

## Cinétique

**Définition :** On appelle cinétique chimique l'étude de l'évolution au cours du temps de la composition d'un système chimique qui subit une transformation.

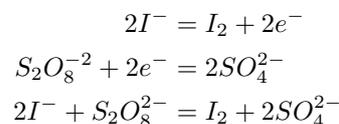
Jusqu'à présent vous avez considéré les réactions chimiques à travers leur équation bilan, néanmoins, la vitesse à laquelle sont créés les produits et sont consommés les réactifs est capitale aussi bien pour les contraintes de productivité de l'industrie, que pour la vie quotidienne (conservation des aliments, rouille, etc...) ou pour la biologie (temps d'efficacité d'un médicament...).

La cinétique est un domaine qui devient vite très complexe. On se limite à des cas plus simples en faisant pour tout le chapitre les hypothèses suivantes :

- le système est fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur (pas évident industriellement dans une chaîne de production!)
- sa composition est uniforme : on dit qu'il est parfaitement agité.
- la transformation se fait à température constante et à volume constant (évident pour un liquide, mais pas forcément pour des gaz)
- la transformation est modélisée par une transformation chimique unique
- la réaction est totale : le réactif limitant est totalement consommé en fin de réaction.

## 1 Bilan de matière et vitesse d'une transformation chimique

**Exemple :** Transformation des ions iodure et peroxodisulfate, couples redox :  $I_2/I^-$  et  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$   
Demi-équations et équation bilan :



### 1.1 Avancement de réaction (rappels et compléments)

**Rappel 1 : les nombres stoechiométriques** Les nombres stoechiométriques  $\nu_i$  ne font que traduire un rapport de proportionnalité dans l'équation bilan et peuvent sans aucun problème est multipliés ou divisés par une constante :  $6I^- + 3S_2O_8^{2-} = 3I_2 + 6SO_4^{2-}$ . On peut aussi les algébriser, avec la convention  $\nu_r < 0$  pour les réactifs,  $\nu_p > 0$  pour les produits :  $-2I^- - S_2O_8^{2-} + I_2 + 2SO_4^{2-} = 0$ .

**Rappel 2 : Avancement de réaction et nombres stoechiométriques** À cause de la transformation, les quantités de matière varient, mais ce qu'indique l'équation bilan est que ces variations ne sont pas indépendantes les unes des autres.

#### ★ Avancement $\xi$ ♥

$\xi$  est une caractéristique de son déroulement, homogène à une quantité de matière, qui renseigne sur la composition du système. L'avancement est unitaire : il correspond à variation de quantité de matière d'un composé dont  $\nu = 1$ .

Ce lien est explicité dans un tableau d'avancement.

|                  |                 |                |                |                 |       |
|------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-------|
|                  | $-2I^-$         | $-S_2O_8^{2-}$ | $+ I_2$        | $+ 2SO_4^{2-}$  | $= 0$ |
| <b>Exemple :</b> | $n_1$           | $n_2$          | $n_3$          | $n_4$           |       |
|                  | $n_1 - 2\xi(t)$ | $n_2 - \xi(t)$ | $n_3 + \xi(t)$ | $n_4 + 2\xi(t)$ |       |

**Remarque :** L'avancement dépend des nombres stoechiométriques, et n'a donc de sens que pour une écriture de l'équation bilan. Si l'équation de réaction est multipliée par 3, l'avancement l'est aussi!

**L'avancement volumique :** Dans le cas où toute la réaction a lieu dans une seule phase, il est souvent intéressant de construire le tableau d'avancement non pas en quantité de matière mais directement en concentration : comme il n'y a qu'une phase donc un seul volume  $V$ , alors  $\forall i, n_i = C_i V$ . Il est donc pratique de définir l'**avancement volumique**

$$x = \frac{\xi}{V}$$

## 1.2 Vitesse volumique de réaction

### 1.2.1 Définitions

**Vitesse de disparition d'un réactif :** On appelle vitesse de disparition d'un réactif la variation de quantité de matière d'un réactif en fonction du temps prise positivement.

