

Chapitre 9 : Cinétique chimique

Dans le chapitre précédent, nous avons défini un critère de discrimination du caractère favorisé d'une réaction. Ce critère est issu d'un modèle thermodynamique.

Toutefois, une réaction favorisée d'un point de vue thermodynamique peut être lente (ex formation de la rouille). Nous chercherons donc à établir un cadre d'étude de la cinétique d'une réaction en approfondissant les outils introduits en terminale notamment.

QUESTION

I - Rappels et généralités

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à des systèmes :

RAPPEL

- ↪ On distingue les réactions **rapides** (instantanées) des réactions **lentes** (dont on peut suivre l'évolution).
- ↪ Certains facteurs influencent la vitesse des réactions, on les appelle des **facteurs cinétiques** :

- ↪ Pour caractériser la durée d'une réaction lente, on introduit le **temps de demi-réaction** : c'est la durée nécessaire pour que la valeur de l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale :

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

Dans le cas d'une réaction totale en solution aqueuse, si A est le réactif limitant :

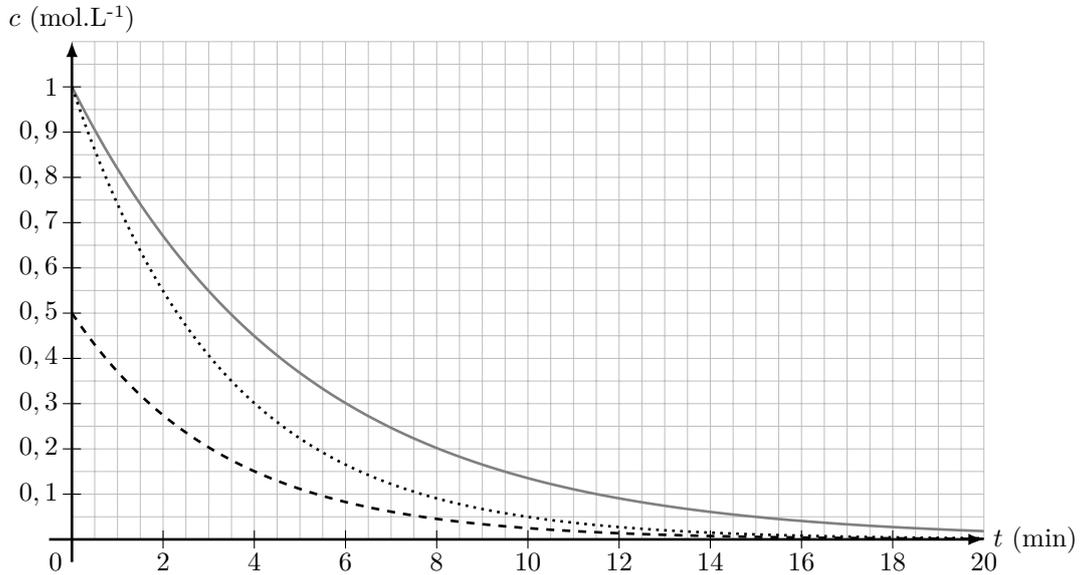
$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

Avant de construire les bases du modèle qui nous intéresse, nous allons étudier deux expériences qui nous serviront de support pour la suite.

On étudie la réaction $C_4H_9Cl(aq) + H_2O(\ell) = C_4H_9O(aq) + HCl(aq)$ et on mesure au cours du temps la concentration c en C_4H_9Cl .

On fait l'étude pour trois conditions expérimentales :

- $c(t = 0) = 1 \text{ mol/L}$ et $T = 20^\circ\text{C} \rightarrow \text{---}$
- $c(t = 0) = 0,5 \text{ mol/L}$ et $T = 40^\circ\text{C} \rightarrow \text{- - - -}$
- $c(t = 0) = 1 \text{ mol/L}$ et $T = 40^\circ\text{C} \rightarrow \dots$

