

INTRODUCTION BASES DE CINÉTIQUE CHIMIQUE

VITESSES DE RÉACTION, QUELQUES MÉTHODES CINÉTIQUES

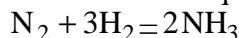
INTRODUCTION

Dans ce qui suit on envisage l'évolution de la quantité d'une matière intervenant dans une réaction chimique. On exclut (sauf cas d'exercices très explicites) les systèmes ouverts où l'expérimentateur peut amener les réactifs et retirer les produits: exemple, le haut fourneau.

1. DÉFINITIONS

1. La réaction chimique

On sait au moins depuis la classe de seconde écrire une équation chimique bilan telle que:

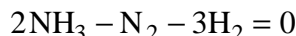


Qui signifie 1 mol de diazote et 3 mol de dihydrogène peuvent donner 2 mol d'ammoniac ou l'inverse. La double flèche indique la possible réversibilité de la réaction; des considérations thermodynamiques nous renseigneraient sur ce point.

Par convention les substances écrites à gauche de la double flèche sont appelés réactifs.

Par convention les substances écrites à droite de la double flèche sont appelés produits.

Pour des raisons de commodités d'écriture on écrira le bilan d'une réaction chimique comme ceci:



cette écriture ne suppose pas le caractère réversible de la réaction, soit en généralisant:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$$

avec A_i formule chimique de la substance i

ν_i = coefficient stœchiométrique algébrique de la substance i

Si ν_i est >0 alors la substance i est un produit

Si ν_i est <0 alors la substance i est un réactif

2. Vitesse d'évolution d'une espèce chimique

intuitivement intégrer le facteur temps à une réaction chimique revient à définir la vitesse d'évolution moyenne d'une espèce i par:

$$V_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta t}$$

avec Δn_i en mol

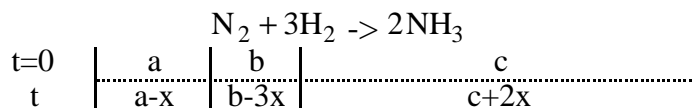
et Δt en s

V_i représente donc la vitesse d'évolution moyenne de l'espèce i , l'unité internationale de V_i est la mol.s^{-1} , bien sûr d'autres unités de temps peuvent être utilisées, de même que la quantité de matière peut être remplacées par la masse et pourquoi pas le volume.

Si Δt devient suffisamment petit la limite de V_i devient v_i la vitesse d'évolution instantanée qui est la tangente à l'instant t à la courbe $n_i = f(t)$.

N.B. Pour une même réaction chimique V_i et donc v_i dépendent des coefficients stœchiométriques donc de la nature de l'espèce dont on mesure la vitesse d'évolution. V_i et v_i sont algébriques par exemple si V_i est positif alors l'espèce i apparaît.

exemple:



Soit si on veut exprimer la vitesse moyenne d'évolution de chaque espèce depuis $t=0$, il vient

$$V_{\text{N}_2} = \frac{a-x-a}{t} = \frac{-x}{t} \quad \text{pour} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{-3.x}{t} \quad \text{et pour} \quad V_{\text{NH}_3} = \frac{a-x-a}{t} = \frac{2.x}{t}$$

3. vitesse de réaction

Pour obtenir une notion de vitesse réellement fonction de la réaction, on voit qu'il suffit de diviser les expressions des vitesses d'évolution par le coefficient stœchiométrique algébrique, ainsi pour les vitesses instantanées il vient: $v = \frac{dn_i}{\nu_i dt}$ cette vitesse seulement caractéristique de la réaction est toujours positive et est appelée vitesse de réaction elle ne dépend plus de la nature de l'espèce observée. Elle aussi s'exprime en mol.s⁻¹

4. vitesse volumique de réaction.

En général les études cinétiques sont réalisées à volume constant, la concentration est utilisée pour variable de composition, on définit alors la vitesse volumique de réaction comme

étant $v_r = \frac{d[A_i]}{\nu_i dt}$ elle devient dans le langage habituel vitesse de réaction v, elle s'exprime en

mol.L⁻¹.s⁻¹. Dans des conditions gazeuses à volume constant et à un facteur R.T près on trouvera $v_r = \frac{dP_i}{\nu_i dt}$ avec P_i la pression partielle du constituant i gazeux.

2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LA VITESSE DE RÉACTION

1. la loi de vitesse

La cinétique d'une réaction chimique est sensible principalement à trois paramètres.

la concentration, la température, l'effet de catalyse. Nous étudions d'abord l'influence de la concentration.

