

Chapitre 13 : Cinétique chimique

Ce qu'il faut retenir...

L'étude cinétique d'une réaction chimique complète l'étude thermodynamique (chapitre 12).

ETUDE CINETIQUE D'UNE REACTION :

On se place à volume constant.

Vitesse volumique d'une réaction : $v(t) = \frac{dx(t)}{dt}$ où x est l'avancement volumique de la réaction à l'instant t

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P : $v_P(t) = \frac{d[P](t)}{dt}$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif R : $v_R(t) = -\frac{d[R](t)}{dt}$

Expression en fonction de la concentration d'un constituant A_i :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i](t)}{dt}$$

ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant A_i

Exemple : $2 \text{ NO} + \text{O}_2 = 2 \text{ NO}_2$ $v(t) = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

La vitesse dépend de différents **facteurs cinétiques** comme les **concentrations** des réactifs et produits, la **température** ou la présence de **catalyseur** (espèce chimique qui n'apparaît pas dans l'équation bilan mais qui en modifiant le mécanisme réactionnel accélère la réaction)

ORDRE D'UNE REACTION : influence des concentrations des réactifs

Si la vitesse volumique de la réaction d'équation-bilan $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$ s'exprime sous la forme : $v(t) = k[A_1]^{p_1}[A_2]^{p_2} \dots [A_N]^{p_N}$, on dit que la réaction admet un ordre. On appelle alors $p = \sum_i p_i$ l'ordre global de la réaction.

- p_i est appelé l'ordre partiel du constituant i , p_i peut être positif, négatif, entier ou fractionnaire ;
- k est la constante de vitesse. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction.

Elle dépend de la température selon la loi d'Arrhénius : $k(T) = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$

A est le facteur de fréquence de même unité que k ;

E_A est l'énergie d'activation de la réaction en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits ;

T est la température en kelvin (K).

Exemples :

- $2 \text{ NO} + 2 \text{ H}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{N}_2$: $v(t) = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. Cette réaction admet un partiel de 2 par rapport à NO, un ordre partiel de 1 par rapport à H_2 et un ordre global de 3.
- $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{ HBr}$. Sa vitesse est : $v(t) = k \frac{[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$, elle n'admet pas d'ordre.

La loi de vitesse traduit le comportement du système réactionnel observé expérimentalement. Le fait qu'une réaction admette ou non un ordre ainsi que les valeurs des ordres partiels et de l'ordre global ne peuvent donc être déterminés qu'expérimentalement.

CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE-Transformations de la matière

Chapitre 13 : Cinétique chimique

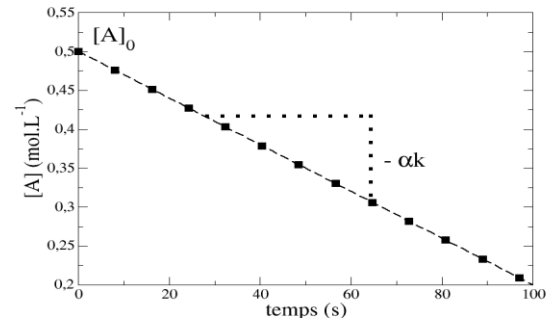
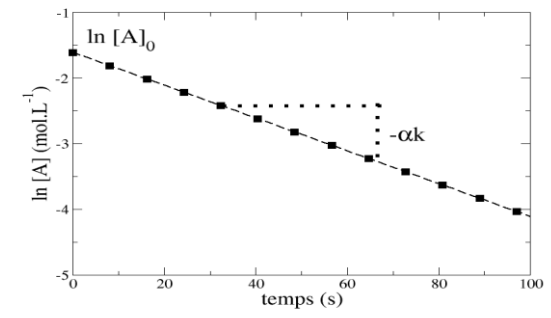
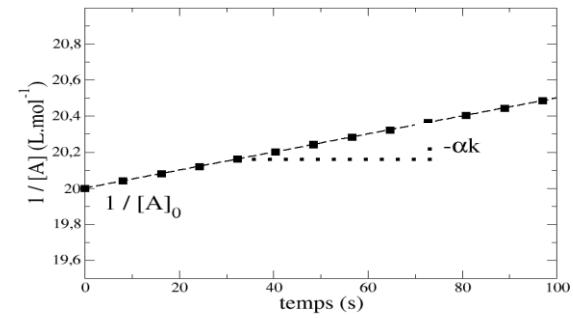
Etude d'une réaction totale du type $\alpha A + \dots \rightarrow \text{produits}$ telle que $v = k[A]^p$

Pour établir l'évolution de la concentration de A en fonction du temps :

On écrit l'égalité : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$, α étant le coefficient stœchiométrique du réactif. On résout l'équation différentielle obtenue en utilisant la CI : $[A](0)$.