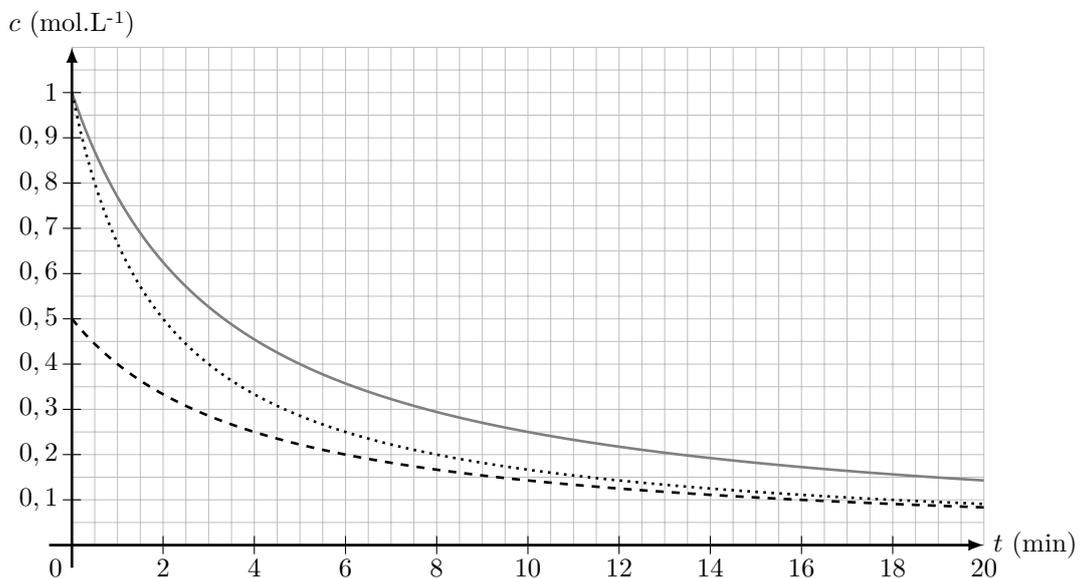


On mesure $t_{1/2}$:

On étudie la réaction $3BrO^-(aq) = BrO_3^-(aq) + 2Br^-(aq)$ et on mesure au cours du temps la concentration c en BrO^- .

On fait l'étude pour trois conditions expérimentales :

- $c(t = 0) = 1 \text{ mol/L}$ et $T = 20^\circ\text{C} \rightarrow \text{---}$
- $c(t = 0) = 0,5 \text{ mol/L}$ et $T = 40^\circ\text{C} \rightarrow \text{- - - -}$
- $c(t = 0) = 1 \text{ mol/L}$ et $T = 40^\circ\text{C} \dots$



On mesure $t_{1/2}$:

II - Vitesse de réaction

A Vitesses de formation et de disparition

Soit une réaction modélisée par l'équation $\sum_k \nu_k A_k = 0$
Vitesse de formation du produit A_i :

Vitesse de disparition d'un réactif A_j :

Remarques :

B Vitesse de réaction

DÉFINITION
Vitesse de réaction :

Remarques :

Remarques :

C Vitesse volumique de réaction

DÉFINITION

Vitesse volumique de réaction :

Remarques :

APPLICATION DIRECTE N°1

Soit la réaction modélisée par l'équation $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) = 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$.

Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des différents solutés.

