

Cinétique des transformations

Sommaire

I Vitesse d'une transformation chimique	2
I/A Vitesse volumique de réaction	2
I/B Modélisation par loi de vitesse	3
I/C Ordre initial et ordre courant	3
I/D Cas particulier des réactions simples	4
I/E Facteurs cinétiques	4
II Méthodes de résolution à 1 réactif	5
II/A Méthode différentielle	6
II/B Méthode intégrale	6
II/C Méthode de demi-réaction	9
III Validation expérimentale	9
III/A Loi de vitesse apparente	9
III/B Méthodes physiques de suivi	10

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit, lien avec la vitesse de réaction. ☐ Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2) ; ordre global, ordre apparent. ☐ Loi d'ARRHÉNIUS ; énergie d'activation. ☐ Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. ☐ Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. ☐ 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. |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

☐ TM3.1 : Cadre de travail	2
☐ TM3.2 : Vitesse de réaction	2
☐ TM3.3 : Vitesses formation, disparition	2
☐ TM3.4 : Loi de vitesse et ordre de réaction	3
☐ TM3.5 : Ordres initial et courant	3
☐ TM3.6 : Réaction simple	4
☐ TM3.7 : Choc efficace	5
☐ TM3.8 : Temps de demi-réaction	9
☐ TM3.9 : Méthode d'isolement	9
☐ TM3.10 : Absorbance	10
☐ TM3.11 : Conductivité	11

Lois

☐ TM3.1 : Loi de VAN'T HOFF	4
☐ TM3.2 : Loi d'ARRHÉNIUS	5
☐ TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT	11
☐ TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH	11

Outils

☐ TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS	5
☐ TM3.2 : Méthode différentielle	6
☐ TM3.3 : Méthode intégrale	6
☐ TM3.4 : Séparation des variables	7
☐ TM3.5 : Dégénérescence de l'ordre	9
☐ TM3.6 : Proportions stœchiométriques	10

Propriétés

☐ TM3.1 : Lien entre les vitesses	3
☐ TM3.2 : Facteurs cinétiques	4
☐ TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre	9

Démonstrations

☐ TM3.1 : Lien entre les vitesses	3
☐ TM3.2 : Temps de demi-réaction selon l'ordre	9

Applications

☐ TM3.1 : Vitesse d'une réaction	3
☐ TM3.2 : Méthode intégrale ordre 0	7
☐ TM3.3 : Méthode intégrale ordre 1	7
☐ TM3.4 : Méthode intégrale ordre 2	8
☐ TM3.5 : Proportions stœchiométriques	10

Points importants

☐ TM3.1 : Résumé méthode intégrale	8
---	---

Erreurs communes

☐ TM3.1 : Loi de vitesse de réaction	3
☐ TM3.2 : Réactions usuelles	4
☐ TM3.3 : Réactions simples	4
☐ TM3.4 : k ou k_{app}	10

I Vitesse d'une transformation chimique

I/A Vitesse volumique de réaction

I/A) 1 Réactions lentes et rapides

On a vu que les systèmes ont un sens d'évolution, défini par leurs activités, et un état final décrit par l'équilibre chimique. Cependant, certains systèmes vont être plus rapides que d'autres à atteindre leur état final : on va avoir des réactions rapides, c'est-à-dire qui ont une durée de réaction courte et difficile à mesurer (selon l'outil de mesure), et d'autres lentes, c'est-à-dire qui ont une longue durée de réaction facilement mesurable.

Exemple TM3.1 : Réactions rapides et lentes

◇ Réactions rapides :

- ▷ Précipitation du chlorure d'argent ¹ ;
- ▷ Réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et HO^- ¹.

◇ Réactions lentes :

- ▷ Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide, quelques minutes :
- ▷ Oxydation lente d'une lame de zinc par les ions cuivre ², quelques heures.

Il existe aussi des réactions plus particulières avec des oscillations ³.

