

# Cinétique Chimique

## Plan du cours

1.	Suivre l'évolution temporelle d'un système chimique .....	1
1.1.	Système considéré .....	1
1.2.	Réaction rapide ou lente ? .....	1
1.3.	Liste non-exhaustive des méthodes de suivi.....	1
2.	Etude cinétique d'une transformation chimique .....	2
2.1.	Vitesses en cinétique chimique.....	2
2.2.	Temps de demi-réaction.....	2
2.3.	Facteurs cinétiques .....	2
3.	Loi de vitesse : influence des concentrations.....	3
3.1.	Notion d'ordre.....	3
3.2.	Etude des réactions d'ordre simple.....	3
3.3.	Détermination expérimentale d'un ordre.....	4
4.	Loi empirique d'Arrhenius : influence de la température .....	5

## 1. Suivre l'évolution temporelle d'un système chimique

### 1.1. Système considéré

On se limite à l'étude de systèmes simples. Tous les systèmes chimiques étudiés seront :

- **isothermes** : leur température est constante ;
- **homogènes** : ils ne sont constitués que d'une seule phase ;
- **fermés** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur.

Les transformations chimiques étudiées seront isochores (le volume du système reste constant).

### 1.2. Réaction rapide ou lente ?

#### Définition : Réaction rapide vs. réaction lente

Une réaction est dite **lente** vis-à-vis d'une méthode de suivi si l'expérimentateur peut suivre, à l'aide de cette méthode, l'évolution dans le temps d'un paramètre physique (pH, conductivité, pression, couleur, etc.).  
Sinon, on la dit **rapide**.

### 1.3. Liste non-exhaustive des méthodes de suivi

Techniques physiques	Contraintes (conditions nécessaires)	Appareil de mesure	Grandeur mesurée	Lien avec les espèces présentes
Spectrophotométrie	Présence d'une espèce colorée	Spectrophotomètre	Absorbance (sans unité)	<b>Loi de Beer-Lambert</b> $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ A : absorbance (sans unité) c : concentration (en mol.L <sup>-1</sup> ) ε : coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée (en L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ), dépend de la longueur d'onde choisie l : longueur de solution traversée par le faisceau (en cm).
Conductimétrie	Présence d'au moins un ion	Conductimètre	Conductivité de la solution (S.m <sup>-1</sup> )	<b>Loi de Kohlrausch (voir TP)</b> $\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$ σ <sub>i</sub> : conductivité ionique de l'ion X <sub>i</sub> (en S.m <sup>-1</sup> ) [X <sub>i</sub> ] : concentration de l'ion X <sub>i</sub> (en mol.m <sup>-3</sup> ) λ <sub>i</sub> : conductivité ionique molaire de l'ion X <sub>i</sub> (en S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
pH-métrie	Réactions acido-basique	pH-mètre	pH (sans unité)	<b>Définition du pH</b> $pH = \log \left( \frac{[H_3O^+]}{c^0} \right)$
Manométrie	Dégagement de gaz	Manomètre	Pression (Pa)	<b>Loi des gaz parfaits</b>

Technique chimique	Contraintes (conditions nécessaires)	Appareil de mesure	Grandeur mesurée	Lien avec les espèces présentes
Titrages à des instants successifs	Bloquer l'évolution de la réaction pour faire le titrage (trempe, dilution, ...)	Selon la méthode de titrage	Concentration d'une espèce (mol.L <sup>-1</sup> )	Relation à l'équivalence du titrage

## 2. Etude cinétique d'une transformation chimique

### 2.1. Vitesses en cinétique chimique

#### Définition : vitesse volumique d'apparition

La **vitesse volumique d'apparition**  $v_A$  d'un produit  $P$  correspond à la variation de la concentration  $[P]$  de ce produit par unité de temps :

$$v_{A(P)}(t) = \frac{d[P](t)}{dt}$$

avec  $[P]$  en mol.L<sup>-1</sup>,  $t$  en s et  $v_{A(P)}$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Remarque : On peut déterminer graphiquement la valeur de  $v_{A(P)}$  en mesurant la pente de la tangente à la courbe  $[P] = f(t)$ .

