text{en mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

La détermination expérimentale d'une vitesse instantanée s'obtient à partir de la pente de la tangente à la courbe d'évolution de la concentration d'une espèce au cours du temps :



Vitesse de formation du produit P :
Vitesse instantanée à t_1 = coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ à t_1



Vitesse de disparition du réactif R :
Vitesse instantanée à t_1 = opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R] = f(t)$ à t_1 .

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$ à l'instant t_1 est égal à la vitesse d'apparition du produit P à cet instant. Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$ à l'instant t_1 est égal à l'opposé de la vitesse de disparition du réactif R à cet instant.

1.2. Vitesse instantanée de réaction

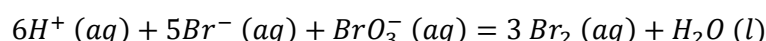
Les vitesses de formation et de disparition sont intéressantes lorsqu'on étudie l'évolution d'une espèce chimique en particulier. Cependant, pour étudier la vitesse d'une transformation chimique, on a besoin d'une vitesse unique, caractéristique de cette transformation. Pour cela il suffit de corriger la définition précédente par les nombres stœchiométriques ν_i (**algébriques**) :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{en mol.s}^{-1}$$

Compte tenu de la convention sur les nombres stœchiométriques, elle est positive pour une évolution de la gauche vers la droite (des réactifs vers les produits) et négative de la droite vers la gauche.

A VOUS DE JOUER

Reprenons la réaction :



Donner l'expression de la vitesse instantanée de réaction.

1.3. Vitesse volumique de réaction

On préfère généralement travailler avec une grandeur qui ne dépend pas du volume. Pour cela on définit la vitesse volumique de réaction comme suit :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \text{en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

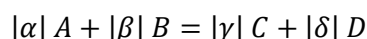
Pour les réactions chimiques en solution, la transformation à une température fixée s'effectue à volume quasiment constant. Dans cette situation fréquemment rencontrée, les quantités de matière (grandeurs extensives) peuvent être remplacées par les concentrations (grandeurs intensives). L'expression de la vitesse de réaction est alors la dérivée de la concentration par rapport au temps.

DEFINITION

La vitesse volumique d'une réaction chimique à volume constant est obtenue par la relation suivante :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad \text{en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Pour la transformation

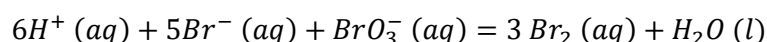


on a donc :

$$v = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

A VOUS DE JOUER

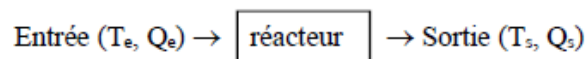
On reprend l'exemple précédent :



Donner l'expression de ν en fonction des différentes concentrations.

1.4. Cas des réacteurs ouverts

Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (entrée) et par le soutirage (sortie). Pour modéliser ce type de réacteur, on note Q_e , le débit volumique du fluide entrant qui contient les réactifs et Q_s , le débit volumique du fluide sortant (produits, inertes et réactifs non transformés).

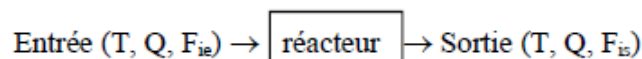


Les réacteurs étudiés sont isothermes (dans l'espace et le temps) : $T_e = T_s$, la température peut être considérée comme une variable indépendante.

- En phase liquide, le débit est uniforme : le débit d'entrée est égal au débit de sortie.
- En phase gazeuse, Q_e peut être différent de Q_s (variation du nombre de moles ou de la pression par exemple). Nous nous placerons dans le cas où $Q_e = Q_s = Q$.

On définit le débit molaire F_i du constituant i :

$$F_i = c_i \cdot Q$$



A RETENIR

Les grandeurs statiques (concentrations) utilisées sont remplacées par des grandeurs dynamiques (débits molaires) pour le traitement cinétique des réacteurs fonctionnant en système ouvert.

1.5. Taux de conversion

On définit le **taux de conversion** X_i d'un réactif R_i fixé comme le rapport de la quantité consommée sur la quantité de ce réactif introduite initialement.

