

# CINÉTIQUE CHIMIQUE : VITESSE DE RÉACTION, ÉTUDE FORMELLE ET EXPÉRIMENTALE

## I. Vitesse d'une réaction

### 1.1 Généralités

- \* Selon réactions, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermo (activité indep du temps) varie bcp :
  - réactions rapides (bcp de réactions acido-basiques, complexation, précipitation,  $\approx$  qq secondes)
  - réactions lentes (oxydo-réduction, estérification)
 
$$R-C(=O)OH + R'-OH \rightleftharpoons R-C(=O)OR' + H_2O \quad (= \text{quelques heures})$$
  - réactions très lentes ( $\approx$  années, siècles) conférant une apparente stabilité à des corps thermodynamiquement instables (verre, diamant, ...)

\* cinétique chimique : étude de l'avanc<sup>t</sup> d'une réaction au cours du temps (= hors équilibre thermo.)

- intérêt :
- synthèse + rapid<sup>t</sup> produit (catalyse...)
  - déduire de l'expérience mécanisme microscopique de la réaction.

### 1.2 Cadre du cours

\* cinétique homogène en réacteur fermé :

1 seule phase (liquide ou gazeuse)

Volume de réaction  $\checkmark$  constant, conservation de la matière.

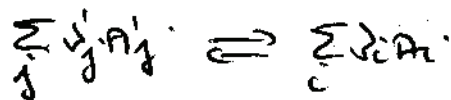
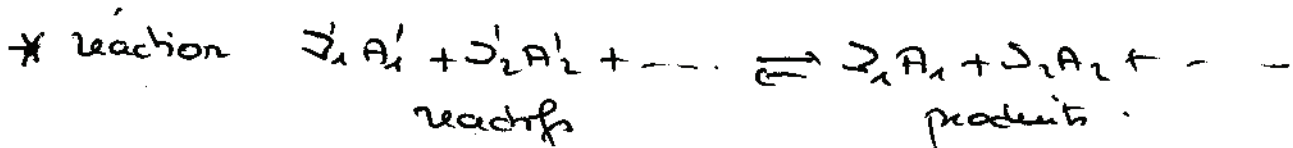
en fait : synthèses industrielles en réacteur ouvert.

\* réacteur agité  $\Rightarrow$  pression  $p$ , tempéat.  $T$ ,  $[A_k]$  uniformes ( indép du point)

\* étude des paramètres cinétiques ( $[I]$ ,  $T$ , éclair<sup>t</sup>, catalyseur, ...)

\* étude des mécanismes réactionnels.

### 1.3 Vitesse d'une réaction.



ou  $0 \rightleftharpoons \sum_k \nu_k A_k$   $\nu_k = \nu_i > 0$  produit  
 $\nu_k = -\nu_j' < 0$  réactif

$n_k$ : nbre de moles de  $A_k$  à  $t$ , on a  $\frac{dn_k}{dt} = n_k^0 + \nu_k \xi$   
 $n_k^0$ :  $\frac{dn_k}{dt} = 0$

$$\xi = \frac{dn_k}{\nu_k}$$

avanc<sup>t</sup> molaire de la réaction.  
 variable pour syst fermé  
 (on utilise cons. molaire).

\* Vitesse volumique d'une réaction :  $\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \geq 0$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$\alpha = \frac{\xi}{V}$  avanc<sup>t</sup> molaire volumique  $\nu = \frac{d\alpha}{dt}$  car  $V = c t$

$\nu = \frac{1}{\nu_k} \frac{d}{dt} \left( \frac{n_k}{V} \right)$  soit  $\nu = \frac{1}{\nu_k} \frac{d[A_k]}{dt}$

On définit aussi :

- vitesse de disparition réactif  $\nu_{A_j'} = - \frac{d[A_j']}{dt} > 0$
- vitesse d'apparition produit  $\nu_{A_i} = + \frac{d[A_i]}{dt} > 0$


$$\nu = \frac{\nu_{A_j'}}{\nu_j'} = \frac{\nu_{A_i}}{\nu_i}$$

2. Facteurs cinétiques.

2.1 Concentrations / ordre (éventuel) d'une réaction.

\*  $\sum_j \nu_j' A_j' \longrightarrow \sum_c \nu_c'' A_c''$  bilan macroscopique, ne traduit pas le mécanisme microscopique.

