

Cinétique chimique

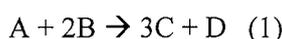
Ce chapitre est en général considéré comme difficile car très mathématique. C'est vrai, mais en allant à l'essentiel sans s'égarer dans les intégrales, dérivées et autres, ce chapitre n'est pas plus compliqué qu'un autre !

Dans ce cours sont résumées toutes les formules et définitions nécessaires pour répondre aux questions du concours B. Cependant, ce cours n'est vraiment utile que si l'on maîtrise parfaitement les exercices types qui reprennent des questions et des raisonnements revenant fréquemment dans les annales. La séance de TD regroupe ces principaux exercices types.

I- DEFINITIONS

1) Vitesse de réaction : chaque réaction chimique est unique et se fait selon un mécanisme et avec une vitesse qui lui sont propres. La vitesse d'une réaction dépend de la concentration des réactifs et des produits au cours du temps, et de la constante de vitesse k qui ne dépend que de la réaction concernée. Les réactions rapides auront une constante de vitesse élevée et les réactions lentes une constante de valeur peu élevée.

Prenons comme exemple la réaction ci-dessous :



La vitesse s'exprime de deux façons :

- Sous la forme d'un produit des concentrations des réactifs : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ avec k = constante de vitesse de cette réaction (1) ; α et β les ordres partiels par rapport aux réactifs A (pour α) et B (pour β).
 - Ou sous la forme d'une dérivée : $v = + \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$ avec ν_i = coefficient stœchiométrique algébrique (< 0 si réactif, > 0 si produit)
- Soit $v = - \frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$ C_i = concentration

A noter que le signe devant la dérivée est très important : toujours négatif devant un réactif et toujours positif devant un produit. Le coefficient stœchiométrique intervient aussi dans l'expression de cette vitesse il ne faut pas l'oublier.

Dans la plupart des exercices on cherchera à déterminer l'expression d'une vitesse de réaction ou à déterminer les ordres partiels par rapports aux réactifs ou encore la constante de vitesse k .

2) Ordre Partiel et ordre global : Prenons une réaction telle que la vitesse s'exprime de la sorte :

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

Un ordre partiel fait toujours référence à un réactif et sa valeur correspond à l'exposant auquel est soumise la concentration de ce réactif. L'ordre partiel de cette réaction est égale à 2 par rapport au réactif A et égal à 1 par rapport au réactif B.

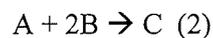


L'ordre global est la somme des ordres partiels par rapport aux différents réactifs ; ici l'ordre global est $2+1 = 3$.

3) Réaction élémentaire : La plupart des réactions chimiques que nous écrivons sont des « raccourcis » ; en effet, les réactions chimiques sont souvent très complexes et se font en plusieurs étapes (cf les mécanismes de chimie organique !). Les réactions qui se font en une seule étape sont donc rares et mettent en jeu très peu de molécules (car la probabilité que 10 molécules se rencontrent au même endroit et au même moment et réagissent entre elles est très faible). Ces réactions appelées **réactions élémentaires** sont telles que :

- Elles se déroulent en 1 seule étape
- TOUS les coefficients stœchiométriques (des réactifs et des produits) sont des nombres ENTIERS.
- Le nombre de réactifs participant à une réaction élémentaire est inférieur ou égal à 3.

La plupart des réactions complexes peuvent ainsi être décomposées en une somme de réactions élémentaires. Le gros avantage c'est que les lois de vitesse pour les réactions élémentaires sont très simples ; en effet, les ordres partiels par rapport aux différents réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de ces mêmes réactifs ! Prenons par exemple cette réaction :



Cette réaction est bien élémentaire car elle se fait en une seule étape, les coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits sont tous des entiers et il y a seulement 3 molécules qui réagissent ensemble. La loi de vitesse s'écrit donc : $v = k [A] [B]^2$

4) Molécularité : cette notion ne concerne QUE les réactions élémentaires ! La molécularité est égale au nombre total de réactifs participant à la réaction élémentaire. Elle ne dépasse jamais 3.

Exemple : Si on reprend la réaction (2) ci-dessus on voit que 1 molécule A et 2 molécules B participent à la réaction. La molécularité est donc égale à $2+1 = 3$.

5) Energie d'activation : c'est l'énergie nécessaire pour activer les réactifs afin qu'ils se trouvent dans un état où ils peuvent réagir et se transformer en produits.

