

CTM – Chapitre C

Évolution temporelle des systèmes chimiques

I - Vitesse de réaction

On considère une réaction chimique, caractérisée par une équation-bilan dans laquelle l'espèce A_i intervient avec un coefficient stoechiométrique $\bar{\nu}_i$ (pour rappel, $\bar{\nu}_i > 0$ si A_i est un produit et $\bar{\nu}_i < 0$ si A_i est un réactif). On notera n_i la quantité de matière de l'espèce A_i à un instant donné.

a - Vitesse de formation

On définit, pour l'espèce A_i , la

Définition : Vitesse de formation

On définit également la vitesse *volumique* de formation :

Remarques :

- $[v_f] = \text{mol s}^{-1}$ et $[r_f] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$;
- si $v_f > 0$, A_i est formé, si $v_f < 0$, A_i est consommé.

b - Vitesse de disparition

On définit, pour l'espèce A_i , la

Définition : Vitesse de disparition

On définit également la vitesse *volumique* de disparition :

Remarques :

- $[v_d] = \text{mol s}^{-1}$ et $[r_d] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$;
- si $v_d > 0$, A_i est consommé, si $v_d < 0$, A_i est formé.

c - Vitesse de réaction

On définit, pour la réaction chimique

Définition : Vitesse de réaction

On définit également la vitesse *volumique* de la réaction :



Pour une espèce A_i quelconque, on a $n_i(t) = n_{i,0} + \bar{\nu}_i \xi(t)$ et donc $\frac{dn_i}{dt} = \bar{\nu}_i \frac{d\xi}{dt}$. On en déduit les relations suivantes entre les vitesses :

Loi :**Application : Vitesses de réaction**

On considère la réaction en phase aqueuse entre les ions bromures Br^- , les ions bromates BrO_3^- et les ions oxonium H_3O^+ (ou H^+) pour former du dibrome Br_2 et de l'eau H_2O .

Déterminer les vitesses d'apparition et de disparition des espèces bromées, ainsi que la vitesse de réaction.

II - Facteurs cinétiques

Définition : Facteur cinétique

Un facteur cinétique est un paramètre physico-chimique qui influence la vitesse d'une réaction chimique.

On rappelle qu'une transformation chimique consiste en un transfert d'électrons entre les cortèges électroniques des réactifs. La réaction est donc favorisée par les chocs et interactions entre ceux-ci. Parmi les facteurs cinétiques classiques, on retrouve ainsi :

- la température,
- la pression ou concentration des réactifs,
- la lumière,
- l'agitation du milieu réactionnel,
- la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

II.1 - Facteur concentration

Considérons d'abord une analyse qualitative : lorsque la concentration d'un réactif augmente, les entités chimiques sont plus nombreuses et donc plus proches les unes des autres. Les collisions entre réactifs sont alors plus fréquentes, ce qui favorise la cinétique de la réaction.

Réaction avec ordre

On considère une réaction chimique, avançant dans le sens direct modélisée par l'équation-bilan suivante :



L'expérience montre que, pour de nombreuses réactions, la vitesse de réaction obéit à la loi empirique suivante :

Loi : Réaction avec ordre



Vocabulaire :

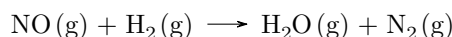
- m_A et m_B sont appelés **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B.
- $m = m_A + m_B$ est l'**ordre global** (ou total) de la réaction.
- k est la **constante de vitesse** de la réaction. Sa dimension dépend de l'ordre global m et s'obtient par analyse dimensionnelle de la loi de vitesse.

Dimension de k

remarque : si, dans un énoncé, la valeur de k est donnée avec son unité, on peut en déduire directement l'ordre global m de la réaction.

Application : Réaction avec ordre

On considère la réaction suivante :



L'ordre partiel par rapport au monoxyde d'azote est 2 et 1 par rapport au dihydrogène. Écrire la loi de vitesse de la réaction et déterminer son ordre global.

