

## Transformation de la matière    TM2 Evolution temporelle d'une réaction chimique

I Définition : .....	1
1.) Réacteur: .....	1
2.) Vitesses de disparition et de formation .....	2
3.) Vitesse de réaction .....	3
II Ordre d'une réaction .....	4
1.) Loi expérimentale de vitesse: .....	4
2.) Loi de Van't Hoff: .....	4
III Réactions d'ordre 0, 1, 2 .....	4
IV Détermination de l'ordre d'une réaction .....	5
1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps .....	5
2.) Résumé des méthodes étudiées .....	6
V Facteurs cinétiques .....	7
1.) Influence de la température : Loi d'Arrhenius .....	7
2.) Autres facteurs cinétiques .....	7
VI Exemples : .....	8



La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps ;  
Elle comprend deux domaines d'étude : l'étude des vitesses de réaction et celle des mécanismes réactionnels, qui n'est pas au programme

### I Définition :

#### 1.) Réacteur:

Le réacteur est le lieu de la réaction. Il est de volume V variable.

Il est supposé :

fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur.

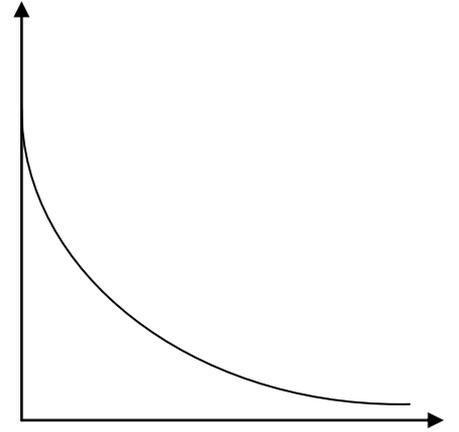
de composition uniforme : la quantité de matière de chaque constituant par unité de volume est la même en tout point du réacteur à l'instant t.

<u>Réaction chimique</u> :	$\alpha_1 A_1 + \dots$	$\alpha_i A_i$	=	$\alpha_1' A_1' + \dots$	$\alpha_i' A_i'$
	A t=0 : $n_{i0}$	$n_{i0}$		$n'_{i0}$	$n'_{i0}$
	A t . $n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$	$n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$		$n'_i = n'_{i0} + \alpha'_i \xi$	$n'_i = n'_{i0} + \alpha'_i \xi$

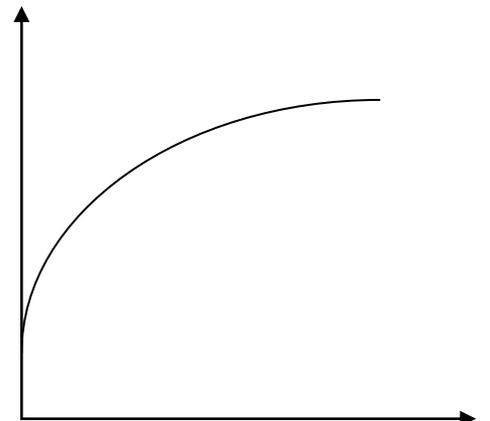
Avancement de la réaction       $\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = -\frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$

2.) Vitesses de disparition et de formation

Vitesse instantanée volumique de disparition du réactif  $A_i$   $v_i(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

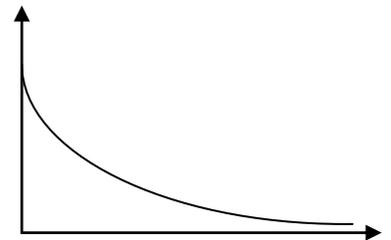


Vitesse instantanée volumique de formation du produit  $A'_i$   $v'_i(t) = \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$

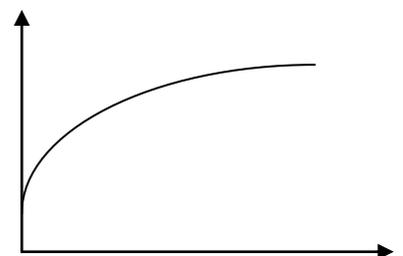


Hypothèses : On suppose la réaction isochore : Réacteur de volume  $V$  constant, et le système monophasé : Un seul état physique liquide (ou gazeux) pour pouvoir définir des moles par litre de gaz ou de liquide.

Vitesse de disparition du réactif  $A_i$   $v_i(t) = -\frac{d[A_i]}{dt}$



Vitesse de formation du produit  $A'_i$   $v'_i(t) = \frac{d[A'_i]}{dt}$



## 3.) Vitesse de réaction

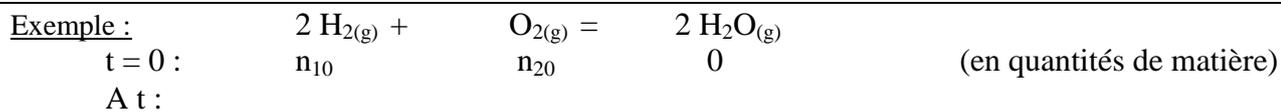
Vitesse de réaction      $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$       $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$  (réactifs)      $v = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$  (produits)

Pour un système isochore monphasé  $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt}$  (réactifs)      $v = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$  (produits)

Démonstration :

$$\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = -\frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

Pour toute la suite du cours, on ne s'intéresse qu'à des systèmes isochores monphasés.