\* En revanche, pour une réaction simple :

$A+B \longrightarrow C+D$  traduit le mécanisme moléculaire : choc 

or on montre en théorie cinétique que pendant dt, proba choc  $\propto [A][B]$   
 $\Rightarrow v = k [A][B]$  avec  $k(T)$  constante de vitesse, fonction  $\uparrow$  de T

\* On dit que la réaction  $\textcircled{O} \rightleftharpoons \sum_k \nu_k A_k$  possède un

ordre si  $v = k [A_1]^{d_1} [A_2]^{d_2} \dots [A_k]^{d_k}$  avec  $d_k \in \mathbb{Q}$ , ordre partiel a priori  $\neq \nu_k$ .

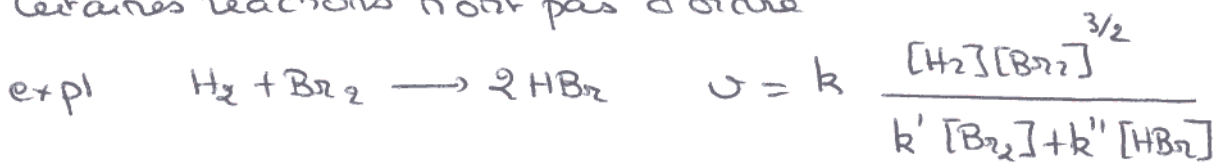
lm: très souvent n'interviennent que les réactifs  $A_j'$

$$\boxed{\alpha = \sum_k d_k : \text{ordre de la réaction.}}$$

$\Rightarrow$  unité de k :  $\text{mol}^{1-\alpha} \cdot \text{L}^{\alpha-1} \cdot \text{s}^{-1}$

détermination de l'ordre : expérimentale.

⚠ Certaines réactions n'ont pas d'ordre





### 3. Cinétique formelle

(3)

#### 3.1 Position du pb.

\* On se fixe ordres partiels et on étudie  $[ ](t)$ , puis on compare avec l'expérience

\* On suppose  $T = ct$   $\Rightarrow k(T) = ct$ .

#### 3.2 Réaction unique.

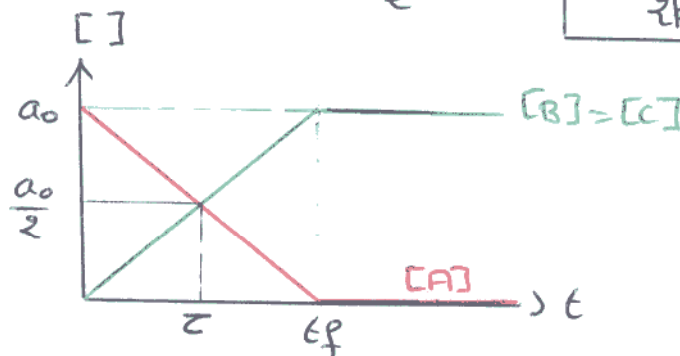
\* ordre 0 expe  $A \rightarrow B + C$   $n$  avancé molaire volumique (mol.l<sup>-1</sup>)  
EI  $a_0$   
E(t)  $a_0 - x$   $x$   $x$   $v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt}$

• ordre 0 :  $v = k[A]^0 = k = ct \Rightarrow x = kt$  (à  $t=0$   $x=0$ )

$$\Rightarrow [A] = a_0 - kt \quad [B] = [C] = kt$$

• réaction totale : en fin de réaction  $x_f = a_0$  à l'instant  $t_f = \frac{a_0}{k}$

temps de  $1/2$  réaction  $Z$  /  $x(Z) = \frac{x_f}{2} \Rightarrow \boxed{Z = \frac{a_0}{2k}}$  dépend de  $a_0$



\* ordre 1. expe  $A \rightarrow B + C$   $v = \frac{dx}{dt}$   
EI  $a_0$   
E(t)  $a_0 - x$   $x$   $x$

