

Evolution temporelle d'un système :
vitesses de réaction
et
lois de vitesse



Évolution temporelle des systèmes chimiques	
<p>Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.</p> <p>Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p>	<p>Relier la vitesse de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> <p>Déterminer l'influence d'une concentration sur la vitesse d'une réaction chimique.</p>
<p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction.</p>	<p>Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée.</p> <p>Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide des temps de demi-réaction.</p> <p>Déterminer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</p> <p>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</p> <p>Capacité numérique : mettre en œuvre la méthode d'Euler à l'aide d'un langage de programmation pour simuler l'évolution temporelle de la concentration des constituants.</p>
<p>Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation</p>	<p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p>

Jusqu'ici nous avons étudié l'évolution d'un système initial vers un état final d'un point de vue thermodynamique. Mais ce n'est pas parce que l'évolution vers un état d'équilibre est permise que le système va forcément évoluer, un autre paramètre est à prendre en considération : **la cinétique de réaction**. Une réaction peut être bloquée cinétiquement ou extrêmement lente et le système n'évoluera pas.

L'étude cinétique a comme but d'une part d'optimiser les conditions opératoires pour réaliser une réaction chimique, mais elle permet également d'établir des mécanismes réactionnels.

I- LA VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

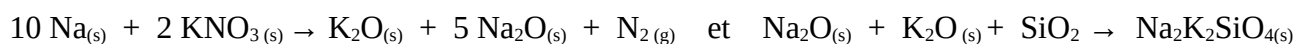
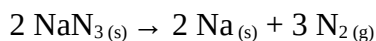
I.1. Lente ou rapide?

Une transformation chimique est dite rapide s'il n'est pas possible de mesurer à l'aide d'appareils l'évolution des quantités de matière entre l'état initial et l'état final. On dit alors que la transformation est quasi-instantanée.

Une transformation chimique est dite lente s'il est possible de mesurer à l'aide d'appareils l'évolution des quantités de matière entre l'état initial et l'état final (ou visible à « l'oeil nu »).

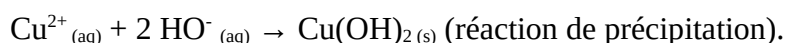
Exemples de transformations rapides

a. Ouverture d'un airbag : trois réactions successives qui se produisent en 40 ms.



<https://youtu.be/xxShJadLNIY>

b. Réaction entre les ions cuivre et les ions hydroxyde :



<https://youtu.be/hnFBMfweYAM>

Exemples de transformations lentes

a. Pourrissement d'un fruit

b. Formation de la rouille

c. Réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ = 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.

Coloration brune

<https://youtu.be/wKBW3BOTM4I>

I.2. Facteurs cinétiques

Lors d'une transformation chimique, la vitesse d'une réaction va varier selon la fréquence à laquelle les réactifs sont mis en contact les uns des autres. En effet, plus la probabilité de rencontre entre deux molécules de réactifs est grande, plus la réaction se fera rapidement.

Un facteur cinétique est une grandeur qui permet de modifier la vitesse de réaction.

Les trois principaux facteurs cinétiques à connaître sont :

- La température
- La concentration des réactifs
- L'utilisation d'un catalyseur

Influence de la température : La température est une grandeur physique mesurant l'agitation moléculaire. Elle s'exprime en Kelvin (K) dans le système international, ou bien en degré Celsius (°C). Lorsque l'on augmente la température, on augmente l'agitation des molécules. On augmente donc la probabilité de rencontre entre deux molécules réactifs : la réaction chimique est accélérée.

Utilisation de l'abaissement de la température

Un abaissement brutal de la température d'un mélange réactionnel (souvent associé à une dilution) permet de ralentir brutalement la vitesse d'une réaction et de maintenir une certaine composition : cette opération est appelée la **trempe**.

Le maintien de systèmes à une basse température permet également de limiter la vitesse de la réaction de leur décomposition : les réfrigérateurs et congélateurs assurent cette fonction pour les denrées alimentaires.

Influence de la concentration des réactifs : Lorsque l'on augmente la concentration des réactifs, on diminue l'écart moyen entre deux molécules dans le milieu. Là encore, si la distance qui sépare deux réactifs est plus courte, alors leur probabilité de rencontre est plus grande, et la vitesse de réaction augmente.

Remarque : si les réactifs sont sous forme solide.

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la surface de contact entre les réactifs est grande (réactifs sous forme de poudre > réactifs sous forme de limaille).

Le troisième facteur cinétique qui permet d'accélérer une transformation chimique est l'utilisation d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique dont la présence dans le milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de réaction, mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Ce n'est donc ni un réactif, ni un produit de la réaction, il permet simplement de faciliter la mise en contact des réactifs.

On dit qu'une réaction est catalysée lorsqu'un catalyseur est ajouté au milieu réactionnel pour accélérer la transformation. On différencie les catalyses homogènes ou hétérogènes.

Une catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans le même état physique (ou dans la même phase pour les liquides).

Une catalyse est dite **hétérogène** si le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans le même état physique (ou bien dans deux phases différentes pour les liquides).

La catalyse est **enzymatique** si le catalyseur est une enzyme (protéine élaborée par un organisme vivant).

