

Chapitre **1**

Cinétique formelle

Rappels de cours

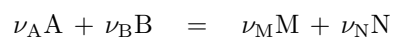
Une transformation chimique peut être le résultat d'un seul acte élémentaire. Cependant, le plus souvent, c'est le résultat d'une suite d'actes élémentaires. On parle alors de réaction complexe.

Aussi, l'équation de bilan ne traduit pas dans bon nombre de cas ce qui se passe à l'échelle microscopique!

I Concepts fondamentaux

Réaction type

On considère l'équation de bilan suivante :



On définit :

Avancement élémentaire

$$d\xi = -\frac{1}{|\nu_A|} dn_A = -\frac{1}{|\nu_B|} dn_B = \frac{1}{\nu_M} dn_M = \frac{1}{\nu_N} dn_N$$

vitesse volumique de formation d'un produit (ou de disparition d'un réactif) en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour un système fermé à volume constant

$$v_M = \frac{d[M]}{dt}; v_A = -\frac{d[A]}{dt}$$

vitesse de réaction pour un système fermé à volume constant en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

où x désigne l'avancement volumique.

Dans ce cas, v peut s'écrire en fonction des concentrations des réactifs ou des produits :

$$v = -\frac{1}{|\nu_A|} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{|\nu_B|} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_M} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{\nu_N} \frac{d[N]}{dt}$$

Représentation graphique : $[A] = f(t)$

La vitesse de réaction à l'instant t est égale au rapport du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[A] = f(t)$ à cet instant divisé par le nombre stœchiométrique algébrique ν_A .

Loi de vitesse

L'étude cinétique expérimentale conduit dans certains cas à la conclusion suivante :

La vitesse de réaction peut se mettre sous la forme d'un monôme des concentrations des réactifs :

$$v = -\frac{1}{|\nu_A|} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

- k est la constante de vitesse
- α et β sont les ordres **partiels** par rapport aux réactifs A et B
- $n = \alpha + \beta$ est l'ordre **global** de la réaction

Cette loi de vitesse est purement phénoménologique et doit être établie expérimentalement.

II Ordres simples de réaction

Considérons que la loi de vitesse s'écrive :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha$$

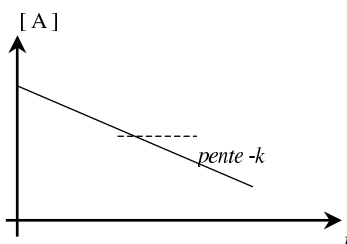
Ordre 0 : $\alpha = 0$

$$[A](t) = [A]_0 - k \cdot t \text{ avec } k \text{ en } \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Temps de demi-réaction :

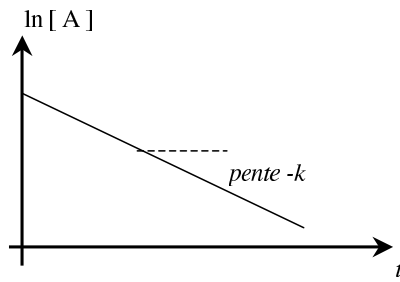
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot k}$$

$t_{1/2}$ est **proportionnel** à $[A]_0$



Ordre 1 : $\alpha = 1$

$$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \text{ avec } k \text{ en } s^{-1}$$

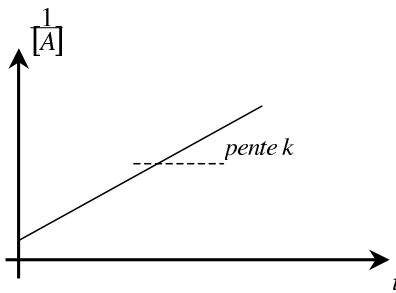
**Temps de demi-réaction :**

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

$t_{1/2}$ est **indépendant** de $[A]_0$

Ordre 2 : $\alpha = 2$

$$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t} \text{ avec } k \text{ en } mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$$

**Temps de demi-réaction :**

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

$t_{1/2}$ est **inversement proportionnel** à $[A]_0$

III Dégénérescence de l'ordre

Supposons que la loi de vitesse s'écrive :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Définition

Lorsque le réactif B est introduit en *large excès* par rapport au réactif A, on peut considérer que sensiblement :

$$[B] \approx \text{Cte}$$

La loi de vitesse se réécrit selon :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{app} \cdot [A]^\alpha \text{ où } k_{app} = k \cdot [B]_0^\beta$$

On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre.