Remarques :

- On peut évidemment généraliser cette loi pour une réaction avec un nombre quelconque de réactifs.
- Seules les concentrations des réactifs influencent, de façon positive, la vitesse de réaction : la concentration en produits n'intervient pas et on a $m_A \geq 0$ et $m_B \geq 0$.

- En général, les ordres partiels sont des nombres entiers.
- Il n'y a a priori pas de relation entre l'ordre partiel d'un réactif m_A et son coefficient stœchiométrique α_i dans l'équation-bilan.
- Certaines réactions ont un ordre uniquement pendant phase donnée de leur évolution : on parle alors d'ordre initial et d'ordre courant. Par exemple :

Synthèse du bromure d'hydrogène

On considère la réaction en phase gazeuse entre le dihydrogène et le dibrome pour former du bromure d'hydrogène HBr :

On constate expérimentalement la loi de vitesse suivante :

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

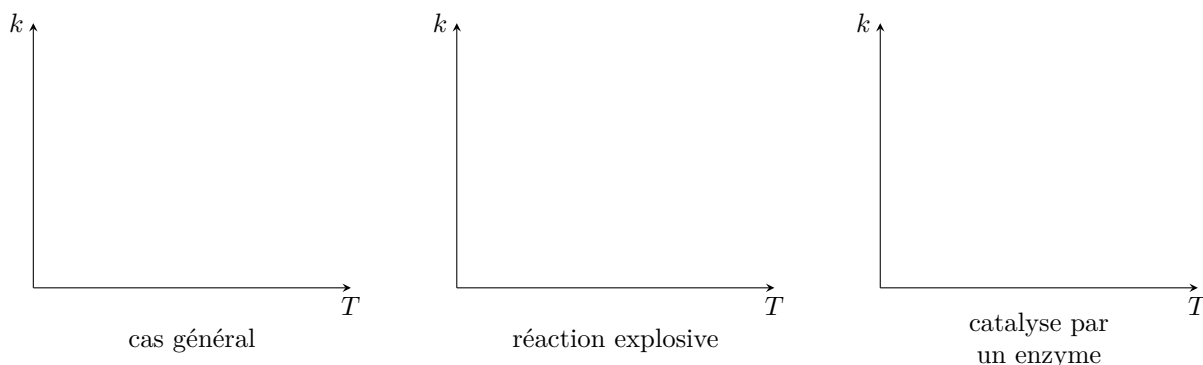
Si le produit est absent du mélange initial, on peut écrire initialement

II.2 - Facteur température

a - Généralités

Pour la plupart des réactions, la température est un facteur favorisant la cinétique de la réaction. En effet, une température plus élevée correspond à une agitation thermique plus intense : les réactifs se déplacent plus rapidement, ce qui augmente à la fois la fréquence et l'énergie des chocs entre eux. Les collisions sont alors plus souvent suffisamment énergétiques pour rompre certaines liaisons chimiques et permettre une réorganisation des cortèges électroniques : la réaction progresse donc plus vite.

Dans le cas des réactions avec ordre, le facteur température influera sur la constante de vitesse de la réaction, celle-ci dépendra donc de T : on écrira ainsi $k(T)$. On donne ci-dessous quelques exemples de l'allure des variations de k en fonction de T :



b - loi d'Arrhenius

À la fin du XIX^e siècle, le chimiste suédois Svante August ARRHENIUS (1859–1927) s'intéressa aux paramètres physiques influençant la vitesse des réactions chimiques, et plus particulièrement à l'effet de la température. En 1889, il proposa une loi empirique, valable pour un grand nombre de réactions¹, reliant la constante de vitesse k à la température T .

1. Autrement dit : dans un énoncé, cette loi s'appliquera pour toute réaction chimique sauf mention contraire explicite.

Loi : d'Arrhenius

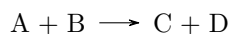


où

- R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- A est le **facteur de fréquence** (ou coefficient pré-exponentiel), il a la même dimension que k ;
- E_a est l'**énergie d'activation**, qui s'exprime en J mol^{-1} (il s'agit donc d'une énergie molaire).

