

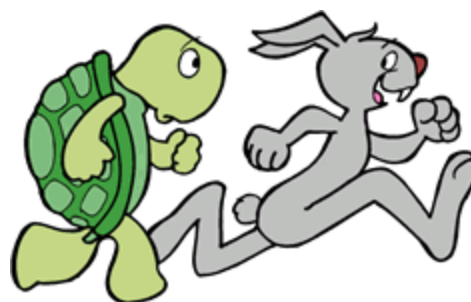
Documents de cours chapitre TF3 :

CINETIQUE CHIMIQUE : évolution temporelle d'un système chimique

Approche en milieu ouvert

Le temps est la variable fondamentale de la cinétique chimique. Nous allons étudier la vitesse des réactions ainsi que l'ensemble des paramètres qui influent sur cette vitesse. Cette étude revêt un double enjeu pour le chercheur et l'industriel :

- Connaître les paramètres qui influent sur la vitesse donc pouvoir maîtriser la transformation
- Accéder au mécanisme de réaction



I. Définition de la vitesse

1. Hypothèses de travail
2. Vitesse volumique de formation et de disparition d'un constituant
3. Vitesse volumique de réaction
4. Notion de temps de demi-réaction

II. Facteur cinétique 1 : la concentration, notion d'ordre

1. Ordre : notion purement expérimentale
2. Cinétique formelle de réactions d'ordre simple
 - a. Réaction d'ordre 0
 - b. Réaction d'ordre 1 ; application à la radioactivité
 - c. Réaction d'ordre 2
3. Méthodes expérimentales de détermination de l'ordre
 - a. Cas où la loi de vitesse dépend de la concentration de plusieurs réactifs
 - i. Détermination d'un ordre global : utilisation d'un mélange stoechiométrique
 - ii. Détermination d'un ordre partiel : utilisation de la méthode de la dégénérescence de l'ordre
 - b. Cas où la loi de vitesse ne dépend que de la concentration d'une seule espèce
 - iii. Méthode intégrale
 - iv. Méthode différentielle
 - v. Méthode des temps de demi-réaction
 - vi. Méthode des vitesses initiales

III. Autres facteurs cinétiques

1. La température
2. Catalyseur

IV. Approche en milieu ouvert

1. Définitions
2. Bilan de matière instantané dans un RCPA

Lu dans les rapports de jury

- La confusion entre vitesse et constante de vitesse est très souvent dommageable. (ENS)
- En cinétique chimique, le lien est trop rarement effectué entre la variation temporelle de l'avancement et celle de la grandeur mesurée. Une exploitation des mesures expérimentales (absorbance, conductance, pression, différence de potentiel, ...) ne se limite pas toujours au tracé de la courbe de la grandeur mesurée en fonction du temps. (Centrale)
- Les méthodes de simplification des lois de vitesse et les différentes méthodes de détermination de l'ordre ne sont que trop rarement connues des candidats. (Centrale)
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction nécessite une certaine maîtrise calculatoire qui semble être devenue très rare. (CCP)
- L'approche de la cinétique en réacteur ouvert n'est pas du tout maîtrisée. (ENS)
- Le jury conseille aux candidats de rechercher systématiquement les informations relatives aux conditions initiales et aux conditions finales, et au mode de suivi. Ainsi seront mieux repérées et exploitées des conditions de dégénérescence de l'ordre ou de proportions stoechiométriques. (Centrale)