Pour établir l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel $\xi(t_{1/2}) = \xi_f/2$.
A partir de la loi cinétique $[A](t)$, on cherche $t_{1/2}$ tel que $[A](t_{1/2}) = \frac{[A](0)}{2}$.

	p = 0	p = 1	p = 2
Expression de $[A](t)$	$[A](t) = [A](0) - \alpha k t$	$[A](t) = [A](0) \exp(-\alpha k t)$ Soit : $\ln[A](t) = \ln[A](0) - \alpha k t$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A](0)} + \alpha k t$
Régression linéaire	 <p>$[A] = f(t)$ est une droite de pente $-\alpha k$</p>	 <p>$\ln[A] = f(t)$ est une droite de pente $-\alpha k$</p>	 <p>$1/[A] = f(t)$ est une droite de pente $+\alpha k$</p>
Unité de k	$\text{mol.L}^{-1} . (\text{unité de temps})^{-1}$	$(\text{unité de temps})^{-1}$	$\text{mol}^{-1} . \text{L} . (\text{unité de temps})^{-1}$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{[A](0)}{2\alpha k}$ Proportionnel à $[A](0)$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ Indépendant de $[A](0)$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A](0)}$ Inversement proportionnel à $[A](0)$

CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE-Transformations de la matière

Chapitre 13 : Cinétique chimique

CAS DE PLUSIEURS REACTIFS :

Soit une réaction du type : $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$ telle que $v = k [A]^{p_1} [B]^{p_2}$

Il faut simplifier la loi de vitesse.

Dégénérescence de l'ordre :

La dégénérescence de l'ordre d'une réaction désigne une situation où la concentration d'un des réactifs est quasiment constante pendant la réaction, si bien qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. Cela consiste généralement à utiliser ce réactif en très large excès.

Si $[B](0) \gg [A](0)$ alors $[B](t) \approx \text{cte}$, la vitesse se met alors sous la forme :
 $v = k_{\text{app}} [A]^{p_1}$, $k_{\text{app}} = k [B](0)^{p_2}$ est la **constant apparente de vitesse**.

On peut alors déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif en défaut.

Mélange stœchiométrique :

Si on se place dans les conditions stœchiométriques alors à n'importe quel instant t :

$$\frac{[B](t)}{[A](t)} = \frac{\beta}{\alpha}$$

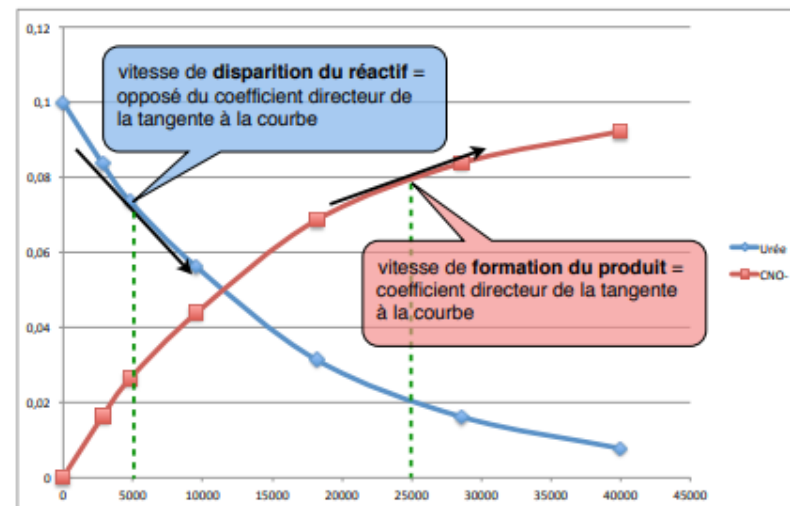
d'où : $v(t) = k[A]^{p_1}[B]^{p_2} = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{p_2} [A]^{p_1+p_2}$

Ces conditions expérimentales permettent donc d'étudier l'ordre global de la réaction.

TRAITEMENTS DES DONNEES EXPERIMENTALES :

Mesure graphique d'une vitesse :

Pour calculer une vitesse instantanée, nous traçons la tangente à la courbe à l'instant cherché puis nous calculons la pente de cette tangente



Détermination d'un ordre (global ou partiel) si v est de la forme $v = k [A]^p$

Méthode des temps de demi-réaction :

A partir des valeurs de $t_{1/2}$ en fonction $[A](0)$

- Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A](0) \rightarrow$ ordre $p = 0$
- Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A](0) \rightarrow$ ordre $p = 1$
- Si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A](0) \rightarrow$ ordre $p = 2$

Méthode intégrale :

A partir des valeurs de $[A](t)$, on fait une régression linéaire :

- Si $[A] = f(t)$ est une droite \rightarrow ordre $p = 0$
- Si $\ln[A] = f(t)$ est une droite \rightarrow ordre $p = 1$
- Si $1/[A] = f(t)$ est une droite \rightarrow ordre $p = 2$