**Vitesse de formation d'un produit :** On appelle vitesse de disparition d'un produit la variation de quantité de matière d'un produit en fonction du temps prise positivement.

Les vitesses de disparitions et formations ne sont pas les mêmes, cette différence vient des nombres stoechiométriques présents dans la réaction. En effet, dans notre exemple quand  $S_2O_8^{2-}$  est consommé une fois,  $I^-$  est consommé 2 fois et disparaît donc 2 fois plus vite. Pour prendre en compte cet aspect, on définit la vitesse extensive de réaction.

#### ★ Définitions ♡

**Vitesse extensive de la réaction :**  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$ . Cette quantité est positive pour une évolution dans le sens direct.

Ceci peut se réexprimer à l'aide de l'avancement.

**Vitesse volumique de réaction :**  $v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ . Cette vitesse est toujours positive et s'exprime en  $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ .

L'avancement d'une réaction n'est pas directement mesurable : il faut le relier, grâce au bilan de matière, aux concentrations des différentes espèces chimiques.

**Applications :** Reprendre l'équation bilan de l'exemple et construire le tableau d'avancement en termes de concentration. En déduire l'expression de l'avancement volumique  $x(t)$  en fonction de la concentration à l'instant  $t$  de chaque espèce. Puis exprimer la vitesse de disparition des produits et de formation des réactifs.

## 1.3 Facteurs cinétiques

#### ★ Définition ♡

On appelle facteurs cinétiques les grandeurs qui influent la vitesse de réaction. Les principaux facteurs sont les concentrations, la température et la présence d'un catalyseur.

**Effet des concentrations :** En général,  $v$  augmente lorsque les concentrations des réactifs augmentent ... mais il existe de nombreuses exceptions.

Interprétation microscopique : plus il y a de molécules de réactif dans un même volume, plus il y a des chances qu'elle se rencontrent et puissent réagir.

**Effet de la température :** En général,  $v$  augmente lorsque  $T$  augmente, mais il existe quelques exceptions. Interprétation : les molécules se déplacent plus vite à température plus élevée, donc ont plus de chances de se rencontrer. Ordre de grandeur : typiquement, augmenter  $T$  de  $10^\circ C$  peut augmenter la vitesse d'un facteur 1,5 à 4. Effet clairement visible!

**Effet d'un catalyseur :** On appelle catalyseur une espèce chimique qui n'apparaît pas dans l'équation bilan, qui ne modifie pas l'état final, mais qui accélère la transformation.

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel microscopique, c'est-à-dire le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire. On ne peut pas jouer de façon illimitée sur les autres facteurs

cinétiques : augmenter la température peut dégrader les réactifs et déplacer des équilibres et il n'est pas possible d'augmenter les concentrations dès lors qu'on part de produits purs. De plus la catalyse est une réaction sélective, on peut accélérer une réaction au détriment d'une autre.

## 2 Modélisation par une loi de vitesse

Loi de vitesse : expression mathématique de la vitesse de réaction en fonction des facteurs cinétiques.

### 2.1 Ordre d'une réaction : influence des concentrations

Pour certaines réactions chimiques à température constante on peut écrire une expression "analytique" de la vitesse de réaction.

Soit une transformation chimique de la forme :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$  qui admet une expression analytique pour sa vitesse de réaction, elle s'écrit :

$$v = k[A]^a[B]^b$$

avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction qui ne dépend que de la température et du milieu,  $a$  et  $b$  les ordres partiels par rapport aux réactifs A et B,  $m = a + b$  l'ordre global de la réaction.