Extrait du programme officiel

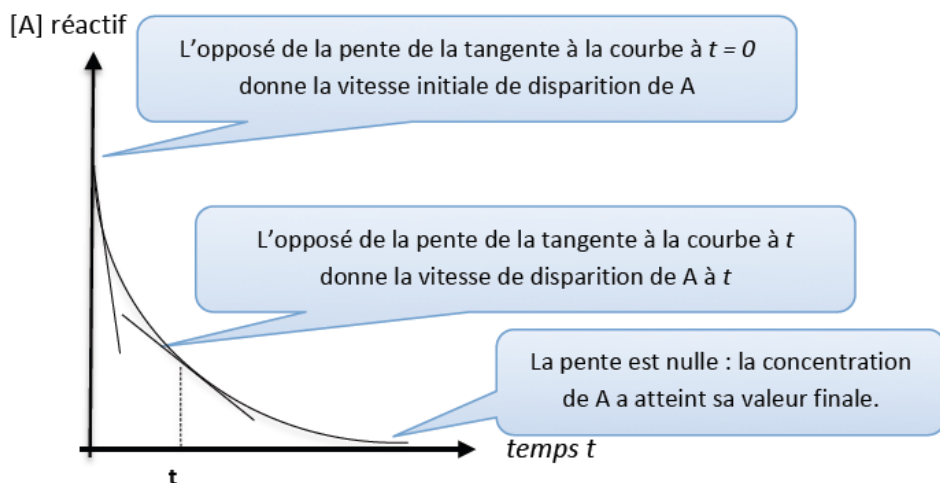
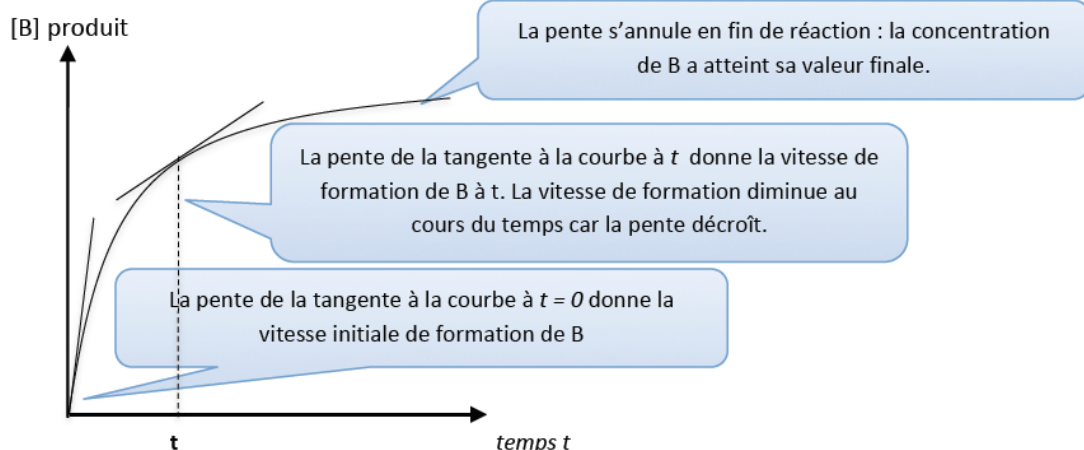
Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme Vitesse de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif. Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique. Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques. Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement. Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.
Approche de la cinétique en réacteur ouvert Réacteur ouvert parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent, dans le cas où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux. Temps de passage.	Exprimer la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à l'aide d'un bilan de matière instantané. Établir la loi de vitesse à partir de mesures fournies.

Document 1 : Hypothèses de travail

- ☐ **Réacteur fermé** : pas d'échange de matière avec l'extérieur
- ☐ **Composition uniforme** : Grâce à une agitation efficace, la composition du mélange ne dépend pas du point M considéré.
- ☐ **Système isochore** : réacteur de volume constant.

Sauf mention contraire, les réactions seront considérées comme **totales**.

Document 2 : Vitesses volumiques de formation et de disparition



Ces définitions sont **indépendantes de l'équation bilan de la réaction**.

La vitesse volumique de formation ou de disparition est une grandeur **intensive** (elle ne dépend pas de la taille du système). Elle sera très utile dans l'étude des réactions en solution pour lesquelles le volume ne varie pas car les mesures expérimentales permettent le plus souvent de déterminer des concentrations.