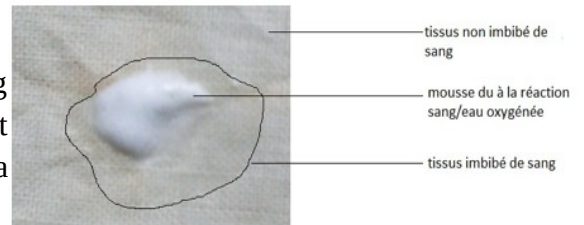
Presque toutes les réactions biochimiques sont catalysées. Dans l'industrie, de nombreux catalyseurs sont développés pour augmenter la productivité.

Mode d'action d'un catalyseur

- Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction, c'est-à-dire les étapes permettant de passer des réactifs aux produits. la réaction globale lente, est remplacée par plusieurs réactions rapides.
- Un catalyseur participe à la réaction chimique mais il est régénéré.
- Un catalyseur est toujours utilisé en petite quantité.
- Un catalyseur est sélectif : son action est spécifique. Il n'est actif que sur une réaction déterminée.

Exemple : réaction de décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions Fe^{3+} .

Le principe est simple : un tissu même lavé, s'il y a eu du sang dessus, va réagir au contact de l'eau oxygénée en la faisant mousser. Cette réaction chimique peut donc révéler la présence de sang.



L'hémoglobine contenue dans le sang, est la protéine des globules rouges. L'hémoglobine fixe l'oxygène, le transporte dans le sang, et le délivre aux cellules du corps pour assurer leur bon fonctionnement. Elle contient du fer et donne sa couleur rouge au sang.

Pourquoi cela mousse t'il ?

L'eau oxygénée permet de mettre en évidence la présence de sang sur diverses surfaces. En effet, l'hémoglobine contenue dans le sang, possède une activité catalase, le sang va provoquer la dismutation (réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur) de l'eau oxygénée en eau et en dioxygène.

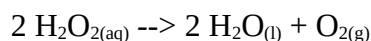
Réaction d'oxydoréduction : une réaction d'oxydoréduction ou réaction redox est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant » ; celle qui les cède, « réducteur ».

De gauche à droite:

H_2O_2 avec du sulfate de manganèse solide/ du chlorure de fer III /un morceau de navet. On observe une effervescence dans les 3 cas.



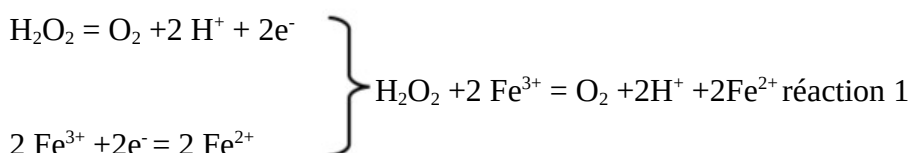
Pour établir cette équation, on réalise une combinaison des demi-équations d'oxydoréduction de deux couples oxydants/réducteurs. Dans les deux équations il y a du peroxyde d'hydrogène car l'eau oxygénée se décompose avec elle-même, donnant du dioxygène et de l'eau.



Un catalyseur participe à une des étapes de la réaction, mais est régénéré lors d'une autre étape de la réaction : il n'apparaît donc pas dans le bilan.

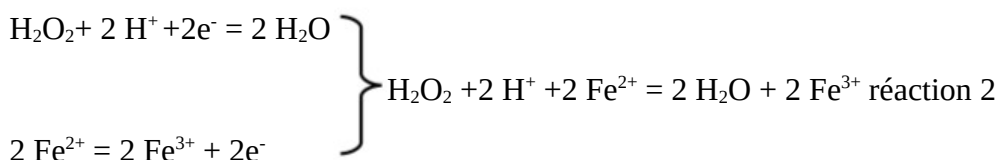


étape 1 : couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



étape 2 : couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

réaction1



Bilan : étape 1 + étape 2 donne $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

On voit donc que le catalyseur Fe^{3+} n'apparaît pas dans le bilan, il est régénéré.

Pourquoi a-t-on besoin du sang ?

Mais nous voyons bien que le sang n'apparaît ni dans les réactifs, ni dans les produits... Sans la présence de sang, l'eau oxygénée se décompose en eau et en dioxygène mais la réaction est très lente. La molécule d'hémoglobine du sang est donc un catalyseur grâce à la présence de fer en elle : elle accélère la réaction. Si l'effervescence se produit c'est donc que nous sommes en présence de sang ; mais cela manque de fiabilité car on constate que la même réaction se produit si on remplace le sang par du jus de fruit ou du lait. Donc, pour plus de certitude on peut employer d'autres méthodes qui vont révéler la présence de l'hémoglobine.

Identification au luminol :

Dans une pièce plongée dans l'obscurité, une solution à base de luminol est pulvérisée à environ un mètre de distance sur les surfaces horizontales puis verticales. Une lumière bleue fluorescente révèle les traces de sang jusqu'à une dilution de 1/10 000 (avec un litre de sang versé, il faudrait 200 litres d'eau pour faire disparaître les traces).

Que se passe-t-il lors de la réaction entre le luminol et le sang ?

Le luminol est un produit chimique présentant une chimiluminescence (phénomène de réaction chimique ayant pour conséquence la production de lumière). Lors de la réaction du luminol avec un oxydant adéquat se produit un éclat lumineux bleu.