**Il n'existe aucune relation entre les ordres partiels et les nombres stoechiométriques.**

Généralisons :

#### ★ Ordre de réaction ♥

On dit qu'une réaction chimique  $\sum_r \nu_r A_r \longrightarrow \sum_p \nu_p A_p$  admet un ordre courant si sa loi de vitesse peut s'écrire à tout instant sous la forme :

$$v = k \prod_r [A_r]^{q_r}$$

- $q_r$  est appelé **ordre partiel** par rapport au réactif  $A_r$ , qui n'a rien à voir avec le nombre stoechiométrique  $\nu_r$  ;
- $k$  est appelée **constante de vitesse ou constante cinétique**, elle ne dépend QUE de la température à laquelle est réalisée la réaction.
- on introduit  $q = \sum_r q_r$  appelé **ordre global** de la réaction.

L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

Les ordres ne sont pas forcément entiers.

Ces lois de vitesse s'obtiennent par une modélisation du mécanisme réactionnel ou expérimentalement.

#### Exemples

**Exemple** :  $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$  a pour loi de vitesse  $v = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$ . Réaction avec ordre, ordre partiel 1 pour chaque réactif, ordre global 2.

**Exemple** :  $CO + Cl_2 = COCl_2$  (en phase gazeuse) a pour loi de vitesse  $v = k[Cl_2][CO]^{3/2}$ . Réaction avec ordre, ordres partiels 1 et 3/2, ordre global 5/2.

**Exemple** :  $H_2 + Br_2 = 2HBr$  a pour loi de vitesse  $v = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$ . Réaction sans ordre.

### 2.2 Influence de la température : loi d'Arrhénius

*Svante August Arrhenius 1859–1927 : chimiste suédois et prix Nobel de chimie 1903.*

### ★ Loi empirique d'Arrhenius ♡

La constante de vitesse  $k$  d'une réaction chimique vérifie la relation :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

avec  $E_a$  l'énergie molaire d'activation en J/mol et peut être indépendante ou non de la température,  $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

**Si  $E_a$  ne dépend pas de  $T$  :** Si l'énergie d'activation est indépendante de la température, on peut intégrer la loi d'Arrhenius pour obtenir la relation :

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

avec  $A$  le facteur préexponentiel (ou facteur d'Arrhenius). En traçant  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  on obtient une droite de pente  $E_a/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A$ .

La loi d'Arrhénius est un modèle :  $E_a$  et  $A$  ne sont en fait pas rigoureusement des constantes, mais dépendent légèrement de la température. La loi ne s'applique donc que sur des domaines de température « raisonnables », c'est-à-dire qq dizaine de degrés.

## 3 Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

**Objectif :** déterminer la loi de vitesse de la réaction, c'est-à-dire les ordres partiels par rapport

Déterminer les ordres partiels est essentiel pour obtenir une expression exploitable de la loi de vitesse régissant la cinétique d'une réaction chimique. Cependant cette dernière n'est quasiment jamais accessible directement de façon expérimentale, il est nécessaire de mettre au point des méthodes permettant de l'estimer au mieux. La donnée accessible sera la concentration des espèces chimiques du système mais de façon indirecte : aucun appareil ne mesure la concentration. On mesurera par exemple l'absorbance, la conductivité, la pression ou la valeur du pH pour déterminer par le calcul (plus ou moins simple) la concentration des différentes espèces chimiques. aux réactifs s'ils existent.

### 3.1 Le suivi temporel d'une concentration

**Méthodes chimiques :** Ces méthodes consistent à doser, à intervalles de temps réguliers, un des constituant du mélange réactionnel. Ces méthodes requiert un prélèvement qui présente de nombreux inconvénients : modification du système, il faut bloquer la réaction dans le prélèvement en réalisant une trempe.