Des modèles de chimie plus avancés ont ensuite permis de donner une base théorique à cette loi et d'en proposer une interprétation microscopique. Le paramètre A représente la fréquence des chocs entre les réactifs, tandis que le facteur exponentiel $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ traduit la probabilité qu'un choc soit suffisamment énergétique pour provoquer un transfert d'électrons et donc faire progresser la réaction chimique.

Cette idée peut être illustrée graphiquement en représentant l'évolution de l'énergie molaire du système en fonction de l'avancement de la réaction à l'échelle moléculaire. On peut par exemple tracer un tel diagramme pour la transformation :



Remarque : pour la réaction inverse $\text{C} + \text{D} \longrightarrow \text{A} + \text{B}$, les paramètres caractéristiques sont différents :

III - Méthodes expérimentales

III.1 - Positionnement du problème

L'objectif d'une étude cinétique expérimentale est de déterminer, à partir de mesures, le maximum d'informations sur la vitesse d'une réaction chimique. Dans toute cette partie (sauf dans la sous-partie ??), on se limitera au cas simple d'une réaction ne mettant en jeu qu'un seul réactif, que l'on peut modéliser par l'équation-bilan ci-dessous (la cinétique de la réaction étant indifférente par rapport au produits, leur nombre n'a pas d'incidence, on le fixe ici arbitrairement à deux) :



L'étude consistera principalement à déterminer :

- l'ordre a de la réaction (ici, ordre partiel et ordre global sont confondus) ;
- la constante de vitesse k .

Du point de vue expérimental, on cherche donc à suivre l'évolution temporelle de la concentration du réactif $[A](t)$. Cette grandeur peut parfois être mesurée directement, mais le plus souvent, on accède à une grandeur physique ou chimique liée à $[A]$ (pression, conductivité, absorbance, etc.). Il faut alors relier la grandeur mesurée à la concentration, soit en réécrivant la loi de vitesse en fonction de cette grandeur, soit en déduisant $[A]$ à partir de la grandeur mesurée.

On distingue deux grands types de méthodes expérimentales pour suivre l'évolution de la réaction : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

a - Méthodes physiques

On mesure, à l'aide d'un instrument dédié, une grandeur physique qui évolue avec l'avancement de la réaction. Parmi les méthodes classiques, on peut citer :

- **méthode manométrique** (pour une réaction en phase gazeuse) : on mesure la pression totale $P(t)$ du système. Si la quantité totale de matière gazeuse varie au cours du temps, on peut relier $P(t)$ à l'avancement volumique $x(t)$, puis à la concentration du réactif A ;
- **méthode conductimétrique** (pour une réaction en phase aqueuse) : on mesure la conductivité γ de la solution ou la conductance G du milieu réactionnel. Ces grandeurs dépendent de la nature et de la concentration des ions présents en solution. Pour des réactions où des ions apparaissent en tant que réactifs ou produits, celles-ci varient alors en fonction de l'avancement de la réaction. Le lien entre conductivité et concentrations ioniques est donné par la :

Loi : de Kohlrausch



où $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i , λ_i° sa conductivité ionique molaire limite (c'est-à-dire pour des solutions très diluées) équivalente (ou réduite, c'est-à-dire ramenée à l'unité de charge) et z_i sa charge.

Remarques :

- G s'exprime en siemens (S) et γ en siemens par mètre (S m^{-1}) ;
- les ordres de grandeurs usuels pour γ vont de la dizaine de $\mu\text{S m}^{-1}$ à la centaine de mS m^{-1} ;
- la mesure est effectuée à l'aide d'un conductimètre, dont la constante de cellule K permet de relier γ et G par $\gamma = K G$;
- la loi de Kohlrausch n'est pas à connaître, elle vous sera donnée ;
- on rencontre parfois une autre expression de la loi de Kohlrausch, dans laquelle les conductivités molaires intègrent directement la charge des ions : $\gamma = \sum_i \lambda_i^\circ [A_i]$.