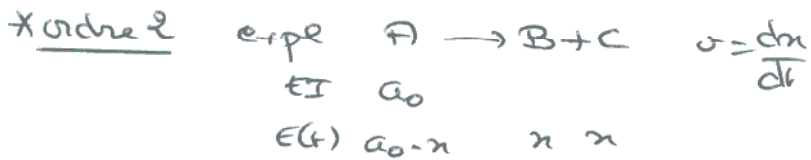
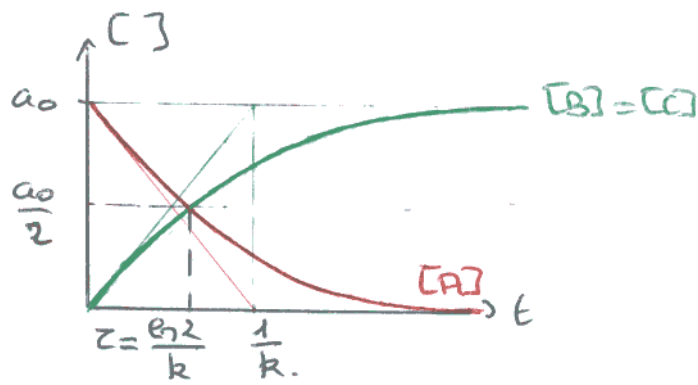
• ordre 1 :  $v = k[A]^1 = k(a_0 - x) = \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$  eq diff en ordre 1

$$\frac{dx}{dt} + kx = ka_0 \Rightarrow x = a_0 + \lambda e^{-kt} = a_0(1 - e^{-kt})$$

$$\Rightarrow [A] = a_0 e^{-kt} \quad [B] = [C] = a_0(1 - e^{-kt})$$

• réaction totale : en fin de réaction  $x_f = a_0$  pour  $t_f = \infty$

temps  $1/2$  réaction  $Z$  /  $x(Z) = \frac{a_0}{2} \Rightarrow \boxed{Z = \frac{\ln 2}{k}}$  indep de  $a_0$



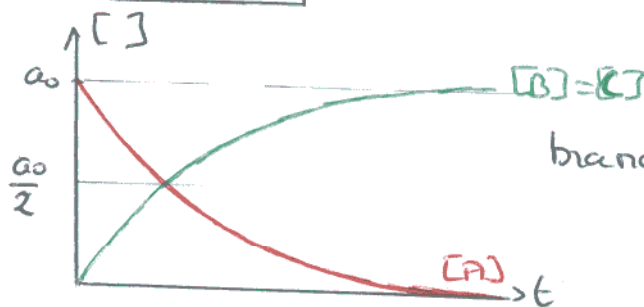
• ordre 2  $v = k[A]^2 = k(a_0-x)^2 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a_0-x)^2$  eq diff non lin ordre 2.

$\Rightarrow \frac{dx}{(a_0-x)^2} = k dt \Rightarrow \frac{1}{a_0-x} - \frac{1}{a_0} = kt$

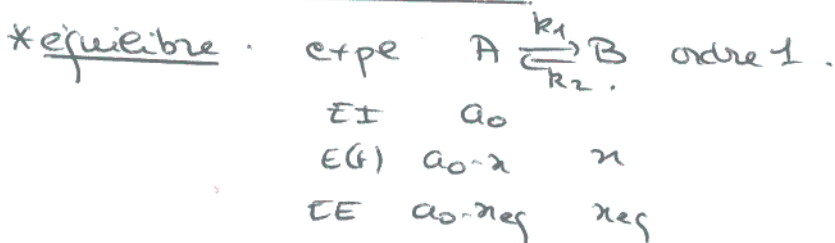
$\Rightarrow [A] = \frac{a_0}{1+a_0kt} \rightarrow 0 \quad [B]=[C] = \frac{a_0^2 kt}{1+a_0kt} \rightarrow a_0$

• réaction totale :  $x_f = a_0$  pour  $t_f = +\infty$

$x(z) = \frac{a_0}{2} \Rightarrow \boxed{z = \frac{1}{ka_0}}$



### 3.3 Plusieurs réactions.



$v_1 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 = k_1[A]$

$v_2 = -\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = k_2[B]$

$v = \frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = v_1 - v_2$

$\Rightarrow \boxed{v = k_1[A] - k_2[B]}$

à l'équilibre  $v=0 \Rightarrow k_1[A]_{eq} = k_2[B]_{eq} \Rightarrow \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = K$  const. d'éq thermo.

