Cinétique des transformations

Sommaire

I Vitesse d'une transformation chimique 2
- I/A Réactions lentes et rapides 2
- I/B Facteurs cinétiques 2
- I/C Vitesse volumique de réaction 2
- I/D Modélisation par loi de vitesse 4
- I/E Loi d'Arrhenius 5
- I/F Suivi cinétique 5

II Méthodes de résolution à 1 réactif 6
- II/A Méthode différentielle 6
- II/B Méthode intégrale 7
- II/C Méthode de demi-réaction 10

III Méthodes pour 2 réactifs 10
- III/A Loi de vitesse apparente 10
- III/B Autres méthodes 12

Capacités exigibles

- ◯ 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.
- ◯ Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- ◯ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- ◯ Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- ◯ 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.
- ◯ Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

L'essentiel

☞ Définitions

◯ TM3.1 : Cadre de travail 2
◯ TM3.2 : Vitesse de réaction 3
◯ TM3.3 : Vitesses de formation et de consommation 3
◯ TM3.4 : Loi de vitesse et ordre de réaction 4
◯ TM3.5 : Suivi cinétique 5
◯ TM3.6 : Trempe chimique 6
◯ TM3.7 : Temps de demi-vie et de demi-réaction . 10
◯ TM3.8 : Méthode d'isolement 10

★ Lois

◯ TM3.1 : Loi d'Arrhenius 5

➢ Méthodes

◯ TM3.1 : Utilisations de la loi d'Arrhenius 5
◯ TM3.2 : Méthode différentielle 6
◯ TM3.3 : Méthode intégrale 7
◯ TM3.4 : Séparation des variables 7
◯ TM3.5 : Méthode de demi-réaction 10
◯ TM3.6 : Dégénérescence de l'ordre 11
◯ TM3.7 : Proportions stœchiométriques 11
◯ TM3.8 : Méthode de la constante apparente . . . 12
◯ TM3.9 : Méthode des vitesses initiales 12

★ Propriétés

◯ TM3.1 : Facteurs cinétiques 2
◯ TM3.2 : Lien entre les vitesses 3
◯ TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre . . 10

❖ Démonstrations

◯ TM3.1 : Lien entre les vitesses 3
◯ TM3.2 : Temps de demi-réaction selon l'ordre . . 10

✍ Applications

◯ TM3.1 : Vitesse d'une réaction 3
◯ TM3.2 : Méthode intégrale ordre 0 7
◯ TM3.3 : Méthode intégrale ordre 1 8
◯ TM3.4 : Méthode intégrale ordre 2 9
◯ TM3.5 : Proportions stœchiométriques 11

♥ Points importants

◯ TM3.1 : Résumé méthode intégrale 9

☆ Points de vigilance

◯ TM3.1 : Loi de vitesse de réaction 4
◯ TM3.2 : k ou k_{app} 11

I Vitesse d'une transformation chimique

I/A 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.

Une réaction est **lente** si l'on peut apprécier l'évolution du système **à l'œil nu** : changement de couleur, dégagement gazeux, formation d'un précipité... Une réaction est **rapide** si elle semble instantanée.

➢ **Exemple TM3.1 : Réactions rapides et lentes**

- **Réactions rapides** :
  - Précipitation du chlorure d'argent[a] ;
  - Réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et HO^-[a].
- **Réactions lentes** :
  - Dismutation des ions thiosulfate $S_2O_3{}^{2-}$ en milieu acide, quelques minutes ;
  - Oxydation lente d'une lame de zinc par les ions cuivre[b], quelques heures.

Il existe aussi des réactions plus particulières avec des oscillations[c].

[a] https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110
[b] https://www.youtube.com/watch?v=32XCDfJxLoU
[c] https://www.youtube.com/watch?v=SCoLMfplVWs

I/B Facteurs cinétiques

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** (notion hors programme). On en déduit intuitivement les principaux facteurs cinétiques :

★ **♥ Propriété TM3.1 : Facteurs cinétiques**

Plusieurs facteurs influencent la vitesse d'une réaction donnée :

- ◇
- ◇
- ◇
- ◇

I/C Vitesse volumique de réaction

☞ **Définition TM3.1 : Cadre de travail**

Les systèmes physico-chimiques considérés seront tous :

◇ ◇ ◇ ◇

I/C) 1 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/C) 2 Lien aux concentrations