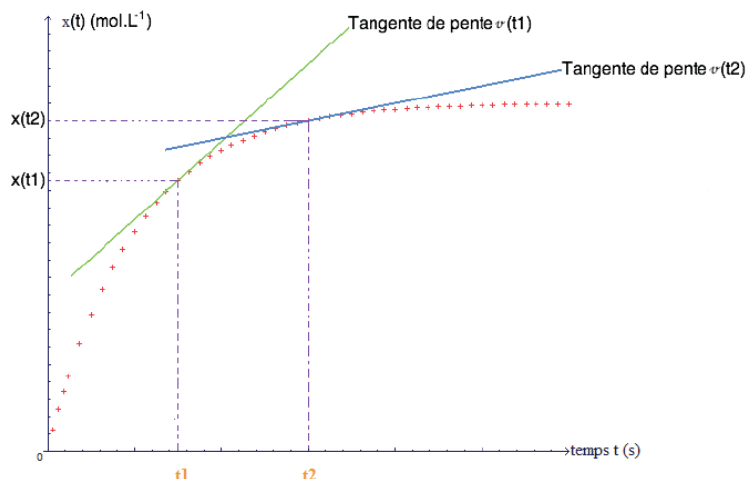
Exemple : Lors de la synthèse de l'ammoniac : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

- la vitesse de disparition du diazote est $v_{d,N_2}(t) = -\frac{d[N_2]_t}{dt}$. Cette vitesse est positive car $[N_2]$ diminue au cours du temps donc $\frac{d[N_2]_t}{dt} < 0$.
- La vitesse de formation de l'ammoniac est $v_{f,NH_3}(t) = +\frac{d[NH_3]_t}{dt}$. Cette vitesse est positive car $[NH_3]$ augmente au cours du temps donc $\frac{d[NH_3]_t}{dt} > 0$.

Document 3 : Vitesse volumique de réaction

Interprétation graphique :

Si, pour une réaction donnée, on trace l'avancement x en fonction du temps t , la valeur de la vitesse volumique $v(t_i)$ à l'instant t_i correspond à la pente de la tangente à la courbe représentant $x(t)$ en t_i :



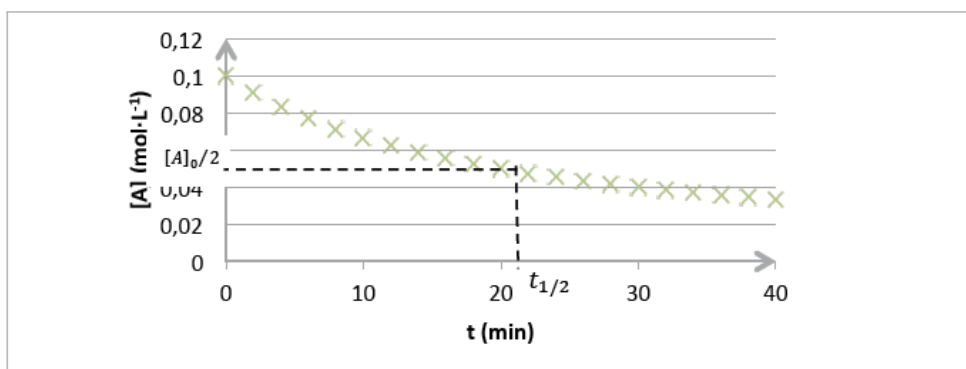
Remarque : Ici (et souvent) $v(t)$ est une fonction décroissante : v diminue quand t augmente, et $\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = 0$.

Document 4 : Notion de temps de demi-réaction

Définition : Pour une réaction totale (ou quantitative), le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.



On peut trouver $t_{1/2}$ graphiquement : si A est le réactif limitant, on trace $n_A(t)$ (ou bien $[A]_t$ si le volume est constant) :