Dans beaucoup de cas les études cinétiques consistent à trouver le relation entre le vitesse d'une réaction et les concentrations des espèces entrant dans son bilan.

Cette relation s'appelle loi de vitesse et s'exprime généralement comme ceci: $v_r = k \cdot \prod_{i=1}^n [A_i]^{n_i}$ (1).

n_i est un exposant pas forcément égal au coefficient stœchiométrique de A_i. Il est appelé ordre partiel par rapport à A_i.

la somme des ordres partiels est l'ordre global n de la réaction $n = \sum_{i=1}^j n_i$

k est une constante qui dépend de la Température T ses dimensions sont fonctions de l'ordre global de la réaction.

N.B.

4 Souvent dans la loi de vitesse n'apparaissent que les réactifs.

4 Il existe des lois de vitesse qu'on ne peut présenter telle que (1), la réaction est alors dite sans ordre.

2. Intégration de la loi de vitesse

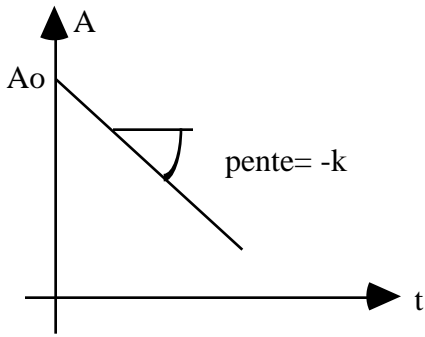
Supposons que la loi de vitesse puisse se résumer à un seul réactif A et que son coefficient stœchiométrique algébrique est -1, elle s'écrit donc de la sorte:

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

a. p=0

il vient: $-d[A] = k \cdot dt$ en intégrant $\int_{A_0}^A d[A] = -k \int_0^t dt$ et donc $[A] = [A_0] - k \cdot t$

En général on cherche à tracer une courbe exploitable c'est à dire une droite, les variables d'ordonnées et d'abscisse sont définies judicieusement ici, c'est simple et la courbe est:



Attention

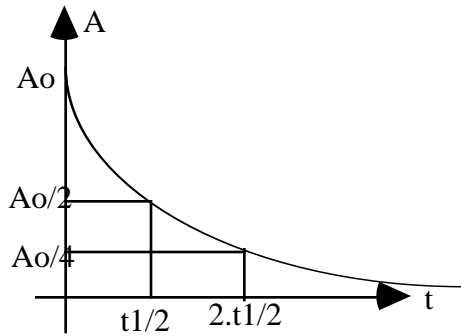
- aux unités et échelles utilisées.
- à ne pas continuer la droite dans les parties négatives de temps et de concentration.

k s'exprime en (concentration).(temps)⁻¹

b. p=1

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A] \text{ il vient: } -\frac{d[A]}{[A]} = k.dt \text{ en intégrant } \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \text{ et donc } \ln \frac{[A_0]}{[A]} = k.t \text{ et}$$

$$[A] = [A_0] e^{-k.t}$$



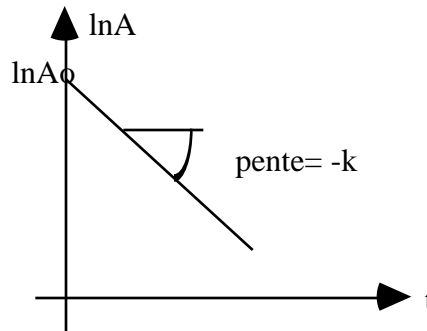
Attention

La décroissance exponentielle entraîne que le temps de demi réaction ne dépend pas de Ao voir 3.4.b.

On trace bien sur $\ln[A_0] = f(t)$ ou

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = f(t)$$

k s'exprime en (temps)⁻¹

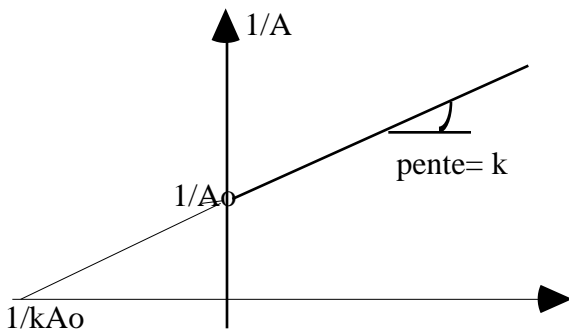


c. p=2

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A]^2 \text{ il vient: } -\frac{d[A]}{[A]^2} = k.dt \text{ en intégrant } \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \text{ et donc}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k.t \text{ et } [A] = \frac{1}{k.t + \frac{1}{[A_0]}} \text{ la courbe } [A] = f(t) \text{ n'apporte rien de spécial on préférera}$$

tracer $\frac{1}{[A]} = f(t)$ ainsi:



Attention

- aux unités et échelles utilisées.
 - à ne pas continuer la droite dans les parties négatives de temps et de concentration.