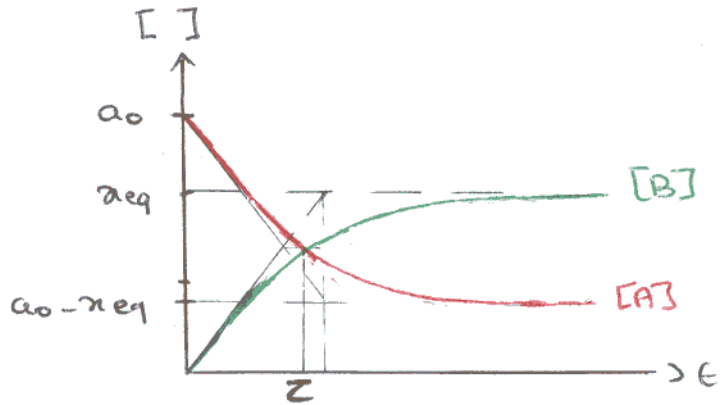
$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}}{a_0-x_{eq}}$  on utilise  $k_2 = k_1 \frac{a_0-x_{eq}}{x_{eq}}$  pour simplifier calculs.

$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a_0-x) - k_2x = k_1(a_0-x) - k_1 \frac{a_0-x_{eq}}{x_{eq}} x$   
 $= \frac{k_1}{x_{eq}} [a_0x_{eq} - xx_{eq} - a_0x + xx_{eq}] = \frac{k_1 a_0}{x_{eq}} (x_{eq} - x)$

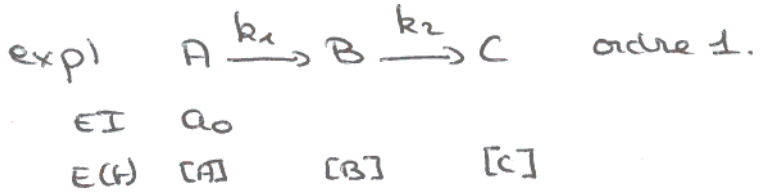
$$\frac{dx}{dt} + \frac{k_1 a_0}{\lambda_{eq}} x = k_1 a_0 \quad \text{eq diff en. ordre 1} \implies x = x_{eq} + \lambda e^{-\frac{k_1 a_0 t}{\lambda_{eq}}} = x_{eq} \left[ 1 - e^{-\frac{k_1 a_0}{\lambda_{eq}} t} \right]$$

•  $\lambda_f = \lambda_{eq} \neq a_0$  pour  $t_f = \infty$ .

$$x(z) = \frac{\lambda_{eq}}{2} \implies \boxed{z = \frac{\lambda_{eq} \ln 2}{k_1 a_0}}$$



\* réactions successives.



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] \implies [A] = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \implies \frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 a_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \lambda e^{-k_2 t} + [B]_1$$

"  $[B]_2$   $\lambda_{geh}$

spég que e'on cherche sa forme

$$[B]_1 = \mu e^{-k_1 t}$$

$$\implies \mu = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}$$

$$[B] = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \lambda e^{-k_2 t} = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}]$$

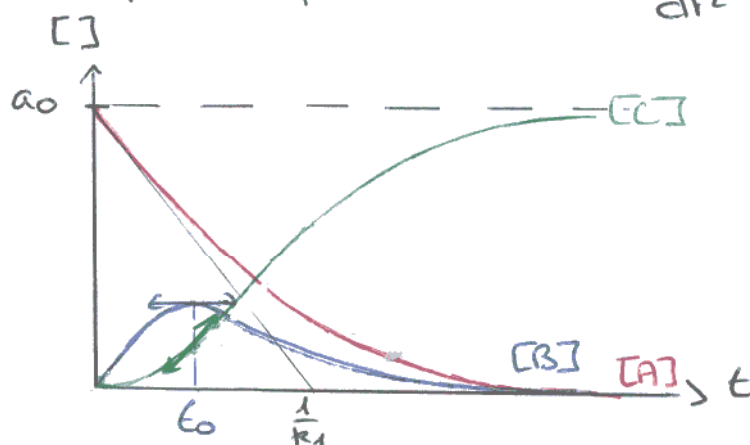
$$\text{rem: } [B] > 0 \text{ car } \bar{e}^x \rightarrow = \frac{e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}}{k_2 t - k_1 t} > 0$$