<https://www.futura-sciences.com/sciences/videos/incroyables-experiences-chimie-luminol-6276/>

Vidéo | Les incroyables expériences de chimie : le luminol

Un même mélange réactionnel peut donner plusieurs réactions conduisant à des produits différents. Dans l'industrie un choix judicieux du catalyseur permet d'accélérer spécifiquement une des réactions au détriment des autres.

I.3. Comment suivre cinétiquement une réaction ?

→ Quelle(s) grandeur(s) va-t-on suivre ?

On mesure la quantité de matière à différents instants, ou la concentration à différents instants.

→ Quelles techniques expérimentales utilisent-on ?

- Méthodes chimiques : on peut doser un prélèvement du milieu expérimental, pour cela il faut bloquer la réaction au moment de prélèvement : on réalise une trempe en plongeant le milieu dans la glace ou en diluant.

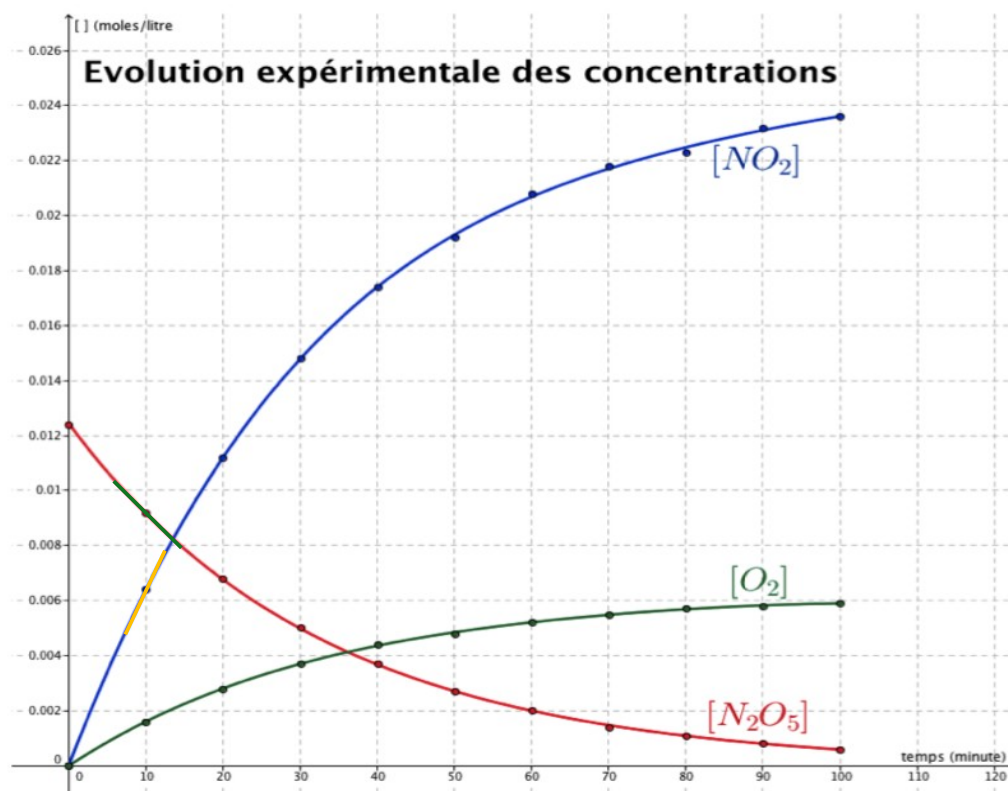
- Méthodes physiques : spectrophotométrie, conductimétrie, manomètre (pression)

La **spectrophotométrie** est une méthode d'analyse qui permet de déterminer l'absorbance d'une substance chimique en solution, c'est-à-dire sa capacité à absorber la lumière qui la traverse. L'absorbance d'une substance chimique dépend de la nature et de la concentration de cette substance ainsi que de la longueur d'onde à laquelle on l'étudie.

La **conductivité d'une solution** étant liée à la concentration ionique, la mesure de la conductivité de la solution permet d'accéder à sa concentration en ions. Voir dosages conductimétriques.

Ces mesures permettent de tracer des graphiques montrant l'évolution de la quantité de matière ou des concentrations en fonction du temps :

A partir de ce



graphique on identifie aisément le réactif : N_2O_5 et les produits NO_2 et O_2 .

La vitesse d'une transformation chimique est la grandeur qui permet de mesurer les variations de la concentration des espèces présentes dans le milieu réactionnel. Or d'un point de vue mathématiques, mesurer les variations d'une grandeur, c'est calculer sa fonction dérivée. Graphiquement, la dérivée correspond au coefficient directeur de la tangente en tout point de la courbe représentative de la fonction.