Dans le cas d'une réaction avec un seul réactif A , le taux de conversion du réactif A s'exprime :

- Système fermé :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

- Système ouvert

$$X_A = \frac{F_{Ae} - F_{As}}{F_{Ae}}$$

1.6. Etude expérimentale de la cinétique d'une réaction

L'étude expérimentale d'une cinétique nécessite de pouvoir déterminer l'évolution de la concentration d'une espèce (judicieusement choisie) du milieu réactionnel au cours du temps, on déduit à l'aide du tableau d'évolution l'évolution des concentrations des autres espèces. La connaissance d'une seule concentration en fonction du temps permet de déterminer $\xi(t)$ et donc de connaître l'évolution de toutes les concentrations en fonction du temps. L'expérimentateur choisit l'espèce la mieux adaptée à la technique d'investigation expérimentale.

Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de **titrage** : titrage acido-basique ou complexométrique par exemple.

Cette méthode présente quelques inconvénients :

- Il faut prélever des échantillons dans le mélange réactionnel ou travailler sur des échantillons évoluant en parallèle. Dans les deux cas, des quantités importantes de réactifs sont donc nécessaires.
- Le milieu réactionnel est perturbé par les prélèvements
- La connaissance de l'évolution des espèces est discontinue
- Il faut disposer d'une réaction de titrage de l'un des participants à la réaction et cette réaction de titrage doit être très rapide par rapport à la réaction étudiée. Il peut être nécessaire, pour que cette condition soit réalisée, d'effectuer une **trempe** du système à doser (refroidissement permettant de figer les concentrations).

Méthodes physiques

La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, ...) opportunément choisie. Ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber le système et de donner une indication instantanée. Par ailleurs, elles sont facilement automatisables.

➤ Mesure d'absorbance

Pour des solutions suffisamment diluées, la loi de Beer-Lambert donne l'expression de l'absorbance A de la solution, en fonction des concentrations c_i des espèces susceptibles d'absorber la radiation utilisée :

$$A_i(\lambda) = \epsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$$

Où $\epsilon_i(\lambda)$ est le coefficient d'absorption moléculaire de l'espèce i , qui donne sa capacité à absorber le rayonnement à la longueur d'onde λ .

➤ Polarimétrie

Cette méthode est utile lorsque la réaction fait intervenir des espèces optiquement actives. On utilise alors la loi de Biot :

$$\alpha_i = [\alpha]_i \cdot c_{m,i} \cdot l$$

Où :

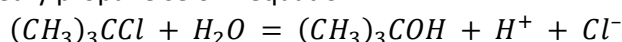
$[\alpha]_i$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance active, dissoute. Cette grandeur dépend de la température, mais surtout de la longueur d'onde du rayonnement : elle est indiquée pour une température de 20 °C et pour une longueur d'onde de 589,3 nm (raie D du sodium). Unité usuelle : $^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

$c_{m,i}$ est la concentration massique de la substance dans la solution. Unité usuelle : $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

l est la longueur de solution traversée (chemin optique). Unité : dm.

➤ Conductimétrie

De nombreuses réactions mettent en jeu des ions qui sont les seuls porteurs de charge en solution. Lorsque leur concentration varie ou lorsque leur nature change, la conductivité de la solution est modifiée. Ainsi, l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane selon l'équation :



s'accompagne d'une augmentation de la conductivité du milieu. L'évolution du système peut donc être suivie par des mesures de conductance.

2. Lois de vitesse

2.1. Equation empirique de vitesse, notion d'ordre

La vitesse des réactions augmente généralement quand les concentrations en réactifs augmentent. Lorsqu'une réaction se produit les réactifs sont consommés, c'est pourquoi la vitesse des réactions chimiques décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement.

DEFINITIONS

Une réaction d'équation $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

k est appelée **constante de vitesse de la réaction**.

Les exposants p et q sont appelés **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B ; la somme des ordres partiels est appelée **ordre global** de la réaction.

Attention : les réactions n'admettent pas toutes un ordre ! Si la vitesse de la réaction ne satisfait pas à une relation de ce type, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

Les ordres partiels sont déterminés par l'expérience

L'ordre partiel p par rapport au réactif A n'a, a priori, aucun lien avec le nombre stœchiométrique de ce réactif. Il est facile de s'en convaincre en notant que pour une même transformation chimique, on peut changer tous les nombres stœchiométriques de l'équation, en les multipliant par un même facteur, ce qui ne saurait modifier la vitesse de formation ou de disparition des participants à cette réaction.

Les ordres partiels sont des nombres quelconques, entiers ou non.