6) Catalyseur : c'est une substance (ion, métal ou autre) qui accélère une réaction en abaissant l'énergie d'activation. Un catalyseur est consommé puis toujours régénéré en fin de réaction.

7) Temps de demi réaction $t_{1/2}$: c'est le temps au bout duquel la moitié du réactif de départ a été consommée.

II- VITESSES DE REACTION

Il faut absolument connaître et savoir refaire le raisonnement de cette partie qui consiste à déterminer la loi de vitesse d'une réaction n'impliquant qu'un seul réactif et dont on connaît l'ordre. Trois



équations de vitesse (correspondant aux ordres 0, 1 et 2) sont à savoir pour le concours B. Ces équations expriment la concentration du réactif en fonction de sa concentration initiale et du temps.

Pour chaque ordre on donnera l'équation, la représentation graphique associée et la formule du temps de demi-réaction.

Dans toute cette partie nous prendrons comme exemple cette réaction :



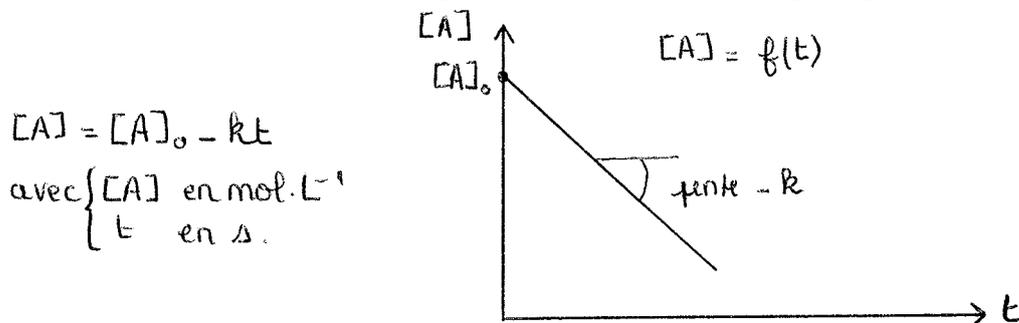
L'expression générale de la vitesse est donc $v = -d[A]/dt = k[A]^n$ avec n ordre partiel et aussi global (car il n'y a qu'un réactif) de cette réaction.

1) Réaction d'ORDRE 0 :

On a $n=0$ donc $v = -d[A]/dt = k[A]^0 = k$ ce qui donne $-d[A]/dt = k$ et donc $-d[A] = k dt$. En intégrant cette expression entre $t=t_0$ et t on obtient :

$$[A] = [A]_0 - k t \quad \text{ORDRE 0}$$

Avec $[A]_0$ = concentration initiale du réactif A. En traçant $[A]$ en fonction du temps on voit grâce à cette équation qu'on obtient une droite de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine égale à $[A]_0$:



Calculons maintenant le $t_{1/2}$: sachant qu'à $t_{1/2}$ on a $[A]_{1/2} = [A]_0/2$, en remplaçant dans l'équation de vitesse ci-dessus on obtient $[A]_{1/2} = [A]_0 - k t_{1/2} = [A]_0/2$ on obtient alors :

$$t_{1/2} = [A]_0 / (2k) \quad \text{ORDRE 0}$$

ATTENTION !!! L'unité de la constante de vitesse k dépend de l'ordre de la réaction. Il faut savoir par cœur ces unités. Pour un ordre 0, la formule du temps de demi-réaction nous aide à déterminer l'unité de k :

$$k \text{ en } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{ORDRE 0}$$

2) Réaction d'ORDRE 1 :

On a $n=1$ donc $v = -d[A]/dt = k[A]^1 = k[A]$ ce qui donne $-d[A]/dt = k[A]$ et finalement on obtient $d[A]/[A] = -k dt$. En intégrant cette expression entre $t=t_0$ et t on obtient $\ln [A] - \ln [A]_0 = -kt$



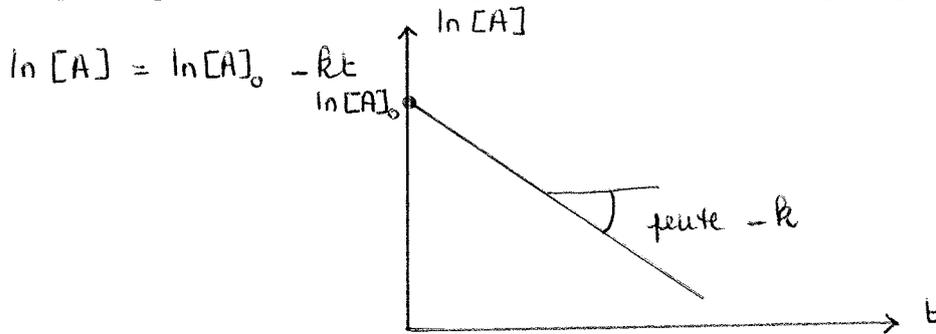
d'où $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$ (1). En appliquant la fonction exponentielle à cette expression (1), on « enlève » le ln on obtient une nouvelle expression (2) :

