

Cinétique chimique : résumé de cours

1. Introduction

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse à laquelle se fait une réaction chimique : suivi de $\xi(t)$ le paramètre d'avancement de la réaction.

Vitesse d'apparition ou de disparition d'un constituant.

La vitesse d'apparition ou de disparition d'un constituant A_i est définie par :

$$v_i = \begin{cases} -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} & \text{si } A_i \text{ est un réactif} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} & \text{si } A_i \text{ est un produit} \end{cases} \quad (1)$$

Elle s'exprime donc en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Remarque : Pour un soluté $\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$ et pour un gaz $\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$

Vitesse volumique de réaction

Soit une réaction chimique dont note ξ l'avancement à l'instant t et V le volume constante du système. On appelle avancement volumique x :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

On définit alors la vitesse volumique de la réaction chimique par :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

ou A_i est une espèce chimique quelconque intervenant dans la réaction chimique, ν_i son coefficient stoechiométrique algébrique et $[A_i]$ sa concentration.

v s'exprime usuellement en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

2. Ordre d'une réaction

Les réactions chimiques n'ont pas forcément d'ordre au sens décrit ci-dessous, mais quand c'est le cas, on peut en déduire de nombreux contrôles et/ou applications.

Remarque : l'ordre d'une réaction peut varier au cours du temps

Ordre d'une réaction

Soit la réaction chimique d'équation :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

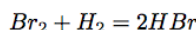
On dit que cette réaction admet un ordre si sa loi cinétique peut se mettre sous la forme :

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$$

- $[A_i]$ est la concentration de l'espèce chimique A_i ,
- k est la constante de vitesse de la réaction dépendant de la température et de la réaction chimique,
- α_i l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce chimique A_i ,
- $q = \sum_i \alpha_i$ est l'ordre global de la réaction.

3. Réactions sans ordre

➡ exemple : *hydrogénation du dibrome.*



Expérimentalement, on montre que la loi cinétique de cette réaction s'écrit :

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

Dans ce cas, il n'y a pas d'expression de v sous la forme d'un produit. C'est clairement le dénominateur qui empêche de parler d'ordre pour cette réaction.

4. Cas d'une réaction associée à un ordre

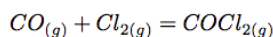
Lorsque la vitesse de réaction v de la réaction $A + B \rightarrow C$ peut s'écrire $v = k.[A]^n.[B]^m$, on appelle "ordres partiels" les coefficients n et m .

L'ordre global est $g = n + m$.

Les espèces apparaissant dans la forme ont obligatoirement des réactifs (et pas des produits).

k est la constante de vitesse de la réaction.

➡ exemple :



La loi cinétique de cette réaction s'écrit : $v = k[\text{Cl}_2][\text{CO}]^{\frac{3}{2}}$. L'ordre partiel de la réaction par rapport à CO vaut $\frac{3}{2}$, l'ordre partiel de la réaction par rapport à Cl_2 vaut 1. L'ordre global de la réaction vaut $1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$.

5. Analyse expérimentale

- cas d'une vitesse de réaction : on procède à des mesures de concentration d'un des réactifs à des intervalles de temps réguliers. On trace alors la courbe de concentration en fonction du temps et la dérivée de cette courbe donne la vitesse instantanée. Ces mesures peuvent être non destructrices (mesures physiques comme l'absorbance, le pouvoir rotatoire...) ou destructrices (mesures chimiques comme un dosage réalisé après une trempe chimique).

- cas d'un ordre de réaction : on procède en plusieurs expériences, chacune visant à déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif. Pour cela, on étudie la loi de vitesse d'un mélange comportant un réactif en concentration négligeable devant tous les autres : ces derniers ont alors une concentration quasi constante durant l'expérience. La loi de vitesse s'écrit alors $v = k'.[A]$ avec k' la constante de vitesse apparente. On peut ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport au réactif en défaut (ici A). On répète l'expérience en changeant ce réactif à chaque fois pour déterminer totalement la loi de vitesse.

6. Rôle de la température

6. 1 influence expérimentale

En ordre de grandeur, la vitesse v de réaction double à chaque fois que la température augmente de 10 K.