## II Ordre d'une réaction

Hypothèse : Système fermé Réaction totale à température constante

### 1.) Loi expérimentale de vitesse:

Une réaction admet un ordre si sa loi expérimentale de vitesse peut se mettre sous la forme :  $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{p_i}$

$k(T)$  : constante cinétique ou constante de vitesse, ne dépend que de la température T.

$p_i$  : ordre partiel par rapport au constituant  $A_i$ . Entier ou rationnel  $\geq 0$

$p = \sum_i p_i$  : ordre global de la réaction.

### 2.) Loi de Van't Hoff:

Une réaction suit la loi de Van't Hoff lorsque les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques dans l'expression de la vitesse. La réaction est dite aussi d'ordre simple.  $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$

### Exemples :

Synthèse du phosgène  $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{COCl}_{2(g)}$  Loi expérimentale de vitesse :  $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$

$2 \text{NO}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$  suit la loi de Van't Hoff

$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HI}_{(g)}$  suit la loi de Van't Hoff

### Remarques :

1) Toutes les réactions n'admettent pas nécessairement un ordre au cours du temps.

Exemple :  $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HBr}_{(g)}$  admet comme loi expérimentale de vitesse :  $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

2) Dégénérescence de l'ordre :  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  admet comme loi expérimentale de vitesse :  $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$

## III Réactions d'ordre 0, 1, 2

## IV Détermination de l'ordre d'une réaction

### 1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps

Hypothèse : On suppose que l'ordre de la réaction ne dépend que d'une concentration.

Expérimentalement, on obtient  $[A] = f(t)$  par différentes méthodes :

- Méthodes physiques :

- mesure de pression : pour un gaz, P est proportionnelle à  $[A]$

- mesure de conductance : Expérience

Cellule conductimétrique : Ensemble des deux plaques métalliques parallèles.

On impose une tension U entre les plaques.

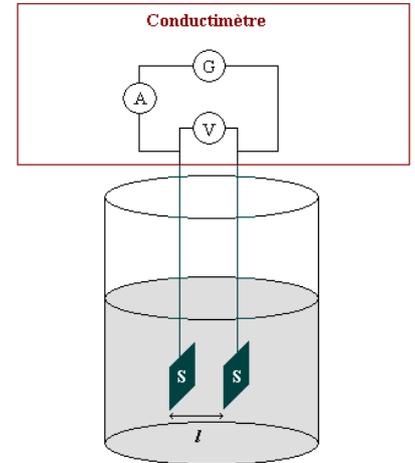
Suivant la solution, on observe un courant plus ou moins fort.

Electrolyte : Solution permettant le passage du courant.

Les porteurs de charge sont des ions (anions  $q < 0$  et cations  $q > 0$ ).

La conductivité d'une solution contenant les ions  $B_i^{z_i}$  est donnée par la loi de Kohlrausch :

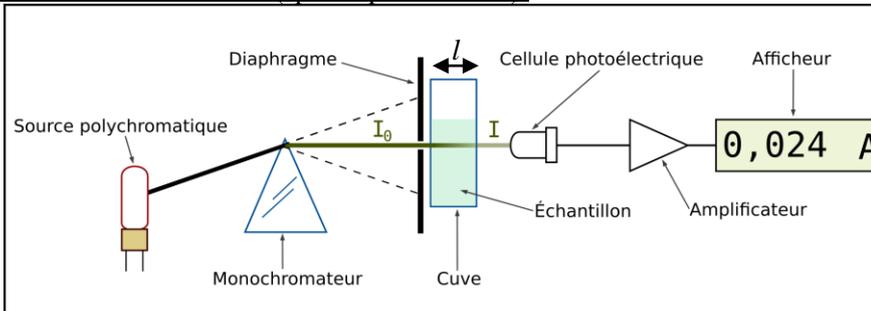
$$\sigma = \sum_i \lambda_i [B_i^{z_i}] = 1000 \sum_i \lambda_i [B_i^{z_i}] \quad \text{où } \lambda_i \text{ est la } \underline{\text{conductivité ionique molaire}} \text{ de l'ion considéré}$$



La loi d'Ohm appliquée entre les deux plaques de surface S chacune, écartées de l, est  $U = R.I$  où R est la résistance de la solution.

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad \boxed{\sigma = \frac{1}{\rho}} \quad \text{On note } k = l/S \text{ la constante de cellule.}$$

- mesure d'absorbance (spectrophotométrie).



Soit un rayonnement monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) d'intensité  $I_0$ , traversant une cuve de longueur l contenant une solution d'une substance absorbante de concentration C. L'intensité du faisceau émergent est I.

On définit:  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$  l'**absorbance** ou **densité optique** (notée aussi D)  $I_0 \geq I$  donc  $A \geq 0$

A augmente quand l'absorption augmente.