Vitesse d'apparition de NO_2 (à $t = 10$ minutes):

$$v(\text{NO}_2) (t = 10 \text{ min}) = 0,025/6,25 = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

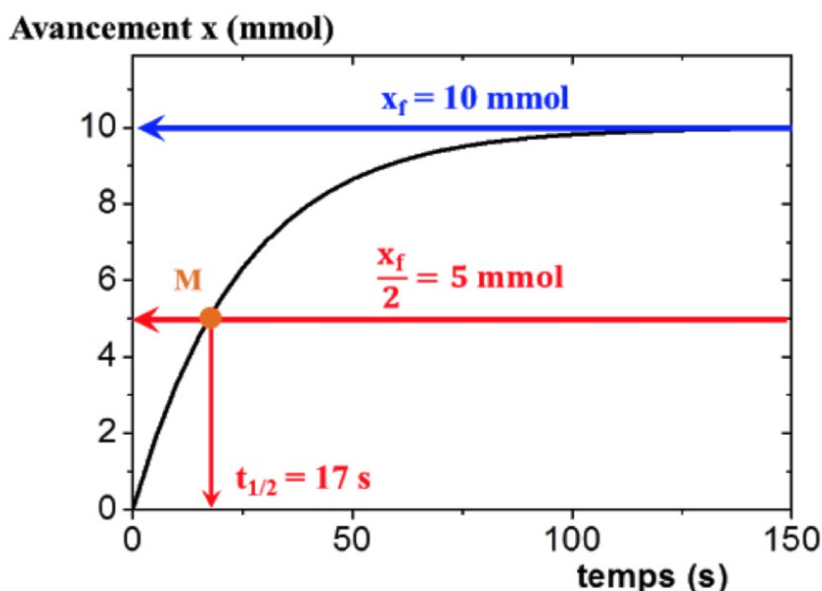
Vitesse de disparition de N_2O_5 (à $t = 10$ min):

$$v_{\text{N}_2\text{O}_5} (t = 10 \text{ min}) = - 0,019/9,4 = - 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

I.4 . Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de l'avancement final.

Pour déterminer graphiquement $t_{1/2}$, il suffit de relever l'abscisse du point de la courbe dont l'ordonnée est égale à la moitié de la concentration maximale (ou quantité de matière).



La réaction n'est pas terminée au bout de $2t_{1/2}$. On considère en général que l'état d'équilibre est atteint au bout de $5t_{1/2}$ (on atteint alors 99% de x_f)

Pour une limitée , le **temps de demi-réaction** noté $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel $x(t_{1/2}) = x_f/2$.

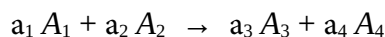
Pour une **réaction totale**, le **temps de demi-réaction** noté $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement de la réaction est donc à cet instant de $x(t_{1/2}) = x_{\text{max}}/2$.

II- LA CINETIQUE CHIMIQUE

II.1. Définitions

Vitesse de disparition d'un réactif et vitesse de formation d'un produit :

Soit la réaction :



On peut définir la **vitesse molaire** de formation ou de disparition, comme étant la variation des **quantités de matière** en fonction du temps, elle s'exprime en mol.s⁻¹ ou mol.min⁻¹...

vitesse molaire de disparition d'un réactif : $v_d(A_1) = \frac{-dn_1}{dt}$

vitesse molaire de formation d'un produit : $v_f(A_3) = \frac{dn_3}{dt}$

D'une manière similaire, on définit la **vitesse volumique** de formation ou de disparition en utilisant les **concentrations**, elle s'exprime en mol.L⁻¹.s⁻¹ ou mol.L⁻¹.min⁻¹...

La vitesse de disparition d'un réactif est l'opposé de la variation par unité de temps de sa concentration. A une date t donnée est égale à l'opposé du nombre dérivé de sa concentration à la

date, ce qui s'écrit : $v_d(A_1) = \frac{-d[A_1]}{dt}$ (vitesse volumique de disparition d'un réactif)

La concentration d'un réactif, par définition, diminue au cours du temps, sa variation pendant une durée donnée est donc négative. La vitesse de disparition est donc positive.

La vitesse d'apparition d'un produit de la réaction est la variation par unité de temps de sa concentration. A une date donnée est égale au nombre dérivé de sa concentration à la date, ce qui

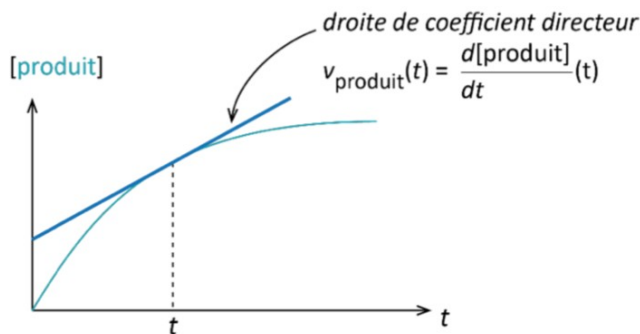
s'écrit : $v_f(A_3) = \frac{d[A_3]}{dt}$ (vitesse volumique de formation d'un produit)

L'unité SI de la vitesse d'apparition d'un produit ou de la vitesse de disparition d'un réactif est le mol · L⁻¹ · s⁻¹.

