

Chapitre 4

Cinétique chimique : Evolution temporelle d'un système chimique

1-Les objectifs du chapitre

Ce que je dois connaître

- La définition des vitesses de réaction, de formation et de disparition.
- La notion d'ordre d'une réaction.
- Les lois de vitesse: réactions sans ordre, avec ordre simple (0,1,2) ordre global, ordre apparent.
- La définition du temps de demi-réaction, et du temps de demi-vie d'un nucléide radioactif
- La loi d'Arrhenius

Ce que je dois savoir faire

- Savoir relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.
- Savoir établir la loi de vitesse d'une réaction et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée.
- Savoir déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique
- Savoir déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- Savoir confirmer l'ordre d'une réaction par la méthode intégrale dans le cas dans le cas d'une décomposition d'ordre 0,1,2 d'un réactif ou se ramenant à ce cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques.

2-Je maîtrise l'essentiel du chapitre

I-Vitesse de réaction

Vitesse volumique de la
réaction
(Cas des réacteurs fermés et
uniformes)

Soit une réaction d'équation bilan : $0 = \sum_i \nu_i A_i$

ν_i : **nombre stoechiométrique algébrique du constituant A_i .**

La vitesse volumique de la réaction est définie par :

$$\nu = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \text{ (en mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)};$$

ξ est l'avancement de la transformation et V volume du système

Soit $\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$; si le système est isochore ($V=\text{constante}$) alors : $\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

Vitesse de disparition d'un réactif, vitesse de formation d'un produit

La vitesse volumique de disparition de A_i est donnée par : $v_{d,A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt}$

La vitesse volumique de formation de A_i est donnée par : $v_{f,A_i} = \frac{d[A_i]}{dt}$

II-Le facteur cinétique concentration des réactifs

a-Notion d'ordre de réaction

En général, la vitesse de la réaction augmente avec la concentration des réactifs.

Pour un système siège d'une réaction d'équation générale : $aA + bB = cC + dD$

-Si la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = k. \prod_{i, \text{réactifs}} [A_i]^{p_i}$$

p_i est appelé ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A_i : c'est un nombre quelconque (entier ou non) différent du nombre stoechiométrique et obtenu expérimentalement.

La somme des ordres partiels est appelée l'ordre global de la réaction.

k est appelé constante de vitesse de la réaction. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction.

b-Remarque

-En général les réactions n'admettent pas d'ordre ! Dans ce cas, la vitesse ne s'exprime pas comme un monôme.

-Certaines réactions admettent un ordre initial (à $t=0$) mais pas un ordre courant : dans ce cas, seule la vitesse initiale à $t=0$ s'écrit sous la forme :

$$v_0 = k. \prod_{i, \text{réactifs}} [A_i]_0^{p_i}$$

III-Les lois de vitesse

a-Réactions d'ordre simple

Soit une réaction d'équation-bilan générale : $\alpha A = \text{produits}$ (il n'y a qu'un réactif)

Ordre	Loi de vitesse correspondante (forme dérivée)	Intégration de la loi de vitesse (forme intégrée)
Ordre 0	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \Leftrightarrow d[A] = -\alpha k \cdot dt$	$[A]_t = [A]_0 - \alpha kt$ <p>Remarque : $[A]_t = f(t)$ est une fonction affine Le coefficient directeur de la droite permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction.</p>
Ordre 1	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k \cdot dt$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha kt \quad \text{Ou} \quad [A]_t = [A]_0 e^{-\alpha kt}$ <p>Remarque : $\ln[A]_t = f(t)$ est une fonction affine de t Le coefficient directeur de la droite permet de calculer la constante de vitesse de la réaction.</p>
Ordre 2	$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k \cdot dt$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt$ <p>Remarque : $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ est une fonction affine Le coefficient directeur de la droite permet de calculer la constante de vitesse de la réaction.</p>

b-Remarque

Dans le cas d'une réaction d'équation-bilan générale : $\alpha A + \beta B = \text{produits}$ (ici il y a deux réactifs)

-si la réaction admet des ordres partiels par rapport à A et B soit : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p[B]^q$ l'expression peut se simplifier et se ramener au cas d'un unique réactif développé précédemment. (ex : dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques).

Le programme se limite à ces cas uniquement

c-Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction noté ($t_{1/2}$) est le temps au bout duquel la moitié de l'avancement final est atteint ; c'est-à-dire la durée nécessaire pour que le réactif limitant soit consommé à moitié.