Définition TM3.1 : Cadre de travail

Les systèmes physico-chimiques considérés seront tous :

◇ ◇ ◇ ◇ ◇

I/A) 2 Définition

Pour définir la vitesse d'une réaction de manière satisfaisante, elle doit être **indépendante de l'espèce chimique suivie** : pour caractériser la réaction on utilisera donc l'**avancement** de la réaction. Il est aussi souhaitable que la vitesse soit **intensive**, donc ne dépende pas de la taille du système : on s'intéresse donc à l'avancement **volumique** $x = \xi/V$.

♥ Définition TM3.2 : Vitesse de réaction

On définit la vitesse $v(t)$ (ou parfois $r(t)$) d'une réaction par

avec

Unité

I/A) 3 Lien aux concentrations

En plus de la vitesse de réaction, on peut définir la vitesse de formation d'un produit, ou de disparition d'un réactif.

Définition TM3.3 : Vitesses formation, disparition

Pour une réaction $\alpha_1\text{R}_1 + \alpha_2\text{R}_2 + \dots = \beta_1\text{P}_1 + \beta_2\text{P}_2 + \dots$

La vitesse de formation d'un produit est

La vitesse de disparition d'un réactif est

1. https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110
 2. <https://www.youtube.com/watch?v=32XCDfJxLoU>
 3. <https://www.youtube.com/watch?v=SCoLMfplVWs>

♥ Propriété TM3.1 : Lien entre les vitesses

Pour une réaction

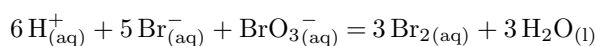
$$0 = \sum_i \nu_{X_i} X_i$$

on a

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \end{array} \right.$$

(TM3.1)

Démonstration TM3.1 : Lien entre les vitesses

Application TM3.1 : Vitesse d'une réaction
Écrire v en fonction des concentrations pour la réaction
I/B Modélisation par loi de vitesse

I/B) 1 Ordre d'une réaction

♥ Définition TM3.4 : Loi de vitesse et ordre de réaction

Soit la réaction

ou généralement

Elle est dite **admettant un ordre** si sa vitesse peut s'écrire sous la forme

ou généralement

◇

◇

◇

On s'arrangera pour que p et q soient en général des entiers ou demi-entiers.

♥ Attention TM3.1 : Loi de vitesse de réaction

◇ La vitesse d'une réaction possédant un ordre ne s'exprime qu'en fonction des réactifs !

◇ p et q n'ont *a priori* rien à voir avec les ν_i .
I/C Ordre initial et ordre courant

Définition TM3.5 : Ordres initial et courant
Certaines réactions ont un ordre à tout instant de la réaction, appelé **ordre courant** ; d'autres peuvent n'avoir qu'un **ordre initial**, c'est-à-dire valable uniquement aux premiers instants.

Exemple TM3.2 : Ordre initial formation d'HBr

Par exemple, la réaction

a empiriquement une loi de vitesse de la forme

C'est une réaction qui est **sans ordre**, puisqu'elle ne s'exprime pas comme un produit des concentrations des réactifs à certaines puissances et fait intervenir la concentration en produit.

Cependant, si on part avec $[\text{HBr}]_0 = 0$, aux premiers instants de la réaction on a $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$, et on peut négliger le dénominateur. Ainsi, la loi de vitesse admet un **ordre initial** :

I/D Cas particulier des réactions simples**Définition TM3.6 : Réaction simple**

- ◇ **Acte chimique** : étape élémentaire, représentant les **collisions** qui se passent au **niveau moléculaire**.
- ◇ **Réaction simple** : réaction qui s'effectue en une unique étape élémentaire, un **unique acte chimique**.
- ◇ **Réaction composée** : par opposition, passage par des **intermédiaires réactionnels** (IR).
- ◇ **Intermédiaire réactionnel** : espèce participant à un mécanisme réactionnel et qui n'est **ni un réactif, ni un produit** et **n'apparaît pas** dans l'équation-bilan de la réaction.

Exemple :

Attention TM3.2 : Réactions usuelles

La majorité des réactions ne sont pas de simples collisions entre deux réactifs, mais sont une longue suite de processus ; l'équation-bilan n'en est qu'une synthèse.