2.2. Réaction totale à un seul réactif

Dans les cas les plus simples, la loi de vitesse est une loi mathématique qui relie la vitesse de la réaction chimique étudiée et les concentrations des réactifs. Nous nous proposons de l'expliciter dans ce paragraphe pour une réaction totale non catalysée à un seul réactif. L'étude cinétique se fait en 3 étapes :

Etape 1 : tableau d'avancement volumique

On se propose d'étudier la réaction totale suivante (cas le plus simple) :

	A	=	P
$t = 0$	a		0
t quelconque	$a - x$		x

Etape 2 : forme différentielle de la loi de vitesse

Pour cela, on exprime la vitesse de réaction v de deux manières différentes

On commence par écrire la définition de la vitesse volumique de réaction :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

Supposons que cette réaction admet un ordre partiel n par rapport à A . On peut alors déduire v de la loi de vitesse :

$$v = k \cdot [A]^n = k \cdot (a - x)^n \quad (2)$$

En identifiant les équations (1) et (2) on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)^n$$

Cette expression se nomme **forme différentielle** de la loi de vitesse ou **forme dérivée** de la loi de vitesse.

Etape 3 : intégration de la loi de vitesse

Pour cela on sépare les deux variables (x et t) :

$$\frac{dx}{(a - x)^n} = k \cdot dt$$

Cette expression peut alors être intégrée afin d'obtenir la **forme intégrée** de la loi de vitesse :

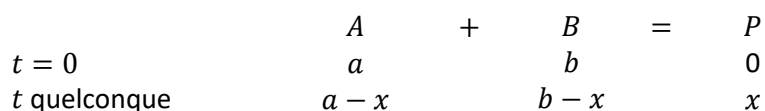
n	Forme dérivée	Forme intégrée	Unité de k
0			
1			
2			
n ≠ 1			

Attention : il ne faut pas oublier de déterminer la constante d'intégration à partir des conditions initiales ($t = 0$).

La constante de vitesse k a une unité qui dépend de l'ordre global de la réaction. Dans le cas d'une réaction d'ordre global n , l'unité de k s'explique en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3. Réaction totale à plusieurs réactifs

Considérons la réaction suivante :



Définition de la vitesse volumique de réaction :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Loi de vitesse :

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = k \cdot (a - x)^\alpha \cdot (b - x)^\beta$$

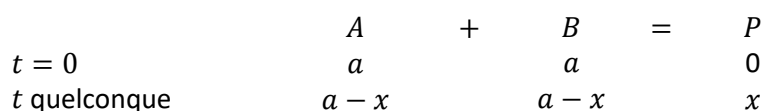
Après séparation des variables on obtient :

$$\frac{dx}{(a - x)^\alpha \cdot (b - x)^\beta} = k \cdot dt$$

L'intégration dans le cas le plus général n'est pas aisée et nécessite une décomposition en éléments simples. Nous allons donc étudier l'intégration dans différents cas où on peut utiliser des hypothèses simplificatrices.

Cas des réactifs introduits en proportions stœchiométriques

Si les réactifs A et B sont introduits en proportions stœchiométriques, l'étude cinétique se simplifie car la loi de vitesse s'explique en fonction de la concentration d'un des deux réactifs :



La loi de vitesse sous forme dérivée s'écrit alors :

$$\frac{dx}{(a-x)^{\alpha+\beta}} = k \cdot dt$$

La loi de vitesse fait dans ce cas intervenir la somme des ordres partiels des réactifs en proportions stœchiométriques :

A VOUS DE JOUER

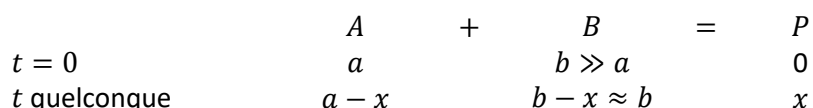
Donner la forme intégrée de la loi de vitesse dans les cas suivants :

1. Ordre 1 par rapport à A, et ordre 0 par rapport à B.
2. Ordre 1 par rapport à A, et ordre 1 par rapport à B.

Cas de la dégénérescence de l'ordre

La dégénérescence de l'ordre est une technique expérimentale classique pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif particulier. Elle consiste à réaliser la réaction avec les autres réactifs en large excès de manière à ce que la variation de leur concentration soit négligeable par rapport à leur quantité initiale, si bien qu'on peut considérer leur contribution à la loi de vitesse comme une constante.

Considérons le cas précédent ($A + B = P$) et supposons qu'on réalise la réaction avec un large excès de B : $b \gg a$



La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot b^\beta \cdot (a-x)^\alpha$$

Le terme $k \cdot b^\beta$ étant constant, la vitesse de réaction ne fait intervenir que l'ordre partiel de A :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_{app} \cdot (a-x)^\alpha$$

Avec :

$$k_{app} = k \cdot b^\beta$$

L'ordre global apparent de la réaction n'est plus $(\alpha + \beta)$, mais seulement α : on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès. La concentration du réactif en excès intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de k_{app} , constante apparente de vitesse.