6. 2 Loi d'Arrhénius : énergie d'activation

L'étude de la vitesse de différentes réactions chimiques en fonction de la température a fait formuler à Arrhénius la loi empirique (datant de 1889) suivante :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{\mathcal{E}_A}{RT^2}$$

avec $k(T)$ la constante de vitesse, $\mathcal{E}_A$ l'énergie d'activation de la réaction et R la constante du gaz parfait. Sur une plage de température assez faible ($\approx 50\text{K}$), on peut considérer $\mathcal{E}_A$ comme constante. La loi s'intègre alors selon :

Loi d'Arrhénius

La dépendance de la constante de vitesse d'une réaction chimique avec la température est donnée par :

$$k(T) = Ae^{-\frac{\mathcal{E}_A}{RT}}$$

6. 3 exemple

La réaction $2N_2O_5 \xrightarrow{k} 4NO_2 + O_2$ est d'ordre 1. On mesure k pour différentes températures :

$\theta(^{\circ}C)$	25	35	55	65
$10^5 \cdot k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1,72	6,65	75	240

Déf : On appelle « coefficient de température » à la température T (en kelvin) le nombre sans dimension défini par : $\gamma = \frac{k(T+10)}{k(T)}$

Q : Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Dédurre de la loi d'Arrhénius le coefficient de température à $30^{\circ}C$.

Réponses :

$\theta (^{\circ}C)$	25	35	55	65
$T \text{ (en K)}$	298	308	328	338
$1/T$	0,0036	0,00325	0,00305	0,00296
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$75 \cdot 10^{-5}$	$240 \cdot 10^{-5}$
$\ln(k)$	-10,97	-9,62	-7,20	-6,03

• La loi d'Arrhénius s'écrit :

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

Pour interpréter les résultats avec une régression linéaire, il faut linéariser :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}$$

On a donc : $y = a \cdot x + b$
avec :

$$y = \ln(k) \quad a = -\frac{\mathcal{E}_a}{R} \quad x = \frac{1}{T}$$

Avec Excel (ou Regressi ou une calculatrice bien utilisée), on obtient le coefficient de régression linéaire : $r = -0,99996$

soit $R = r^2 = 0,99992$

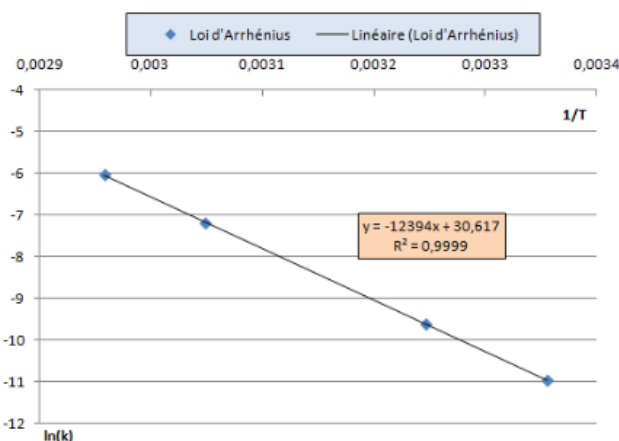
La loi d'Arrhénius est bien vérifiée.

On a :

$$a = -12,4 \cdot 10^3 \text{ K} \quad \text{et} \quad b = 30,6$$

On en déduit : $\mathcal{E}_a = -R \cdot a = -8,314 \times (-12,4 \cdot 10^3) = 1,03 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le facteur de fréquence vaut : $A = 3,98 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1}$.



Retenir : Les unités de A sont les mêmes que celles de k . Il n'y a pas d'ordre de grandeur à connaître a priori pour A .

- Puisque $\theta = 30^\circ\text{C}$ correspond à $T = 30 + 273 = 303\text{ K}$, on a

$$\gamma = \frac{k(T+10)}{k(T)} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{R(T+10)}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)}$$