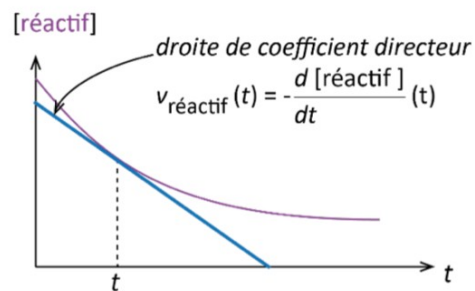
Mesure graphique d'une vitesse d'apparition ou de disparition :

Le nombre dérivé d'une fonction à une abscisse donnée est égal au coefficient directeur de la tangente à sa courbe représentative à cette abscisse. Donc :

- la vitesse d'apparition d'un produit peut être déterminé comme le coefficient directeur de la tangente à sa courbe représentative en fonction du temps ;
- la vitesse de disparition d'un réactif peut être déterminé comme l'opposé du coefficient directeur de la tangente à sa courbe représentative en fonction du temps.



Mesure graphique d'une vitesse d'apparition



Mesure graphique d'une vitesse de disparition

Vitesse de réaction :

Ces vitesses (de formation ou de disparition) posent un problème : elle ne sont pas les mêmes selon le réactif ou le produit considéré. Pour remédier à cela, il est nécessaire de définir de manière globale la vitesse d'une réaction en utilisant l'avancement :

vitesse molaire de réaction $v_{réaction} = \frac{d\xi}{dt}$

vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_v}{dt}$ avec V : volume en L.

On sait que: $\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$ d'où $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$ avec $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

On peut aussi exprimer la vitesse de réaction à partir des vitesses de disparition ou de formation :

$$v_{réaction} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \text{ou} \quad v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[X_i]}{dt} \quad (\text{vitesse volumique}).$$

Exemples :

On considère la réaction de décomposition de N_2O_5 : $2 N_2O_{5(g)} \rightarrow 4 NO_{2(g)} + O_{2(g)}$

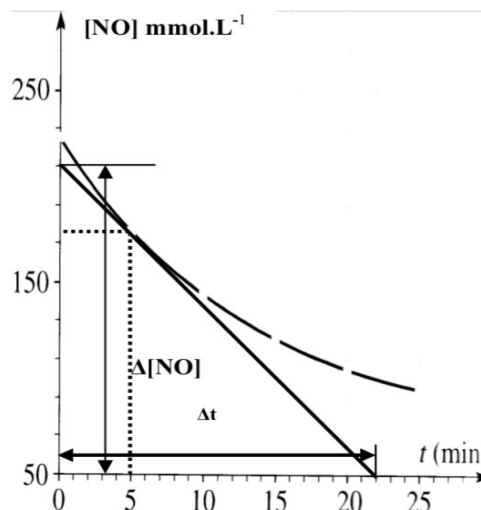
Exprimer la vitesse de réaction en fonction de $\frac{d[N_2O_5]}{dt}$, puis de $\frac{d[NO_2]}{dt}$ et enfin de $\frac{d[O_2]}{dt}$

La décomposition du monoxyde d'azote a lieu suivant la réaction d'équation :

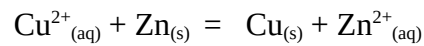


On a réalisé une expérience à la température $\theta = 1151^\circ \text{C}$, dans un réacteur de volume V constant et pour une concentration initiale de monoxyde d'azote $[\text{NO}]_0 = 226 \text{ mmol.L}^{-1}$. La courbe ci-dessous représente la concentration $[\text{NO}](t)$ du monoxyde d'azote en fonction du temps t .

1. Etablir le tableau d'avancement de la réaction.
2. Etablir la relation liant l'avancement $\xi(t)$ à la concentration $[\text{NO}](t)$.
3. Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction à la date t .
4. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de $[\text{NO}](t)$
5. Déterminer la vitesse volumique de la réaction pour $t = 5 \text{ min}$

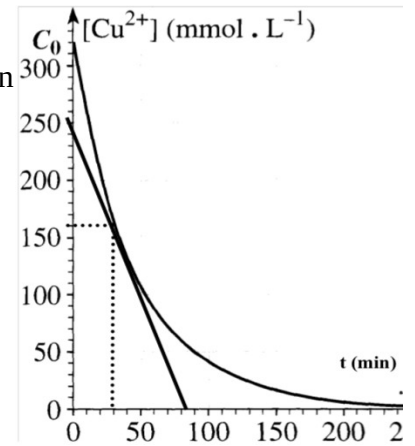


L'une des étapes de la métallurgie du zinc est une cémentation, c'est-à-dire une réduction des ions Cu^{2+} par un excès de zinc en poudre, selon l'équation :



Lors d'une expérience effectuée à 20 °C, on a déterminé la concentration $[\text{Cu}^{2+}](t)$ et tracé la courbe ci- contre.

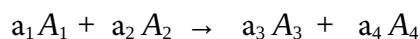
1. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
2. Exprimer la vitesse volumique de la réaction et la déterminer à l'instant $t_{1/2}$.
3. Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique mis en évidence ?



II.2. Détermination de l'ordre d'une réaction

Notion d'ordre de réaction :

Il est assez intuitif que la vitesse d'une réaction augmente si la concentration en réactifs augmente. Par conséquent il est logique qu'une loi lie vitesse et concentration. On appelle cette loi la loi de vitesse.



A température constante, une réaction chimique admet un ordre à l'instant t, si sa vitesse peut s'écrire sous la forme : $v = k [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}$

avec k : **constante de vitesse** (l'unité dépend de l'ordre de réaction)

Le coefficient $n = \sum n_i$ est **l'ordre global** ou ordre courant de la réaction à l'instant t.

n_i : **ordre partiel** par rapport au réactif A_i .

