

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



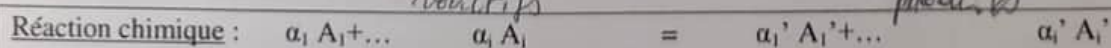
La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps ; Elle comprend deux domaines d'étude : l'étude des vitesses de réaction et celle des mécanismes réactionnels, qui n'est pas au programme

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.



At 0 : n_{i0} n_{i0} n_{i0} n_{i0}

At : $n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$ $n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$ $n_i' = n_{i0} + \alpha_i' \xi$ $n_i' = n_{i0} + \alpha_i' \xi$

Avancement de la réaction

$$\xi = \frac{n_i' - n_{i0}}{\alpha_i'} = - \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

bilan en mol

2.) Vitesses de disparition et de formation

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

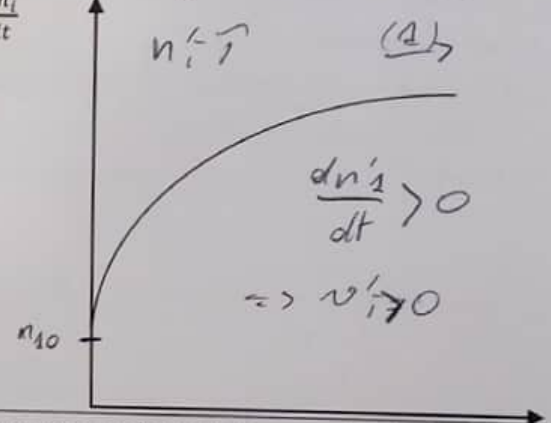
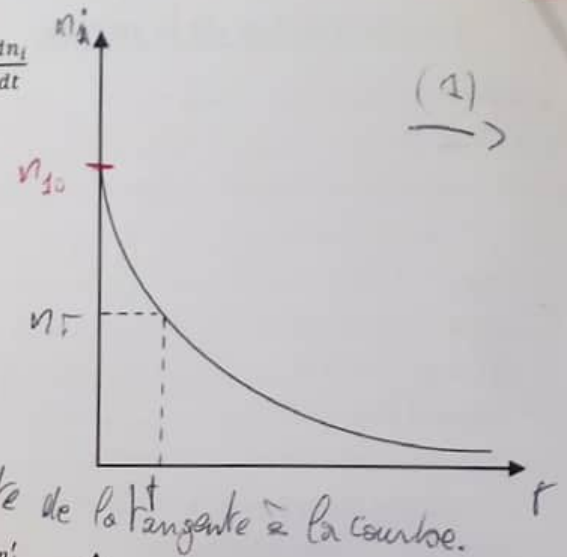
$$n_i \searrow \frac{dn_i}{dt} < 0$$

def $\left| v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \right| > 0$

mod. L⁻¹.s⁻¹ L

Rq: $\frac{dn_i}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{n_i(t + \Delta t) - n_i(t)}{\Delta t} \right)$ = pente de la tangente à la courbe.

Vitesse instantanée volumique de formation du produit A_j $v_j(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt}$



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.

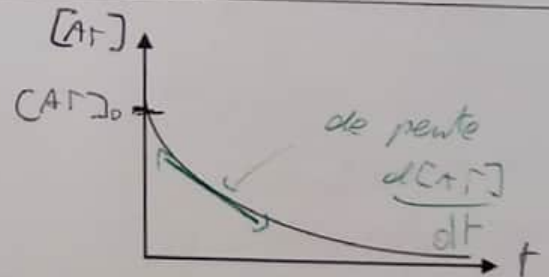
Vitesse de disparition du réactif A_i $v_i(t) = -\frac{d[A_i]}{dt}$

$$[A_i] = \frac{n_i}{V}$$

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d\left[\frac{n_i}{V}\right]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \text{ car } V \text{ est cste}$$

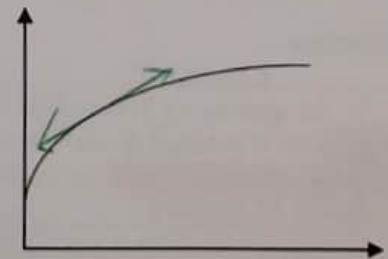
$$\Rightarrow v_i = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

mod. L⁻¹.s⁻¹



Vitesse de formation du produit A_j $v_j(t) = \frac{d[A_j]}{dt}$

$$v_j = \frac{d[A_j]}{dt}$$



3.) Vitesse de réaction

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

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

Démonstration :

