C2 | Chimie

Cinétique chimique

Prérequis

Notion de vitesse	Collège/lycée
Avancement en concentration (x) et en quantité de matière ξ	Chapitre C1
Réaliser et exploiter un tableau d'avancement	Chapitre C1
Nombre stœchiométrique, réactifs en proportions stœchiométriques	Chapitre C1
Notions mathématiques : intégrales et primitives des fonctions usuelles, dérivées des fonctions usuelles	Math TSI1
Résolution d'une équation différentielle d'ordre 1 : méthode de la séparation des variables	Math TSI

Plan

I. Vitesse d'une réaction chimique
- I.A. Rapidité d'une réaction
- I.B. Vitesse de réaction
- I.C. Vitesse de formation / consommation

II. Réaction d'ordre

III. Réaction à un seul réactif
- III.A. Ordre 0
- III.B. Ordre 1
- III.C. Ordre 2
- III.D. Résumé

IV. Méthodes de détermination d'ordre
- IV.A. Méthode différentielle
- IV.B. Méthode intégrale
- IV.C. Méthode des $t_{1/2}$

V. Réaction à plusieurs réactifs
- V.A. Méthode des proportions stœchiométriques
- V.B. Méthode de la dégénérescence d'ordre

VI. Autres facteurs cinétiques
- VI.A. Influence de la température
- VI.B. Autres facteurs cinétiques

Savoirs

Thermodynamique vs cinétique	I
Vitesse de réaction, vitesse de formation (apparition) et vitesse de consommation (disparition)	I
Loi cinétique pour une réaction admettant un ordre	II
Connaitre le principe des méthodes différentielle, intégrale et des $t_{1/2}$	IV
Connaitre le principe de la méthode des proportions stœchiométriques pour travailler sur l'ordre global d'une réaction	V

- Connaitre le principe de la dégénérescence d'ordre pour se ramener à une réaction à un seul réactif — V
- Loi d'Arrhénius (empirique) — VI

Savoir-Faire

- Exprimer la vitesse de formation et consommation d'une espèce en solution — I
- Exprimer la loi de vitesse pour une réaction admettant un ordre — II
- Déterminer l'évolution de la concentration au cours du temps pour une réaction d'ordre 0, 1 et 2 — III
- Déterminer le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) pour une réaction d'ordre 0, 1 et 2 — III
- Déterminer l'ordre d'une réaction en utilisant la méthode différentielle — IV
- Déterminer l'ordre d'une réaction en utilisant la méthode intégrale — IV
- Déterminer l'ordre d'une réaction en utilisant la méthode des $t_{1/2}$ — IV
- Utiliser la méthode de la dégénérescence d'ordre ou des proportions stœchiométriques pour déterminer l'ordre partiel ou global d'une réaction — V
- À partir d'une série d'expériences à différentes températures, déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation dans la loi d'Arrhénius. — VI

Application 1 : Unité de la constante de vitesse

Énoncé Voici une réaction :

$$aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$$

cette réaction possède un ordre global de 3 et un ordre partiel de 1 pour A.

1. Quel est l'ordre partiel pour B ?
2. Quelle est l'unité de k, la constante de vitesse ?

Solution Ordre de B : $q = 2$

$$[k] = \mathrm{L^2 mol^{-2} s^{-1}}$$

Application 2 : Ordre de réaction à un seul réactif

Énoncé Soit la réaction :

$$aA = \text{produits}$$

La réaction se fait dans le sens direct.

1. La réaction admet un ordre α par rapport à A. Écrire la loi de vitesse.
2. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la concen-

tration en $[A]$.

3 Établir la relation $[A] = f(t)$ pour les cas suivants :

1. $\alpha = 0$;
2. $\alpha = 1$;
3. $\alpha = 2$;

4 En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans les trois cas.

5 (question facultative en colle) Établir la relation $[A] = f(t)\ \forall\ \alpha$. On prendra soin du cas $\alpha = 1$.