Loi de Beer-Lambert  $A = (\sum_i \epsilon_i c_i) l$  relation valable si l'on est proche du maximum d'absorption de la substance et si la solution est diluée.

$\epsilon_i$  : coefficient d'extinction molaire de cette substance, qui dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau  $\lambda$  et de la température T.

- Méthodes chimiques :

On effectue un prélèvement, puis une trempe pour stopper la réaction chimique, puis on fait un dosage.

## 2.) Résumé des méthodes étudiées

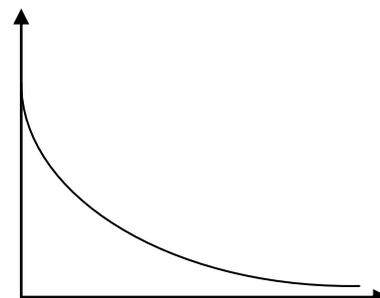
Deux méthodes principales : - méthode intégrale - méthode des temps de demi-réaction

Ordre de la réaction	méthode intégrale	méthode des temps de demi-réaction
0 $v = k$		
1 $v = k[A]$		
2 $v = k[A]^2$		
$v = k[A]^a[B]^b$		

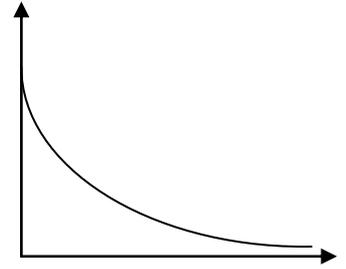
### Méthode différentielle

$$v = k[A]^p \text{ d'où } \ln v = \ln k + p \ln [A]$$

On trace  $[A]=f(t)$  et on détermine la vitesse de disparition de  $[A]$  à différents instants par la pente de la tangente à la courbe.  $\ln v$  est linéaire en fonction de  $\ln [A]$  (droite de pente p).



Méthode des vitesses initiales  $\ln v_0 = \ln k + p \ln [A]_0$  Permet de déterminer l'ordre initial de la réaction.  
 On trace  $[A]=f(t)$  pour différentes  $[A]_0$  à la même température.  
 La vitesse initiale est donnée par la pente de la tangente à la courbe à l'origine.



## V Facteurs cinétiques

### 1.) Influence de la température : Loi d'Arrhenius

La constante de vitesse dépend de la température selon une loi expérimentale, appelée loi d'Arrhenius :

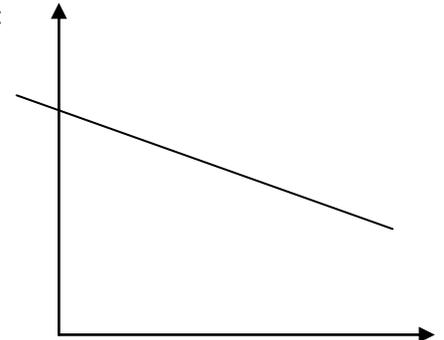
$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{si } E_A \text{ est indépendante de la température.}$$

Constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Facteur de fréquence A : Constante d'intégration.

Energie d'activation  $E_A$  : Energie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

Pour déterminer expérimentalement  $E_A$ , on trace  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  :



Remarques : On refroidit le mélange pour bloquer une réaction chimique.  
 On chauffe la solution pour augmenter la vitesse de réaction

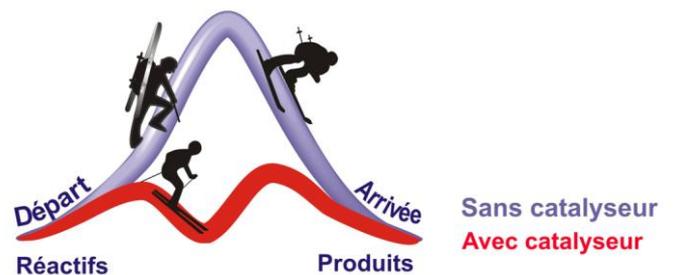
### 2.) Autres facteurs cinétiques

- Catalyseur : espèce chimique qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modification permanente. Ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction.

Contraire : inhibiteur de réaction

- La vitesse d'une réaction mettant en jeu un réactif solide augmente quand la surface de contact augmente, on peut donc le mettre sous forme de poudre.

- L'exposition aux radiations lumineuses permet le déclenchement d'une réaction.



VI Exemples :1.) Réaction d'ordre 2

On étudie la réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :

$\text{NOBr(g)} = \text{NO(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2\text{(g)}$ . On suppose qu'elle suit la loi de vitesse  $v = k[\text{NOBr}]^2$ .

Vérifier que la réaction est bien d'ordre 2 par rapport au bromure de nitrosyl et déterminer la constante de vitesse de la réaction ainsi que le temps de demi-réaction.

Temps (s)	0	6.2	10.8	14.7	20.0	24.6
[NOBr] (mol.L <sup>-1</sup> )	0.0250	0.0191	0.0162	0.0144	0.0125	0.0112