- **méthode spectrophotométrique** (ou colorimétrie) : on mesure l'absorbance lumineuse A de la solution pour une longueur d'onde λ donnée. L'absorbance d'un milieu est le logarithme décimal du rapport entre l'intensité lumineuse I_0 avant traversée du milieu et l'intensité transmise I_t après traversée du milieu :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

Elle est reliée aux concentrations des espèces absorbantes par la

Loi : de Beer-Lambert



où L est la longueur du trajet parcouru par le rayonnement, C_i la concentration de l'espèce A_i et ε_i son coefficient d'extinction molaire.

Remarques :

- A est une grandeur sans dimension et ε s'exprime en $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$;
- comme $I_0 \geq I_t$, on a toujours $A \geq 0$;
- la mesure est effectuée à l'aide d'un colorimètre : on y place une cuve de longueur L donnée contenant un échantillon de solution ;
- en général on choisit la longueur d'onde λ de manière à ce qu'une seule espèce absorbe la lumière à cette longueur d'onde, ce qui permet d'écrire une version simplifiée de la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon LC$;
- la loi de Beer-Lambert n'est pas à connaître, elle vous sera donnée ;

Les méthodes physiques sont très largement employées car elles présentent de très nombreux avantages :

Avantages

- ✓ rapide
- ✓ non destructif
- ✓ suivi quasi continu

Inconvénients

- ✗ mesure indirecte
- ✗ pas toujours employable
- ✗ nécessite généralement un étalonnage

b - Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques reposent sur le prélèvement d'échantillons de la solution à intervalles de temps réguliers. Chaque échantillon est ensuite **dosé** afin de déterminer la concentration du réactif A, ou à défaut celle d'un produit de réaction, permettant ensuite de remonter à $[A]$ en établissant le tableau d'avancement.

Cette approche, bien que conceptuellement simple, est rarement utilisée en pratique car elle présente de nombreux inconvénients :

Avantages

- ✓ mesure directe

Inconvénients

- ✗ destructif
- ✗ laborieux (dosages multiples)
- ✗ nécessite un trempage afin d'arrêter la réaction pendant le dosage : soit par dilution, soit par refroidissement

c - Détermination ou confirmation ?

Une fois les grandeurs expérimentales mesurées, il faut alors comparer ces valeurs au modèle de la réaction avec ordre. Comme vu dans le chapitre CT-D, cela consiste la plupart du temps à confronter sur un même graphique les points correspondant aux mesures et la courbe issue du modèle. La difficulté ici est que le modèle n'est pas linéaire et que l'on n'a en général pas directement accès à son équation, et donc à sa courbe.

On distingue alors deux approches complémentaires :

- **méthode de détermination** : on suppose seulement que la réaction admet un ordre a , sans que celui-ci soit connu, on veut donc le *déterminer*. En général, la valeur obtenue est peu précise et peu fiable. Elle demande à être validée par une
- **méthode de confirmation** : on suppose que la réaction admet un ordre, et on présuppose sa valeur a . On cherche alors à exprimer le modèle de la loi de vitesse correspondant afin de le comparer directement aux données expérimentales.

Remarque : la valeur obtenue par la méthode de détermination étant en général peu précise, on l'arrondit en général à l'entier (ou le demi-entier) le plus proche avant de passer à la méthode de confirmation. Par exemple, si la méthode de détermination donne $a = 1,9$, on prendra $a = 2$ pour la méthode de confirmation.

III.2 - Méthode intégrale (méthode de détermination)