$$\bullet \frac{d[B]}{dt} = 0 \text{ pour } t_0 = \frac{e_0 (k_2/k_1)}{k_2 - k_1} > 0$$

$$\text{et } [B]_{\text{max}} = a_0 e^{-k_2 t_0} = a_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t_0}$$

$$\bullet [C](t) = a_0 - [A] - [B] = a_0 \left[ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right] \text{ (cons. matière)}$$

$$\text{point d'inflexion pour } t = t_0 \text{ car } \frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt}$$



Cas particuliers (voir poly cop)

$$\bullet k_1 \gg k_2 \Rightarrow [A] = a_0 e^{-k_1 t}, [B] \approx a_0 e^{-k_2 t}, [C] \approx a_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

B forme très rapidement. On se ramène à  $B \rightarrow C$

$$\bullet k_2 \gg k_1 \Rightarrow [A] = a_0 e^{-k_1 t}, [B] \approx \frac{k_1}{k_2} a_0 e^{-k_1 t} \ll a_0 \forall t,$$

$$[C] \approx a_0 (1 - e^{-k_1 t}) \approx \frac{k_1 [A]}{k_2}$$

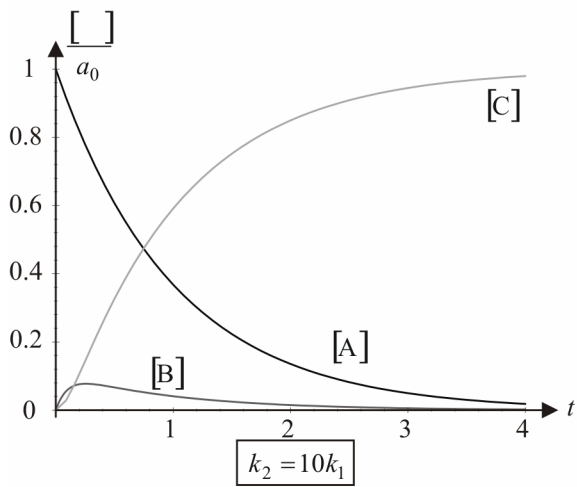
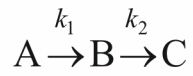
B disparaît dès qu'il est formé. On se ramène à  $A \rightarrow C$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \approx 0 \text{ (courbe très plate)}$$

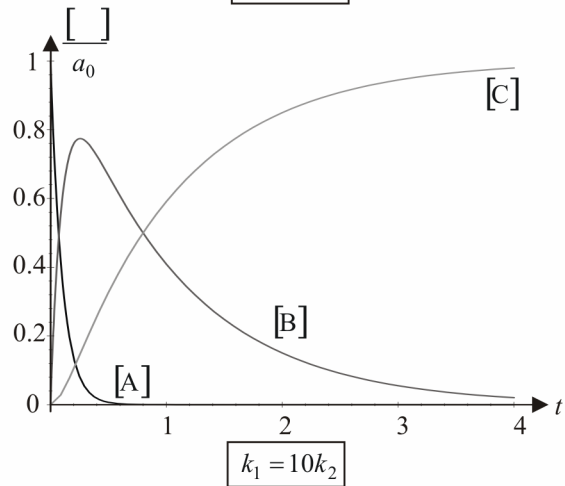
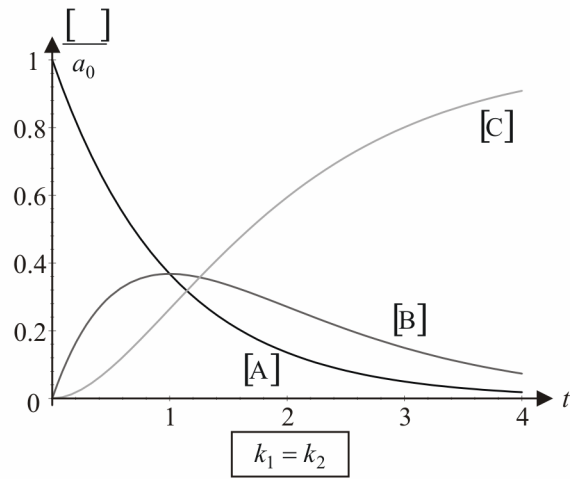
(approximations valables après un temps très court)