Solution

1

$$v = k[A]^\alpha = \frac{1}{a}\frac{\mathrm{d^A}}{\mathrm{d}t}$$

2 Cas $\alpha = 0$:

$$[A](t) = [A]_0 - kat$$

Cas $\alpha = 1$:

$$[A](t) = [A]_0\,\mathrm{e}^{-kat}$$

Cas $\alpha = 0$:

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kat$$

3 Cas $\alpha = 0$:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ka}$$

Cas $\alpha = 1$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ka}$$

Cas $\alpha = 2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$$

4 Si $\alpha \neq 1$:

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} = (\alpha - 1)akt$$

On peut au passage rapidement vérifier les expressions pour $\alpha = 0$ et $\alpha = 2$. Pour $\alpha = 1$, la résolution est faite à la Q3.
En passant, nous pouvons également calculer

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0\,(2^{\alpha-1} - 1)}{(\alpha - 1)}ak$$

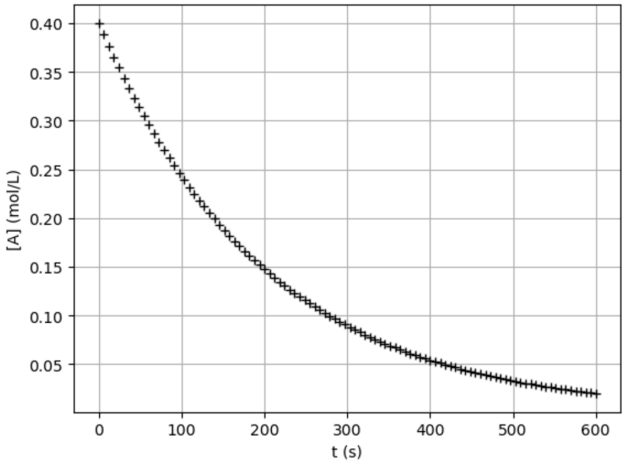
et vérifier qu'il correspond aux expressions dans les cas $\alpha = 0$ et $\alpha = 2$.

Application 3 : Détermination d'un ordre 1 par la méthode des $t_{1/2}$

Soit la réaction

$$A_{\text{(aq)}} \rightarrow produits$$

. Nous représentons la fonction $[A] = f(t)$ sur une courbe.



1 S'agit-il d'un ordre 0 ?
2 Déterminer graphiquement plusieurs valeurs de $t_{1/2}$.
3 En déduire qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 1.
4 Déterminer la constante de vitesse k.

Solution

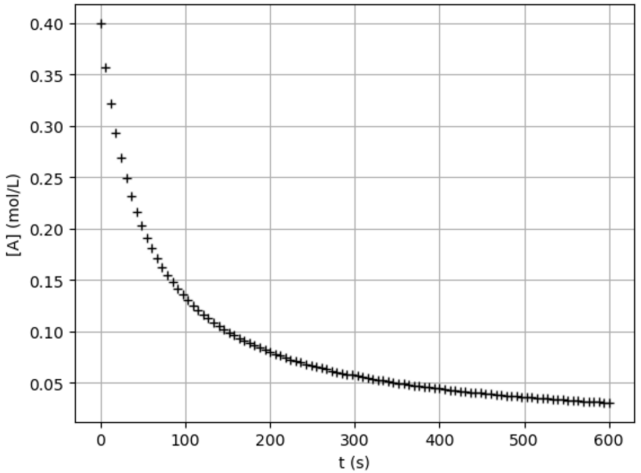
1 La courbe $[A] = f(t)$ n'est pas une droite, donc il ne s'agit pas d'une réaction d'ordre 1.
2 Lecture graphique.
3 Tous les $t_{1/2}$ sont égaux. Ils ne dépendent pas de la concentration initiale, donc il s'agit d'un ordre 1.
4 $k = 5 \times 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$

Application 4 : Détermination d'un ordre 2 par la méthode des $t_{1/2}$

Énoncé Soit une réaction :

$$A_{\text{(aq)}} \rightarrow produits$$

. Nous donnons la courbe $[A] = f(t)$.



1 Déterminer plusieurs $t_{1/2}$ successifs.
2 La réaction est-elle d'ordre 1 ?
3 Montrer que la réaction est d'ordre 2.
4 Déterminer k.