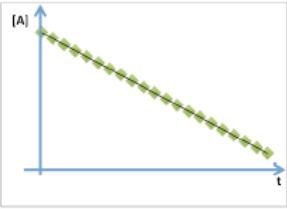
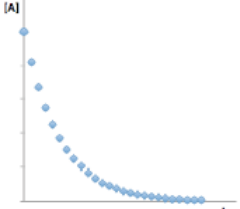
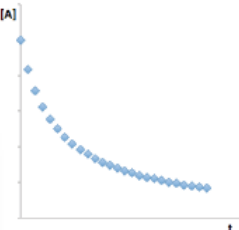
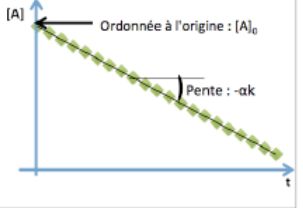
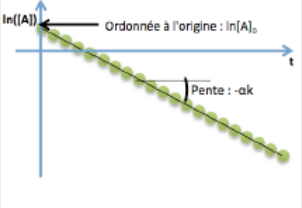
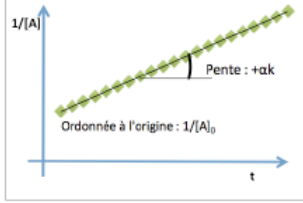


Remarques :

- Le temps de demi-réaction fournit une échelle de temps de l'évolution du système : la réaction sera achevée au bout de quelques $t_{1/2}$.
- De manière plus générale, le temps de $\frac{1}{2}$ réaction est le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.

Document 5 : Bilan : Résumé des résultats pour les réactions d'ordre simple

On suppose une réaction d'équation $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ dont la loi de vitesse est $v(t) = k[A]_t^q$ (réaction d'ordre global q et d'ordre partiel q par rapport à A).

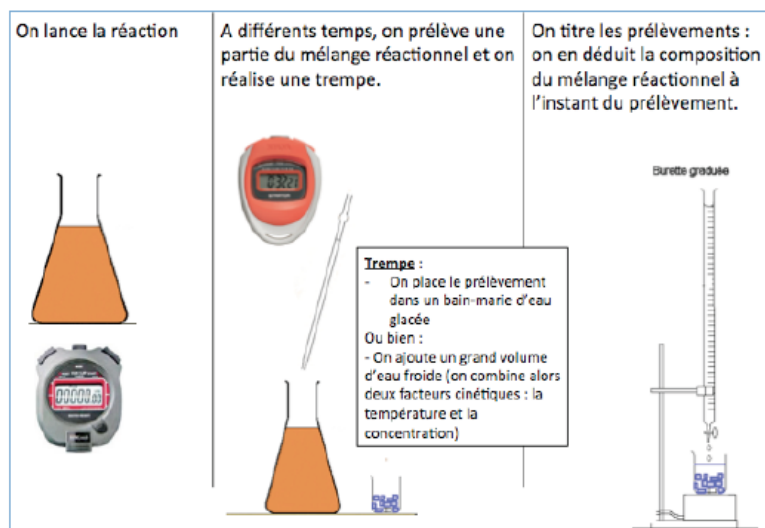
Ordre q	0	1	2
$v(t)$ $= -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]_t}{dt}$ $= \dots$	k	$k[A]_t$	$k[A]_t^2$
Unité de k	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \dots$)	s^{-1} (ou $\text{min}^{-1} \dots$)	$\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1} \dots$)
Expression de $[A]_t$ obtenue par intégration	$[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$ 	$[A]_t = [A]_0 \exp(-\alpha k t)$ 	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t \Leftrightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \alpha k t}$ 
Expression linéarisée	$[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha k t$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$
On obtient une droite en traçant...	$[A]_t = f(t)$ 	$\ln[A]_t = f(t)$ 	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ 
$t_{1/2}$	$[A]_0 / 2\alpha k$	$\ln 2 / \alpha k$	$1 / ([A]_0 \alpha k)$

Document 6 : Méthodes de suivi de la composition d'un système chimique

Pour suivre la composition d'un système au cours du temps, on distingue les méthodes chimiques et les méthodes physiques.

- Méthodes chimiques :

La détermination des concentrations repose sur des **titrages** : pour plusieurs valeurs du temps t , on prélève un volume connu du mélange réactionnel, on réalise une **trempe** pour figer la composition du système et on fait un titrage pour connaître la composition du prélèvement.



Avantage

On obtient directement la donnée « concentration ».

Inconvénients

- Méthode fastidieuse, car il faut effectuer beaucoup de titrages (pour avoir suffisamment de données).
- Méthode destructive : on détruit à chaque titrage une partie du mélange réactionnel.

