

CINÉTIQUE CHIMIQUE (RAPPELS DE PREMIÈRE ANNÉE)

I) VITESSE DE RÉACTION :

1) Définition générale de la vitesse d'une réaction chimique :

la vitesse v' de la réaction chimique (r): $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2$

qu'on écrira symboliquement: $\sum_i \bar{v}_i \cdot A_i = 0$, est: $v' = \frac{d\xi}{dt}$, où ξ est le degré d'avancement de la réaction (r),

c'est-à-dire le rapport du nombre de moles d'un produit de la réaction (ou d'un réactif) qui se sont formées (respectivement: qui ont disparu) au nombre de moles du produit qui se seraient formées (respectivement: qui auraient disparu) si la réaction avait été totale

autre écriture: $v' = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\bar{v}_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$ où $\bar{v}_i > 0$ si i est un produit
 $\bar{v}_i < 0$ si i est un réactif

2) Cas d'un système fermé de volume V invariable :

si le système réactionnel est fermé et si la réaction se fait dans un volume V invariable (cas quasi général des réactions en solution aqueuse, en particulier), alors on utilise plutôt la vitesse v :

$$v = \frac{1}{V} \cdot v' = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\bar{v}_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt}$$

3) Détermination expérimentale d'une vitesse de réaction :

principe : il faut suivre, en fonction du temps, à température T fixée, la concentration d'un réactif ou d'un produit: on a alors $\xi(t)$, puis on en déduit $v(t)$

pour mesurer la concentration d'un réactif ou d'un produit, on peut utiliser soit une méthode chimique (prélèvement d'un échantillon, puis dosage), soit une méthode physique (mesure d'une grandeur électrique, optique, ... liée aux concentrations des différents réactifs et produits)

remarque : si la réaction est très rapide par rapport au temps moyen nécessaire aux mesures expérimentales, il est nécessaire d'utiliser soit le phénomène de trempe (refroidissement brutal de l'échantillon à doser, ce qui arrête presque la réaction), soit une méthode de perturbation ou de relaxation

4) Facteurs dont dépend la vitesse d'une réaction :

La vitesse d'une réaction dépend :

- a) des concentrations des différents réactifs
- b) de la température
- c) de la présence ou de l'absence de certains corps chimiques n'intervenant pas dans le bilan de la réaction : catalyseurs
- d) de la présence ou de l'absence de certains facteurs physiques (par exemple radiations électromagnétiques)

II) INFLUENCE DES CONCENTRATIONS DES RÉACTIFS ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DES RÉACTIONS :

II-A) INFLUENCE DES CONCENTRATIONS DES RÉACTIFS :

1) Notion d'ordre pour une réaction non réversible :

définition : la vitesse v de la réaction non réversible (r') : $v_1A_1 + v_2A_2 + \dots \rightarrow v'_1A'_1 + v'_2A'_2$

peut **SOUVENT (mais pas toujours!)** se mettre sous la forme : $v = k \prod_i [A_i]^{\omega_i}$

dans ce cas, on dit que la réaction possède un ordre

alors : ω_i est l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif i

$\omega = \sum_i \omega_i$ est l'ordre total de la réaction

k est la constante de vitesse de la réaction

ATTENTION ! :

*1) seuls interviennent les réactifs (et non les produits!)
2) il existe de nombreuses réactions pour lesquelles la vitesse v ne peut pas se mettre sous la forme indiquée ci-dessus : ces réactions sont dites sans ordre*

2) Stoechiométrie et ordre d'une réaction ; réaction cinétiquement simple : loi de Van't Hoff :

convention : on écrit généralement la réaction (r) avec des coefficients stoechiométriques entiers et premiers entre eux

définition : on appelle molécularité d'une réaction le nombre de molécules de réactifs entrant en jeu dans cette réaction, c'est-à-dire la somme de tous les coefficients stoechiométriques (premiers entre eux) des réactifs : $\sum_{\text{réactifs}_i} \nu_i$

définition : une réaction est (cinétiquement) simple ou élémentaire lorsque l'équation - bilan de la réaction traduit exactement ce qui se passe à l'échelle moléculaire

pour qu'une réaction soit simple ou élémentaire, il faut qu'elle mette en jeu un petit nombre de molécules (1, 2 ou 3) et que la modification de structure qui se produit au cours de l'évolution du système réactionnel soit très faible

définition : une réaction suit la loi de Van't Hoff si, et seulement si sa vitesse peut se mettre sous la forme :

$v = \prod_i [A_i]^{\nu_i}$, c'est-à-dire si la réaction possède un ordre et si l'ordre partiel par rapport à chaque réactif

est égal au coefficient stoechiométrique de ce réactif (alors, l'ordre total de la réaction est égal à la molécularité de la réaction)

théorème : une réaction élémentaire suit la loi de Van't Hoff, mais la réciproque n'est pas toujours vraie

3) Cas d'une réaction réversible :

étude de la vitesse v' de la réaction chimique (r): $\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \dots \rightleftharpoons \nu'_1A'_1 + \nu'_2A'_2$:

