

Cinétique d'une réaction chimique

La cinétique est un pan de la chimie qui s'intéresse aux vitesses des réactions chimiques. C'est l'un des aspects les plus étudiés en vue d'améliorer les conditions de production de composés synthétiques à l'échelle industrielle.

I. Transformations lentes et rapides

Les réactions chimiques n'évoluant pas toutes à la même vitesse, il est nécessaire de les classer. A l'échelle humaine, on distingue 3 catégories

- Les réactions instantanées : Leur durée est inférieure à la persistance rétinienne, leur étude cinétique est très délicate.

Ex : réactions de précipitation, explosions

- Les réactions lentes : Leur durée va de quelques seconde à quelques heures, leur étude cinétique est la plus facile.

Ex : Acide oxalique et permanganate

- Les réactions extrêmement lentes : Leur durée est supérieure à une journée.

Ex : formation de la rouille, couleur des feuilles des arbres



Doc.1 Décoloration immédiate lorsqu'on verse du diode dans une solution de thiosulfate



Doc.2 Décoloration progressive d'une solution de permanganate versée dans une solution d'acide oxalique.

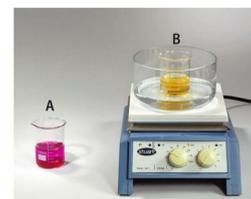
II. Facteurs cinétiques

La durée d'évolution d'un système peut changer en fonctions de certains paramètres appelés facteurs cinétiques. On en distingue 2 pour l'instant.

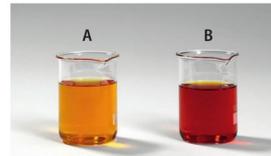
- La Température : Une augmentation de la température d'un système accélère généralement (quelques exceptions existent...) la transformation chimique qui s'y déroule ; la durée d'évolution s'en trouve diminuée.

Ce facteur cinétique est très utilisé dans la vie courante (congélation des aliments) et dans l'industrie chimique. Au laboratoire, pour étudier une réaction, on abaisse brusquement sa température en plongeant le système chimique dans un bain d'eau glacée. La transformation est alors fortement ralentie. Ce procédé s'appelle une trempe.

- La concentration : En augmentant la concentration d'un ou plusieurs réactifs, la transformation est accélérée.



Doc.3 Après 3 minutes, la décoloration de la solution de permanganate par l'acide oxalique est plus importante dans le bécber B, plus chaud, que dans le A, plus froid.



Doc.4 La durée de la réaction est plus petite dans le bécber A, où la concentration en eau oxygénée est grande, que dans le bécber B, où elle est plus petite.

Les catalyseurs sont des composés chimiques utilisés pour accélérer une réaction chimique. Ce ne sont toutefois pas des facteurs cinétiques.

III. Méthodes de suivi temporel d'une transformation chimique

Pour réaliser une étude cinétique, il faut déterminer les quantités de matière des espèces chimiques à différents instants. Pour cela, on dispose de différentes méthodes physiques et chimiques.

- Méthode chimique : Le titrage.

Titration : Titrer une espèce chimique, c'est déterminer sa quantité de matière au moyen d'une réaction chimique.

On définit l'équivalence comme l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Elle est repérée par la brusque changement d'une grandeur physique observable (couleur, précipité,...)

Principe :

Pour titrer une espèce chimiques, il faut que le système n'évolue plus. Il est donc nécessaire de stopper la réaction en effectuant une trempe de l'échantillon dans de l'eau glacée. Il faut ensuite choisir un titrant qui ait une réaction rapide avec l'espèce à titrer. On peut visualiser l'équivalence de plusieurs façons : couleur, pH ... On recommence régulièrement avec un nouvel échantillon.

Rq : on a affaire à une méthode destructive pour suivre la réaction.

- Méthode physique : la spectroscopie.

L'absorbance A est la grandeur physique qui caractérise l'absorption d'une radiation par une substance. La spectroscopie permet de déterminer des concentrations par mesure de cette absorbance à une longueur d'onde donnée.

Principe :

On choisit une longueur d'onde adaptée. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance à la concentration (A n'a pas d'unité, k est en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $[\text{esp}]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). k est une grandeur qui dépend de l'espèce chimique et de l'appareil utilisé. Il faut la déterminer avant tout suivi cinétique.

On lance ensuite la réaction et on place un échantillon dans le spectrophotomètre. On note la valeur de l'absorbance régulièrement. On en déduit la valeur de la concentration grâce à la loi de Beer-Lambert. On obtient ainsi un tableau de valeur qui permet de suivre l'évolution de la réaction.