#### Définition : vitesse volumique de disparition

La **vitesse volumique d'apparition**  $v_D$  d'un réactif  $R$  correspond à l'opposé de la variation de la concentration  $[R]$  de ce réactif par unité de temps :

$$v_{D(R)}(t) = - \frac{d[R](t)}{dt}$$

avec  $[R]$  en mol.L<sup>-1</sup>,  $t$  en s et  $v_{D(R)}$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Remarque : On peut déterminer graphiquement la valeur de  $v_{D(R)}$  en mesurant la pente de la tangente à la courbe  $[R] = f(t)$  et en prenant l'opposé.

#### Définition : vitesse de réaction

La **vitesse de réaction**  $v$  est donnée par la variation par unité de temps de l'avancement volumique  $x$  de la réaction :

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi(t)}{dt}$$

Avec  $x = \xi/V$  en mol.L<sup>-1</sup>,  $t$  en s et  $v$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

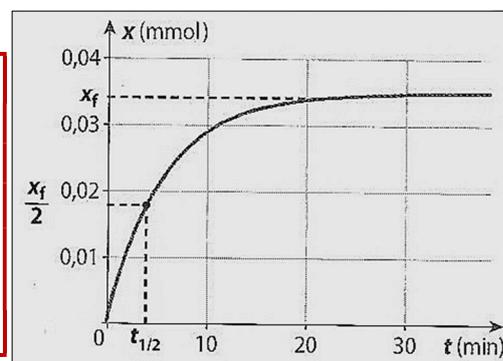
### 2.2. Temps de demi-réaction

#### Définition : temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction**, noté  $t_{1/2}$ , est la durée nécessaire pour que l'avancement volumique  $x$  de la réaction soit égal à la moitié de l'avancement volumique final  $x_f$  :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

On le détermine graphiquement sur la courbe  $x = f(t)$ .



### 2.3. Facteurs cinétiques

La vitesse de réaction dépend *entre autres* de 3 facteurs :

- La **concentration des réactifs** ;
- La **température** ;
- La présence d'un **catalyseur** (espèce chimique n'intervenant pas dans l'équation bilan mais influençant la vitesse de réaction).

### 3. Loi de vitesse : influence des concentrations

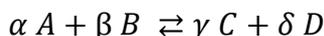
#### Définition : Loi de vitesse

On appelle *loi cinétique* ou *loi de vitesse*, la relation qui relie la vitesse volumique d'une réaction chimique aux concentrations des différents constituants du système.

#### 3.1. Notion d'ordre

##### Loi : loi de vitesse pour les réactions admettant un ordre

On considère une réaction d'équation bilan :



Dans certains cas, on observe expérimentalement que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b}$$

On dit alors que **la réaction admet un ordre**, et on appelle alors :

- $m_a$  : ordre partiel par rapport à A (pas nécessairement entier).
- $m_b$  : ordre partiel par rapport à B (pas nécessairement entier).
- $m_a + m_b$  : ordre global de la réaction (pas nécessairement entier).
- $k$  : constante de vitesse, fonction de la température.

Si une loi de ce type n'existe pas, on dit que la réaction est sans ordre.

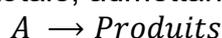
##### Remarques :

- Lorsque les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques, on dit alors que la réaction chimique suit une **loi de Van't Hoff**.
- Il peut arriver que la relation de définition de l'ordre ne soit pas satisfaite à tout instant mais seulement pour les instants proches de l'instant initial. On dit alors que la réaction admet seulement un **ordre initial**.

#### 3.2. Etude des réactions d'ordre simple

##### 3.2.1. Lois de vitesse n'impliquant qu'un seul réactif

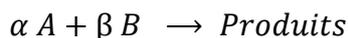
On considère une réaction supposée totale, admettant un ordre courant, d'équation bilan :



	Loi de vitesse	Evolution temporelle	Temps de demi-réaction
Réactions d'ordre 0	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$	$[A](t) = [A]_0 - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
Réactions d'ordre 1	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$	$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
Réactions d'ordre 2	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$

### 3.2.2. Méthodes de simplification pour des réactions avec 2 réactifs

On considère cette fois une réaction supposée totale et admettant un ordre, d'équation bilan :



de loi de vitesse :  $v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b}$ .

Il existe dans ce cas deux méthodes de simplification permettant de se ramener aux équations étudiées dans le cas d'un unique réactif.

#### Méthode : Dégénérescence de l'ordre

Lorsque le réactif  $B$  est en excès devant  $A$  ( $[A] \gg [B]$ ), on pourra alors durant le temps de la réaction faire l'approximation :  $[B](t) \approx [B](t=0) = [B]_0 = \text{cste}$ .