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad (1)$$

$$\text{ou } [A] = [A]_0 e^{(-kt)} \quad (2)$$

ORDRE 1

Avec $[A]_0$ = concentration initiale du réactif A. En traçant $\ln [A]$ en fonction du temps on voit grâce à cette équation qu'on obtient une droite de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln[A]_0$:



Calculons maintenant le $t_{1/2}$: sachant qu'à $t_{1/2}$ on a $[A]_{1/2} = [A]_0/2$, en remplaçant dans l'équation de vitesse (1) ci-dessus on obtient $\ln [A]_{1/2} = \ln [A]_0 - k t_{1/2} = \ln ([A]_0/2)$ et en simplifiant on aboutit à :

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k$$

ORDRE 1

Pour un ordre 1, la formule du temps de demi-réaction nous aide à déterminer l'unité de k :

$$k \text{ est en } s^{-1}$$

ORDRE 1

ATTENTION !!! Il faut absolument retenir que pour un ordre 1 le $t_{1/2}$ ne dépend PAS de la concentration en A initiale.... C'est très très important ! En effet, quelle que soit la concentration initiale en A on arrivera à la moitié de la réaction au bout d'un temps $t_{1/2}$ qui sera toujours le même. Si dans une question on vous dit que le $t_{1/2}$ reste inchangé quand on change la concentration initiale en A vous pouvez directement savoir que c'est une réaction d'ordre 1 et ensuite l'exercice devient beaucoup plus facile !

3) Réaction d'ORDRE 2 :

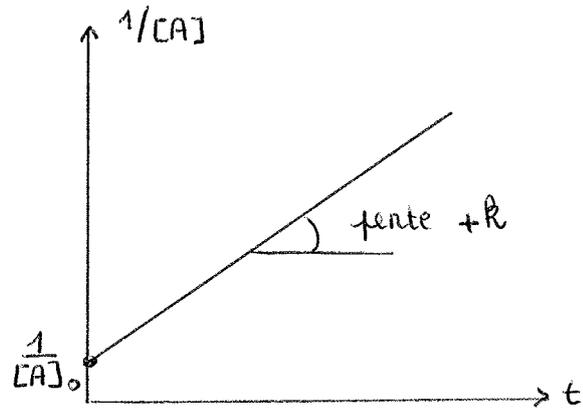
On a $n=2$ donc $v = -d[A]/dt = k [A]^2$ ce qui donne $-d[A]/dt = k [A]^2$ et donc $-d[A]/[A]^2 = k dt$. En intégrant cette expression entre $t=t_0$ et t on obtient $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$ d'où $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

ORDRE 2

Avec $[A]_0$ = concentration initiale du réactif A. En traçant $1/[A]$ en fonction du temps on voit grâce à cette équation qu'on obtient une droite de pente $+k$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/[A]_0$:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



NB : Pour les ordres 0 et 1 on a des droites de pente négative $-k$ (décroissantes) et pour l'ordre 2 on a une droite de pente positive $+k$ (croissante).

Calculons maintenant le $t_{1/2}$: sachant qu'à $t_{1/2}$ on a $[A]_{1/2} = [A]_0/2$, en remplaçant dans l'équation de vitesse ci-dessus on obtient $1/[A]_{1/2} = 1/[A]_0 + k t_{1/2} = 2/[A]_0$ et en simplifiant on aboutit à :

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

ORDRE 2

Pour un ordre 1, la formule du temps de demi-réaction nous aide à déterminer l'unité de k :

$$k \text{ est en } L.s^{-1}.mol^{-1}$$

ORDRE 2

III-LOI D'ARRHENIUS

Cette loi donne l'expression de la constante de vitesse en fonction de différents paramètres :

$$k = A e^{(-E_a/(RT))}$$

Avec T la température en Kelvin (K) ; R la constante des gaz parfaits $R = 8,14 J.K^{-1}.mol^{-1}$; A facteur pré-exponentiel (dont l'unité dépend de celle de k) de valeur en général inconnue ; E_a = Energie d'activation en $J.mol^{-1}$

On utilise pratiquement toujours cette loi pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation. Mais attention !!!! Les rares fois où l'énergie d'activation est connue et où la loi d'Arrhénius permet de calculer un autre paramètre, l'énoncé donne l' E_a en $kJ.mol^{-1}$. Il ne faut surtout pas oublier de la mettre en $J.mol^{-1}$ quand on fait l'application numérique !