Solution

1 Lecture graphique.
2 Il ne s'agit pas d'un ordre 1, car les $t_{1/2}$ dépendent de la concentration initiale.

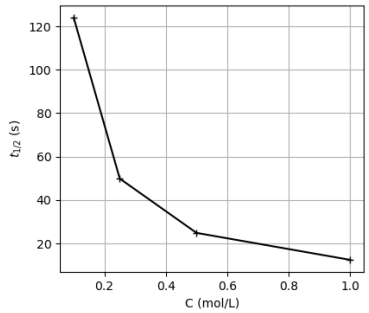
3 Pour un ordre 2 : $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$ (à savoir démontrer). Ainsi, quand la concentration initiale est divisée par 2, le temps de demi-réaction est multiplié par 2.
Et, dans notre cas, les $t_{1/2}$ successifs doublent. Il s'agit donc d'un ordre 2.
4 $k = \frac{1}{[A]_0 t_{1/2}}$. A. N. $k = 5{,}5 \times 10^{-2}$ L mol/s.

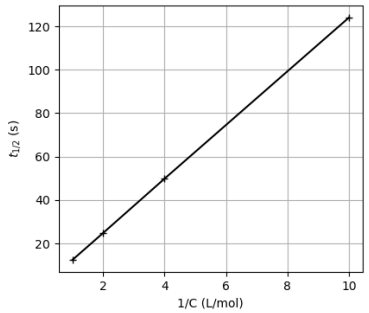
Application 5 : Détermination d'un ordre global par la méthode des proportions stœchiométriques

Énoncé Nous étudions la réaction suivante :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + Co^{3+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + Co^{2+}_{(aq)}$$

Nous réalisons un mélange équimolaire en ion fer(II) et cobalt(III) à 25 °C : $[Fe^{2+}]_0 = [Co^{3+}]_0 = C$.
Nous déterminons expérimentalement les $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales.
À partir de ces résultats, nous traçons les deux courbes suivantes :





Nous supposons que la réaction admet un ordre p pour le fer(II) et q pour le cobalt(III).
1 Exprimer la loi de vitesse.
2 La simplifier à l'aide des données du sujet. Introduire une constante de vitesse apparente k_{app}.
3 Déterminer $t_{1/2}$ en fonction de k_{app} et C pour un ordre global 0, 1 puis 2.
4 Conclure quant à l'ordre global n de cette réaction.
5 Déterminer k_{app}.

Solution :
1 $v = k[Fe^{2+}]^p[Co^{3+}]^q$
2 Les réactifs étant introduits enproportions stœchiométriques, nous avons :

$$[Fe^{2+}](t) = [Co^{3+}](t)$$

donc :

$$v = k[Fe^{2+}]^p[Co^{3+}]^q$$
$$v = k[Fe^{2+}]^p[Fe^{2+}]^q$$
$$v = k[Fe^{2+}]^{p+q}$$

et $k_{app} = k$.
3 Voir cours.
4 D'après le tracé de droite, $t_{1/2}$ est proportionnel à l'inverse de la concentration initiale. Il s'agit donc d'un ordre 2. $n = 2$.
5 La pente (en fait l'inverse de la pente) de la courbe nous permet de déterminer $k_{\text{app}} = k = 8/100 = 0{,}08$ L mol^{-1} s^{-1}.