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

☞ **Définition TM3.3 : Vitesses de formation et de consommation**

Pour une réaction

La vitesse de formation d'un produit est

La vitesse de consommation d'un réactif est

★ **♥ Propriété TM3.2 : Lien entre les vitesses**

Pour une réaction $\Leftrightarrow$ on a

$$\Leftrightarrow \left\{ \right. \qquad (3.1)$$

❖ **Démonstration TM3.1 : Lien entre les vitesses**

✍ **Application TM3.1 : Vitesse d'une réaction**

Écrire v en fonction des concentrations pour la réaction

$$6\,H^+_{(aq)} + 5\,Br^-_{(aq)} + BrO_3^-{}_{(aq)} = 3\,Br_{2(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

I/D Modélisation par loi de vitesse

I/D) 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

◇
◇
◇

Les ordres partiels se déterminent **expérimentalement** ; ce sont en général des entiers ou des 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**.**

Remarque (hors programme) : une réaction peut n'admettre un ordre qu'aux premiers instants, appelé **ordre initial**, et non à tout instant (**ordre courant**). Par exemple, la réaction $H_{2(g)} + Br_{2(g)} = 2\,HBr_{(g)}$ a pour loi de vitesse empirique

$$v(t) = \frac{k[H_2](t)\,[Br_2]^{1/2}(t)}{1 + k'\dfrac{[HBr](t)}{[Br_2](t)}}$$

Elle fait intervenir un produit : la réaction n'a pas d'ordre. Mais si $[HBr]_0 = 0$, le dénominateur vaut 1 aux premiers instants : elle admet initialement l'ordre 1 par rapport à H_2 et 1/2 par rapport à Br_2.

I/E Loi d'Arrhenius

★

♥ Loi TM3.1 : Loi d'Arrhenius

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

◇ $\mathcal{A}$ est le facteur pré-exponentiel, de **même unité que** k ;
◇ $\mathcal{E}_a$ est une grandeur positive appelée **énergie d'activation**, en ;
◇ R est la constante des gaz parfaits, et T la température en kelvins.

Remarque : la constante de vitesse dépend de la température, mais aussi de l'efficacité des chocs à travers l'énergie d'activation $\mathcal{E}_a$: c'est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour réagir. Cette barrière est abaissée lors d'une **catalyse**, car on modifie l'enchaînement des réactions qui ont lieu pour arriver au même bilan (hors programme).

Figure TM3.1 – Barrière d'activation chimique.

➢

♥ Méthode TM3.1 : Utilisations de la loi d'Arrhenius

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'Arrhenius, on a donc

◇ **Succession de températures**: avec une succession de températures, on peut tracer la régression linéaire :

I/F Suivi cinétique

☞

Définition TM3.5 : Suivi cinétique

Établir une loi de vitesse demande de connaître l'évolution d'une concentration au cours du temps :

◇ **Suivi physique** :

◇ **Suivi chimique** :

Définition TM3.6 : Trempe chimique

Pour réaliser un suivi cinétique, il faut pouvoir mesurer une grandeur à un état donné du système, et donc **figer son état** : on dit qu'on réalise une **trempe chimique**. On peut pour cela :

- **Diluer** un volume prélevé pour réduire les concentrations et donc la vitesse ;
- **Refroidir** un volume prélevé pour réduire la vitesse de réaction ;

II Méthodes de résolution à 1 réactif

Condition locale

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

II/A Méthode différentielle

♥ Méthode 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 $v(t) = -\frac{1}{|\nu_A|}\left.\frac{d[A]}{dt}\right|_t$ (ou $v(t) = \left.\frac{dx}{dt}\right|_t$) ;
2. On **trace** $\ln(v(t))$ **en fonction de** $\ln([A](t))$:

$\Leftrightarrow$

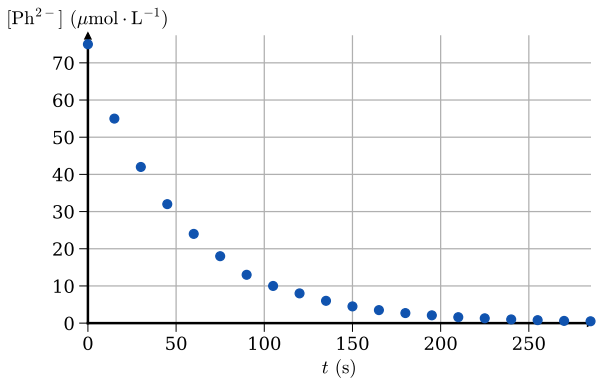
d'où la régression

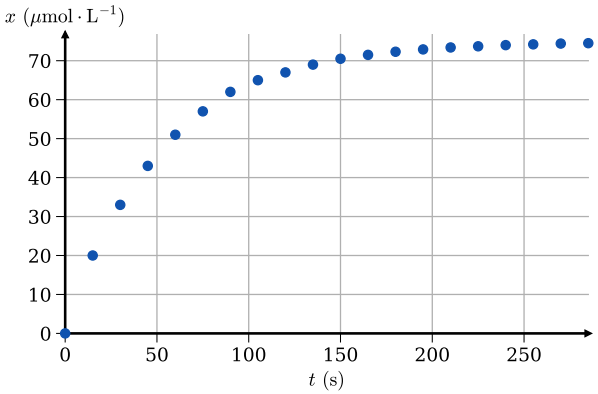
- On a alors **accès à** k *via* l'ordonnée à l'origine, et à **l'ordre (partiel) sur A** *via* la pente.
- C'est une méthode efficace quand on n'a pas d'idée pour l'ordre à première vue. Cependant, le calcul de la dérivée est sensible au **bruit de mesure** à cause de la dérivation numérique.

Exemple TM3.2 : Méthode différentielle

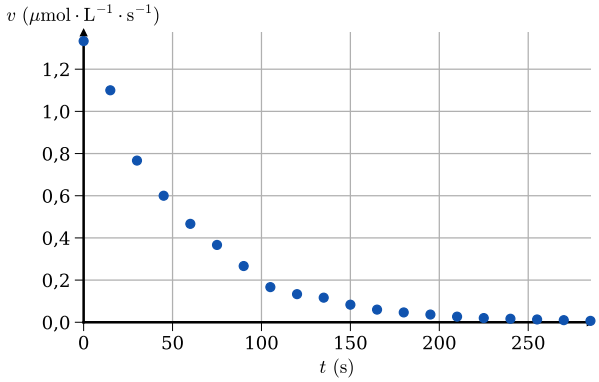
Soit la réaction $Ph^{2-}_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = PhOH^{3-}_{(aq)}$

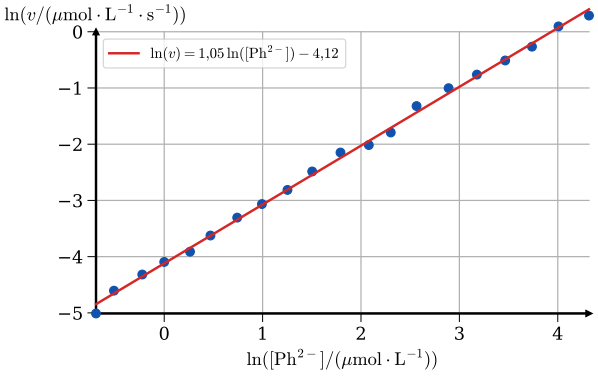
dont on suit la concentration en phénolphtaléine Ph^{2-} par spectrophotométrie, les ions HO^- étant introduits en large excès (dégénérescence de l'ordre, voir III) :





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 réaction** $v = \frac{dx}{dt}$. Tracer cette grandeur en fonction du temps puis $\ln(v)$ en fonction de $\ln([Ph^{2-}])$ donne :





On trouve une droite de pente $1{,}05 \approx 1$: la réaction est d'**ordre (apparent) 1** par rapport à Ph^{2-}.

II/B Méthode intégrale

♥ Méthode 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 $v(t) = -\dfrac{1}{|\nu_A|}\left.\dfrac{d[A]}{dt}\right|_t$ par l'Équation (3.1) ;
3. **Intégrer la loi de vitesse** pour trouver $[A](t)$;
4. Trouver et tracer une **régression linéaire** $f([A]) = at + b$ avec t le temps ;
5. Valider ou invalider la régression et donc l'hypothèse (cf. F03).

La résolution de l'équation différentielle peut souvent se faire directement par **séparation des variables**.