♥ Loi TM3.1 : Loi de VAN'T HOFF

Pour une **réaction simple** uniquement, les **ordres partiels** sont les **coefficients stœchiométriques arithmétiques** :

Attention TM3.3 : Réactions simples

Il faut savoir repérer les situations où les ordres sont implicitement cités, savoir nommer la loi de VAN'T HOFF mais ne pas l'appliquer à n'importe quelle réaction.

I/E Facteurs cinétiques**♥ Propriété TM3.2 : Facteurs cinétiques**

Plusieurs facteurs influencent la vitesse d'une réaction donnée :

- ◇
- ◇
- ◇
- ◇

On peut comprendre cela avec la notion de **choc efficace** :

Définition TM3.7 : Choc efficace

Pour qu'une réaction ait lieu, il faut que deux molécules entrent en contact et ce avec suffisamment d'énergie. La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité que deux molécules se choquent, et que ce choc soit efficace.



En effet, dans le milieu réactionnel, les molécules ont une distribution de vitesse répartie autour d'une valeur moyenne, v^* , comme présenté ci-dessous à gauche; celles qui ont la plus grande vitesse et donc énergie cinétique ont la capacité de passer la barrière de potentielle nécessaire à la réaction, représentée ci-dessous à droite. Plus la **température est élevée**, plus la proportion de **molécules pouvant passer cette barrière** est élevée.

FIGURE TM3.1 – Distribution des vitesses.**FIGURE TM3.2** – Barrière d'activation chimique.

L'évolution de la constante de vitesse suit une loi analytique en fonction de la température, appelée **loi d'ARRHÉNIUS** :

♥ Loi TM3.2 : Loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse d'une réaction chimique vérifie la loi empirique d'ARRHÉNIUS :

- ◇ A est le facteur pré-exponentiel, de **même unité que k** ;
- ◇ ε_a est une grandeur positive appelée **énergie d'activation**, en ;
- ◇ R est la constante des gaz parfaits, et T la température en Kelvins.

♥ Outils TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS

On peut utiliser cette loi pour **trouver l'énergie d'activation** d'une réaction, ou à l'inverse **déterminer la constante de vitesse** d'une réaction.

- ◇ **Avec deux températures** : supposons qu'on a effectué le suivi cinétique d'une même réaction à deux températures, T_1 et T_2 , et déterminé $k(T_1)$ et $k(T_2)$. D'après la loi d'ARRHÉNIUS, on a donc
- ◇ **Succession de températures** : avec une succession de températures, on peut tracer la régression linéaire :

II Méthodes de résolution à 1 réactif**Condition locale**

On s'intéresse à une réaction $aA \longrightarrow cC + dD$ avec $v(t) = k[A]^q(t)$

II/A Méthode différentielle

♥ Outils TM3.2 : Méthode différentielle

On travaille directement sur la **vitesse**, dérivée de $x(t)$.

1 On a $[A](t)$ (ou $x(t)$ et t), on détermine $v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Big|_t$ (ou $v(t) = \frac{dx}{dt} \Big|_t$);

2 On **trace** $\ln(v(t))$ **en fonction de** $\ln([A](t))$:

$\Leftrightarrow$

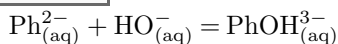
d'où la régression

◇ On a alors **accès à k via l'ordonnée à l'origine**, et à **l'ordre (partiel) sur A via la pente**.

◇ C'est une méthode efficace quand on n'a pas d'idée pour l'ordre à première vue. Cependant, le calcul de la dérivée est sensible au **bruit de mesure** à cause de la dérivation numérique.