- Méthodes physiques :

La détermination des concentrations repose sur la mesure d'une grandeur physique directement liée aux concentrations :

- Si la réaction met en jeu des espèces ioniques, on peut suivre
- Si la réaction met en jeu des espèces colorées, on peut suivre
- Si la réaction met en jeu des espèces acido-basiques, on peut suivre
- Si la réaction met en jeu des espèces gazeuses, on peut suivre

Avantages

- On peut réaliser des mesures en continu
- On peut informatiser les mesures
- Cette méthode est non-destructive

Inconvénient

Il faut réaliser des calculs pour retrouver les concentrations à partir de la grandeur physique mesurée.

Document 7 : Méthodes expérimentales de détermination de l'ordre

On souhaite déterminer l'ordre d'une réaction donnée. On suppose que cette réaction admet un ordre et que l'on a pu suivre la composition du système au cours du temps.

1. Cas où la loi de vitesse ne dépend que de la concentration d'une seule espèce : $v(t) = k[A]_t^q$

On peut utiliser alors deux méthodes : la méthode différentielle et la méthode intégrale.

a. La méthode différentielle

On dispose des données

t	...
$[A]_t$	...

A l'aide d'un tableur, on peut calculer $v(t) = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]_t}{dt}$ (avec ν_A le coefficient stœchiométrique algébrique de A).

Remarque : on pourrait imaginer obtenir ces données manuellement, mais il faudrait alors tracer $[A]_t = f(t)$, puis prendre la tangente en plusieurs points t, évaluer sa pente et calculer $v(t) = \frac{1}{\nu_A} p(t)$ où $p(t)$ est la pente de la tangente en t. C'est donc très fastidieux.

t	...
$[A]_t$	...
$v(t)$	...

On dispose alors des données suivantes :

Si on suppose que la réaction admet un ordre, la loi de vitesse s'écrit $v(t) = k[A]_t^q$.

Donc $\ln v(t) = \ln k + q \ln [A]_t$. La méthode différentielle consiste à tracer $\ln v(t)$ en fonction $\ln [A]_t$. On obtient une droite de pente q et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Avantages

- Cette méthode permet de ne pas faire d'hypothèse sur l'ordre.
- Elle permet de déterminer des ordres non-entiers.

Inconvénients

- La méthode est assez peu précise (car il faut dériver un fonction rendue continue en reliant artificiellement des points expérimentaux discrets).
- On ne peut l'utiliser que si l'on dispose d'un tableur (ou si l'énoncé fournit les valeurs de $v(t)$...)

Application : en TP

b. La méthode intégrale

La méthode intégrale consiste à postuler un ordre q et à vérifier l'hypothèse grâce à une régression linéaire bien choisie.

Exemple : On postule que la réaction est d'ordre 1. Pour vérifier l'hypothèse, on trace $\ln [A]_t$ en fonction du temps et on effectue une régression linéaire : si les points sont alignés, l'hypothèse d'un ordre 1 est validée.

Avantages

- C'est la méthode de choix lorsque l'on a une idée de l'ordre de la réaction.
- C'est une méthode précise (si on a suffisamment de points)

Inconvénients

Si on n'a aucune idée de l'ordre de la réaction et que la vérification des ordres 0, 1 et 2 ne donne pas de résultats probants, il est difficile de trouver l'ordre de la réaction... En particulier, si l'ordre n'est pas entier, il va être difficile de le trouver en faisant des hypothèses.

Remarque : Ne pas oublier de donner le coefficient de corrélation r^2 de la régression linéaire. Il doit impérativement être supérieur à 0,99 pour pouvoir valider l'hypothèse.

Si on n'a pas d'idée a priori, il faut tester les ordres 1, 2 et 0. En général, on vérifie l'ordre trouvé par la méthode différentielle à l'aide de la méthode intégrale.