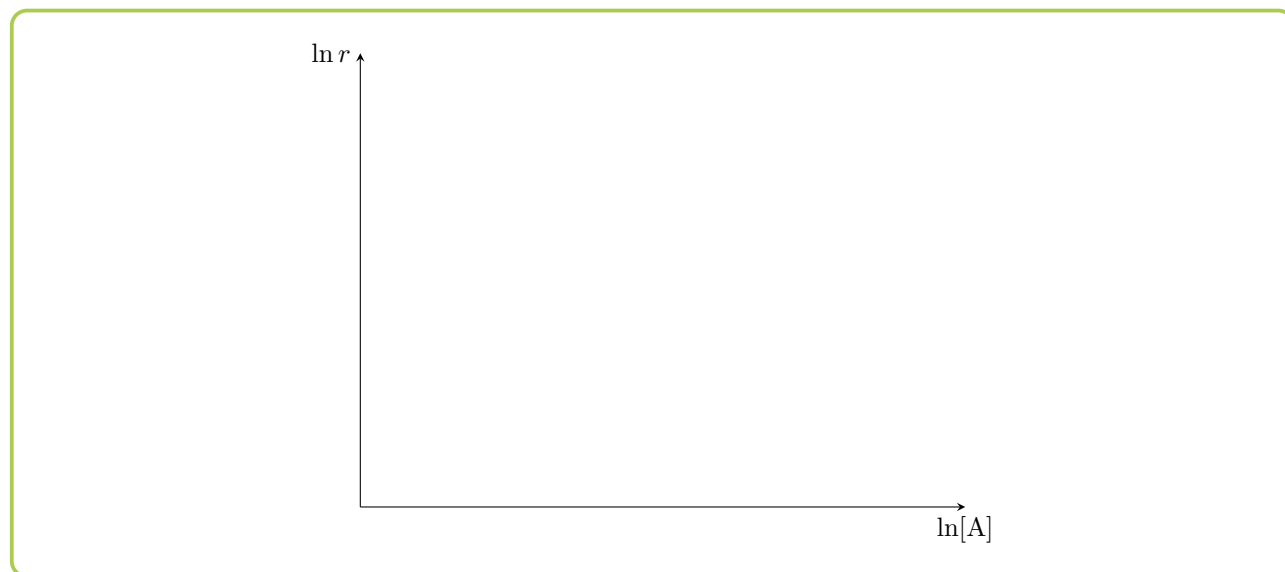
Pour une réaction avec ordre et un seul réactif, on peut écrire

$$\boxed{}$$

Les seuls modèles sur lesquels on peut travailler sans avoir d'informations supplémentaires étant les modèles affines, il faut **linéariser** cette relation pour pouvoir l'exploiter par un ajustement graphique :

$$\boxed{}$$

On trace alors le graphique $\ln(r) = f(\ln[A])$



Une régression affine sur ce graphique permet alors de :

- valider le modèle d'une réaction avec ordre (cohérence avec les mesures) ;
- déterminer la **pente** a , correspondant à l'ordre de la réaction ;
- déterminer l'**ordonnée à l'origine** $\ln(k)$, donnant accès à la constante de vitesse k .

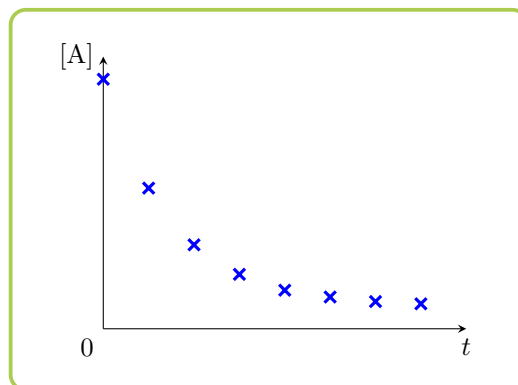
La principale difficulté réside dans la détermination expérimentale des valeurs de r . Si l'on a effectué $N + 1$ mesures de la concentration aux instants $\{t_i\}_{0 \leq i \leq N}$, on dispose des valeurs $[A](t_i) = [A]_i$. Par définition, la vitesse volumique $r(t)$ de la réaction s'écrit :

$$r(t) = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A](t)}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{[A](t + dt) - [A](t)}{dt}$$

En assimilant $dt \approx t_{i+1} - t_i$, on obtient les vitesses approchées $\{r_i\}_{0 \leq i < N}$:

$$r_i = r(t_i) \approx -\frac{1}{\alpha} \frac{[A](t_{i+1}) - [A](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

Graphiquement, cela revient à estimer la pente de la courbe $[A] = f(t)$ entre deux instants consécutifs t_i et t_{i+1} , c'est-à-dire à approcher la tangente locale par la sécante reliant les deux points.