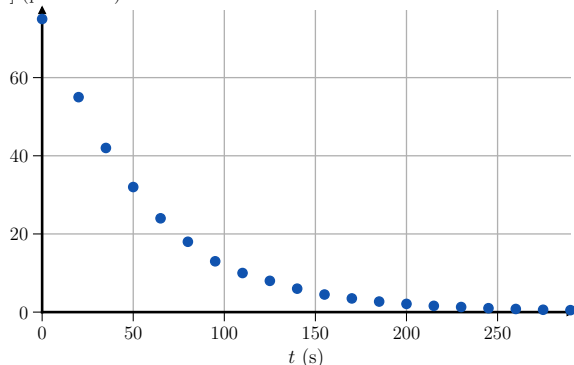
Exemple TM3.3 : Méthode différentielle

Soit la réaction

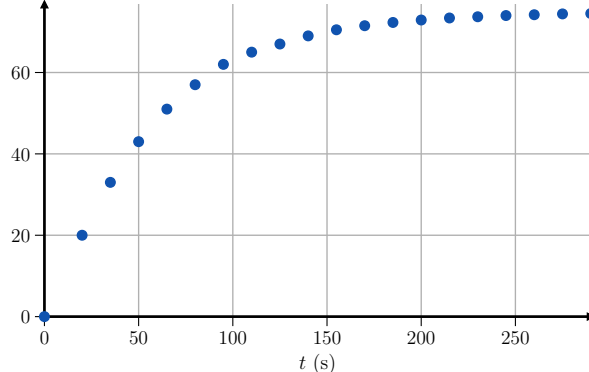


dont on suit la concentration en phénolpthaléine Ph^{2-} , la concentration de HO^{-} étant supposée constante ici :

$[\text{Ph}^{2-}]$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

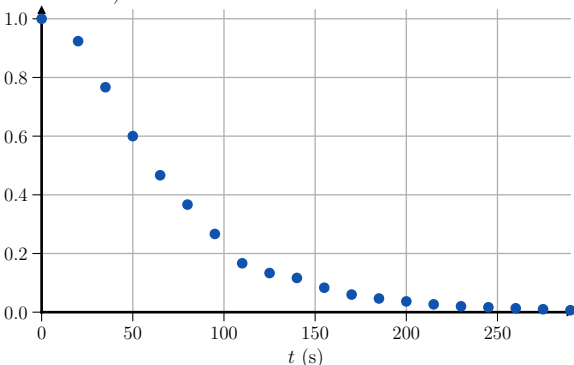


x ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

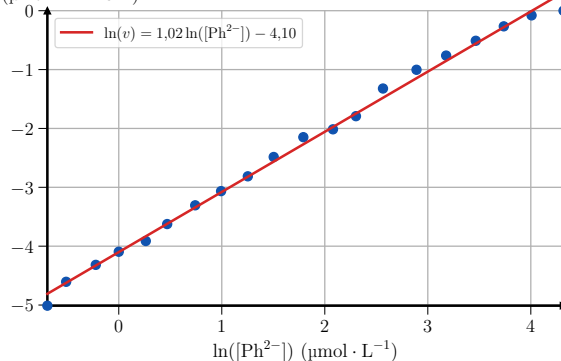


L'**avancement** **augmente** bien avec le temps, mais on voit qu'il augmente **plus vite au début** de la réaction qu'à la fin. En prenant la **dérivée** de cette évolution, on trouve donc la **vitesse de l'avancement** $v = \frac{dx}{dt}$. Tracer cette grandeur en fonction du temps puis $\ln(v)$ en fonction de $\ln([\text{Ph}^{2-}])$ donne :

v ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



$\ln(v)$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



On trouve une droite de pente 1, donc la réaction est d'**ordre 1**.

II/B Méthode intégrale

♥ Outils TM3.3 : Méthode intégrale

On travaille sur la concentration directement en **intégrant** la loi de vitesse :

1 Écrire la **loi de vitesse** en supposant un ordre ;

- 2 Obtenir l'**équation différentielle** sur $[A](t)$ en remplaçant $v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Big|_t$ par l'Équation (TM3.1);
- 3 **Intégrer la loi de vitesse** pour trouver $[A](t)$;
- 4 Trouver et tracer une **régression linéaire** $f([A](t)) = at + b$ avec t le temps;
- 5 Valider ou invalider la régression et donc l'hypothèse (cf. F04).

Dans de nombreux cas, la résolution de l'équation différentielle peut en fait se faire directement par **séparation des variables**.