**Méthodes physiques :** Elles nécessitent souvent un matériel plus sophistiqué mais sont souvent bien plus précises et pratiques. Parmi ces méthodes on trouve :

- **La conductimétrie** voir TP.
- **La potentiométrie** qui consiste à mesure le potentiel d'une espèce en solution. La pHmétrie fait partie de cette catégorie et est très utile pour les réactions acido-basiques.
- **La spectrométrie** qui permet de doser une espèce colorée en mesurant l'absorbance  $A$  de la solution. La conversion de l'absorbance à la concentration se fait à l'aide de la loi de Beer Lambert :  $A = \ell \sum_i \epsilon_i C_i$  où  $\ell$  est la longueur de solution traversée par la lumière,  $C_i$  est la concentration de l'espèce colorée  $i$  et  $\epsilon_i$  est son coefficient d'absorption molaire qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée.

### 3.2 Les méthodes d'isolement

Méthodes présentées dans un cas semi-général : on considère une réaction



On suppose qu'il n'y a que deux réactifs, A et B, mais la méthode se généralise sans problème. La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[A]^p[B]^q$$

Il n'est pas possible de déterminer simultanément p et q : on détermine les ordres un par un.

**Une méthode d'isolement consiste à choisir des conditions expérimentales telles que la loi de vitesse prenne une forme apparente ne faisant intervenir qu'un seul ordre.**

Il s'agit bien d'un choix de conditions expérimentales, et pas d'une propriété de la réaction.

#### a) Dégénérescence de l'ordre

**Principe :** placer B en très large excès de telle sorte qu'à tout instant  $[B](t) \approx [B]_0$ .

Dans ce cas :

$$v = k[A]^p[B]_0^q = k_{app}[A]^p$$

$k_{app}$  est appelé constante de vitesse apparente de la réaction et l'ordre apparent est alors l'ordre partiel par rapport à A.

#### b) Conditions initiales stoéchiométriques

On peut choisir  $[A]_0$  et  $[B]_0$  de telle sorte qu'à tout instant  $[B](t) = [A](t)$ .

Dans ce cas,

$$v = k[A]^p[B]_0^q = k[A]^{p+q}$$

l'ordre apparent est alors l'ordre global.

### 3.3 Déterminer l'ordre à partir des données expérimentales : la méthode différentielle

Dans le cas où on n'a aucune idée préalable de l'ordre de la réaction, on utilise la méthode différentielle de Van't Hoff à partir d'une expérience réalisée avec une méthode d'isolement.

On suppose avoir mesuré en continu  $[A](t)$ , c'est-à-dire la concentration d'un réactif : à adapter (signes) si on mesure celle d'un produit. Ainsi :

$$v = k[A]^p$$

$$\ln v = \ln k + p \ln ([A])$$

k peut être une constante apparente, p peut être l'ordre global : à adapter au cas par cas dans les exos. On n'a aucune idée de leur valeur.

**Étape 1 :** À partir des mesures de  $[A]$ , on peut calculer (dérivation numérique)  $v = -\frac{1}{\nu_a} \frac{d[A]}{dt}$

**Étape 2 :** Tracer la courbe  $\ln v = \ln k + p \ln ([A])$  ce qui revient à représenter graphiquement  $\ln v$  en fonction de  $\ln [A]$ . Si on obtient une droite : hypothèse validée, c'est-à-dire la réaction admet un ordre. Dans ce cas, l'ordre est obtenu par régression linéaire et l'ordonnée à l'origine donne la constante de vitesse.

Si on n'obtient pas une droite : hypothèse fautive, la réaction n'admet pas d'ordre.