D Détermination graphique de la vitesse

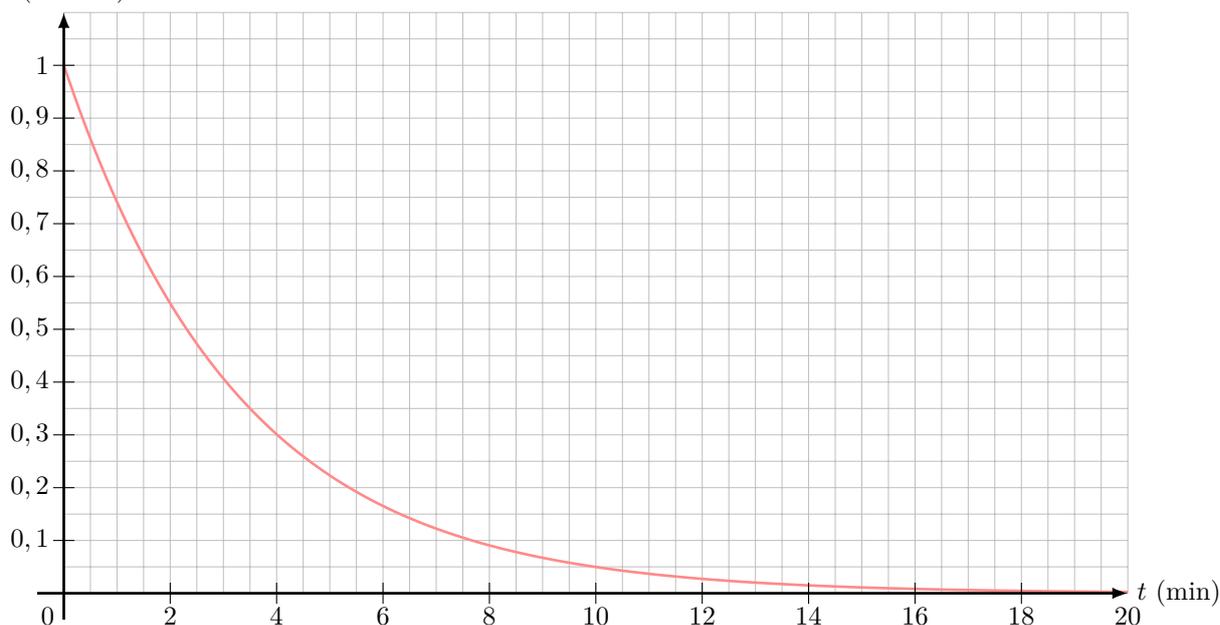
Si on dispose de la représentation graphique de $[A_i]$, la vitesse volumique de formation (si c'est un produit) ou de disparition (si c'est un réactif) peut être lue en mesurant la **pende de la courbe à un instant t** .

On en déduit la vitesse volumique de réaction par :

APPLICATION DIRECTE N°2

On reprend une des courbes d'évolution de concentration de l'introduction. Déterminer graphiquement la vitesse de réaction à $t_1 = 2$ min et $t_2 = 8$ min.

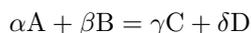
c (mol.L⁻¹)



III - Focus sur deux facteurs cinétiques

A Influence de la concentration en réactifs

Considérons la réaction suivante :



ORDRE DE RÉACTION

 Remarque importante :

Remarque :

APPLICATION DIRECTE N°3

- 1/ La décomposition du pentoxyde de diazote en phase gazeuse ou en solution a pour équation $2 \text{N}_2\text{O}_5 = 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$.
Ecrire la loi de vitesse, sachant que l'ordre partiel par rapport à N_2O_5 est 1. Quel est l'ordre global de la réaction ? Quelle est l'unité de la constante de vitesse ?
- 2/ La réaction modélisée par l'équation $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ admet un ordre. L'ordre partiel pour chaque réactif vaut 1. Ecrire la loi de vitesse. Quel est l'ordre global de la réaction ? Quelle est l'unité de la constante de vitesse ?
- 3/ La vitesse volumique de réaction du dihydrogène avec le dibrome en phase gazeuse d'équation $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ s'écrit à tout instant :

$$v = \frac{k[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]}{1 + \frac{k'[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Cette réaction a-t-elle un ordre ? Et un ordre initial s'il n'existe pas de produits à l'instant initial ?

B Influence de la température

Si une réaction admet un ordre, elle possède alors une constante de vitesse qui dépend de T .

LOI D'ARRHÉNIUS

L'expression de la constante de vitesse varie en fonction de la température selon la relation suivante :

Remarques :

IV - Méthodes expérimentales d'étude de la cinétique d'une réaction

A Spectrophotométrie UV-visible

Certaines espèces chimiques absorbent dans l'UV et/ou le visible.

① Loi

On considère une solution constituée d'un seul soluté absorbant à la longueur d'onde considérée.