# CINÉTIQUE DE RÉACTIONS SUCCESSIVES D'ORDRE 1



Dans le cas où la réaction 2 est beaucoup plus rapide que la réaction 1, le composé B est très instable. B est toujours minoritaire et  $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$



+ généralement :

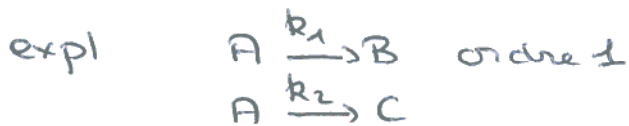
Approximation de l'état quasi-stationnaire :

si B est un intermédiaire réactionnel (espèce très instable qui réagit rapidement dès qu'elle est formée),

on a  $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$  (vitesse de formation négligeable devant celle des espèces stables).

"principe" de BODENSTEIN.

\* réactions parallèles.



EI :  $[A] = a_0, [B] = [C] = 0$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1+k_2)[A] \Rightarrow [A] = a_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

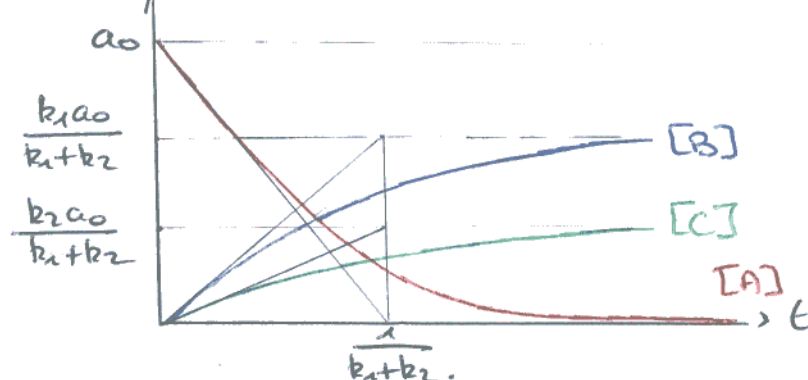
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1 a_0 e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow [B] = -\frac{k_1}{k_1+k_2} a_0 e^{-(k_1+k_2)t} + Cte$$

$$= \frac{k_1}{k_1+k_2} a_0 \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right]$$

de m  $[C] = \frac{k_2}{k_1+k_2} a_0 \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right]$

$\Rightarrow \frac{[B]}{[C]} = Cte = \frac{k_1}{k_2}$  La réaction la + avancée est

la + rapide. [ ]



# 4 DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION

## 4.1 Mesures possibles

On cherche à connaître l'évolution  $[A](t)$  de la concentration d'un produit ou d'un réactif de la réaction étudiée.

— On peut envisager des mesures chimiques, c'est-à-dire des titrages réalisés après une trempe éventuelle pour « bloquer » la réaction. On obtient une série de mesures discontinues. Cette méthode n'est pas applicable à des réactions trop rapides.

— On peut également effectuer des mesures physiques de grandeurs liées à  $[A](t)$  : conductimétrie, pH-métrie, spectrophotométrie, mesures de pression avec un capteur... selon les cas étudiés. Ces mesures présentent l'avantage de pouvoir être réalisées en continu sans perturber le milieu réactionnel.

## 4.2 Méthode d'intégration

Cette méthode consiste à comparer la courbe expérimentale  $[A](t)$  avec la courbe théorique déduite d'une hypothèse sur l'ordre de la réaction. On cherche en réalité le plus souvent à vérifier une loi affine. Par exemple si la réaction étudiée est  $A \rightarrow B + C$  et qu'on la suppose d'ordre 1 par rapport à

A, on a  $[A] = a_0 e^{-kt}$ , soit  $-\ln \frac{[A]}{a_0} = kt$ . On peut donc vérifier cette loi en traçant  $-\ln \frac{[A]}{a_0}$  en fonction

du temps. Si la courbe obtenue est une droite (aux incertitudes de mesure près), l'hypothèse est vérifiée (on en déduit la valeur de  $k$ ).