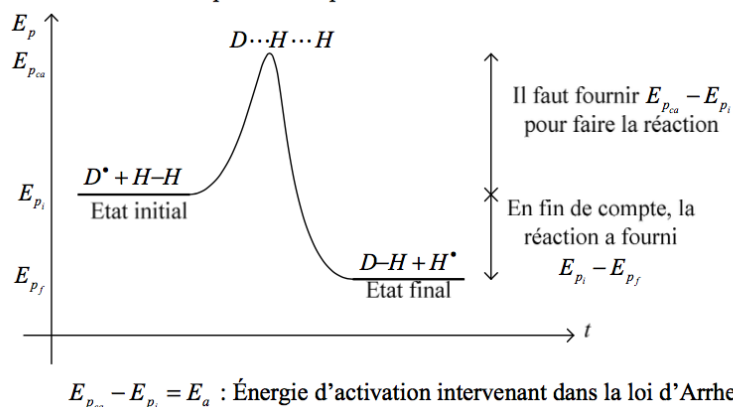
qui s'écrit :

$$\gamma = \frac{\exp\left(-\frac{103 \cdot 10^3}{8,314 \times 313}\right)}{\exp\left(-\frac{103 \cdot 10^3}{8,314 \times 303}\right)} = 3,7$$

6. 4 signification graphique de l'énergie d'activation

Exemple d'une réaction $D^\bullet + H_2 \rightarrow DH + H^\bullet$

L'état final est plus stable que l'état initial :



On peut donc comprendre que $\mathcal{E}_A$ l'énergie d'activation est l'énergie minimale que doivent fournir les réactifs pour déclencher la réaction, en J/mol .

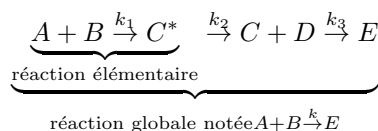
7. Réactions "élémentaires"

Définition : les réactions élémentaires sont des réactions "simples" avec ordre, dont les ordres partiels sont les coefficients stoechiométriques et l'ordre global est égal à la "molécularité" (qui est le nombre d'entités qui réagissent). Ainsi, pour une réaction élémentaire $A + 2B \rightarrow C$, la vitesse est $v = k[A]^1[B]^2$ par définition.

8. Réactions globales

Une réaction globale est représentée par une équation de réaction citant les réactifs et les produits, mais sans préciser les intermédiaires réactionnels.

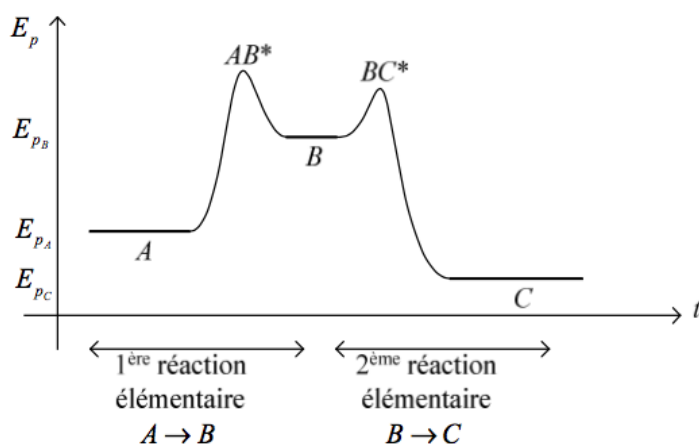
Cette réaction globale peut avoir un ordre ou pas, mais elle est rarement une réaction élémentaire.



9. Intermédiaire réactionnel

On peut considérer une réaction globale $A \rightarrow C$, mais avec un "intermédiaire réactionnel" B qui est un produit et réactif intermédiaire, qui définit des réactions élémentaires pour le produire et le consommer.

Toutes les réactions n'ont pas d'intermédiaire réactionnel : c'est le tracé du diagramme énergétique qui permet de le faire apparaître.



10. Réactions en chaîne

Prenons le cas d'une étude de la réaction $2A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

On suppose des réactions intermédiaires élémentaires.

On écrit $\frac{-1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{+d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2$ et $\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}_1 + \frac{d[B]}{dt}_2 = +k_1[A]^2 - k_2 \cdot [B]$, ainsi que $\frac{+d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B]$.

La condition initiale est $[A]_{(t=0)} = a_0 \neq 0$ et $[B]_{(t=0)} = [C]_{(t=0)} = 0$.

En fonction des valeurs numériques de k_1 par rapport à k_2 , on a différents cas.