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

$$\Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = \underbrace{\frac{1}{\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt}}_{\text{produit}} = - \underbrace{\frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt}}_{\text{réactif}}$$

produits : $v'_i = \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt} = -\frac{1}{V} \left(-\alpha'_i \frac{d\xi}{dt} \right)$

$$\Rightarrow \frac{v'_i}{\alpha'_i} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = v$$

$$\Rightarrow v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} + \frac{1}{V\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt}$$

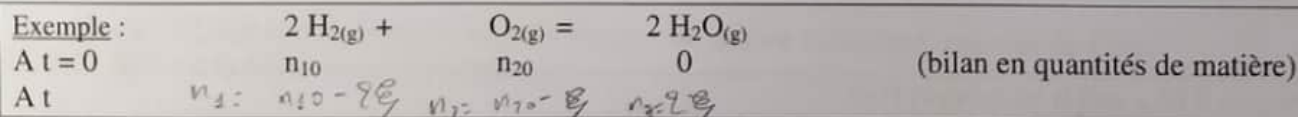
$$V \text{ est } v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt} = +\frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$$

$$\Rightarrow \left| \begin{array}{l} \frac{dn'_i}{dt} = \alpha'_i \frac{d\xi}{dt} \text{ produit} \\ \frac{dn_i}{dt} = -\alpha_i \frac{d\xi}{dt} \text{ réactifs} \end{array} \right.$$

réactif. $v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V} \left(-\alpha_i \frac{d\xi}{dt} \right)$

$$\Rightarrow \frac{v_i}{\alpha_i} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = v$$

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



$$v_{\text{H}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

$$v_{\text{O}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_2}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

vitesse de formation de H_2O

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{V} \frac{dn_3}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

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 ≥ 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 : $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$

La réaction admet un ordre mais ne suit pas la loi de Van't Hoff
 $p = 1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$ ordre global de la réaction
 $v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt}$

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

$$v = k[\text{NO}_2]^2 \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

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

$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

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 $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

Cette réaction n'admet pas d'ordre $\forall t$,

$$\text{sc } [\text{HBr}]_0 = 0 \quad v(t=0) = k[\text{H}_2]_0[\text{Br}_2]_0^{1/2}$$

La réaction admet l'ordre initial.

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

(exp) $[\text{A}] \gg [\text{B}]$

A est en large excès / B On observe $[\text{A}] \approx [\text{A}]_0 \approx \text{cte}$

$$v = k[\text{A}]_0^a [\text{B}]^b \quad \text{ordre global } p = a + b$$

k_{app} cste apparente de $v(t)$

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 :

a) Méthodes physiques :

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

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

$$\Rightarrow P = \frac{n}{V} RT = [A] RT$$

- mesure de conductance

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 :

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

$$\Delta [B_i^{z_i}]_{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = 1000 [B_i^{z_i}]_{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La loi d'Ohm appliquée entre les deux plaques de surface S chacune, écartées de l , est

$U = R \cdot I$ où R est la résistance de la solution.

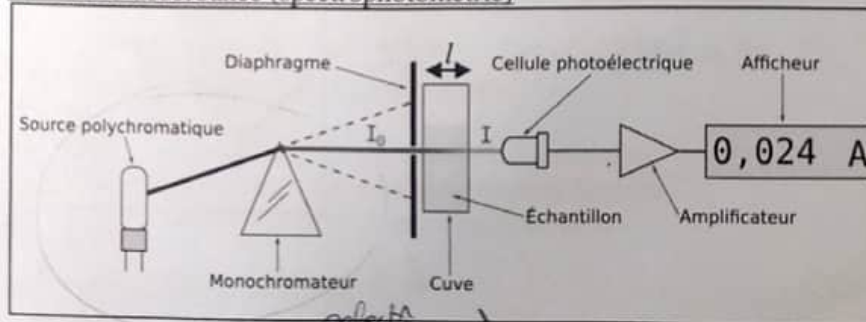
$$R = \frac{\rho l}{S}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

On note $k = l/S$ la constante de cellule.

$$[\lambda] = \frac{[\sigma]}{[C]} = \frac{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- mesure d'absorbance (spectrophotométrie)



Soit un rayonnement monochromatique (de longueur d'onde λ) 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 l'**absorbance** (ou **densité optique** notée D) : $A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$

$$I_0 \geq I \text{ donc } A \geq 0$$

A augmente quand l'absorption augmente.