## 4.3 Méthode du temps de $\frac{1}{2}$ réaction

Le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction est mesuré pour différentes valeurs des concentrations initiales en réactifs. Par exemple, pour  $A \rightarrow B + C$ , un temps de  $\frac{1}{2}$  réaction indépendant de  $a_0$  confirme l'hypothèse

« réaction d'ordre 1 » :  $\tau = \frac{\ln 2}{k}$ , alors que l'hypothèse « réaction d'ordre 2 » sera vérifiée si la courbe

$\frac{1}{\tau} = f(a_0)$  est une droite (puisque la loi est alors  $\tau = \frac{1}{ka_0}$ ).

## 4.4 Méthode différentielle/ Méthode des vitesses initiales

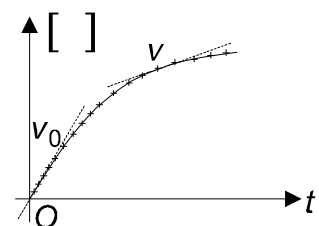
— A l'aide d'un logiciel qui détermine les tangentes de la courbe

$[ ](t)$ , on peut déterminer la vitesse de réaction  $v = \frac{d[ ]}{dt}$  à différents

instants et dresser un tableau de valeurs  $v = f([ ])$ . On en déduit  $k$

et  $\alpha$  si  $v = k[ ]^\alpha$ . Cette méthode est peu utilisée car très imprécise du

fait de la propagation des incertitudes de mesure.



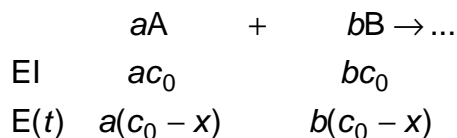
— Néanmoins, lorsqu'une réaction n'est pas trop rapide, quelques mesures  $[ ](t)$  en tout début de réaction permettent de calculer sa vitesse initiale  $v_0$  (les points obtenus sur la courbe  $[ ](t)$  sont alignés, la droite qu'ils forment est la tangente à l'origine). En faisant varier les concentrations initiales en réactifs, on peut vérifier une hypothèse sur l'ordre de la réaction. Par exemple, pour  $A \rightarrow B + C$ , une loi  $v = k[A]^\alpha$  implique  $v_0 = ka_0^\alpha$ , soit  $\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln a_0$ . En traçant  $\ln v_0 = f(\ln a_0)$ , on obtient une droite et on en déduit  $\alpha$  et  $k$ .

Attention ! Certaines réactions qui n'ont pas d'ordre possèdent un ordre initial. Cette méthode ne permet donc de déterminer qu'un ordre initial.

#### 4.5 Détermination globale/partielle des ordres

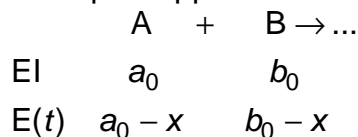
On peut déterminer un ordre global ou des ordres partiels en jouant sur les concentrations initiales.

— En introduisant les réactifs en proportion stœchiométriques, on détermine l'ordre global par rapport aux réactifs.



Par exemple, si on introduit les réactifs de  $aA + bB \rightarrow \dots$  dans les proportions stœchiométriques, on a  $v = ka^\alpha b^\beta (c_0 - x)^{\alpha+\beta}$  si la loi de vitesse est  $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$ . On peut donc déterminer l'ordre global  $\alpha + \beta$  par l'une des méthodes précédentes.

— En introduisant un réactif en large excès par rapport aux autres.



Par exemple, si  $b_0 \gg a_0$  dans l'exemple ci-contre, on a  $\forall t \quad b_0 - x \approx b_0$  et  $v = kb_0^\beta (a_0 - x)^\alpha$  si la loi de vitesse est  $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$ . On a donc accès à l'ordre partiel  $\alpha$  par rapport à A par l'une des méthodes précédentes. On dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**.