Je joins le code Python pour le tracé :

```
import numpy as np
from pylab import *
import scipy.integrate

deriveeA=lambda A,t,k1: -2*k1*A**2
deriveeB=lambda A,B,t,k1,k2: k1*A**2-k2*B
deriveeC=lambda B,t,k2: k2*B

def deriveeSysteme(Concentration,t,k1,k2):
    A=Concentration[0]
    B=Concentration[1]
    C=Concentration[2]
    return([deriveeA(A,t,k1),deriveeB(A,B,t,k1,k2),deriveeC(B,t,k2)])

def Cinetique (k1,k2,A0,tmax):

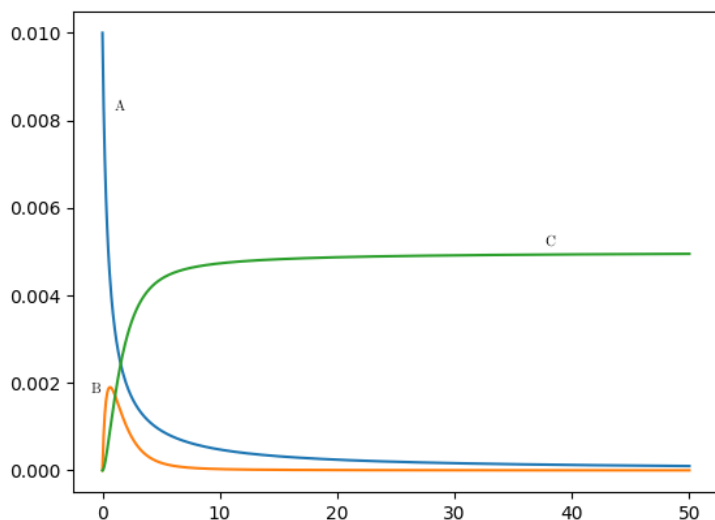
    ConditionInitiale=[A0,0,0]
    t=linspace(0,tmax,1000)
    ConcentrationApprochee=scipy.integrate.odeint(deriveeSysteme,ConditionInitiale,t,args=(k1,k2))
    CA=ConcentrationApprochee[:,0]
    CB=ConcentrationApprochee[:,1]
    CC=ConcentrationApprochee[:,2]
    plt.plot(t,CA,t,CB,t,CC)
    plt.show()

    VCA=-deriveeA(CA,t,k1)/2
    VCC=deriveeC(CB,t,k2)
    plt.plot(CC,VCA,CC,VCC)
    plt.show()

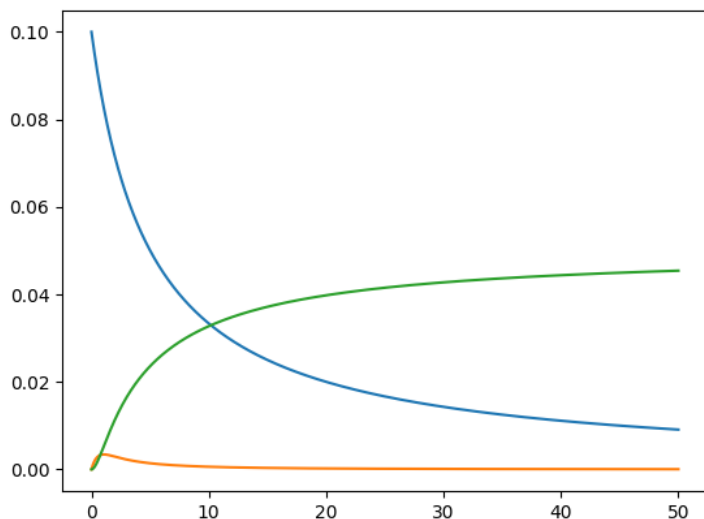
Cinetique (1,2,0.1,50)
```

10. 1 cas $k_1 \approx k_2$

10. 2 cas $k_1 \gg k_2$



10. 3 cas $k_1 \ll k_2$



11. Principe de BODENSTEIN : approximation d'un état quasi-stationnaire

C'est le cas d'une réaction $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ avec un intermédiaire réactionnaire B très réactif.

Dans ce cas, on explique que B est consommé dès qu'il est produit donc $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$, ce qui permet d'obtenir une équation capable de simplifier le reste des résolutions.

Ici, on aurait $k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [B]$