- on peut cependant extrapoler dans les parties négatives, ainsi l'abscisse à l'origine

$$\frac{1}{[A]} = 0 \text{ on a } "t" = -\frac{1}{[A_0].k}$$

k s'exprime en (concentration)⁻¹(temps)⁻¹

d. p=quelconque>1

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A]^p \text{ il vient: } -\frac{d[A]}{[A]^p} = k.dt \text{ en intégrant } \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^p} = -k \int_0^t dt \text{ et donc}$$

$$\left(\frac{1}{1-p}\right) \cdot \left(\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A_0]^{p-1}}\right) = -k.t \text{ la courbe } [A] = f(t) \text{ n'apporte rien de spécial, on préférera}$$

tracer $\frac{1}{[A]^{p-1}} = f(t)$ ainsi: la pente sera égale à (p-1).k, son unité sera associée à p.

3. DETERMINATION DES ORDRES ET CONSTANTES DE VITESSE

Pour des raisons de compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique, on verra que la loi de vitesse et son expression se révèle précieuse. La cinétique chimique est une science qui dans une première approche tend à établir cette loi de vitesse.

1.Methode de simplification de la loi de vitesse

a. La dégénérescence de l'ordre

Pour étudier la loi de vitesse, il convient d'essayer de la simplifier expérimentalement au maximum et de faire en sorte qu'elle s'écrive $v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k'.[A]^p$ or l'allure générale de la loi de vitesse est de la forme $v_r = k.\prod_{i=1}^n [A_i]^{n_i}$, pour atteindre ce résultat une méthode simple la dégénérescence d'ordre consiste à maintenir constantes, dans une circonstance expérimentale particulière les concentrations de tous les réactifs sauf un (A). En général une concentration supérieure à 10 fois les proportions stœchiométriques suffit à l'affirmer.

par exemple une loi de vitesse associée à la réaction: $H_2 + Br_2 = 2HBr$

peut avoir la forme générale suivante: $v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k.[H_2]^a [Br_2]^b$ on verra en exercice (avril 94) qu'elle est en réalité plus complexe.

Pour simplifier l'étude on travaille entre autre en se plaçant dans les conditions initiales. L'un des réactifs par exemple Br_2 en large excès, la loi de vitesse s'en trouve simplifiée et devient $v = k'.[H_2]^a$ avec $k' = k.[Br_2]_0^b$.

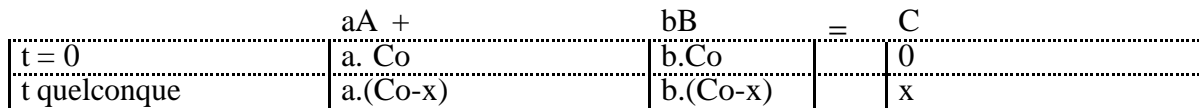
On remarque que pour cette même notion de dégénérescence d'ordre le solvant n'apparaît pas dans les lois de vitesse

b. étude des vitesses initiales

Quand on soupçonne que les produits influencent la loi de vitesse, on étudie la cinétique de la réaction proche de l'instant $t = 0$ où il y a peu de produits formé, c'est le cas de l'exemple précédent

c. les conditions stœchiométriques

En travaillant dans les conditions stœchiométriques si la loi de vitesse est "classique" les réactifs évoluent dans les proportions stœchiométriques et la loi vitesse se simplifie, on peut assez facilement accéder à l'ordre global de la réaction. Si par exemple les coefficients stœchiométriques de A et B seuls réactifs de la réaction sont respectivement a et b soit:



La loi de vitesse s'écrit $v = k \cdot [A]^p [B]^q$ soit ici $v = \frac{dx}{dt} = k \cdot a^p \cdot b^q \cdot (C_0 - x)^{p+q}$ l'étude conduira à l'ordre global $p+q$, mais attention la constante de vitesse est atteinte à $a^p \cdot b^q$ près.