Cette méthode permet de déterminer les **ordres partiels**.

Mélange initial stœchiométrique

Si le mélange initial des réactifs est stœchiométrique, alors il le restera à chaque instant. Il existe une relation entre les concentrations des réactifs :

$$[B] = \gamma \cdot [A] \text{ où } \gamma \text{ est fonction des nombres stœchiométriques}$$

La loi de vitesse se réécrit selon :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k' \cdot [A]^{\alpha+\beta}$$

Cette méthode permet de déterminer l'**ordre global** de la réaction.

IV Facteurs cinétiques

Parmi les paramètres influant sur la vitesse de réaction, on peut citer

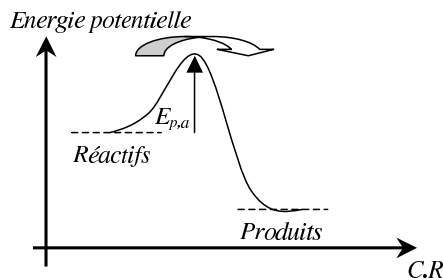
- la **concentration des réactifs** : la vitesse de réaction augmente avec la concentration des réactifs
- la **température** : en général, lorsque la température du milieu augmente, la vitesse de réaction augmente.

Loi d'Arrhénius :

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

E_a est l'énergie d'activation de la réaction ; en général $40 < E_a < 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

A est le facteur préexponentiel.



V Quelques méthodes physiques de suivi cinétique

Parmi ces méthodes, on peut citer :

- la conductimétrie basée sur les variations de la mesure de la conductivité de la solution.

Pour des solutions suffisamment diluées :

$$\sigma = \sum_{\text{ions présents}} \lambda_i^0 \cdot [X_{i(aq)}^{\pm}]$$

- la spectrophotométrie basées sur les variations de l'absorbance de la solution

Pour des solutions suffisamment diluées, la loi de Beer-Lambert stipule :

$$\sigma = \sum_{\text{espèces absorbantes}} \varepsilon_i(\lambda) \cdot [X_{i(aq)}] \cdot \ell$$

- les méthodes optiques basées sur la variation de l'indice de réfraction de la solution, du pouvoir rotatoire etc...
- la manométrie basée sur les variations de pression du système en phase gazeuse.

Les savoir-faire

- ✓ DÉTERMINER UN ORDRE À L'AIDE DE CONCENTRATIONS

Pour s'entraîner : exercices 1, 2, 3, 7 et 8.

- ✓ DÉTERMINER UN ORDRE À L'AIDE DE $t_{1/2}$

Pour s'entraîner : exercice 2.

- ✓ EXPLOITER UN MÉLANGE STÉCHIOMÉTRIQUE

Pour s'entraîner : exercices 3, 4, 5 et 7.

- ✓ DÉTERMINER UNE ÉNERGIE D'ACTIVATION

Pour s'entraîner : exercices 1 et 6.

Exercices

Exercice 1.1. ■□□

L'équation de la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote en phase gazeuse s'écrit :



La transformation chimique est suivie en mesurant la concentration en pentaoxyde de diazote en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :

Temps (min)	0	5	10	20	40	60
$10^3 \times [\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol.L ⁻¹)	2,54	2,19	1,89	1,39	0,76	0,42

1 - Vérifier que la réaction est bien du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote.

2 - On a suivi à différentes températures la cinétique de cette réaction et on a reporté les constantes de vitesse mesurées dans le tableau ci-dessous :

θ (°C)	30	40	45	50	60
k (s ⁻¹)	$5,89 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$7,57 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a .

À réviser : méthode intégrale ; loi d'Arrhénius

Solution

1 - Supposons la réaction d'ordre 1.