On dit alors qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**, et la loi de vitesse peut être simplifiée sous la forme :

$$v \approx k' [A] \quad \text{avec } k' = k \cdot [B]_0$$

$k'$  est appelée **constante de vitesse apparente**.

On peut ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport à  $A$  pour cette réaction.

#### Méthode : Réactifs en proportions stœchiométriques

Dans le cas d'une réaction dans les proportions stœchiométriques, on a alors à tout instant de la réaction (voir tableau d'avancement) :

$$\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$$

Il est alors possible de simplifier la loi de vitesse sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b} = k' \cdot [A]^{m_a+m_b} \quad \text{avec } k' = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{m_a}$$

On peut ainsi déterminer l'ordre global  $m_a + m_b$  de la réaction.

## 3.3. Détermination expérimentale d'un ordre

### 3.3.1. Détermination de l'ordre par méthode différentielle

#### Méthode : Méthode différentielle

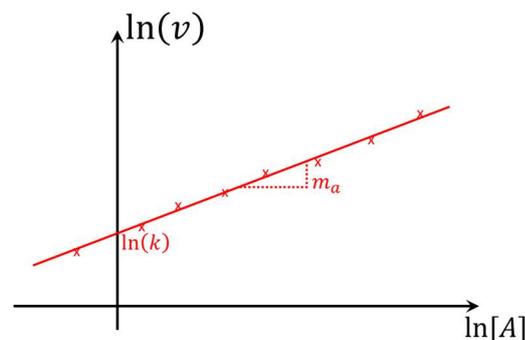
Si la réaction est d'ordre  $m_a$  par rapport à  $A$ , la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^{m_a}$$

En utilisant le logarithme, on obtient alors :

$$\ln(v) = \ln(k) + m_a \cdot \ln([A])$$

Le tracé de  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln([A])$  donne alors une droite de coefficient directeur égal à l'ordre  $m_a$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k)$ .



*Rmq* : Cette méthode permet de déterminer n'importe quel ordre de réaction, même s'il n'est pas entier.

### 3.3.2. Méthode du temps de demi-réaction

#### Méthode : Méthode du temps de demi-réaction

Selon l'ordre de la réaction, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  a une dépendance différente à la concentration initiale. On reproduira plusieurs fois l'expérience avec différentes concentrations initiales et on mesurera à chaque fois le temps de demi-réaction.

- Si le temps  $t_{1/2}$  est proportionnel à la concentration initiale, l'ordre est  $m = 0$ .
- Si le temps  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale, l'ordre est  $m = 1$ .
- Si le temps  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à la concentration initiale, l'ordre est  $m = 2$ .

### 3.3.3. Vérification de l'ordre par méthode intégrale

#### Méthode : Méthode intégrale

Pour confirmer la valeur d'un ordre de réaction, on peut vérifier que le tracé de  $[A](t)$  correspond à la courbe attendue. Puisqu'il peut être complexe d'identifier clairement sur un graphique une courbe exponentielle ou hyperbolique, on se ramènera systématiquement au tracé d'une droite :

**Pour un ordre  $m_a = 0$  :**  $[A](t) = [A]_0 - k \cdot t$

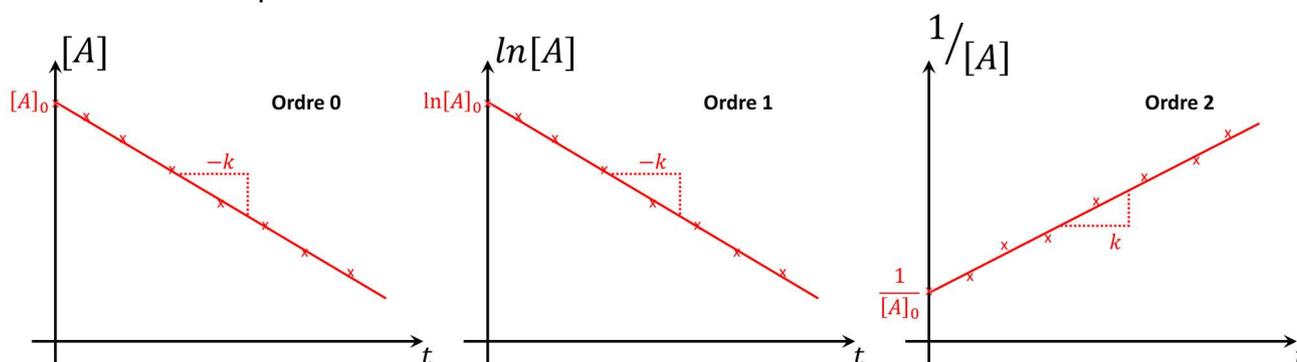
On tracera donc  $[A]$  en fonction de  $t$  et on vérifiera que le graphe est une droite (décroissante). Si c'est le cas on pourra identifier le coefficient directeur :  $-k$ .

