

Plan :

- 1) Comment décrire l'évolution temporelle d'un système chimique ?
- 2) Comment modéliser l'influence des facteurs cinétiques ?
- 3) Comment exploiter une loi de vitesse ?
- 4) Quelles sont les techniques expérimentales de suivi cinétique ?

Compétences du chapitre :

- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit
- Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique
- Exprimer la loi de vitesse quand la réaction admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée
- Déterminer l'ordre d'une réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction

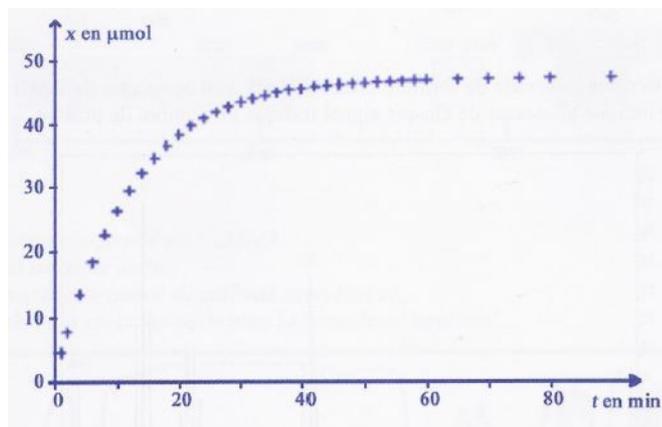
1) Comment décrire l'évolution temporelle d'un système chimique ?

Pour décrire une transformation chimique au cours du temps, on utilise :

- l'avancement $x(t)$ (en mol) de la réaction
- le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$: c'est l'instant tel que $x(\tau_{1/2}) = \frac{x_F}{2}$ (x_F : avancement final, pour $t \rightarrow \infty$)
=> si la réaction est totale, c'est l'instant ou la quantité de réactif limitant est divisée par 2
- la vitesse de réaction $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- la vitesse de formation (d'un produit) $v_{f,X} = \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_X}{dt} (>0)$
- la vitesse de disparition (d'un réactif) $v_{d,X} = -\frac{d[X]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_X}{dt} (>0)$

Exemple 1 La réaction étudiée ci-dessous se déroule dans un volume $V = 20 \text{ mL}$. Déterminer graphiquement :

- son temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$
- sa vitesse initiale v_0
- sa vitesse v à $t = 20 \text{ min}$



Exemple 2 On étudie la réaction de formation du bromure de nitrosyle : $2 \text{ NO} + \text{Br}_2 = 2 \text{ NOBr}$

	2 NO	+	Br ₂	=	2 NOBr
EI (t=0)	n ₁		n ₂		0
t quelconque					

Exprimer $\frac{d[\text{NO}]}{dt}$, $\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$ et $\frac{d[\text{NOBr}]}{dt}$ en fonction de la vitesse de réaction v

Exprimer $v_{d,\text{NO}}$, v_{d,Br_2} et $v_{f,\text{NOBr}}$ en fonction de la vitesse de réaction v

A retenir Relation entre vitesse de réaction v et concentration $[X]$ d'une espèce :

$$\frac{d[X]}{dt} = v_X \cdot v$$

v_X est le coefficient stoechiométrique algébrique de X ($v_X < 0$ pour un réactif, $v_X > 0$ pour un produit)

2) Comment modéliser l'influence des facteurs cinétiques ?

Les "facteurs cinétiques" sont les paramètres qui ont une influence sur la vitesse d'une réaction :

- v augmente généralement avec la température T
- v augmente avec les concentrations des réactifs

Pour certaines réactions (pas toutes !), on peut modéliser ces influences grâce à une loi de vitesse (on dit alors que la réaction *admet un ordre*). Par exemple, pour une réaction du type $A + B = C + D$:

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

p est l'ordre *partiel* par rapport au réactif A

q est l'ordre *partiel* par rapport au réactif B

p+q est l'ordre *total* ou *global* de la réaction

k est la "constante" de vitesse de la réaction, **elle dépend de la température T**

} ce sont généralement des entiers

Exemple 3 La réaction : $3 \text{BrO}^-_{(aq)} = \text{BrO}_3^-_{(aq)} + 2 \text{Br}^-_{(aq)}$ admet un ordre 2 par rapport au réactif BrO^-

- écrire sa loi de vitesse :

- quelle est l'unité de la constante de vitesse k ?

Exemple 4 La réaction : $2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$ est d'ordre partiel 1 par rapport à I^- , et d'ordre global 2

- écrire sa loi de vitesse :

- quelle est l'unité de la constante de vitesse k ?

Remarque importante Un *catalyseur* est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction sans apparaître dans son équation-bilan (le catalyseur n'a pas d'influence sur l'état final de la réaction).

3) Comment exploiter une loi de vitesse ?

Pour exploiter une loi de vitesse (donnée comme vraie, ou à vérifier à partir de données expérimentales), quelques efforts sont nécessaires...

Réaction à un seul réactif $X = Y + Z$ \Rightarrow loi de vitesse $v = k[X]^p$

- on établit l'équation différentielle pour [X] (on utilise $\frac{d[X]}{dt} = v_X \cdot v$)

- on résout cette équation afin d'obtenir l'expression de [X](t) (ou $\ln([X](t))$, ou $\frac{1}{[X](t)}$...)