Alors l'équation différentielle satisfaite par $[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]$ a pour expression :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]}{dt} = -k[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]$$

donc

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]}{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]} = -k dt$$

d'où

$$\int_{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t=0)}^{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t)} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]}{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]} = -k \cdot t$$

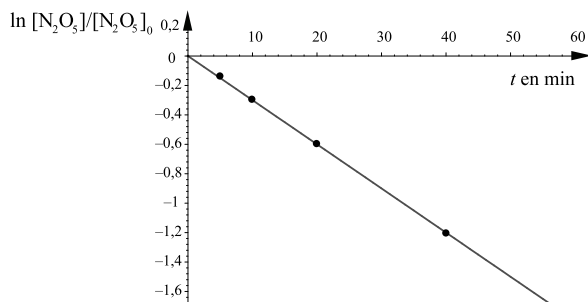
soit

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t)}{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t=0)} \right) = -k \cdot t$$

Il faut donc tracer $\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t)}{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t=0)} \right)$ en fonction du temps t .

Une régression linéaire conduit à :

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t)}{[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}](t=0)} \right) = -0,030t \text{ avec } R^2 = 0,999$$



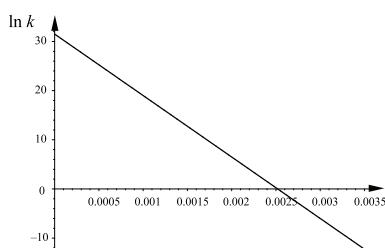
Les résultats expérimentaux s'accordent donc avec l'hypothèse d'une réaction du premier ordre et la constante de vitesse a pour valeur : $k = 0,030 \text{ min}^{-1}$

2 - La loi d'Arrhénius stipule :

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

Une régression linéaire conduit à :

$$\ln k = 31,5 - 1,25 \cdot 10^4 \times \frac{1}{T} \quad \text{avec} \quad R^2 = 0,999$$



Les résultats expérimentaux s'accordent avec une telle loi et par identification :

$$E_a = 8,31 \times 1,25 \cdot 10^4 = 1,04 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les petits plus

Une étude réalisée en 2008 a montré que les oxydes d'azote étaient principalement émis par le transport routier. Les enfants, les personnes âgées ainsi que les insuffisants respiratoires sont particulièrement sensibles à la pollution par les oxydes d'azote. Ces derniers peuvent entraîner une altération de la fonction respiratoire ainsi qu'un accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez l'enfant.

Les oxydes d'azote participent également aux phénomènes des pluies acides, à la formation de l'ozone stratosphérique et à l'atteinte de la couche d'ozone.

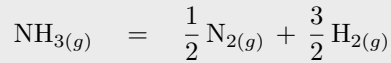
L'Union Européenne a fixé des concentrations de référence : un seuil de recommandation à $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en moyenne horaire et un seuil d'alerte à $400 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

CULTURE



Exercice 1.2.

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de décomposition de l'ammoniac réalisée à volume constant V et à la température T :



On suppose cette réaction d'ordre entier $n (\neq 1)$ et de constante de vitesse k .

1 - Écrire en fonction de n et de k l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction $c(t) = [\text{NH}_{3(g)}](t)$.

2 - Intégrer cette équation différentielle. On appellera c_0 la concentration initiale en ammoniac.

3 - Soit P_0 la pression initiale en ammoniac. Exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de P_0 , R (constante des gaz parfaits), T , n et k .

4 - On peut expérimentalement à température fixée T réaliser la mesure des temps de demi-réaction pour différentes valeurs de P_0 . Comment exploiter cette mesure pour déterminer les valeurs de n et de k ?

À réviser : méthode intégrale ; temps de demi-réaction
Solution

1 - On désigne par n l'ordre de la réaction.

Dans ce cas, la loi de vitesse a pour expression :

$$-\frac{d[\text{NH}_{3(g)}]}{dt} = k [\text{NH}_{3(g)}]^n$$

c'est-à-dire

$$\frac{dc}{c^n} = -k \cdot dt$$

2 - En intégrant :

$$\int_{c_0}^{c(t)} \frac{dc}{c^n} = -k \cdot t$$

soit

$$-\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}(t)} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = -k \cdot t$$

donc

$$\frac{1}{c^{n-1}(t)} = \frac{1}{c_0^{n-1}} + (n-1) \cdot k \cdot t$$

Ainsi,

$$c(t) = \left(c_0^{1-n} + (n-1) \cdot k \cdot t \right)^{\frac{1}{1-n}}$$

3 - Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est défini ici comme l'instant pour lequel :

$$[\text{NH}_{3(g)}](t_{1/2}) = \frac{1}{2} [\text{NH}_{3(g)}]_0$$

D'après ce qui précède :

$$\frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}} = k \cdot t_{1/2}$$