**Pour un ordre  $m_a = 1$  :**  $[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \Rightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0) - k \cdot t$

On tracera donc  $\ln([A])$  en fonction de  $t$  et on vérifiera que le graphe est une droite (décroissante). Si c'est le cas on pourra identifier le coefficient directeur :  $-k$ .

**Pour un ordre  $m_a = 2$  :**  $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$

On tracera donc  $\frac{1}{[A]}$  en fonction de  $t$  et on vérifiera que le graphe est une droite (croissante). Si c'est le cas on pourra identifier le coefficient directeur :  $k$ .



## 4. Loi empirique d'Arrhenius : influence de la température

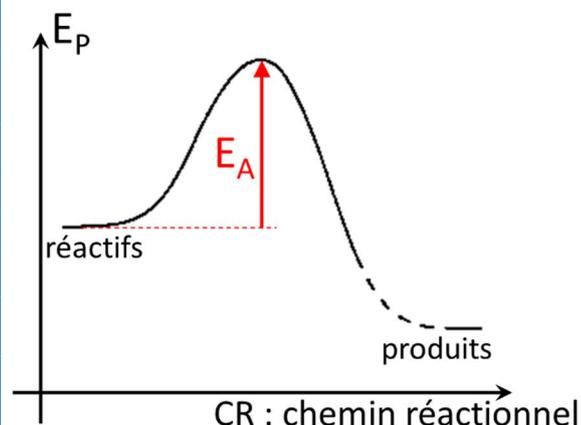
### Loi : Loi empirique d'Arrhenius

Arrhenius a proposé en 1889 la loi empirique suivante pour une réaction suivant une loi de Van't Hoff :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

- $k(T)$  : constante de vitesse ;
- $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  : constante des gaz parfaits ;
- $T$  : température (en K) ;
- $E_A$  : énergie d'activation (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $A$  : facteur pré-exponentiel (même unité que  $k$ ).

$E_A$  correspond à la barrière énergétique que doivent franchir une mole de réactifs pour donner les produits. On peut considérer  $E_A$  constante sur un domaine de température pas trop étendu.



**Méthode : Détermination expérimentale de l'énergie d'activation**

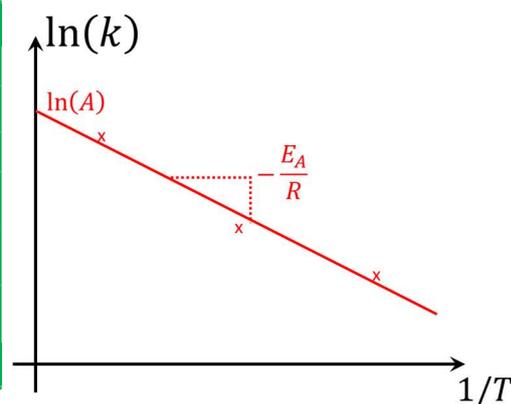
On mesure plusieurs constantes de réaction, au minimum 2, en faisant varier la température de réaction (l'important étant que la température soit fixe durant toute la réaction).

On utilisera alors la loi empirique d'Arrhenius sous la forme :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R.T}$$

et on tracera donc sur un graphique  $\ln(k)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

On obtient alors une droite de coefficient directeur  $-\frac{E_A}{R}$  (en  $K^{-1}$ ), ce qui permet de retrouver l'énergie d'activation  $E_A$ .

**AU PROGRAMME**

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
<p>Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.</p> <p>Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</li> </ul>	
<p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</p> <p>Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</li> <li>Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.</li> <li>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.</li> <li>Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</li> <li><b>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</b></li> </ul>	
<p>Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</li> <li>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</li> </ul>	