\Rightarrow comparaison possible avec des données expérimentales

- on peut en déduire l'expression du temps de demi-réaction ($[X](\tau_{1/2}) = \frac{1}{2}[X]_0$ pour une réaction totale)

\Rightarrow comparaison possible avec des données expérimentales

Remarque Si on connaît expérimentalement v en fonction de [X] : si l'ordre n'est pas évident, on trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln([X])$. L'ordre est égal au coefficient directeur ($v = k[X]^p \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + p \cdot \ln([X])$)

Exemple résolu : Evolution de la concentration en éthanal CH_3CHO lors de la réaction d'ordre 2 : $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

D'une part, $\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = -v$

D'autre part, $v = k.[CH_3CHO]^2$

Donc $\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = -k.[CH_3CHO]^2$

Par séparation des variables :

$$\int_{[CH_3CHO]_0}^{[CH_3CHO](t)} \frac{d[CH_3CHO]}{[CH_3CHO]^2} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{[CH_3CHO]} \right]_{[CH_3CHO]_0}^{[CH_3CHO](t)} = -kt$$

$$[CH_3CHO](t) = \frac{[CH_3CHO]_0}{1 + k[CH_3CHO]_0 t}$$

Réaction à deux réactifs $A + B = C + D \Rightarrow$ loi de vitesse $v = k[A]^p[B]^q$

Avant d'appliquer les méthodes précédentes, il faut simplifier la loi de vitesse :

- si un réactif est en large excès (par exemple $[B]_0 \gg [A]_0$) :
 - on effectue l'approximation $[B] \simeq [B]_0$
 - on simplifie la loi de vitesse : $v \simeq k[A]^p[B]_0^q = k_{app}[A]^p$ (dégénérescence de l'ordre)
 $\Rightarrow k_{app}$ est la constante de vitesse *apparente* ; elle dépend de $[B]_0$
- si A et B sont en proportions stoechiométriques :
 - on établit une relation entre $[A]$ et $[B]$ valable à tout instant (grâce au tableau d'avancement)
 - on simplifie la loi de vitesse en remplaçant $[B]$: $v = \dots [A]^{p+q}$

4) Quelles sont les techniques expérimentales de suivi cinétique ?

Les méthodes physiques permettent de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce à partir de la mesure en continu d'une grandeur : absorbance, conductivité, pH, pression...

Conductimétrie (mesure de conductivité à l'aide d'un conductimètre) :

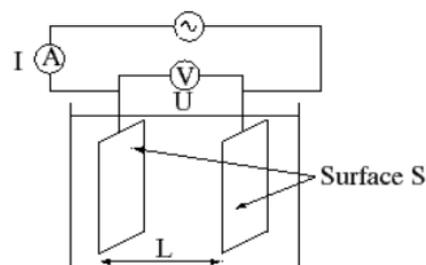
- la conductivité de la solution vaut $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$

σ est la conductivité de la solution

λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i

$[X_i]$ est la concentration de l'ion X_i

$\sigma = G \frac{L}{S}$ où G est la conductance $G = \frac{I}{U}$



Exemple résolu : Suivi conductimétrique de la réaction de solvolysse du chlorure de tert-butyle :

Tableau d'avancement :

	$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}_{(l)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH}_{(l)} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-_{(aq)}$				
Etat initial	n_0	excès	0	0	0
Pendant	$n_0 - x(t)$	excès	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
Etat final	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f	x_f

Conductivité $\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \frac{x(t)}{V} + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot \frac{x(t)}{V} = \frac{x(t)}{V} \cdot (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$ à une date t quelconque

Conductivité finale $\sigma_\infty = \frac{x_f}{V} \cdot (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$

On fait le rapport entre les 2 relations précédentes : $\frac{\sigma(t)}{\sigma_\infty} = \frac{x(t)}{x_f}$ donc $x(t) = x_f \frac{\sigma(t)}{\sigma_\infty}$: on peut obtenir par une relation « simple » la courbe d'avancement à partir de la courbe de conductivité.

Spectrophotométrie (mesure d'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre) :

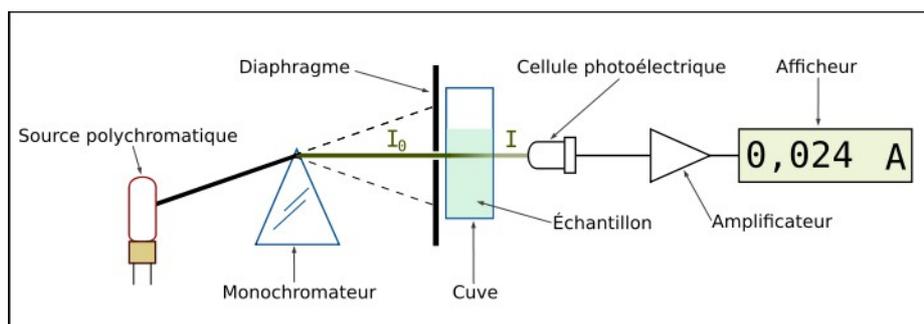


Schéma de principe

- loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot [X]$

A est l'absorbance de la solution

l est la distance parcourue par la lumière dans la solution (longueur de la cuve)

ϵ_λ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce X à la longueur d'onde λ choisie

$[X]$ est la concentration de l'espèce X dans la solution

- on choisit généralement la longueur d'onde λ qui correspond au maximum d'absorption de X
- il faut également que X soit la seule espèce absorbante dans la solution à cette longueur d'onde

Autres: Il existe également des méthodes chimiques : on détermine par titrage la concentration d'une espèce dans des échantillons prélevés à différents instants.