Pour une réaction totale d'équation bilan générale : $\alpha A = \text{produits}$ l'expression et la dépendance de $t_{1/2}$ par rapport à la concentration initiale sont caractéristiques de l'ordre de la réaction.

Ordre	Expression de la loi de vitesse intégrée à $t_{1/2}$	Expression de $t_{1/2}$
Ordre 0	$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 - \alpha k t_{1/2} \text{ soit}$ $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha k t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$ <p>Remarque : $t_{1/2}$ est proportionnelle à $[A]_0$</p>
Ordre 1	$\ln[A]_{t_{1/2}} = \ln[A]_0 - \alpha k t_{1/2} \text{ soit}$ $\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - \alpha k t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ <p>Remarque : $t_{1/2}$ ne dépend pas de $[A]_0$</p>
Ordre 2	$\frac{1}{[A]_{t_{1/2}}} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2} \text{ soit}$ $\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$ <p>Remarque : $t_{1/2}$ est inversement proportionnelle à $[A]_0$</p>

d-Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif

La désintégration des nucléides radioactifs est un processus d'ordre 1, dont la constante de vitesse λ (spécifique au nucléide étudié) est appelée, constante de désintégration radioactive. La loi de décroissance radioactive $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ permet de déterminer le nombre $N(t)$ de noyaux restants à une date t dans l'échantillon.

Le temps de demi-vie du radionucléide est le temps $t_{1/2}$ au bout duquel la moitié de la population initiale de noyaux dans l'échantillon s'est désintégrée.

IV-Méthodes expérimentales de suivi cinétique d'une transformation.

a-Classification des méthodes

On souhaite en général déterminer l'ordre d'une réaction. Pour cela on effectue un suivi cinétique de la réaction.

On utilise deux types de méthodes pour le suivi cinétique de la réaction :

- Les méthodes chimiques : dans ce cas on étudie l'évolution de la concentration d'une espèce chimique du mélange réactionnel par prélèvements successifs – trempes et titrages.

-Les méthodes physiques : dans ce cas on étudie l'évolution de la concentration d'une espèce chimique du mélange réactionnel en continu, à partir de la mesure d'une grandeur physique : spectrophotométrie, conductimétrie, pH-métrie, mesure de pression, ...

b-Spectrophotométrie

Lorsqu'une espèce qui absorbe dans le domaine de longueurs d'onde considéré, participe à la réaction, on peut suivre l'évolution de sa concentration au cours du temps grâce à un suivi de l'absorbance A à une longueur d'onde donnée.

La longueur d'onde choisie est en général celle du maximum d'absorption de l'espèce étudiée.

On utilise alors la loi de Beer Lambert pour relier l'absorbance à la concentration de l'espèce qui absorbe :

$$A = \varepsilon_{\lambda,i} \cdot \ell \cdot C_i$$

A est l'absorbance de l'échantillon (sans dimension), $\varepsilon_{\lambda,i}$ le coefficient d'absorption molaire de l'espèce qui absorbe (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) ; ℓ est la largeur de la cuve du spectrophotomètre et C la concentration molaire de l'espèce qui absorbe dans l'échantillon.

c-Conductimétrie

Lorsqu'au moins une espèce participant à la réaction est ionique et que sa concentration varie, on peut suivre l'évolution de l'avancement de la transformation chimique grâce à la mesure de la conductance G (en siemens S) ou de la conductivité σ (en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) de la solution électrolytique.

La conductivité de la solution est donnée par :

$$\sigma = \sum_{i,\text{ions}} \lambda_i C_i$$

Où λ_i est la conductivité ionique molaire de l'ion i (en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) ; C_i est la concentration molaire de l'ion i en solution (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

G et σ sont reliées par

$$G = k_{\text{cellule}} \cdot \sigma$$

k_{cellule} est la constante de cellule de la sonde du conductimètre (en m).

3-Je sais comment exploiter les conditions initiales pour simplifier une loi de vitesse.

a-Fiche méthode 1-Comment écrire la loi de vitesse dans le cas de réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques ?

Cas de réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques

- Vérifier que les réactifs ont été introduit dans les proportions stœchiométriques à partir des valeurs des concentrations initiales: en déduire la relation qui lie ces concentrations à chaque instant.
- Faire apparaître dans l'expression de la vitesse une seule des concentrations: l'ordre global doit alors apparaître en exposant de cette concentration

b-Fiche méthode 2-Comment utiliser la méthode de dilution d'Ostwald

Méthode de dilution d'Ostwald

- Vérifier que l'un des réactifs a été introduit en large excès dans le mélange réactionnel à partir des valeurs des concentration initiales: On peut considérer dans ce cas que la concentration de cette espèce reste à peu près constante au cours du temps.
- Faire apparaître dans l'expression de la vitesse une constante de vitesse apparente k_{app} contenant la ou les concentrations qui ne varie pas au cours du temps.
- On se ramène alors à la détermination d'un seul ordre partiel.