Remarques

→ Les ordres partiels sont déterminés expérimentalement : ce sont des nombres réels, entiers ou non.

→ A priori ces nombres n'ont aucun rapport avec les coefficients stœchiométriques des réactifs. Dans le cas particulier où l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son coefficient stœchiométrique, on dit que la relation suit la loi de Van't Hoff.

→ La constante de vitesse k est indépendante des concentrations en réactifs, elle dépend de la réaction étudiée et de la température.

Il peut arriver qu'une réaction sans ordre courant possède un ordre pendant une durée limitée de la transformation, on parle alors d'ordre initial.

II.3. Méthode par intégration

Pour simplifier l'étude, nous prendrons le cas d'une réaction avec un seul réactif, d'équation bilan :



La stratégie consiste à intégrer cette équation différentielle pour avoir $[A](t) = f(t)$. Cette intégration va dépendre de la valeur de n, il faut savoir le faire pour $n = 0, 1, 2$.

Réaction d'ordre 0 :

L'équation devient :

On intègre entre l'instant initial ($t = 0$), concentration $[A]_0$ jusqu'à l'instant t , concentration $[A](t)$:

On obtient :

Confrontation avec les résultats expérimentaux :

Comment savoir si notre réaction est bien d'ordre 0 ?

→ On trace $[A](t) = f(t)$: si c'est une droite alors la réaction est d'ordre 0, sinon il faut tester l'ordre 1.

Comment déterminer la valeur de k ?

→ On utilise la pente de la droite. (*pente* = $- |v| k$)

Quelle est l'unité de k ?

$$[A](t) = [A]_0 - |v| k t$$

le produit « kt » doit être homogène à une concentration. Par analyse dimensionnelle on établit que l'unité de k est $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ?

A $t = t_{1/2}$, on a $[A]_{1/2} = [A]_0 / 2$

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 - |v| k t_{1/2}$$

Le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale en réactif.

Réaction d'ordre 1 :

L'équation devient :

On intègre entre l'instant initial $t = 0$, concentration $[A]_0$ jusqu'à l'instant t , concentration $[A](t)$:

On obtient :

Confrontation avec les résultats expérimentaux :

Comment savoir si notre réaction est bien d'ordre 1 ?

→ On trace $\ln [A](t) = f(t)$: si c'est une droite alors la réaction est d'ordre 1, sinon il faut tester l'ordre 2.

Comment déterminer la valeur de k ?

→ On utilise la pente de la droite. (*pente* = $- |v| k$)

Quelle est l'unité de k ?

→ le produit « $-|v| kt$ » doit être sans unité . Par analyse dimensionnelle on établit que l'unité de k est l'inverse d'un temps s^{-1} , min^{-1} ...

$$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - |v| k t$$

Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ? A $t = t_{1/2}$, on a $[A]_{1/2} = [A]_0 / 2$

Par conséquent : $\ln ([A]_0/2) = \ln([A]_0) - |v| k t_{1/2}$

d'o $t_{1/2} = \ln 2 / (|v| k)$

Le temps de demi-réaction ne dépend pas la concentration initiale en réactif.

Réaction d'ordre 2

L'équation devient :

On intègre entre l'instant initial, $t = 0$, concentration $[A]_0$ jusqu'à l'instant t , concentration $[A](t)$:

On obtient

Confrontation avec les résultats expérimentaux :

Comment savoir si notre réaction est bien d'ordre 2 ?

→ On trace $1/[A](t) = f(t)$: si c'est une droite alors la réaction est d'ordre 2.

Comment déterminer la valeur de k ?

→ On utilise la pente de la droite. (*pente* = $|v| k$)

Quelle est l'unité de k ?

le produit « $v kt$ » doit être l'inverse d'une concentration. Par analyse dimensionnelle on établit que l'unité de k est $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$...

Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ? A $t = t_{1/2}$, on a $[A]_{1/2} = [A]_0 / 2$

Le temps de demi-réaction inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif.

Tableau récapitulatif

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$[A] = f(t)$	$[A](t) = [A]_0 - \bar{v} k t$	$\ln [A](t) = \ln [A]_0 - \bar{v} k t$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \bar{v} k t$
Confirmation de l'ordre	$[A](t) = f(t)$	Tracer $\ln [A](t) = f(t)$	Tracer $\frac{1}{[A](t)} = f(t)$
Unité de k	$\text{Mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \bar{v} k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{v} k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\bar{v} k [A]_0}$

II.4. Méthode des temps de demi-réaction

Comme on vient de le voir, le temps de demi-réaction dépend ou non de la concentration initiale en réactif. Il suffit donc de déterminer $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales si :

- $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0 \rightarrow$ Ordre 0
- $t_{1/2}$ ne dépend pas de $[A]_0 \rightarrow$ Ordre 1
- $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0 \rightarrow$ Ordre 2

II.5. Comment faire lorsqu'il y a plusieurs réactifs ?

Considérons la réaction :



La stratégie pour déterminer les lois de vitesses et la constante de vitesse est de se ramener à un problème à une seule variable pour déterminer les paramètres les uns après les autres.