L'étude cinétique se simplifie car la loi de vitesse s'explique en fonction de la concentration du réactif en défaut : on se retrouve dans le cas d'une étude cinétique à un seul réactif, vue précédemment. Il est alors possible de déterminer facilement l'ordre partiel α par rapport à A.

A RETENIR

Quand un réactif garde une concentration pratiquement constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : on dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès**.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible 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.

Cas d'une réaction totale d'ordre global 2 pour laquelle $\alpha = \beta = 1$

Etudions enfin le cas le plus général, mais avec une nouvelle simplification : les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont égaux à 1 : $\alpha = \beta = 1$.

La loi de vitesse sous forme différentielle s'exprime comme suit :

$$\frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = k \cdot dt$$

Dans ce cas l'intégration impose une décomposition en éléments simples.

POINT MATHS : DECOMPOSITION EN ELEMENTS SIMPLES

La décomposition en éléments simples d'une fraction est une technique permettant d'en simplifier l'intégration. Pour une fraction du type $\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)}$ la décomposition en éléments simples revient à chercher deux constantes K_1 et K_2 telles que :

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{K_1}{a-x} + \frac{K_2}{b-x}$$

Pour cela, une technique simple consiste à partir du membre de droite, et de réduire au même dénominateur :

$$\frac{K_1}{a-x} + \frac{K_2}{b-x} = \frac{K_1(b-x) + K_2(a-x)}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{(K_1b + K_2a) - x(K_1 + K_2)}{(a-x) \cdot (b-x)}$$

Par identification avec la fraction de départ on a donc à résoudre ce système :

$$\begin{cases} K_1b + K_2a = 1 \\ K_1 + K_2 = 0 \end{cases}$$

Ce qui donne aisément :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{1}{b-a} \\ K_2 = -\frac{1}{b-a} \end{cases}$$

On a donc finalement :

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{b-a} \cdot \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right]$$

Après décomposition en éléments simples, la loi de vitesse sous forme différentielle a l'expression suivante :

$$\frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = \frac{1}{b-a} \cdot \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right] \cdot dx = k \cdot dt$$

Soit encore :

$$\frac{dx}{a-x} - \frac{dx}{b-x} = k \cdot (b-a) \cdot dt$$

En intégrant entre l'état initial et l'état à l'instant t on obtient :

$$[-\ln(a-x)]_0^x + [\ln(b-x)]_0^x = k \cdot (b-a) \cdot (t-0)$$

Soit :

$$\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = k \cdot (b-a) \cdot t$$

3. Détermination expérimentale de la loi de vitesse (méthodes de détermination de l'ordre)

La conception, l'extrapolation et la mise en œuvre optimale d'un procédé chimique, ainsi que la prédiction de l'évolution des phénomènes naturels, nécessitent de disposer d'un modèle mathématique de la transformation chimique. Cela nécessite de comprendre comment exploiter les données expérimentales pour modéliser la vitesse d'une réaction par une loi mathématique, appelée loi de vitesse.

Pour déterminer la loi de vitesse d'une réaction chimique, on emploie la méthode appropriée pour exploiter les données expérimentales disponibles. 4 méthodes seront présentées :

- Méthode intégrale : hypothèse sur la loi de vitesse, intégration, comparaison aux données expérimentales
- Utilisation des temps de réaction partielle, notamment le temps de demi-réaction
- Méthode différentielle
- Méthode des vitesses initiales

L'objectif de ces méthodes est d'accéder à la détermination des ordres partiels par rapport à chaque réactif et de la constante de vitesse.

3.1. Méthode intégrale

Il s'agit d'une méthode dite hypothético déductive :

- Hypothèse : On fait une hypothèse sur l'ordre partiel par rapport à un réactif. Ex : $\alpha = 0$.
- Dédution : On intègre la loi de vitesse et on en déduit l'évolution théorique de la concentration en fonction du temps.
- On compare la courbe théorique obtenue aux données expérimentales. Si l'accord est bon, on en déduit que l'ordre supposé est correct. Si l'accord n'est pas bon, on fait une autre hypothèse (ex $\alpha = 1$) et on recommence ...

En général l'accord entre les données théoriques – obtenues par intégration – et les données expérimentales se fait en traçant une droite de régression. L'accord au modèle peut alors être déterminé par différentes méthodes statistiques, notamment le coefficient de corrélation.

