Soutien 6 : Cinétique macroscopique

Quelques définitions :

● **Vitesse macroscopique d'une réaction** :

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V}\frac{1}{\overline{\nu}_i}\frac{dn_i}{dt} \ en\ mol.L^{-1}.s^{-1}$$

avec V le volume du milieu réactionnel, ξ l'avancement en mol, $\overline{\nu}_i$ le coefficient stœchiométrique algébrique et t le temps.

Si le volume est constant au cours du temps, ce qui est en pratique souvent le cas en chimie :

$$v = \frac{1}{\overline{\nu}_i}\frac{dC_i}{dt} \ pour\ une\ espèce\ en\ solution$$

Remarques :

- La vitesse macroscopique est toujours positive !
- Elle ne peut s'écrire que si on connait l'équation bilan de la réaction (car elle dépend du coefficient stœchiométrique).

● **Vitesse d'apparition** : $v_{app} = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}$ Elle est > 0 pour un produit, < 0 pour un réactif.

● **Vitesse de disparition** : $v_{dis} = -\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}$ Elle est < 0 pour un produit, > 0 pour un réactif.

Ordre d'une réaction :

Pour une réaction αA + βB = γC on peut dire que **la réaction admet un ordre** si elle suit une loi du type :

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

avec **p et q les ordres partiels** par rapport à A et B. p et q sont différents de α et β à priori.

p+q est l'ordre global de la réaction.

k est la constante cinétique de la réaction dont l'unité dépend de p et q

On notera que dans cette loi, seuls les réactifs apparaissent.

L'unité de k se retrouve en se souvenant que la vitesse est toujours en $mol.L^{-1}.s^{-1}$.

⚠ L'ordre d'une réaction est un résultat purement expérimental. Certaines réactions admettent des ordres, d'autres n'en admettent pas (même si ce sera rarement le cas en exercice).

Constante cinétique k :

La constante cinétique k dépend de la température et de la réaction étudiée. Elle suit la **loi d'Arrhénius** :

$$k = A\,e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

avec A le facteur pré-exponentiel, dont l'unité dépend de l'unité de k

Ea l'énergie d'activation de la réaction, en $J.mol^{-1}$

R la constante des gaz parfaits, en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

T la température, en K

Évolution de la concentration d'un réactif en fonction du temps, dans un cas simple :

Méthode générale : Soit une réaction α A = β B qui admet un ordre p :

- Écrire la définition de la vitesse de la réaction : $v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt}$
- Écrire la loi de vitesse : $v = k\,[A]^p$
- Égaliser les deux expressions afin d'écrire l'équation différentielle vérifiée par $[A]$: $-\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^p$
- Séparer les variables en mettant ce qui dépend de la concentration à gauche et ce qui dépend du temps à droite de l'égalité : $\frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha k \times dt$
- Intégrer afin d'obtenir une expression de $[A](t)$

Exemple : Cinétique d'ordre 1

Temps de demi-réaction :

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour qu'une certaine quantité de réactif limitant soit divisé par 2.

Pour déterminer son expression, on cherche le temps t pour lequel $[A](t) = \frac{[A]_0}{2}$.

Conclusion : Ordre classique – Tous ces résultats sont à bien savoir redémontrer

Ordre	0	1	2
Équation obtenue			
Intégration			
Unité de k			
$t_{1/2}$			

Application 1 : Détermination d'ordres

1. Déterminer un ordre par la méthode intégrale

A utiliser si : L'énoncé donne :

t			
[A] ou grandeur physique proportionnelle à [A]			

Méthode :

- Si besoin, relier la grandeur physique donnée dans l'énoncé à la concentration : exprimer l'absorbance en fonction de [A], la pression en fonction de [A]…
- Faire une **hypothèse sur la valeur de l'ordre** (souvent indiquée dans l'énoncé)
- En déduire une **expression de [A](t)** (cf *fiche TM_4*)
- Identifier la courbe à tracer pour obtenir une droite et **effectuer la régression linéaire**
- Valider l'hypothèse sur la valeur de l'ordre partiel, la pente de la droite permet de remonter à k

En solution aqueuse et en milieu neutre à 60°C, l'urée se transforme en isocyanate d'ammonium :

$$OC(NH_2)_{2\,(aq)} = OCN^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$$

On note C la concentration en urée à l'instant t.

t (min)	0	9 600	18 220	28 600
C ($mmol.L^{-1}$)	100,0	85,4	74,2	62,5

1.1. Montrer que la réaction est d'ordre 1.

1.2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

1.3. Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la réaction et le temps $t_{95\%}$ pour lequel 95% du substrat a été consommé.

2. Déterminer un ordre par la méthode du temps de demi-réaction

A utiliser si : L'énoncé donne :

$[A]_0$			
$t_{1/2}$			

Méthode :

- Faire une **hypothèse sur la valeur de l'ordre** (souvent indiquée dans l'énoncé)
- En déduire une **expression de [A](t)** et en déduire l'expression du temps de demi-réaction (cf *fiche TM_4*)
- Identifier la courbe à tracer pour obtenir une droite et **effectuer une régression linéaire**
- Valider l'hypothèse sur la valeur de l'ordre partiel

On admet que la réaction de décomposition du dioxyde d'azote NO_2 d'équation :

$$NO_2\,(g) \rightarrow NO\,(g) + 1/2\,O_2\,(g)$$

admet un ordre. Déterminer cet ordre et calculer la constante de vitesse k.