♥ Outils TM3.4 : Séparation des variables

Soient $F(x)$ et $G(t)$ des fonctions des variables x et t , telles que

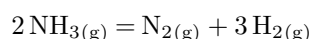
$$F(x) \frac{dx}{dt} = G(t) \quad \text{avec} \quad x : t \mapsto x(t)$$

On peut la résoudre en **séparant les variables** x et t en traitant $\frac{dx}{dt}$ **comme une fraction** :

Attention à prendre des bornes cohérentes.

Application TM3.2 : Méthode intégrale ordre 0

À haute température, l'ammoniac se décompose à la surface d'un catalyseur en platine selon la réaction d'ordre 0 :



- 1) Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k . Trouver ensuite une équation portant sur $\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$.
- 2) Déterminer l'expression de $[\text{NH}_3](t)$ pour une concentration initiale c_0 .
- 3) Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 0 ?

1)

2)

3)

Application TM3.3 : Méthode intégrale ordre 1

Le pentoxyde d'azote N_2O_5 est une molécule relativement instable qui se dissocie spontanément en phase gazeuse selon la réaction d'ordre 1 :



Les molécules se décomposant indépendamment les unes des autres, la vitesse de réaction est proportionnelle à $[\text{N}_2\text{O}_5]$: l'argument est du même type que pour les désintégrations radioactives.

- 1) Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k . Trouver ensuite une équation différentielle portant sur $[\text{N}_2\text{O}_5]$.
- 2) Déterminer l'expression de $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$ pour une concentration initiale c_0 .
- 3) Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 1 ?

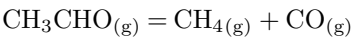
1)

2)

3)

Application TM3.4 : Méthode intégrale ordre 2

L'éthanal se décompose thermiquement selon la réaction d'ordre 2 :



La réaction est d'ordre 2 car son mécanisme réactionnel implique la rencontre de deux molécules.

- 1) Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k . Trouver ensuite une équation différentielle portant sur $[\text{CH}_3\text{CHO}]$.
- 2) Déterminer l'expression de $[\text{CH}_3\text{CHO}](t)$ pour une concentration initiale c_0 .
- 3) Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 0 ?

1)

2)

3)

Important TM3.1 : Résumé méthode intégrale

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$v, [k]$			
ED			
Solution			
Régression			

Le résultat général n'est pas à connaître, ce resumé vous sert d'exemple de fiche.

II/C Méthode de demi-réaction

Définition TM3.8 : Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est tel que la moitié du réactif limitant a été consommée :

♥ Propriété TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$t_{1/2}$			

♥ Démonstration TM3.2 : Temps de demi-réaction selon l'ordre

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$t_{1/2}$			

III Validation expérimentale

III/A Loi de vitesse apparente

Quand il y a plusieurs réactifs, il est **impossible de déterminer indépendamment chacun des ordres partiels**. Il faut se ramener à une réaction qui ressemble à une réaction sur un unique réactif par **méthode d'isolement**.

Définition TM3.9 : Méthode d'isolement

Une **méthode d'isolement** consiste à choisir des **conditions expérimentales** telles que la loi de vitesse prenne une **forme apparente** ne faisant intervenir qu'un seul ordre.

III/A) 1 Dégénérescence de l'ordre

♥ Outils TM3.5 : Dégénérescence de l'ordre

L'idée de la dégénérescence de l'ordre, c'est de réussir à n'avoir **qu'un seul réactif dont la concentration évolue** avec le temps ; pour cela, il suffit d'introduire les **autres réactifs en large excès**, auquel cas leurs concentrations seront proche de leur concentration initiale. Dans le cas de deux réactifs A et B, si on introduit B en excès on aura

d'où

$\Leftrightarrow$

avec

avec k_{app} la **constante de vitesse apparente**. On peut alors appliquer les méthodes vues précédemment pour déterminer l'ordre partiel en A.

III/A) 2 Proportions stœchiométriques

Une autre méthode de simplification des lois de vitesse consiste à trouver directement l'ordre global $m = p + q$, en faisant en sorte que les **concentrations des réactifs** soient **proportionnelles entre elles**.