2. Cas où la loi de vitesse dépend de la concentration de plusieurs espèces : $v(t) = k[A]_t^q[B]_t^p$

Si dans la loi de vitesse $v(t)$ dépend de plusieurs concentrations, il y a alors **plusieurs ordres partiels à déterminer**. Il est difficile de les déterminer simultanément.

En choisissant des conditions expérimentales judicieuses, on va se ramener au cas où $v(t)$ ne dépend que d'une concentration. On pourra alors utiliser une des méthodes ci-dessus.

a. Détermination de l'ordre global : utilisation d'un mélange stœchiométrique

Prenons l'exemple de la réaction $2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} = 2 \text{ClNO(g)}$ et partons d'un **mélange initial stœchiométrique** :

$$\frac{[\text{NO}]_0}{2} = \frac{[\text{Cl}_2]_0}{1}$$

On peut alors exprimer $[\text{Cl}_2]_t$ en fonction de $[\text{NO}]_t$: $[\text{Cl}_2]_t = \frac{1}{2}[\text{NO}]_t$ à tout instant t .

Si cette réaction admet un ordre, la loi de vitesse peut s'écrire :

$$v(t) = k[\text{NO}]_t^q[\text{Cl}_2]_t^p = k[\text{NO}]_t^q \left(\frac{1}{2}[\text{NO}]_t\right)^p = k \left(\frac{1}{2}\right)^p [\text{NO}]_t^{p+q} = k_{app}[\text{NO}]_t^{p+q}$$

L'expression de la vitesse est celle d'une réaction d'ordre $p+q$ par rapport à NO et de constante de vitesse $k(\frac{1}{2})^p$. Pour déterminer $p+q$ (l'ordre global), on utilise alors une des méthodes ci-dessus.

Généralisation : Lorsque les réactifs A et B sont introduits dans les proportions stœchiométriques, une loi de vitesse $v(t) = k[A]_t^q[B]_t^p$ peut être écrite $v(t) = k_{app}[A]_t^{p+q}$: la loi de vitesse ne dépend plus que d'une seule concentration, et l'ordre apparent est l'ordre globale de la réaction.

b. Détermination des ordres partiels : dégénérescence de l'ordre.

Pour déterminer les ordres partiels, on travaille en **dégénérescence de l'ordre** : si B est en grand excès, $[B]_0 \gg [A]_0$ et on peut considérer que $[B]_t \approx [B]_0$. On a alors $v(t) = k[A]_t^q[B]_t^p \approx k[A]_t^q[B]_0^p = k_{app}[A]_t^q$ (avec $k_{app} = k[B]_0^p$)

Attention : il faut savoir reconnaître les situations de dégénérescence d'ordre : dès qu'un réactif est au moins 10 fois plus concentré que l'autre, on est dans une situation de dégénérescence d'ordre.

On utilise alors une des méthodes vues précédemment pour déterminer q .

Comment déterminer p ? Puisqu'il y a deux ordres partiels à déterminer, il faut réaliser (au moins) 2 expériences.

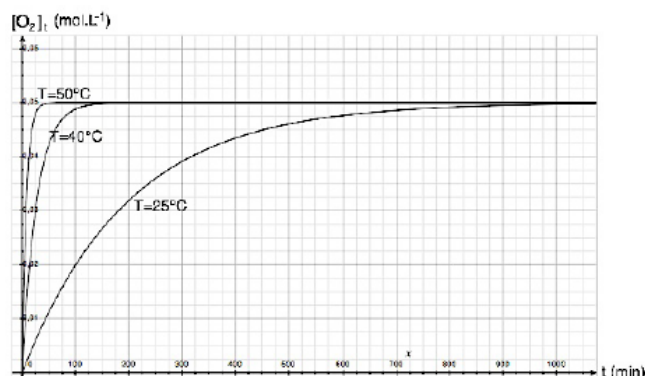
- On peut faire une nouvelle expérience avec $[A]_0 \gg [B]_0$. On a alors $v(t) = k_{app}[B]_t^p$. On détermine p grâce à une méthode vue précédemment.
- On peut faire une nouvelle expérience en gardant $[B]_0 \gg [A]_0$, mais en changeant la concentration initiale $[B]_0$. On détermine k_{app2} , constante apparente de la 2^{ème} expérience. En comparant $k_{app2} = k[B]_{02}^p$ et $k_{app1} = k[B]_{01}^p$, on peut déterminer p (et k) (voir exercice d'application ci-dessous).
- On peut refaire une expérience en introduisant A et B en proportions stœchiométriques. On pourra alors déterminer l'ordre global $p+q$ (voir 2.a). Connaissant q , on en déduit la valeur de p .