#### Limitations

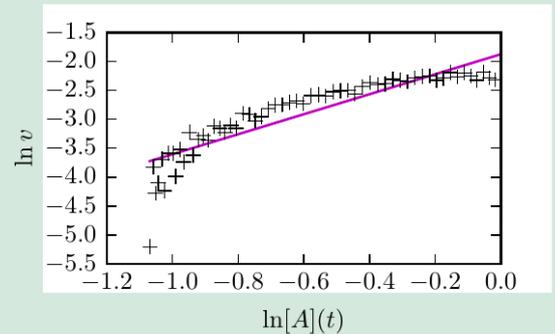
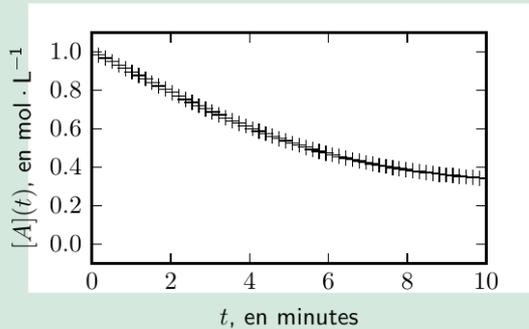
On passe par un calcul explicite de v, donc par une dérivation numérique très sensible aux erreurs expérimentales : il faut beaucoup de pts pour que ça marche bien, et les valeurs obtenues de k et p sont peu précises.

Exemple :

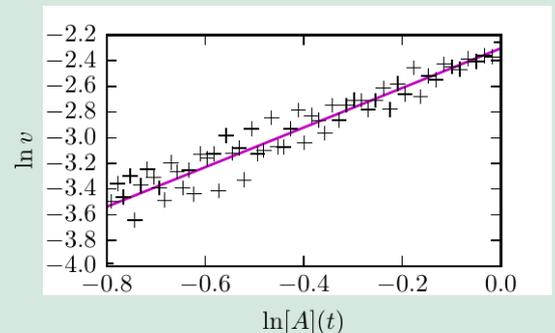
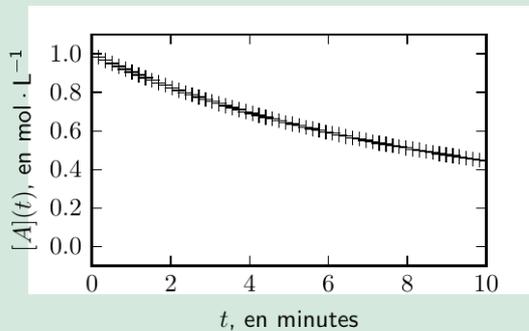
### Exercice C2 : Méthode différentielle

Les mesures issues de deux expériences pour des réactions différentes sont représentées ci-dessous. Analyser ces courbes : ces réactions admettent-elles un ordre par rapport à  $[A]$  ? Lequel ? Pouvait-on conclure directement à partir des courbes représentant  $[A](t)$  ?

Réaction ① : la droite a pour équation  $y = 1,72t - 1,88$ .



Réaction ② : la droite a pour équation  $y = 1,54t - 2,30$ .



### 3.4 La méthode intégrale

Cette méthode est spéculative, mais c'est la plus rapide quand on a déjà une idée préconçue de l'ordre de la réaction et qu'on veut vérifier ses hypothèses.

#### Méthode

1. Postuler un ordre et intégrer la loi cinétique
2. exploiter cette loi sous forme d'un graphe

Bilan pour chaque ordre

| Ordre                    | 0                     | 1                                | 2   | $n$   |
|--------------------------|-----------------------|----------------------------------|---|---|
| $v = -\frac{d[A]}{dt} =$ | $k$                   | $k [A]$                          | $k [A]^2$                                 | $k [A]^n$   |
| Intégration              | $[A]_t = [A]_0 - k t$ | $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k t$ | $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k t$ | $\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = k (n-1) t$ |
| Tracé de droites         | $[A]_t = f(t)$        | $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = f(t)$ | $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$                  | $\frac{1}{[A]_t^{n-1}} = f(t)$                              |
| Pente                    | $-k$                  | $+k$                             | $+k$                                      | $+k (n-1)$  |

### 3.4.1 Démonstration pour l'ordre 1

L'équation différentielle donne :  $v = -\frac{1}{\nu_a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$ .  
On utilise la méthode de séparation des variables puis on intègre :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{[A]} &= -\nu_A k dt \\ \int_0^t \frac{d[A]}{[A]} &= -\nu_A k \int_0^t dt' \\ \ln [A](t) - \ln [A]_0 &= -\nu_A k t \end{aligned}$$

Pour conclure à la validité de l'hypothèse : tracé de  $\ln[A](t)$  en fonction de  $t$  : s'il s'agit d'une droite l'hypothèse est validée et la pente permet de déterminer  $k$  ; sinon l'hypothèse est rejeté.