On a obtenu à 298 K, les résultats suivants :

$[NO_2]_0$ (10^{-3} $mol.L^{-1}$)	2,0	5,0	8,0	12	15
$t_{1/2}$ (s)	480	190	120	81	64

3. Déterminer un ordre par la méthode différentielle

A utiliser si : L'énoncé donne :

[A]			
v			

Méthode :

- Si la réaction admet un ordre : $v = k\,[A]^p$ donc $\ln ln\, v = \ln ln\, k + p \ln ln\, [A]$
- Tracer $\ln ln\, v$ en fonction de $\ln ln\, [A]$
- Obtention d'une droite : l'ordre partiel p est le coefficient directeur de la droite, la constante cinétique k est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine

On admet que la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 d'équation :

$$N_2O_5\,(g) \rightarrow N_2O_4\,(g) + (1/2)\,O_2\,(g)$$

admet un ordre. Déterminer cet ordre.

On a obtenu à 298 K, les résultats suivants :

$[N_2O_5]$ (10^{-4} mol.L^{-1})	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
v (10^{-8} mol.L^{-1}.s^{-1})	0,680	1,36	2,04	2,72	3,40

Application 2 : Loi d'Arrhénius

On considère la réaction en phase gazeuse A = B + C, d'ordre 1. On mesure la vitesse initiale de la réaction, pour différentes températures avec $[A]_0$ = 5,8 mmol.L^{-1}

T(°C)	502	527	547	567
k (s^{-1})	1,12.10^{-3}	3,10.10^{-3}	6,55.10^{-3}	1,34.10^{-3}

1. La loi d'Arrhénius est-elle vérifiée dans la gamme de température étudiée ?

2. Calculer l'énergie d'activation Ea et le facteur de fréquence A de la réaction.

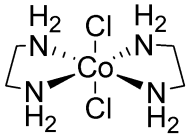
3. En déduire la valeur de k à la température de 540 K.

4. Peut-on utiliser la loi d'Arrhénius déterminée grâce à cette expérience pour calculer la valeur de k à la température de 1500 K ? Justifier.

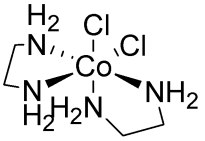
Cinétique macroscopique – Exercices supplémentaires

Exercice 1 : Suivi cinétique par spectrophotométrie

On dispose du complexe de chlorure de dichlorobiséthylènediaminecobalt (III) $[Co(en)_2Cl_2]Cl$. Ce complexe existe sous deux stéréoisomères de configurations *trans* et *cis*, représentés figure ci-dessous.



Complexe *trans*



Complexe *cis*

On étudie ici l'isomérisation dans le méthanol du complexe *cis* en complexe *trans*. La réaction *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl \rightarrow$ *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ est supposée être totale et d'ordre 1 par rapport au stéréoisomère *cis*.

Pour suivre la réaction, on mesure l'absorbance de la solution à 539 nm, longueur d'onde où les deux stéréoisomères absorbent. A cette longueur d'onde, on note ε_{cis} le coefficient d'absorption du stéréoisomère *cis* et ε_{trans} le coefficient d'absorption du stéréoisomère *trans*.

1. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe *cis*, donner la loi horaire de la concentration en complexe *cis*.

2. Donner l'expression de l'absorbance A de la solution à n'importe quel instant, en fonction de la concentration en complexe *cis*, notée [*cis*], en complexe *trans*, notée [*trans*], des coefficients d'absorption molaire et de la longueur de la cuve l. Donner l'expression A_∞ de cette absorbance au bout d'un temps infini ainsi que A_0, absorbance à t=0.

3. Montrer que l'exploitation graphique de $f(t) = \ln((A- A_\infty)/(A_0- A_\infty))$ permet de vérifier l'hypothèse d'ordre 1.

Une série de mesure est la suivante :

t (s)	300	810	1240	1700	2120	3110	3680	∞
A	0,153	0,143	0,134	0,126	0,119	0,105	0,101	0,027

4. Montrer par une analyse linéaire bien choisie que la réaction est effectivement d'ordre 1, et calculer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 2 : Suivi d'une réaction en phase gaz par mesure de la pression totale

À des températures supérieures à 250 °C, le chlorure de sulfuryle $SO_2C\ell_2$ gazeux se dissocie en dioxyde de soufre gazeux SO_2 et en dichlore gazeux $C\ell_2$. La réaction est suffisamment lente pour qu'on puisse suivre son avancement en mesurant la pression totale P(t) en fonction du temps. Pour cela, on travaille à température et à volume constant. Tous les corps sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

Une expérience réalisée à 280 °C dans un récipient préalablement vidé à l'aide d'une pompe à diffusion, dans lequel on injecte le chlorure de sulfuryle. On obtient le tableau de résultat :

t / min	60	120	180	240	∞
P(t) / mmHg	356	404	442	472	594

1. Effectuer un tableau d'avancement pour la réaction proposée (on considérera l'instant initial, un instant t quelconque, ainsi que l'état final, la réaction étant alors totale).

2. On note P_C la pression partielle en SO_2Cl_2, P la pression totale et P_0 la pression initiale du système. Exprimer P_C et P en fonction de P_0 et P, puis relier ces trois pressions entre-elles. Exprimer la pression finale P_∞ en fonction de P_0, et calculer P_0.

3. En supposant une cinétique d'ordre 1, exprimer la relation entre la concentration en SO_2Cl_2 et le temps. En déduire la relation entre P_C et le temps.

4. Monter par une exploitation graphique que les résultats du tableau correspondent bien à une cinétique d'ordre un et calculer la constante de vitesse de la réaction.