Document 8 : Loi d'Arrhénius

A - Mise en évidence

On considère la réaction suivant : $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

On réalise trois expériences à partir d'une concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le volume du réacteur étant constant, à trois températures : 25°C, 40°C, 50°C. La réaction est totale aux trois températures. On trace $[\text{O}_2]_t = f(t)$.



Observation :

Interprétation microscopique :

Remarque : Ceci n'est pas toujours valable, par exemple les réactions enzymatiques possèdent une gamme de température optimale de laquelle l'expérimentateur ne doit pas s'éloigner.

B- APPLICATIONS

Ralentissement ou blocage d'une réaction :

- En chimie : La **trempe** est un refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique dont on souhaite arrêter l'évolution. Si le refroidissement est suffisamment rapide, le système se trouve brusquement à une température très basse, donc la constante de vitesse k de la réaction devient très petite. Le système est figé.
- Dans la vie courante : On peut conserver très longtemps des aliments en les **congelant** : les réactions chimiques qui entraînent la dégradation des aliments sont bloquées lorsqu'ils sont placés à très basse température.

Déclenchement ou accélération d'une réaction :

- En chimie : on accélère les réactions qui sont trop lentes à température ambiante en augmentant la température.
- Dans la vie courante : dans les moteurs à essence, la combustion du carburant est déclenchée par une élévation de température due à une étincelle produite par les bougies.

Document 9 : Exercices du cours

Exercice 1

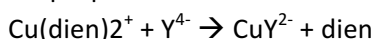
On étudie la réaction d'hydrolyse du saccharose (noté S). On suppose que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme : $v = k[S]^\alpha = -\frac{d[S]}{dt}$

t (h)	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
[S] (mol/L)	1,00	0,920	0,847	0,779	0,717	0,660

Montrer que l'ordre est de 1 par rapport à S. Calculer la valeur de k.

Exercice 2

On propose d'étudier la vitesse de la réaction :



Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats de la mesure de la concentration C en Cu(dien)^{2+} au cours du temps dans les conditions suivantes :

-température : 25°C et pH = 4,0 maintenu constant.

-Concentrations initiales : $[\text{Cu(dien)}^{2+}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{Y}^{4-}]_0 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

t (s)	10	20	30	40	50
C (mol/L)	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$

1.
 - a. Montrer sans calcul que les conditions initiales choisies permettront de déterminer l'un des ordres partiels. En déduire l'expression de la constante cinétique apparente k_{app} .
 - b. Déterminer graphiquement cet ordre partiel et calculer la constante cinétique apparente k_{app} .
2. Des mesures dans les conditions $[\text{Cu(dien)}^{2+}]_0 = [\text{Y}^{4-}]_0 = C'_0$ ont conduit aux résultats ci-dessous. En déduire le deuxième ordre partiel et la valeur de la constante cinétique k de la réaction.

$C'_0 (10^{-2} \text{ mol/L})$	1,51	2,98	5,95
$t_{1/2} (\text{s})$	138	70,0	35,0

Exercice 3

A haute température, le DMSO subit une réaction de décomposition d'équation bilan :

$\text{DMSO} \rightarrow \text{produits de décomposition}$

Dans le tableau suivant, la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^\alpha$ avec α ordre initial de la réaction.

$10^3 \times [\text{DMSO}]_0 (\text{mol.L}^{-1})$	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 \times v_0 (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

- ① Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .
- ② À l'aide d'un graphe sur papier millimétré ou d'une régression linéaire, déterminer l'ordre initial α_0 de la réaction et la constante cinétique k.