Question des annales : Quel est l'effet de la température sur la vitesse d'une réaction ?

Réponse : D'après la loi d'Arrhénius lorsque T augmente, $1/T$ diminue et l'exponentielle négative augmente ; donc la vitesse augmente ! Ainsi chauffer un milieu réactionnel permet d'accélérer une réaction, c'est ce que l'on appelle le FACTEUR CINETIQUE.

IV- COMMENT DETERMINER UN ORDRE DE REACTION

Il existe quatre méthodes possibles. En réalité on utilise surtout la première (à savoir donc parfaitement). Les autres sont au programme du concours B mais n'apparaissent quasiment jamais dans les annales.

1) Méthode intégrale

Ceci concerne les exercices où l'on donne des tableaux d'avancement c'est-à-dire des tableaux donnant les différentes concentrations du réactif au cours du temps. Méthode :

- On postule un ordre au hasard (en général on commence par postuler un ordre 1 sauf si l'énoncé nous aide en disant « on pourra commencer par tester un ordre 2,... »).
- D'après le II on sait l'équation de vitesse associée à cet ordre. On trace donc la représentation graphique correspondant à cet ordre c'est-à-dire :

$$[A] = f(t) \text{ si on a postulé un ordre } 0$$

$$\ln [A] = f(t) \text{ si on a postulé un ordre } 1$$

$$1/[A] = f(t) \text{ si on a postulé un ordre } 2$$

Si la représentation graphique donne une droite c'est que l'hypothèse de départ était bonne. De plus la droite tracée nous permet d'avoir d'autres paramètres très facilement comme $[A]_0$ qu'on a à partir de l'ordonnée à l'origine ou bien la constante de vitesse k qu'on a avec la pente de la droite tracée.

Si la représentation graphique ne donne pas une droite c'est que l'hypothèse de départ était fautive et il faut recommencer en postulant un autre ordre.

Astuce : Il faut évidemment savoir tracer une représentation graphique sur papier millimétré mais si le jour du concours vous avez le droit à une calculatrice programmable, celle-ci peut vous faire gagner un temps fou! Les calculatrices programmables peuvent à partir des valeurs d'abscisse et d'ordonnée dire si une représentation en cinétique est une droite ou pas. En plus, elles donnent les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine dans le cas où la représentation est une droite. Cela peut donc être une bonne idée d'aller lire le manuel de votre calculatrice pour apprendre à faire cette manip !

2) Méthode différentielle

On utilise cette méthode quand l'énoncé donne les valeurs de la vitesse de la réaction v en fonction de la concentration du réactif $[A]$. Ici aussi on se ramènera à des réactions à un réactif du type $A \rightarrow B$. La loi de vitesse s'écrit $v = k [A]^n$ avec n ordre de la réaction. En passant au logarithme népérien on obtient :

$$\ln v = \ln(k) + n \ln[A]$$

Ainsi en traçant $\ln v = f(\ln[A])$ on obtient une droite d'ordonnée $\ln(k)$ et de pente n . La valeur de la pente donne l'ordre n de la réaction.

Attention !! Etant donné que l'ordre de la réaction est un nombre entier il faut parfois arrondir la valeur de la pente obtenue !!! C'est pour cela que la méthode est peu précise : si on trouve $n = 1,5...$



On arrondit à 1 ou à 2 ??? Telle est la question ! Cette méthode sera donc utilisée dans des cas rarissimes.

3) Méthode des temps de demi-réaction

Cette méthode est à utiliser dans les exercices où l'énoncé donne les différentes valeurs du $t_{1/2}$ en fonction des valeurs de $[A]_0$. Pour des réactions à un seul réactif du type $A \rightarrow B$.