Rq : on a affaire à une méthode non destructive pour suivre la réaction.

Autres méthodes physiques

- Mesure de volume ou de pression d'un gaz

On peut déterminer la quantité de matière d'une espèce gazeuse produite ou consommée au cours d'une transformation chimique en mesurant son volume V à pression P et température T données (ou sa pression P à volume V et température T donnés). Il est possible ensuite d'appliquer, dans la plupart des cas, la relation des gaz parfaits $PV = nRT$ avec (et en n'oubliant pas que le volume s'exprime en m^3 ...)

- pH-métrie

La mesure du pH d'un mélange acido-basique permet d'avoir accès à la quantité de matière de ions oxonium et donc de réaliser le suivi d'une réaction au cours de laquelle varie

- Conductimétrie

La conductivité σ d'une solution électrolytique, déterminée par conductimétrie, est reliée aux concentrations des espèces chimiques ioniques en solution.

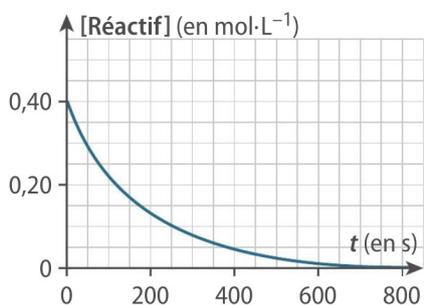
IV. Applications à la vie courante

Il est parfois nécessaire de ralentir certaines réactions (aliments, rouille,...) tout comme il est parfois nécessaire d'en accélérer d'autres (rendement industriel, guérison, ...)

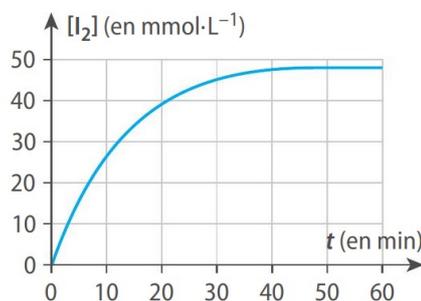
V. Étude cinétique d'une réaction chimique

Courbes d'évolution de la concentration

Nous avons deux courbes possibles, suivant que l'on suit l'évolution de la concentration d'un produit ou d'un réactif.



Doc. 10 Courbe d'évolution de la concentration d'un réactif.



Doc. 7 Courbe d'évolution, obtenue par suivi spectrophotométrique, de la concentration en diiode formé en fonction du temps par la réaction :

Nous parlerons donc de vitesse d'apparition et de vitesse de disparition que nous définirons comme suit : $v_{app} = \frac{d[P]}{dt}$ et $v_{disp} = -\frac{d[R]}{dt}$ avec P produit de la réaction chimique et R réactif de la réaction chimique

Vitesse d'une réaction chimique

Pour définir la vitesse de réaction, on utilise une grandeur qui n'est pas liée à une espèce chimique : l'avancement x . On définit la vitesse de réaction par $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

Expression de v en fonction des concentrations $2aA + 2bB \rightarrow 2cC + 2dD$

$$x = \frac{n(A)_i - n(A)}{a} \Rightarrow v = \frac{1}{a \cdot V} \frac{d(n(A)_i - n(A))}{dt} = - \frac{1}{a \cdot V} \frac{dn(A)}{dt} = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{Si } V \text{ est constant !}$$

On peut donc écrire pour la réaction précédente $v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$

Rq : L'écriture de l'équation à une importance.

Les vitesses d'apparition et de disparition ne changent pas mais la vitesse de réaction v change. Par convention, on utilise les coefficients stœchiométriques les plus petits possibles.

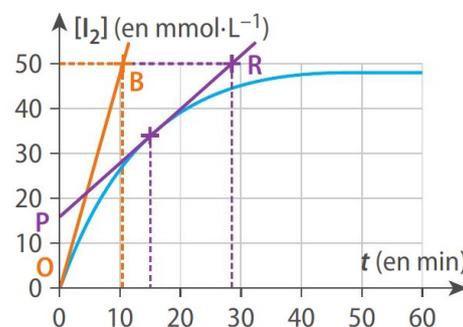
Détermination de la vitesse de réaction

- Détermination graphique

Déterminer le coefficient directeur de la tangente à la courbe de l'évolution de la concentration en fonction du temps en un point de cette courbe

- Par le calcul

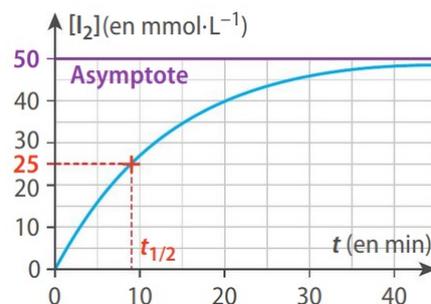
Utilisation d'un tableau de mesure et application de la formule.