Avantages

- ✓ utilisable sans aucune information autre que les $[A]_i$
- ✓ permet de valider que la réaction admet un ordre

Inconvénients

- ✗ peu précis
- ✗ nécessite beaucoup de mesures

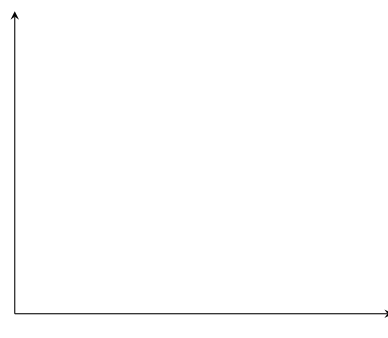
III.3 - Méthode différentielle (méthode de *confirmation*)

Méthode : différentielle

- on **présuppose** un ordre a pour la réaction ;
- on **résout** l'équation différentielle correspondante ;
- on **linéarise** la forme de la solution obtenue ;
- on **compare** cette forme aux résultats expérimentaux.

a - Ordre 0

$$r = k [A]^0$$



b - Ordre 1

$$r = k [\text{A}]^1$$

**c - Ordre 2**

$$r = k [\text{A}]^2$$



III.4 - Méthode du temps de demi-réaction (méthode de *confirmation*)

Définition : Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de l'avancement final.



Remarques :

- pour une réaction totale (ce qui sera quasiment toujours le cas en pratique) $\xi_f = \xi_{\max}$, $\tau_{1/2}$ est alors le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu ;
- pour une réaction mettant en jeu un seul réactif A (ce qui sera quasiment toujours le cas en pratique), $\tau_{1/2}$ est le temps au bout duquel la concentration en A a été divisée par deux par rapport à la concentration initiale.

Méthode : Temps de demi-réaction

- On réalise plusieurs expériences en en faisant varier la concentration initiale du réactif $[A]_0$;
- on mesure à chaque fois le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$;
- on étudie les variations de $\tau_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$ et on en déduit une confirmation de l'ordre de la réaction.

Ordre 0

On sait $[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$

Ordre 1

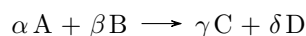
On sait $[A](t) = [A]_0 e^{-\alpha kt}$

Ordre 2

On sait $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$

III.5 - Méthodes de simplification

L'objectif est d'appliquer les méthodes expérimentales précédentes à des réactions mettant en jeu plusieurs réactifs. Par exemple, pour une réaction à deux réactifs et deux produits :



on cherchera à établir des conditions sur le mélange initial permettant de ramener la situation à celle d'une réaction ne comportant qu'un seul réactif.

Si la réaction précédente admet un ordre, on aura toujours

$$r = k[A]^a [B]^b \quad \text{avec} \quad r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt}$$

où a est l'ordre partiel par rapport à A, b l'ordre partiel par rapport à B et $m = a + b$ l'ordre global de la réaction.

a - Méthode de dégénérescence de l'ordre

On se place dans une situation où la quantité initiale d'un des réactifs est très grande devant celle de l'autre, par exemple $[B]_0 \gg [A]_0$ (on dit aussi que B est en *grand excès* devant A). La quantité de B pouvant être consommée est alors très faible devant la quantité initiale ce qui permet d'écrire, quel que soit l'avancement de la réaction : $[B] \approx [B]_0 = \text{cste}$.

On peut en déduire une simplification de la loi de vitesse de la réaction

Dégénérescence de l'ordre

b - Méthode du mélange stœchiométrique

On se place dans une situation où les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques dans le mélange initial :

$$\text{en } t = 0, \quad \frac{n_{A,0}}{\alpha} = \frac{n_{B,0}}{\beta} \quad \text{et donc} \quad \frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$$

Les réactifs sont alors tous limitants et disparaissent au même rythme :

$$\forall t, \quad \frac{n_A(t)}{\alpha} = \frac{n_B(t)}{\beta} \quad \text{et donc} \quad \frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$$

On peut en déduire une nouvelle simplification de la loi de vitesse.

Mélange stœchiométrique