Bien évidemment si $t_{1/2}$ est constant quand $[A]_0$ varie alors on ne cherche pas plus loin c'est un ordre 1. Mais si le $t_{1/2}$ varie il faut savoir si c'est un ordre 0 ou 2. Il existe une formule qui relie le $t_{1/2}$ et $[A]_0$ et qu'il est conseillé de retenir (ne serait-ce que pour retrouver les formules de $t_{1/2}$ des ordres 0, 1 et 2 en cas de trou de mémoire :

$$t_{1/2} = C/[A]_0^{n-1}$$

avec n = ordre global de la réaction et C une constante qui varie selon l'ordre de la réaction. Et en appliquant le logarithme népérien à cette expression on obtient :

$$\ln(t_{1/2}) = \ln C - (n-1) \ln [A]_0$$

En traçant $\ln(t_{1/2}) = f(\ln[A]_0)$ on obtient une droite de pente $(1-n)$ ce qui nous permet d'avoir n , l'ordre de la réaction. Là aussi parfois il faut arrondir la valeur trouvée afin d'avoir un nombre entier.

4) Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est très utilisée lorsque l'énoncé donne la valeur de la vitesse initiale de réaction (c'est-à-dire à $t=t_0$) en fonction des différentes $[A]_0$. Ce genre d'énoncé est rarissime et la méthode utilisée permet de déterminer un ordre de réaction INITIAL qui n'est pas toujours le même que l'ordre de la réaction une fois qu'elle a commencé... Tout ceci est très subtil et il ne faut pas passer trop de temps sur cette méthode qui donne un résultat très peu indicatif. Cependant comme elle est programme du concours B (même si elle n'est jamais tombée...) il faut la présenter. De même que pour la méthode différentielle la loi de vitesse initiale s'exprime de manière générale $v_0 = k [A]_0^n$ ce qui donne en appliquant le logarithme népérien :

$$\ln v_0 = \ln(k) + n_0 \ln [A]_0$$

En traçant $\ln(v_0) = f(\ln[A]_0)$ on obtient une droite de pente n_0 avec n_0 ordre initial de la réaction (et qui, comme on l'a dit précédemment n'est pas forcément égal à n). Cette méthode est donc encore une fois peu précise.

V- QUELQUES SUBTILITES

1) Dégénérescence de l'ordre :

Lorsque dans un énoncé vous voyez qu'on mélange 2 réactifs tels que la concentration initiale d'un des réactifs est très nettement en excès par rapport à l'autre alors il faut penser à la dégénérescence de l'ordre !!!



Exemple : prenons cette réaction $A + 2B \rightarrow C$. La loi de vitesse générale s'exprime ainsi :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Si par exemple le réactif A est en net excès (exemple 10 mol/L) par rapport au réactif B (par exemple 10^{-2} mol/L), on peut penser qu'au cours de la réaction la concentration en A va peu varier par rapport à celle de B.

La dégénérescence de l'ordre consiste à postuler que lorsqu'on a un réactif en net excès par rapport à l'autre, sa concentration va rester quasiment constante au cours de la réaction. On notera donc $[A] = \text{cste} = [A]_0$. En remplaçant dans la loi de vitesse on obtient :

$v = k [A]_0^\alpha [B]^\beta$ avec en gras souligné les éléments considérés comme constants dans cette expression. En regroupant toutes les constantes sous la forme d'une constante de vitesse apparente on obtient une loi de vitesse beaucoup plus simple :

$$v = k_{\text{app}} [B]^\beta \text{ avec } k_{\text{app}} = k [A]_0^\alpha$$

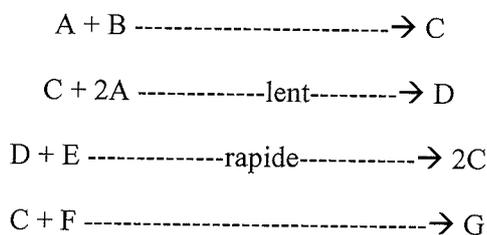
On se ramène alors à une réaction à un seul réactif, c'est-à-dire aux réactions vues dans ce cours et il sera donc beaucoup plus facile de déterminer l'ordre β par rapport au composé B.

2) Approximation des Etats Quasi Stationnaires (AEQS)

Cette notion est parfois utile pour déterminer ou simplifier une loi de vitesse dans des exercices où l'on a des mécanismes réactionnels c'est-à-dire des suites de réactions élémentaires.

Voici la définition : Lorsque dans une suite de réactions élémentaires un intermédiaire est formé lentement puis consommé rapidement alors sa concentration est considérée comme constante et sa dérivée par rapport au temps est nulle.

Exemple :



Ici le produit D est formé lentement et consommé rapidement, on peut lui appliquer l'AEQS et on obtient : $d[D]/dt = 0$