La méthode intégrale n'est en fait utilisable que pour les ordres simples, entier ou demi-entier. Dans les problèmes, elle est souvent mise en œuvre pour vérifier l'ordre proposé par l'énoncé.

Voici les résultats expérimentaux obtenus :

t (s)	0	14	28	42	56	70	84	98	112	126
pH	11,12	11,06	11,02	10,99	10,94	10,89	10,84	10,8	10,74	10,69

t (s)	140	154	168	182	196	210	224	238	252	266
pH	10,64	10,6	10,56	10,5	10,47	10,41	10,38	10,33	10,3	10,24

6. A l'aide d'un tableur, déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde.

7. Déterminer la constante de vitesse.

3.2. Détermination de l'ordre grâce au temps de demi-réaction (plus généralement temps de réaction partielle)

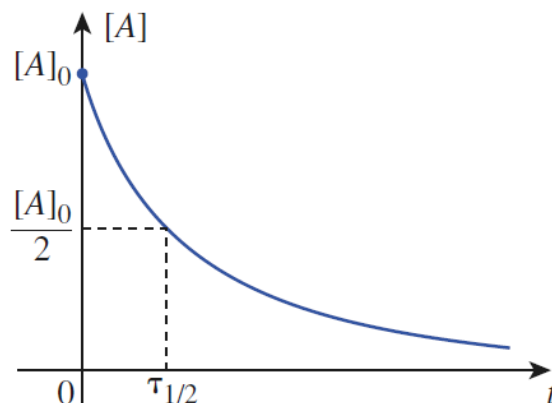
Cette méthode suppose que la vitesse de réaction ne dépende que d'une seule concentration. Pour cela on peut pratiquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre, comme dans l'exemple précédent.

Temps de demi-réaction

DEFINITION

On appelle **temps de demi-réaction** $\tau_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

Expérimentalement, le temps de demi-réaction peut se déterminer directement sur la courbe représentant la concentration en fonction du temps :



Le temps de demi-réaction est une grandeur intéressante à double titre :

- $\tau_{1/2}$ fournit une échelle de temps de l'évolution du système considéré. Lors d'un processus industriel dans un réacteur, par exemple, on peut considérer que la réaction sera terminée au bout d'une durée de l'ordre de quelques $\tau_{1/2}$.
- La dépendance de $\tau_{1/2}$ par rapport aux concentrations initiales permet la détermination de l'ordre partiel d'un réactif (lorsque la loi de vitesse ne dépend que de cette concentration). C'est ce que nous allons voir ici.

A VOUS DE JOUER

Soit une réaction à un seul réactif :



Rappelons que l'on peut se ramener à ce cas s'il y a plusieurs réactifs en pratiquant la dégénérescence de l'ordre. Pour chaque cas suivant, rappeler la loi de vitesse sous forme dérivée, puis sous forme intégrée, et déterminer le temps de demi-réaction.

1. Ordre 0

2. Ordre 1

3. Ordre 2

Temps de réaction partielle

La notion de temps de demi-réaction peut être généralisée dans certains cas, que nous ne développerons pas ici. De la même manière que l'on a défini le $\tau_{1/2}$ il est possible de définir un $\tau_{1/2}$, $\tau_{1/3}$, $\tau_{1/p}$, etc. Ces temps de réaction partielle peuvent également dans certains cas fournir des informations sur la loi cinétique.

A VOUS DE JOUER

1. L'oxydation des ions Sn^{2+} par les ions Fe^{3+} a pour équation : $2 Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2 Fe^{2+} + Sn^{4+}$
L'expérience montre que cette réaction est totale et que sa vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [Fe^{3+}]^a \cdot [Sn^{2+}]^b$$

Différentes expériences montrent que :

- En présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} , le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en ions étain $[Sn^{2+}]_0$;
- En revanche, si on réalise des mélanges stoechiométriques, $\tau_{1/2}$ varie avec $[Sn^{2+}]_0$ selon :

$[Sn^{2+}]_0$	C	$1,50 C$	$2,00 \cdot C$	$3,00 \cdot C$
$\tau_{1/2}$	θ	$0,44 \cdot \theta$	$0,25 \cdot \theta$	$0,11 \cdot \theta$

Déduire de ces renseignements les valeurs de a et b .

2. Comment varie, en fonction de la concentration initiale $[Fe^{3+}]_0$, le temps de demi-réaction dans des mélanges où les ions Sn^{2+} sont en grand excès ?