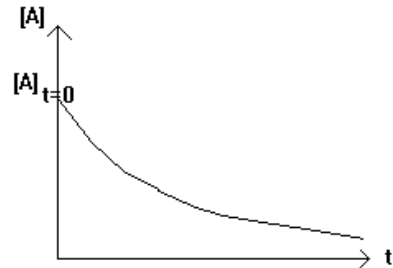
- si la réaction directe et la réaction inverse possèdent un ordre (donc a fortiori si elles suivent toutes les deux la loi de Van't Hoff) : $v = \prod_{\text{réactifs}_i} [A_i]^{\omega_i} - \prod_{\text{produits}_j} [A'_j]^{\omega'_j}$
- si la réaction directe et la réaction inverse sont toutes les deux des réactions cinétiquement simples :

$$v = \prod_{\text{réactifs}_i} [A_i]^{v_i} - \prod_{\text{produits}_j} [A'_j]^{v'_j}$$

4) Etude cinétique de quelques réactions simples :

a) Réactions monomoléculaires : $A \rightarrow \sum_i v'_i \cdot A'_i$

$$[A] = [A]_{t=0} \cdot (1 - \exp(-kt))$$



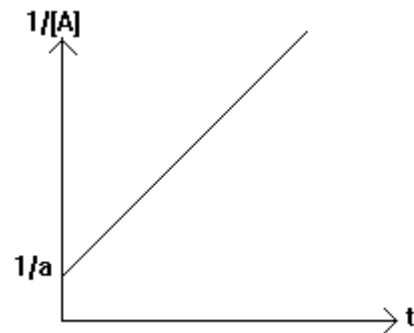
définition : on appelle temps de demi-réaction ou période ou demi-vie du réactif le temps au bout duquel la concentration du corps A a été divisée par 2

b) Réactions bimoléculaires :

α) étude du cas : $2A \rightarrow \sum_j v'_j \cdot A'_j$ (ou du cas : $A_1 + A_2 \rightarrow \sum_j v'_j \cdot A'_j$ dans le cas où $[A_1]_{t=0} = [A_2]_{t=0}$) :

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

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



définition : de façon générale, on appelle temps de demi-réaction d'une réaction le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant (c'est-à-dire le moins abondant) a disparu

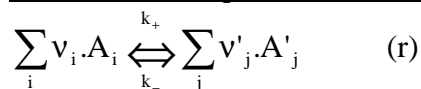
β) étude du cas : $A_1 + A_2 \rightarrow \sum_j v'_j \cdot A'_j$ (avec : $[A_1] = a_1 ; [A_2] = a_2 ; a_1 \neq a_2$) :

$$\text{si, à t : } [A_1] = a_1 - x$$

$$[A_2] = a_2 - x$$

$$\text{alors : } \frac{1}{a_2 - a_1} \cdot \ln \left(\frac{a_1 \cdot (a_2 - x)}{a_2 \cdot (a_1 - x)} \right) = kt$$

c) Réactions simples réversibles :



si K est la constante de la loi d'action de masse, alors, à l'équilibre :

$$K = \frac{k_+}{k_-}$$

5) Détermination expérimentale de l'ordre global et des ordres partiels d'une réaction simple :

a) méthode de l'étude du temps de demi-réaction :

pour une réaction simple ne comportant qu'un seul réactif ou s'y ramenant par l'utilisation d'un grand excès des autres réactifs, le temps de demi-réaction est relié de façon simple à l'ordre total ω ou à l'ordre partiel ω_i pour le réactif limitant étudié

b) méthode différentielle :

la mesure de $[A_i]$ en fonction de t permet de calculer $v(t) = \frac{1}{V_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt}$, puis de tracer $\log(v)$ en fonction de $\log([A_i(t)])$: la pente de cette droite est l'ordre partiel ω_i de la réaction par rapport à A_i

c) méthode intégrale :

à partir des résultats expérimentaux, on postule un ordre pour la vitesse de la réaction, on intègre la relation cinétique ainsi obtenue et on trace graphiquement la fonction de $[A_i]$ en fonction de t qui, avec l'ordre postulé, doit être une droite

d) méthode des vitesses initiales :

on mesure les vitesses initiales de la réaction pour différentes concentrations initiales du réactif i pour lequel on veut déterminer l'ordre partiel ω_i ; on déduit immédiatement des rapports des vitesses l'ordre partiel ω_i

B) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE :

1) Loi d'Arrhénius :

on montre expérimentalement et théoriquement que la constante de vitesse k d'une réaction chimique varie en fonction de la température (absolue) T selon la loi d'Arrhénius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

où :

A = facteur de fréquence de la réaction (homogène à la constante de vitesse k)

E = énergie d'activation de la réaction (en J/mol ou kJ/mol) ($E > 0$)

B = constante positive (en K)

2) Remarque sur les réactions exothermiques : compétition entre thermodynamique et cinétique :

a) pour une réaction endothermique: une augmentation (respectivement: une diminution) de la température tend à la fois à augmenter (respectivement: à diminuer) le degré d'avancement limite (d'équilibre thermodynamique) de la réaction et à augmenter (respectivement: à diminuer) la vitesse de la réaction

b) pour une réaction exothermique: une augmentation (respectivement: une diminution) de la température tend :

1) d'une part à diminuer (respectivement: à augmenter) le degré d'avancement limite (d'équilibre thermodynamique) de la réaction

2) d'autre part à augmenter (respectivement: à diminuer) la vitesse de la réaction

pour une réaction exothermique, du point de vue pratique industriel (obtention de la plus grande quantité de produits de la réaction dans le minimum de temps), il y a donc compétition entre la thermodynamique et la cinétique chimique : on opère en général à une température "optimale pratiquement"