LOI DE BEER-LAMBERT

L'absorption de la lumière par un soluté est régie par la loi :

avec :

- I_0 : intensité du faisceau incident
- I : intensité du faisceau après passage dans la solution
- ε : coefficient d'absorptivité molaire du soluté
- c : concentration du soluté dans la solution
- ℓ longueur de la cuve traversée par le faisceau

Remarque :

② Dispositif de mesure

- ↪ On place d'abord une cuve remplie du solvant pour « faire le **blanc** » qui constitue une référence.
- ↪ On place ensuite la cuve contenant la solution à étudier.

B Conductimétrie

On considère ici une solution contenant des espèces **ioniques**.

① Dispositif de mesure

- ↪ Mesure de la conductance de la portion de solution située entre les plaques.
- ↪ Conductance G liée à la conductivité σ de la solution :

$$\sigma = \frac{GL}{S}$$

② Loi

LOI DE KOHLRAUSCH

La conductivité d'une solution ionique est liée aux concentrations des solutés et aux conductivités ioniques molaires par la relation :

avec :

- σ la conductivité exprimée en $S.m^{-1}$
- λ_i la conductivité ionique molaire du soluté A_i exprimée en $S.m^2.mol^{-1}$

V - Détermination d'une loi de vitesse

A Méthode intégrale

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Lorsque la loi de vitesse peut s'écrire sous la forme :

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

on **postule** un ordre pour la réaction :

- On résout ensuite l'équation différentielle obtenue
- On compare aux valeurs expérimentales

① Ordre 0

$$v = k[A]^0 = k$$

Expression de la concentration	
Que trace-t-on ?	
Ordonnée à l'origine	
Coefficient directeur	

② Ordre 1

$$v = k[A]^1 = k[A]$$

Expression de la concentration	
Que trace-t-on ?	
Ordonnée à l'origine	
Coefficient directeur	

③ Ordre 2

$$v = k[A]^2$$

Expression de la concentration	
Que trace-t-on ?	
Ordonnée à l'origine	
Coefficient directeur	

Remarque :

B Méthode des temps de demi-réaction

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

- On exprime $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$
- On compare aux valeurs expérimentales

On en déduit une **estimation de l'ordre**.

① Ordre 0

Expression de $t_{1/2}$	
Que trace-t-on ?	
Coefficient directeur	

② Ordre 1

Expression de $t_{1/2}$	
Que trace-t-on ?	
Coefficient directeur	

③ Ordre 2

Expression de $t_{1/2}$	
Que trace-t-on ?	
Coefficient directeur	

⚠ Remarque importante :

Remarque :

C Méthode différentielle

Si la réaction admet un ordre, alors : $v = k[A]^p$

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

- On trace $Y = \ln v$ en fonction de $X = \ln[A]$
- On obtient une droite de coefficient directeur p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$

On en déduit une **estimation de l'ordre**.

Remarque :

D Simplification de la loi de vitesse

Dans le cas général, la loi de vitesse est :

① Méthode de dégénérescence de l'ordre

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Si l'un des deux réactifs est **en excès**, on considère qu'il a peu d'impact sur la cinétique de la réaction.