Méthode des mélanges stœchiométriques

Le système comporte à l'instant initial un mélange stœchiométrique de A_1 et A_2 , c'est à dire que les constituants sont introduits dans des quantités proportionnelles à leur coefficient stœchiométrique :

$$[A_1]_0/a_1 = [A_2]_0/a_2$$

Dans ce cas à chaque instant : $[A_1](t)/a_1 = [A_2](t)/a_2$. La loi de vitesse se simplifie.

Méthode de la dégénérescence de l'ordre

On place l'un des réactifs en **très grand excès** par rapport à l'autre. Ainsi on peut considérer sa **concentration** comme **constante** au cours de la réaction.

Par exemple : le réactif A_2 est en grand excès donc $[A_2](t) = [A_2]_0$. La loi de vitesse devient : $v = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} = k[A_1]^{n_1}$ avec $k_{app} = k[A_2]^{n_2}$. On peut ainsi accéder à l'ordre partiel par rapport à A_1 .

app : apparente

III- LE FACTEUR CINETIQUE TEMPERATURE : Loi d'Arrhénius

L'influence de la température va se manifester dans la valeur de la constante de vitesse k . Intuitivement, on sait que plus la température est élevée, plus la réaction est rapide donc plus k sera élevée.

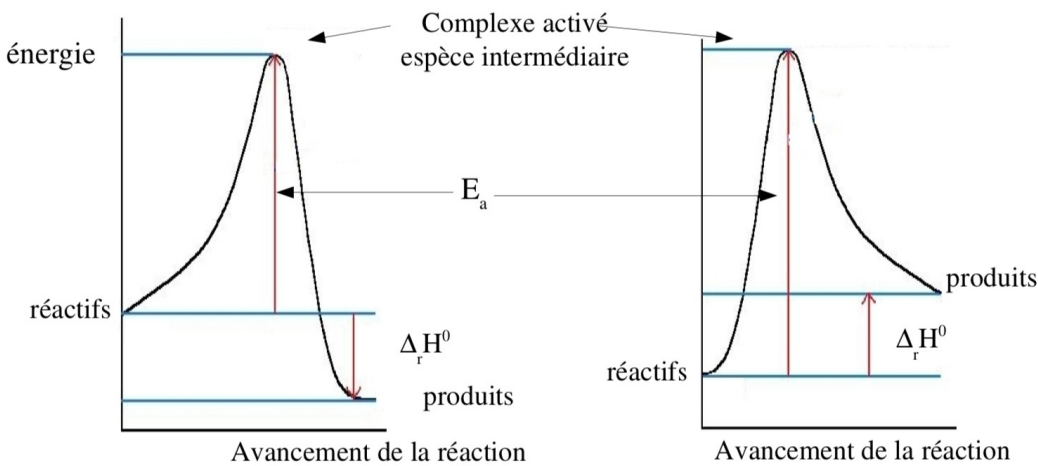
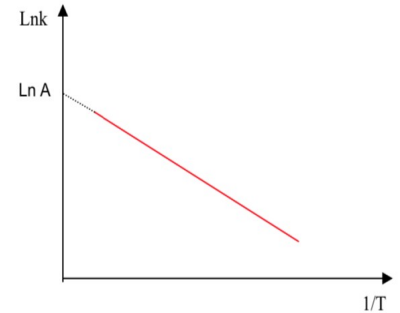
Svante Arrhénius (1859 - 1927), chimiste suédois, a proposé la loi empirique :

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{loi d'Arrhénius})$$

E_a représente l'énergie d'activation et A le facteur de fréquence. Pour déterminer leur valeur il suffit de déterminer k à différentes températures. A et E_a sont supposés indépendants de la température.

Dans ce cas il est plus aisé d'utiliser une version linéarisée de la loi d'Arrhénius :

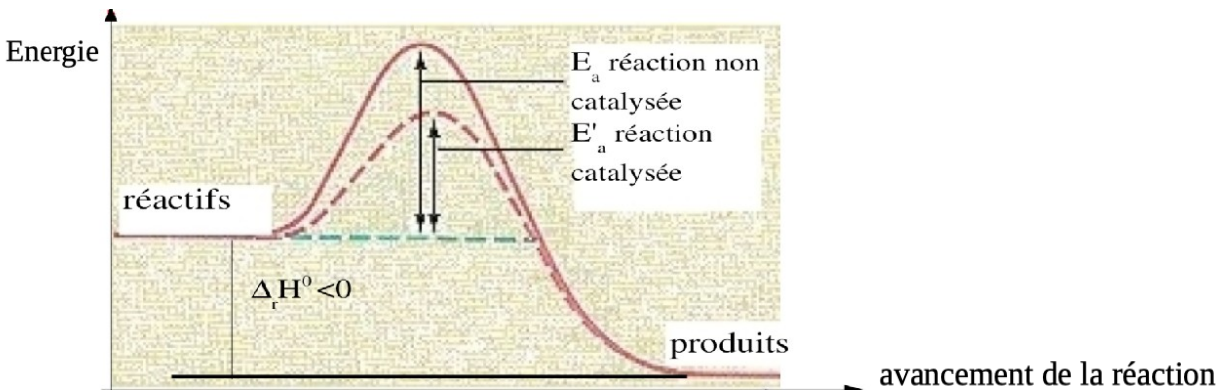
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$



$\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0 < 0$
réaction exothermique

$\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0 > 0$
réaction endothermique

Modification du profil réactionnel d'une réaction exothermique par la catalyse



PLAN

I- LA VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I.1. Lente ou rapide?