Application 6 : Méthode de la dégénérescence d'ordre

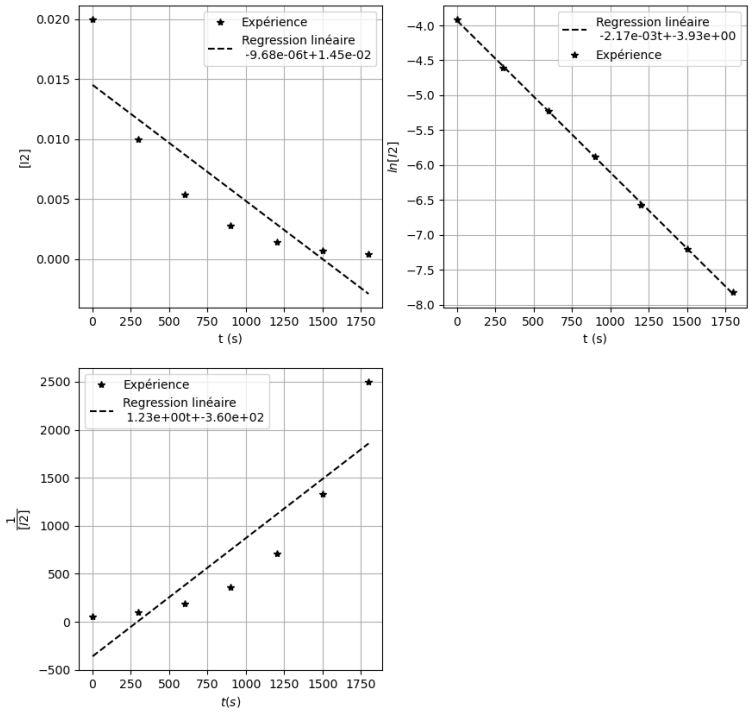
Énoncé Soit la réaction :

$$C_2H_{4(aq)} + I_{2(aq)} \rightleftharpoons C_2H_4I_{2(aq)}$$

Nous faisons réagir $[C_2H_4]_0 = 0{,}60\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$ d'alcène avec $[I_2]_0 = 0{,}04\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$ de diiode.
La réaction est microdosée à intervalle de temps régulier :

$t(s)$	0	300	600	900	1200	1500	1800
$[I_2]$ (mol L^{-1})	2e-2	1e-2	5.4 e-3	2.8 e-3	1.4 e-3	7.5 e-4	4e-4

Nous donnons les graphiques suivants :



Nous supposons que la réaction admet un ordre partiel p pour le diiode et un ordre partiel q pour l'alcène (C_2H_4).
1 Donner l'expression de la vitesse de réaction.
2 Montrer qu'il y a dégénérescence d'ordre. En déduire une expression simplifiée pour la loi de vitesse.
3 Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I_2. En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente.

Solution

1 $v = k[C2H4]^q[I_2]^p$

2 Comme $[C_2H_4]_0 = 0{,}60\,\text{mol L}^{-1} \gg [I_2]_0$,$[C_2H_4](t) \simeq [C_2H_4]_0$. Donc, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[C2H4]_0^q[I_2]^p$$
$$v = k_{\text{app}}[I_2]^p$$

3 Supposons que la réaction est d'ordre 1, alors :

$$\ln([I_2]) = \ln([I_2]_0) - k_{\text{app}}t$$

D'après les régressions linéaires proposées, celle qui correspond à un ordre 1 est la seconde. Nous constatons un bon accord avec une droite. La réaction est donc d'ordre 1.
La pente de la régression linéaire nous donne $k_{\text{app}} = 2{,}2 \times 10^{-3}\,\text{s}^{-1}$.

Application 7 : Loi d'Arrhénius

Énoncé Nous étudions la réaction suivante :

$$CH_3I_{(aq)} + C_2H_5ONa_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3OC_2H_{5(aq)} + NaI_{(aq)}$$

Nous avons déterminé expérimentalement la constante de vitesse pour différentes températures T :

T(°C)	0	6	12	18	24	30
k(L mol^{-1} s^{-1})	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

1 La réaction suit-elle la loi d'Arrhénius ?
2 Déterminer l'énergie d'activation $\mathcal{E}_a$ ainsi que le préfacteur exponentiel A.
Solution

1 Faire une régression sur NumWorks. Tracer $lnk = f(1/T)$. Attention de mettre la température en Kelvin.
La régression linéaire nous donne un coefficient de détermination $R^2 = 0,999$, ce qui montre un très bon accord de cette réaction avec la loi d'Arrhénius.
2 La régression nous donne la pente a ainsi que l'ordonnée à l'origine b.
$b = \ln A$ d'où $A = 3{,}18 \times 10^{16}\,\text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$
et $a = \frac{-\mathcal{E}_a}{R}$ d'où $\mathcal{E}_a = 8{,}24 \times 10^4\,\text{J mol}^{-1}$.

CC BY NC SA