3.3. Méthode différentielle

La méthode intégrale est inefficace dans le cas où l'ordre n'est pas entier. On utilise alors la méthode différentielle, moins précise, mais qui permet de déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse à partir de graphes sans avoir à formuler d'hypothèses sur la valeur de l'ordre.

Réaction totale à un seul réactif $A = P$

Le principe de la méthode est simple. Si la réaction admet un ordre on doit avoir :

$$v = k \cdot [A]^\alpha$$

Soit :

$$\ln v = \ln k + \alpha \cdot \ln[A]$$

Si la réaction admet un ordre α , la courbe $\ln v = f(\ln[A])$ est une droite de pente α . Il est donc possible par cette méthode de savoir si la réaction admet un ordre, et de déterminer cet ordre, que celui-ci soit simple ou non.

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine vaut $\ln k$: la méthode permet également de déterminer k .

Réaction à plusieurs réactifs $A + B = P$

Dans ce cas, la loi de vitesse générale est :

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Dans ce cas, il s'agit des données de l'énoncé : concentration des réactifs, vitesse de la réaction. On utilisera généralement la dégénérescence de l'ordre successivement pour les réactifs A et B :

- Si $[B] = cte$: $v = k_{app} \cdot [A]^\alpha$ et $\ln v = \ln k_{app} + \alpha \cdot \ln[A]$; on peut ainsi déterminer α comme précédemment.
- Si $[A] = cte$: $v = k'_{app} \cdot [B]^\beta$ et $\ln v = \ln k'_{app} + \beta \cdot \ln[B]$; on peut ainsi déterminer β comme précédemment.

3.4. Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température : dans chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration $[A]$ à partir d'une concentration initiale, $[A]_0$ connue. On en déduit la valeur de la vitesse initiale v_0 en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe $[A](t)$. À partir de diverses valeurs de $[A]_0$ on obtient diverses valeurs de v_0 .

Or par hypothèse, $v_0 = k \cdot [A]_0^\alpha$. En traçant $\ln v_0 = \ln k + \alpha \cdot \ln[A]_0$ on obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln k$.

Notons que cette méthode permet de déterminer l'**ordre initial** de la réaction et **pas son ordre courant** ; il faut ensuite vérifier si ces deux notions coïncident.

4. Comment modifier la cinétique d'une réaction ?

4.1. Facteurs cinétiques

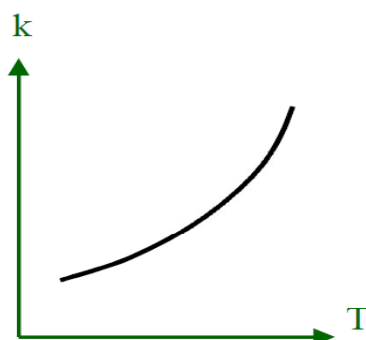
De nombreux facteurs permettent de modifier la vitesse d'une réaction :

- La température
- La concentration ou la pression partielle des réactifs / produits (déjà étudié dans la partie précédente)
- La présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur de réaction
- Le mode d'agitation
- La nature du solvant
- Le rôle éventuel de la lumière
- La nature des électrodes lors d'un processus électrochimique
- Etc.

Ayant déjà étudié l'influence des concentrations précédemment, nous nous concentrerons ici sur le rôle de la température.

4.2. Influence de la température : équation d'Arrhenius

Généralement, la vitesse des réactions augmente lorsque la température du système augmente : k est donc une fonction croissante de la température. Dans le cas général, l'allure de l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température est la suivante :



À partir de nombreux résultats expérimentaux mais aussi théoriques, Arrhenius énonce en 1889 la loi suivante :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Avec :

A = facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence (même unité que k)

E_A = énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; elle représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler.

Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

A VOUS DE JOUER

La pyrolyse de l'éthanal selon l'équation : $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ est une réaction d'ordre courant égal à 2 :

$$v = k(T) \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

k a été mesurée entre 700 K et 1 000 K :

T (K)	700	730	760	790
k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,011	0,035	0,105	0,343
T (K)	810	840	940	1000
k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,789	2,17	20,0	145

En admettant la validité de la loi d'Arrhenius, déterminer l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A correspondant.

4.3. Optimisation de la température d'un réacteur

A VOUS DE JOUER

On étudie la réaction totale $A = P$ d'énergie d'activation 100 kJ.mol^{-1} . On souhaite synthétiser le produit P deux fois plus vite qu'à 25°C . A quelle température placer le réacteur ?