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

ϵ_i : coefficient d'extinction molaire de cette substance, qui dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau λ , et de la température T .

$[E] = \frac{[A]}{[c]l}$ ← absorbance sans dimension
 $L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$ ou $mol \cdot L^{-1} (en \lambda)$
 ou $mol \cdot m^{-3}$ (en USI)

b) Méthode chimique

On effectue un prélèvement, puis une trappe pour stopper la réaction chimique, puis on fait un dosage. (= titrage)

trappe = dilution ou refroidissement

↳ on rajoute une grande quantité d'eau

↳ on plonge la solution dans un bain d'eau glacée.

2.) Résumé des méthodes étudiées

On suppose a priori que la réaction suit la loi de Van't Hoff (ou l'ordre proposé par l'énoncé).		
Ordre de la réaction	méthode intégrale	méthode des temps de demi-réaction
0 $v = k$	$[A]$ est linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ est linéaire en fonction de a_0
1 $v = k[A]$	$\ln[A]$ est linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ est indépendant de a_0
2 $v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]}$ est linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ est linéaire en fonction de $\frac{1}{a_0}$
$v = k[A]^a[B]^b$	- par détermination de l'ordre - réactifs en proportions stoechiométriques.	

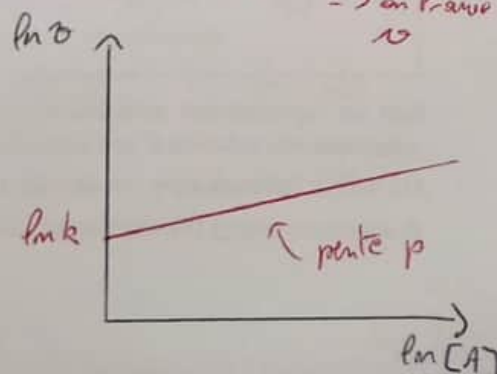
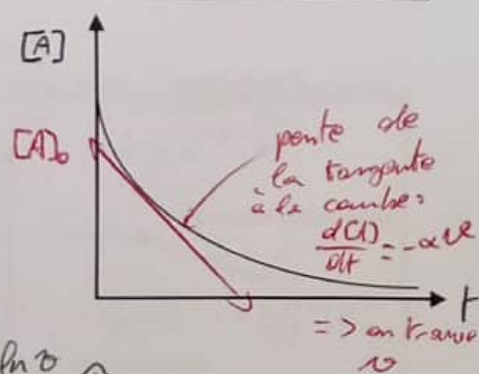
Méthode différentielle

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

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).

$\propto A \rightarrow$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$



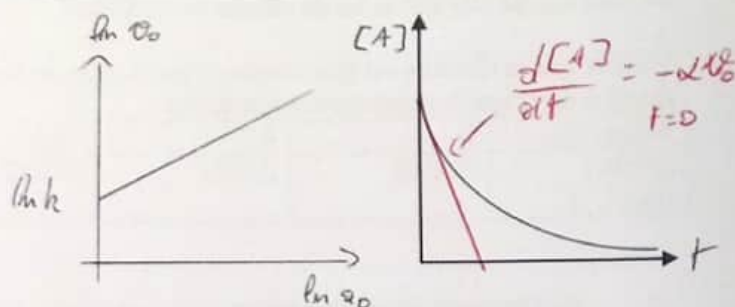
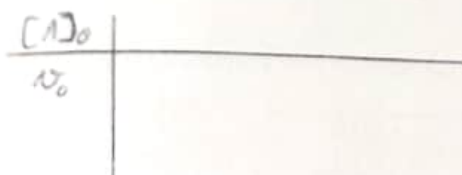
Méthode des vitesses initiales

$$\ln v_0 = \ln k + p \ln [A]_0$$

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 cinétiques1.) Influence de la température : Loi d'ArrheniusLa constante de vitesse dépend de la température selon une loi expérimentale, appelée loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

si E_A est indépendante de la température.