Doc. 8 Construction graphique des tangentes à la courbe d'évolution de $[I_2]$ en fonction du temps aux dates $t = 0$ et $t = 15$ min.

Evolution de la vitesse de réaction au cours de la réaction

Les tangentes à la courbe de l'évolution de la concentration en fonction du temps tendent vers une horizontale donc les coefficients directeurs tendent vers 0. La vitesse de réaction diminue au cours du temps.



Doc. 11 Détermination graphique du temps de demi-réaction. On construit l'asymptote horizontale : ici $[I_2]_f = 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. On trace la droite horizontale $[I_2] = \frac{[I_2]_f}{2}$: ici $[I_2] = 25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Elle coupe la courbe en un point dont l'abscisse est $t_{1/2}$: ici $t_{1/2} = 8$ min.

VI. Temps de demi-réaction

Par définition, au temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, l'avancement est parvenu à la moitié de sa valeur finale.

Cette grandeur sert surtout à choisir une méthode de mesure.

VII. Loi de vitesse d'ordre 0

Une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 0 par rapport au réactif A si la vitesse volumique de disparition de A est constante et indépendante de la concentration en A :

$$v_A(t) = k$$

La constante k est appelée constante de vitesse et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'équation différentielle vérifiée par [A] à la date t s'écrit : $\frac{-d[A]}{dt} = k$

C'est une équation différentielle homogène d'ordre 1, à coefficients constants. Sa solution a pour expression $[A](t) = kt$. La loi d'évolution de la concentration du réactif dans une réaction d'ordre 0 s'écrit simplement : $[A](t) = kt$

Pour identifier une réaction d'ordre 0 par rapport au réactif A, on trace la courbe représentative de [A](t) en fonction de t. Si ce n'est pas une droite, la réaction n'est pas d'ordre 0. Si c'est une droite, la réaction est d'ordre 0 et la constante de vitesse k est égale au coefficient directeur de cette droite.

VIII. Loi de vitesse d'ordre 1

Une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A si la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à la concentration en A : $v_A(t) = k \cdot [A](t)$

La constante k est appelée constante de vitesse et s'exprime en s^{-1} .

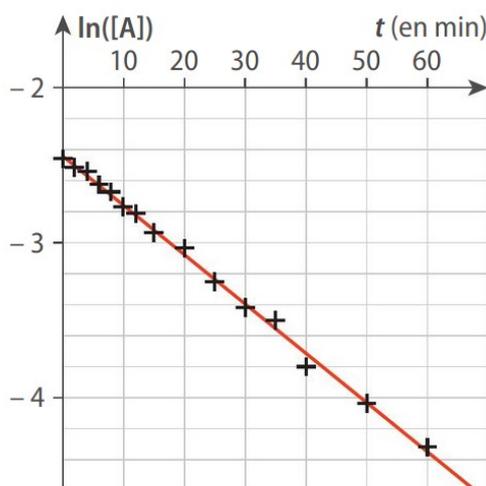
L'équation différentielle vérifiée par [A] à la date t s'écrit : $\frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A]$ soit $\frac{d[A]}{dt} + k \cdot [A] = 0$

C'est une équation différentielle homogène d'ordre 1, à coefficients constants. Sa solution a pour expression $[A](t) = C \cdot e^{-kt}$ où C est une constante. La condition initiale s'écrit à la date $t=0$: $[A](0) = C \cdot e^0$. On en déduit la loi d'évolution de la concentration du réactif dans une réaction d'ordre 1 : $[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

Si la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A :

$$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-kt} \text{ donc } \ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$$

Pour identifier une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A, on trace la courbe représentative de $\ln([A](t))$ en fonction de t. Si ce n'est pas une droite, la réaction n'est pas d'ordre 1. Si c'est une droite, la réaction est d'ordre 1 et la constante de vitesse k est égale à l'opposé du coefficient directeur de cette droite.



Doc. 12 Lorsque la courbe $\ln([A]) = f(t)$ est une droite, la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A.