Forme de la loi de vitesse	
Constante apparente	
Intérêt	

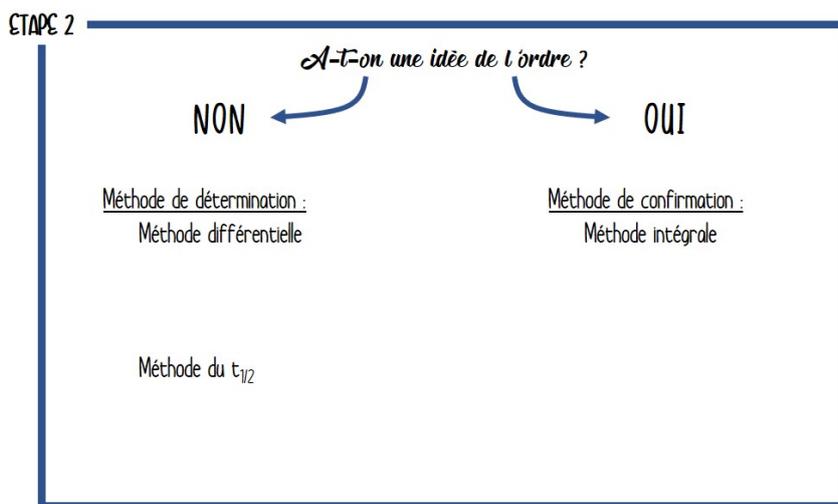
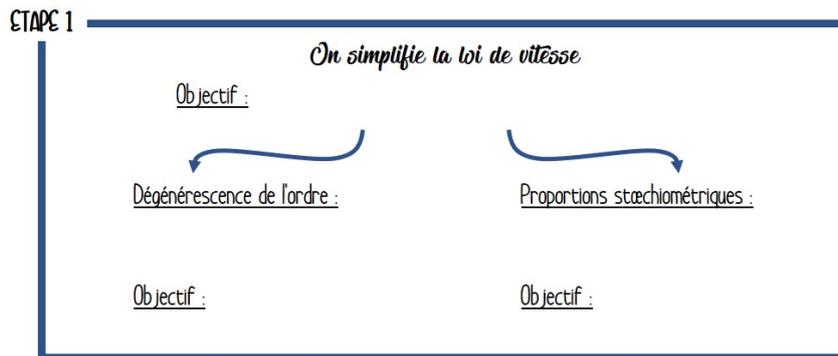
② Méthode des proportions stœchiométriques

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

En se plaçant dans les proportions stœchiométriques, les deux réactifs ont le même impact sur la cinétique de la réaction.

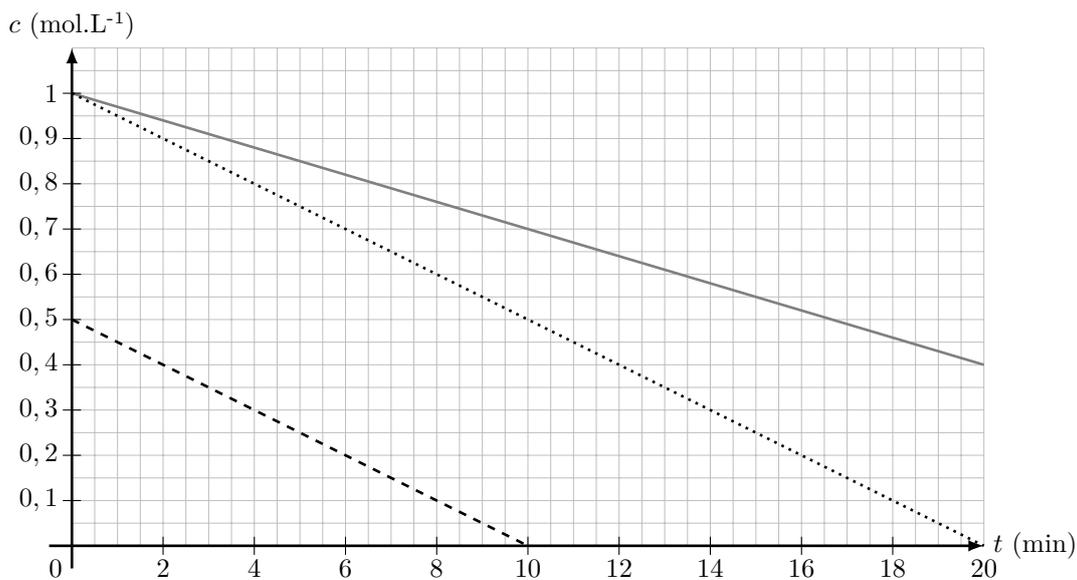
Forme de la loi de vitesse	
Constante apparente	
Intérêt	