↖ en Kelvin

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. (J.mol^{-1})Pour déterminer expérimentalement E_A , on trace $\ln k$ en fonction de $1/T$:

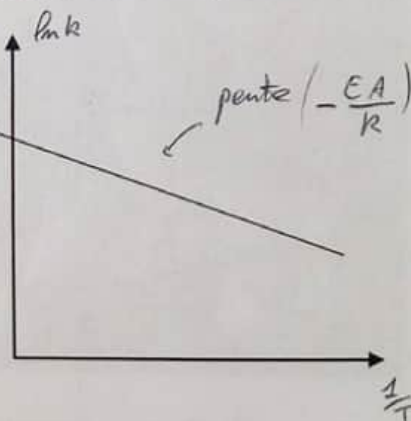
$$\ln(k) = \ln(A \exp[-\frac{E_A}{RT}])$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

T	5°	20°	40°
k			

EA que cherchons $\ln A$
de J.mol^{-1}

$$E_A > 0 : T \uparrow k \uparrow$$

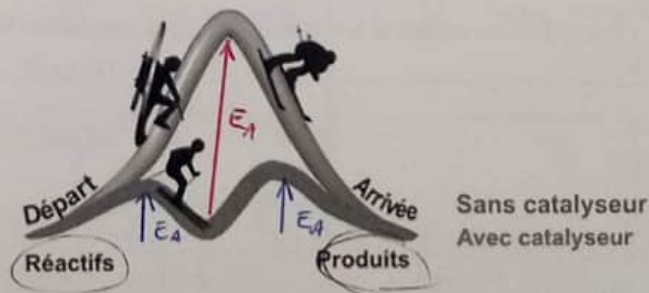
Remarques : On refroidit le mélange pour bloquer une réaction chimique.

On chauffe la solution pour augmenter la vitesse de réaction

→ réfrigérateur / congélateur

→ augmenter la température augmente la vitesse de réaction

→ augmenter la pression augmente la température d'ébullition

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 nitrosyle 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 ⁻¹)	0.0250	0.0191	0.0162	0.0144	0.0125	0.0112

2.) Décomposition radioactive

Probabilité de voir un noyau radioactif se désintégrer

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

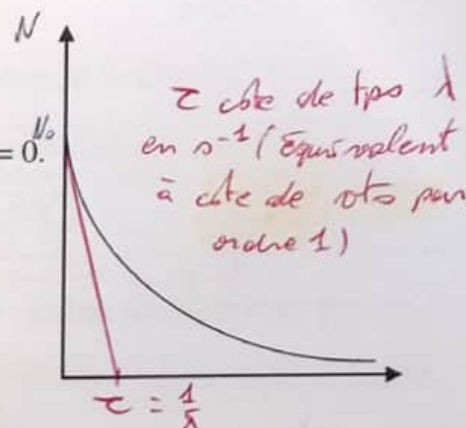
où λ est la constante radioactive

N est le nombre de noyaux radioactifs à un instant t , N_0 est leur nombre à $t = 0$.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \Rightarrow \int \frac{dN}{N} = \int -\lambda dt$$

$$\Rightarrow \ln N = -\lambda t + \text{cste} \Rightarrow N = A \exp(-\lambda t)$$

$$\text{à } t=0 \quad N_0 = A \Rightarrow N = N_0 \exp(-\lambda t)$$



Temps de $\frac{1}{2}$ vie: $t_{1/2}$

($\Rightarrow$ tps de $\frac{1}{2}$ réactions)

$$\textcircled{1} N_{t_{1/2}} = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \ln(2) = \lambda t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

$t_{1/2}$ dépend de l'atome

(6000 ans pour C^{14} ,
 10^3 ans pour U^{238})

1) Def de la rdo

$$v = -\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NOBr}]^2$$

$$\int \frac{d[\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]^2} = \int k dt$$

$$-\frac{1}{[\text{NOBr}]} = kt + \text{cste}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} = kt + \text{cste}'$$

$$t=0 \quad \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} = \text{cste}' \Rightarrow \frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + kt$$

Régression linéaire:

pende $p = 9,0065$

ordonnée à l'origine $b = 40,02$

coef de corrélation $|r| = 1$

$$|r| = 0,99993$$

$$r^2 = 0,999875$$

par identification entre 1 et 2

$$p = k = 9,0065 \text{ L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$b = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0}$$

On obtient bien 1 droite

$\Rightarrow$ réaction bien d'ordre 2

$$\text{Eq: } \textcircled{1} [R] = \frac{1}{kt + c}$$

$$t_{1/2} \text{ tq. } \frac{[\text{NOBr}](t_{1/2})}{2} = \frac{[\text{NOBr}]_0}{2}$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \frac{2}{[\text{NOBr}]_0} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + kt_{1/2}$$