I.2. Facteurs cinétiques

I.3. Comment suivre cinétiquement une réaction ?

I.4 . Temps de demi-réaction

II- LA CINETIQUE CHIMIQUE

II.1. Définitions

II.2. Détermination de l'ordre d'une réaction

II.3. Méthode par intégration

II.4. Méthode des temps de demi-réaction

II.5. Comment faire lorsqu'il y a plusieurs réactifs ?

III- LE FACTEUR CINETIQUE TEMPERATURE : Loi d'Arrhénius

Etude expérimentale

Elle s'effectue à partir de la représentation graphique d'une variable : avancement x , concentration [] ou taux d'avancement τ en fonction du temps.

1. Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration repose sur une réaction chimique de dosage.

On prélève des échantillons dans le milieu réactionnel à différents instants ; on « gèle » le système dans son état par trempe (dilution ou brusque refroidissement) et on dose.

Inconvénients : des quantités importantes de réactifs sont nécessaires ; il faut disposer d'une réaction de dosage à laquelle participe un des réactifs, la réaction de dosage doit être rapide par rapport à la réaction étudiée ; les mesures se font de manière discontinue.

2. Méthodes physiques

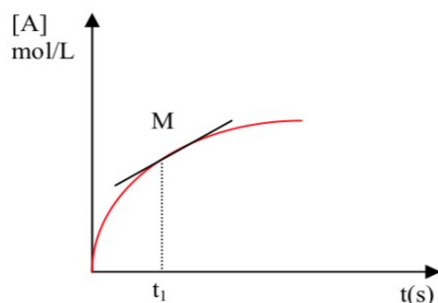
La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique. Ce peut être par mesure d'un volume de gaz dégagé, mesure de pH, mesure de conductance, mesure d'absorbance, mesure de pression...(possibilité d'enregistrer directement le graphique avec des appareils automatisés).

Avantages : mesures en continu, nécessitent que de faibles quantités de réactifs, ne perturbent pas généralement le système réactionnel, très grande sensibilité des appareils ce qui permet de faibles concentrations de réactifs.

3. Obtention de la vitesse

On obtient la vitesse volumique de formation à chaque instant à partir du coefficient directeur de la tangente à la courbe à cet instant.

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $[A]_{(t)} = f(t)$ au point M d'abscisse t_1 donne la vitesse de la réaction à un instant donné.



4. Détermination des ordres partiels

Utilisation de mélanges stœchiométriques

Soit $A + B = \text{produits}$, si $[A]_0 = [B]_0$ alors à tout instant, $[A]_t = [B]_t$ $V = k[A]^p \cdot [B]^q = k[A]^{p+q}$

Ceci permet la détermination de l'ordre global $p+q$.

Dégénérescence de l'ordre

Si le mélange initial contient un excès du réactif A par rapport au réactif B

⇒ la concentration de A au cours du temps est pratiquement constante

⇒ $V = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k' \cdot [B]^q$ avec k' constante de vitesse apparente : $k' = k \cdot [A]^p$

on peut alors déterminer q . On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

Détermination de l'ordre

- à partir des temps de demi-réaction

L'expression du temps de demi-réaction est une caractéristique de l'ordre de la réaction et permet de déterminer son ordre .

- par méthode différentielle

Si la réaction admet un ordre, on doit avoir $v = k \cdot [A]^p$; la courbe représentant $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ est une droite de pente p .

- par méthode intégrale

Dans cette méthode, on fait une hypothèse sur l'ordre de la réaction. On intègre l'équation différentielle obtenue - $d[A]/dt = k \cdot [A]^p$.

On détermine ainsi une fonction linéaire (voir tableau récapitulatif) que l'on trace en fonction du temps. Si l'on obtient une droite, l'hypothèse est vérifiée.

- par la méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température ; pour chacune d'elles, on étudie l'évolution de A à partir d'une concentration initiale $[A]_0$ connue. On en déduit la vitesse initiale v_0 en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe $[A] = f(t)$.

Or $v_0 = k \cdot [A]_0^p \Rightarrow \ln v_0 = \ln k + p \cdot \ln[A]_0$ droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Cette méthode permet de déterminer l'ordre initial mais pas l'ordre courant d'une réaction.

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Représentation linéaire	$t_{1/2}$
0				
1				
2				

soit une réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$ d'ordre p par rapport à A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants.

La vitesse v de la réaction est par définition : $v =$

D'où l'équation différentielle:

dont la résolution donne $[A] = f(t)$.

Définition du **temps de demi-réaction**

En pratique, le temps de demi-réaction :

- est la durée au bout de laquelle la quantité de matière ou la concentration d'un produit a atteint la moitié de sa valeur finale ;
- est la durée au bout de laquelle la quantité de matière ou la concentration d'un réactif limitant a atteint la moitié de sa valeur initiale.

Il est noté $t_{1/2}$.

Vitesse de formation de C: $v_{fC} =$

Vitesse de disparition de A et B: $v_{dA} =$ **et** $v_{dB} =$