♥ Méthode TM3.4 : Séparation des variables

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

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

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 :

$$2\,NH_{3(g)} = N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)}$$

1. Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k. Trouver ensuite une équation portant sur $\frac{d[NH_3]}{dt}$.
2. Déterminer l'expression de $c(t) = [NH_3](t)$ 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 :

$$2\,N_2O_{5\,(g)} = 4\,NO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$$

Les molécules se décomposant indépendamment les unes des autres, la vitesse de réaction est proportionnelle à $[N_2O_5]$: 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 $c(t) = [N_2O_5](t)$.
2. Déterminer l'expression de $c(t) = [N_2O_5](t)$ 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 :

$$CH_3CHO_{(g)} = CH_{4(g)} + CO_{(g)}$$

On admet, d'après l'expérience, que cette réaction est d'ordre 2.

1. Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k. Trouver ensuite une équation différentielle portant sur $c(t) = [CH_3CHO](t)$.
2. Déterminer l'expression de $c(t) = [CH_3CHO](t)$ pour une concentration initiale c_0.
3. Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 2 ?

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 résumé vous sert d'exemple de fiche.

II/C Méthode de demi-réaction

☞ **Définition TM3.7 : Temps de demi-vie et de demi-réaction**

◇ Le **temps de demi-vie** d'un réactif A est la durée au bout de laquelle la moitié de A a été consommée :

◇ Le **temps de demi-réaction** est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale :

Pour une réaction totale dont A est le réactif limitant (en particulier pour un unique réactif), les deux coïncident : on les note $t_{1/2}$.

★ **♥ 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
$t_{1/2}$			

➢ **♥ Méthode TM3.5 : Méthode de demi-réaction**

On travaille directement sur les temps de demi-réaction :

1. On a l'évolution de $[A](t)$ pour différentes concentrations initiales $[A]_0$;
2. On détermine les temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chaque concentration initiale :
   - ◇ si $t_{1/2} \propto [A]_0$: ordre 0 ;
   - ◇ si $t_{1/2}$ ne dépend pas de $[A]_0$: ordre 1 ;
   - ◇ si $t_{1/2} \propto 1/[A]_0$: ordre 2.

III Méthodes pour 2 réactifs

III/A Loi de vitesse apparente

Quand il y a plusieurs réactifs, on ne peut pas **déterminer directement chacun des ordres partiels** à partir d'un seul suivi. Il faut se ramener à une réaction qui ressemble à une réaction sur un unique réactif par **méthode d'isolement**.

☞ **Définition TM3.8 : 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.

L'ordre qui apparaît dans cette loi de vitesse apparente est appelé **ordre apparent**, et la constante associée **constante de vitesse apparente** k_{app}.

III/A) 1 Dégénérescence de l'ordre

♥ Méthode TM3.6 : 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 resteront proches 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**.

♥ Méthode TM3.7 : 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

$\Leftrightarrow$ soit dans $v(t)$:

$\Leftrightarrow$ avec et

Application TM3.5 : Proportions stœchiométriques

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

$Cl_{2(aq)} + 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = 2\,Cl^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ de loi de vitesse $v(t) = k[Cl_2](t)[S_2O_3{}^{2-}]^2(t)$ avec $[Cl_2]_0 = c_0$

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 TM3.2 : 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 ? p l'ordre partiel en A, ou l'ordre global $m = p + q \dots$?

III/B Autres méthodes

♥ Méthode TM3.8 : Méthode de la constante apparente

Dans le cas, par exemple, d'une dégénérescence, on a $k_{\text{app}} = k[\text{B}]_0^q$. On peut donc trouver q grâce à k_{app} :

- ◇ Si on connaît k et $[\text{B}]_0$, on isole simplement q *via* le logarithme :
- ◇ Alternativement et le plus souvent, on dispose de 2 valeurs $[\text{B}]_{01}$ et $[\text{B}]_{02}$ des concentrations initiales et donc des $k_{\text{app},1}$ et $k_{\text{app},2}$. On trouve alors q en passant par le rapport :

♥ Méthode TM3.9 : Méthode des vitesses initiales

On peut également déterminer les ordres partiels en étudiant l'évolution de la vitesse initiale v_0 en fonction des concentrations initiales des réactifs. En effet, on a $v_0 = k[\text{A}]_0^p \cdot [\text{B}]_0^q$: on peut réaliser une première expérience avec $[\text{A}]_{01} = [\text{B}]_{01}$, puis une seconde expérience avec $[\text{A}]_{02} = [\text{A}]_{01}$ mais $[\text{B}]_{02} = 2[\text{B}]_{01}$. On trouve alors q *via* le rapport v_{02}/v_{01}.