On peut résoudre complètement l'équation différentielle en prenant l'exponentielle :  $[A](t) = [A]_0 e^{-\nu_A k t}$

### 3.4.2 Démonstration pour l'ordre 2

L'équation différentielle donne :  $v = -\frac{1}{\nu_a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ .

Comme précédemment, on utilise la méthode de séparation des variables puis on intègre :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{[A]^2} &= -\nu_A k dt \\ \int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^2} &= -\nu_A k \int_0^t dt' \\ -\frac{1}{[A](t)} + \frac{1}{[A]_0} &= -\nu_A k t \end{aligned}$$

Pour conclure à la validité de l'hypothèse : tracé de  $1/[A](t)$  en fonction de  $t$ , s'il s'agit d'une droite l'hypothèse est validée et la pente permet de déterminer  $k$ .

Fin de la résolution :

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

Le même principe de démonstration permet de trouver l'équation pour les ordres supérieurs.

## 3.5 Ordre initial

Très souvent, les réactions n'admettent pas un ordre courant  $p$  mais admettent un ordre initial  $q_0$  alors que le système ne contient que les réactifs. La connaissance de l'ordre initial peut aider à établir les mécanismes réactionnels.

## 4 Temps de demi-réaction

### ★ Définition ♥

On appelle temps de demi réaction  $t_{1/2}$  le temps au bout duquel l'avancement  $\xi$  atteint la moitié de sa valeur finale,

$$\xi(t_{1/2}) = \frac{1}{2}\xi_f$$

C'est un temps caractéristique de l'évolution du système, qui permet de comparer qualitativement la cinétique de deux transformations.

### Détermination des temps de demi-réaction pour les ordres 0,1 et 2

**Hypothèse A** est limitant donc  $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$ .

**Ordre 0 :**  $[A](t) = [A]_0 - \nu_A kt$  soit  $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \nu_A kt_{1/2}$  d'où  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\nu_A k}$ .

**Ordre 1 :**  $\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\nu_A kt$  soit  $\ln \frac{1}{2} = -\nu_A kt_{1/2}$  d'où  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\nu_A k}$ .

**Ordre 2 :**  $\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A](t)} = -\nu_A kt$  soit  $\frac{1}{[A]_0} - \frac{2}{[A]_0} = -\nu_A kt_{1/2}$  d'où  $t_{1/2} = \frac{1}{\nu_A k[A]_0}$ .

### ★ Dépendance du temps de demi-réaction ♥

La dépendance du temps de demi-réaction par rapport aux conditions initiales est caractéristique de l'ordre de la réaction.

$$\begin{aligned} t_{1/2} &\propto [A]_0 \longleftrightarrow \text{ordre 0} \\ t_{1/2} &\text{ indépendant de } [A]_0 \longleftrightarrow \text{ordre 1} \\ t_{1/2} &\propto 1/[A]_0 \longleftrightarrow \text{ordre 2} \end{aligned}$$

## 5 Déterminer l'énergie d'activation

Soit une réaction chimique de vitesse de réaction  $v = k[A]^a[B]^b$ , à concentrations constantes la vitesse de réaction ne dépend que de la température ainsi, en connaissant  $v_1$  la vitesse de réaction à  $T_1$  et  $v_2$  la vitesse de réaction à  $T_2$ . On a :

$$\begin{aligned} \frac{v_1}{v_2} &= \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} \\ \frac{\ln v_1}{\ln v_2} &= \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$