4-Je sais comment déterminer un ordre partiel ou global.

Fiche méthode 3-Comment utiliser la méthode différentielle pour déterminer un ordre ?

Méthode différentielle

- On considère la réaction d'équation $\alpha A = \text{produits}$, dont la vitesse s'écrit: $v = k \cdot [A]^p$
- La loi de vitesse peut être linéarisée sous la forme: $\ln v = \ln k + p \ln [A]$.
- A partir de plusieurs couples de valeurs ($[A]$, v) obtenus expérimentalement, on trace la courbe $\ln v = f(\ln [A])$ (on peut effectuer une régression linéaire).
- Le coefficient directeur de la droite obtenue est égale à p (ordre de la réaction).

Fiche méthode 4-Comment utiliser la méthode intégrale pour déterminer un ordre?

Méthode intégrale

- Ecrire la loi de vitesse correspondant à l'ordre de réaction que l'on souhaite vérifier (0,1 ou 2).
- Intégrer la loi de vitesse.
- Identifier la fonction de $[A]$ qui est une fonction affine du temps.
- Tracer la courbe correspondante à partir de plusieurs couples de valeurs ($t, [A]$) obtenus expérimentalement. Si c'est une droite, l'hypothèse sur l'ordre est vérifiée.
- La valeur de la constante de vitesse de la réaction peut être déterminée à partir du coefficient directeur de la droite.

Fiche méthode 5- Comment utiliser la méthode des temps de demi-réaction pour déterminer un ordre ?

Méthode des temps de demi-réaction

- Si le temps de demi-réaction est indépendant de $[A]_0$, on a directement $\alpha = 1$. s'il dépend de $[A]_0$ on procède de la façon suivante:
- -Faire une hypothèse sur l'ordre de la réaction (0 ou 2).
- -Obtenir l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$.
- -Vérifier graphiquement la dépendance du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ par rapport à la concentration initiale en réactif $[A]_0$ à partir de plusieurs couples de valeurs ($[A]_0, t_{1/2}$), et conclure sur l'ordre de la réaction.
- Remarque: il est aussi possible si $\alpha \neq 1$, de tracer la courbe $\ln(t_{1/2}) = f(\ln [A]_0)$, il s'agit d'une droite dont le coefficient directeur est égal à $(1-\alpha)$.

Fiche méthode 6- Comment exploiter des relevés expérimentaux (absorbance, conductivité) pour vérifier une loi de vitesse ?

Relier la grandeur mesurée à la concentration des réactifs

- Relier la grandeur étudiée aux concentrations des espèces présentes dans le milieu réactionnel ou à l'avancement volumique de la réaction.
- Donner l'expression de la grandeur à différents instants: à la date $t=0$, à la date t , au bout d'un temps infini.
- Exprimer l'équation horaire en fonction de la grandeur expérimentale. On peut alors exploiter les relevés expérimentaux.

5-Pour bien réussir ma question de cours à ma colle de chimie

1-Soit la réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant donné, $2.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$; en déduire la vitesse globale de la réaction ainsi que les vitesses d'apparition des deux produits.

2-Rappeler la définition des expressions suivantes : constante de vitesse, ordre global et ordre partiel, ordre courant et ordre initial.

3-Comment est-il possible de déterminer graphiquement la vitesse globale d'une réaction à un instant t_0 ?

4-La vitesse initiale de la réaction $\alpha A \rightarrow p$ a été déterminée pour différentes valeurs de la concentration initiale en A, comment est-il alors possible de déterminer l'ordre global n de réaction (dans l'hypothèse où la réaction admet bien un ordre) et la constante de vitesse ? Comment se nomme cette méthode ?

5-On étudie la réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Connaissant l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps, proposer une méthode graphique pour déterminer si l'ordre de la réaction est 0,1 ou 2. Préciser la dépendance du temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale.

6-Expliciter le principe et l'intérêt de la méthode de la dégénérescence de l'ordre ?

7-Dans le cas de la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$, comment se simplifie la loi de vitesse $v = k[A]^a[B]^b$ lorsque les réactifs A et B ont été introduits en quantités stœchiométriques.

8-Une réaction qui admet un ordre est-elle forcément un acte élémentaire ? un acte élémentaire admet-t-il forcément un ordre global ? Evoquer la loi de Van't Hoff.