♥ Outils TM3.6 : Proportions stœchiométriques

Soit la réaction $aA + bB = cC + dD$ avec $v(t) = k[A]^p(t)[B]^q(t)$

si A et B sont introduits en proportions stœchiométriques, alors on peut noter

$\Leftrightarrow$

Ainsi dans $v(t)$:

Application TM3.5 : Proportions stœchiométriques

Considérons la réaction d'oxydoréduction en milieux aqueux entre le dichlore et les ions thiosulfate :



On note $[\text{Cl}_2]_0 = c_0$.

- 1) Quelle doit être la concentration initiale c'_0 en thiosulfate pour que les deux réactifs soient en proportions stœchiométriques ?
- 2) Montrer que la loi de vitesse prend alors une forme simplifiée. Que vaut l'ordre apparent par rapport à Cl_2 ? la constante de vitesse apparente ?

1)

2)

♥ Attention TM3.4 : k ou k_{app}

Les méthodes de la section précédente sont données pour une réaction dont la loi de vitesse **ne dépend que d'un réactif**. Dans la pratique, une loi de vitesse va le plus souvent dépendre de **deux réactifs**, mais on aura réalisé une **dégénérescence d'ordre** ou réalisé une expérience en **proportions stœchiométriques**.

Il faudra alors être particulièrement vigilant-e sur la **constante et l'ordre obtenus** : est-ce bien k de la loi de vitesse générale, ou un k_{app} d'une situation spécifique ? q l'ordre partiel en A, ou l'ordre global $m = p + q \dots$?

III/B Méthodes physiques de suivi

Il est possible de sonder indirectement la concentration en une espèce *via* l'évolution d'une grandeur physique. Pour que le suivi soit quantitatif, il faut que la valeur de la grandeur mesurée soit comparée à une valeur de référence, un étalon : on parle de **dosage par étalonnage**. Pour qu'il soit efficace, il faut :

- ◇ que la grandeur évolue de manière sensible lorsque l'on passe du réactif au produit. Si le réactif a la même conductivité que le produit formé, on comprend aisément qu'un suivi conductimétrique ne nous sera d'aucune aide. . .
- ◇ que la grandeur varie de manière simple et prédictible avec la concentration (si possible de manière linéaire).

III/B) 1 Spectrophotométrie

Les substances colorées absorbent certaines longueurs d'onde : ainsi, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière blanche, la lumière qui nous parvient ne contient plus toutes les longueurs d'onde : elle apparaît colorée. Par exemple :

- ◇ Les ions MnO_4^- absorbent le vert, et la solution apparaît alors _____ ;
- ◇ Le diiode absorbe le bleu, la solution paraît donc _____.

Définition TM3.10 : Absorbance

Plus la concentration est élevée, plus la couleur est prononcée. Un **spectrophotomètre** permet de mesurer la **proportion de l'intensité lumineuse absorbée**, caractérisée par l'**absorbance**, elle-même proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée.

Loi TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT

On relie l'intensité lumineuse transmise par une espèce à une longueur d'onde donnée avec la concentration de l'espèce colorée en solution grâce à la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \ell c_i$$

- ◇ A est l'**absorbance**, sans dimension ;
- ◇ I_0 l'intensité lumineuse **incidente**, en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ I l'intensité lumineuse **en sortie**, aussi en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ ;
- ◇ ℓ la distance traversée par le faisceau, en m (souvent cm) ;
- ◇ c la concentration de l'espèce absorbante X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

III/B) 2 Conductimétrie**Définition TM3.11 : Conductivité**

Les ions conduisent le courant dans la solution. Un conductimètre permet de mesurer la conductivité d'une solution. Celle-ci est proportionnelle aux **concentrations des ions** en solutions.

Loi TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH

Les ions conduisant le courant, il est possible dans certains cas de suivre l'avancement de la réaction en mesurant l'évolution de la conductivité de la solution associée à la concentration des ions grâce à la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i c_i$$

- ◇ σ est la conductivité de la solution, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;
- ◇ λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce X_i , dépendante de l'espèce et de la température, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$;
- ◇ c_i est la concentration molaire en l'espèce X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

III/B) 3 Autres méthodes

On peut mesurer la pression, l'indice de réfraction. . . Toute grandeur qui peut évoluer dans le temps en fonction des éléments présents.