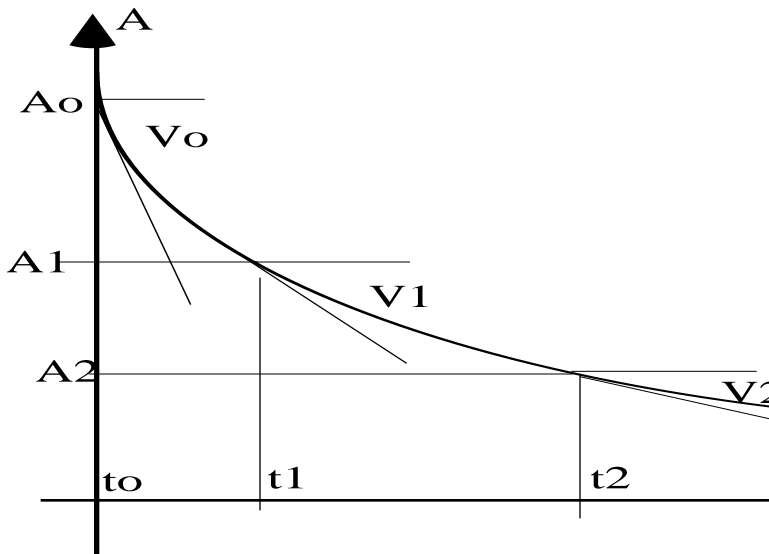
On peut remarquer que x est ici identique à l'avancement.

2. utilisation des lois intégrées

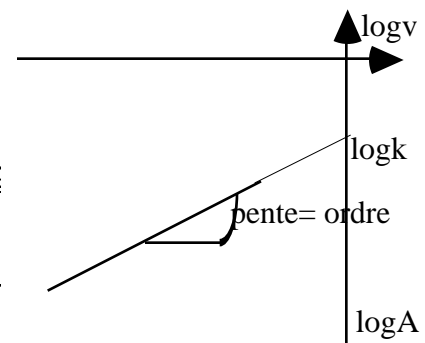
si on fait l'hypothèse d'un ordre après avoir simplifié la loi de vitesse. Il suffit de tracer la courbe (droite) correspondant au 2.2, on confirme ou infirme alors l'hypothèse cette méthode se limite aux ordres simples et bien sur aux strictes vérifications. On accède aux constantes de vitesse k' .

3 méthode différentielle de Van't Hoff

Ici, on n'intègre pas la loi de vitesse, on trace la courbe $[A] = f(t)$ puis on accède à la vitesse de la réaction en traçant la tangente en différents instants:



On trace ensuite la courbe $\log v = f(\log [A])$ (décimal ou népérien) si la loi de vitesse est simple alors on obtient une droite de pente l'ordre et l'ordonnée à l'origine est $\log(k)$



Cette méthode présente l'avantage d'être déductive, cependant les mesures des pentes sont parfois imprécises surtout pour des temps éloignés de l'origine. De plus la fonction logarithme écrase les erreurs et donc peut donner des résultats "cohérents" malgré les erreurs, la méthode intégrale peut constituer alors une vérification intéressante.

On améliore la précision en réalisant des expériences où les mesures des vitesses ne concernent que l'instant initial, en effet en cet endroit de la courbe, la tangente est plus facile à apprécier. On réalise aussi dans ce cas la simplification expliquée au 3.1.b

NB.

4 la tangente en réalité donne la vitesse d'évolution de A, avec les coefficients stœchiométriques, il se peut qu'il faille revenir à la définition de la vitesse de réaction $v = \frac{dn_i}{\nu_i dt}$ si

ν_i est différent de 1.

4 On peut aussi s'étonner de manipuler des logarithmes "dimensionnés", les habitudes des cinétiens permettent ce genre d'erreur, le puristes imagineront les grandeurs divisées par l'unités pour enlever les dimensions du logarithme.

4. Utilisation des temps de demi réaction

a. définition

C'est la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité de réactif en défaut a disparu.
On peut ainsi définir les temps de 3/4 1/10 1/100 etc... de réaction

b. expression de $t_{1/2}$

4 pour un ordre quelconque différent de 1 $\left(\frac{1}{1-n}\right) \cdot \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}}\right) = -k \cdot t \quad t_{1/2}$

s'exprime pour $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ il vient $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k \cdot [A]_0^{n-1}}$

En traçant $\log(t_{1/2}) = f(\log[A]_0)$ la courbe devient $\log(t_{1/2}) = -(n-1) \cdot \log([A]_0) + \log\left(\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k}\right)$

Bien sur on peut écrire cette relation avec ln.

la pente vaut 1-n

4 En fait l'expression de $t_{1/2}$ n'est remarquable que pour l'ordre 1 où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ en effet $t_{1/2}$ ne dépend pas des quantités initiales de réactif, c'est le seul cas.

ANNEXE