E Synthèse



Annexes

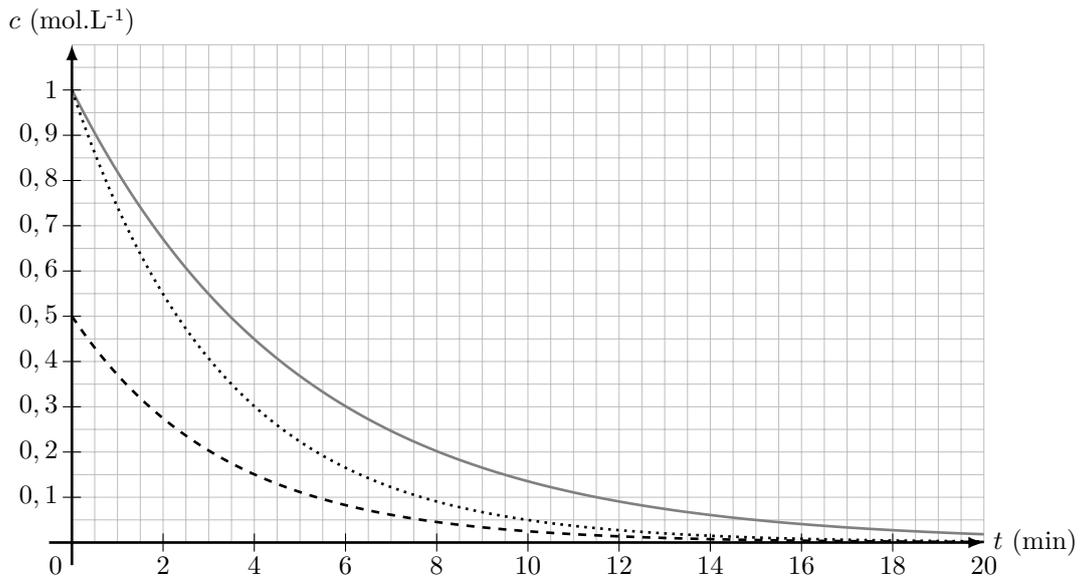
Ordre 0 :



k (en mol · L⁻¹ · min⁻¹) :

- tirets : 0,5;
- pointillés : 0,5;
- plein : 0,3;

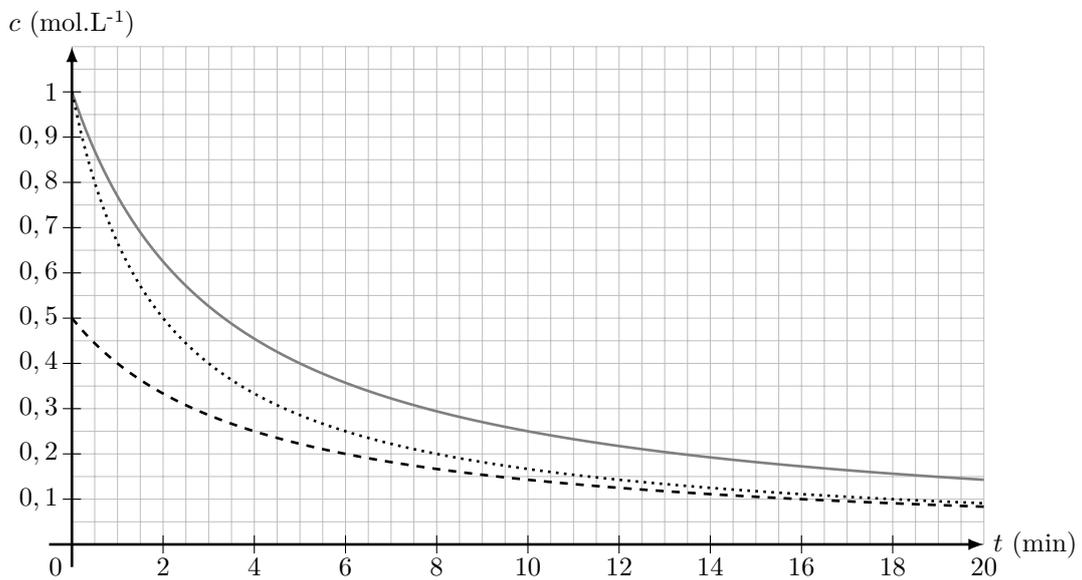
Ordre 1 :



k (en min^{-1}) :

- tirets : 0,3;
- pointillés : 0,3;
- plein : 0,2;

Ordre 2 :



k (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) :

- tirets : 0,05;
- pointillés : 0,05;
- plein : 0,03;