

Cinétique
chimique

Facteurs cinétiques (suite)

Chapitre 1

III - Le facteur cinétique concentration : détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique et de la constante cinétique

Objectif de cette partie : comment déterminer **par l'expérience** la loi de vitesse **en concentration** de la réaction, c'est-à-dire si la réaction admet un ordre ou non, quel est cet ordre et quelle est la constante cinétique ?

Rappeler la loi de vitesse en concentrations pour une réaction avec ordre :

Les objectifs sont donc :

Très important : on veut étudier l'influence des concentrations, trouver les ordres et **la constante** de vitesse. Il faut donc que celle-ci soit bien une constante !!!

Pour fixer la constante de vitesse, il faut notamment fixer tous les autres facteurs cinétiques pendant notre suivi expérimental, et en particulier *la température*.

On réalise les suivis cinétiques en milieu thermostaté : voir la mise en œuvre du dispositif du **becher thermostaté** dans le TP n°3.

On rappelle les autres limitations qu'on a fixées : réaction UNIQUE, réacteur FERMÉ, volume CONSTANT, milieu HOMOGENE et UNIFORME.

III.1 Deux situations initiales particulières

Cas le plus simple : la réaction de décomposition

Il arrive que certaines réactions n'aient qu'un seul réactif A, c'est-à-dire que l'équation s'écrive :

On l'appelle une réaction de désintégration (surtout dans le domaine des transformations nucléaires, par exemple une désintégration radioactive), ou plus généralement, en chimie, une **réaction de décomposition de A**.

Remarque : on choisit de préférence un nombre stœchiométrique 1 devant A quand on écrit ce genre de réactions. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est obtenue à partir de la courbe cinétique de A par :

Si cette décomposition a un ordre, alors la vitesse s'écrit :

Conclusion : dans ce cas, il y a une seule concentration d'influence dans la loi de vitesse, celle de A.

L'objectif du suivi cinétique est donc de déterminer :

Cas général : une réaction a plusieurs réactifs !

Équation d'une réaction avec deux réactifs :

L'objectif est alors :

Équation d'une réaction avec trois réactifs :

L'objectif est alors :

a) Dégénérescence de l'ordre (ou méthode d'Ostwald)

But : maintenir une concentration constante pour qu'une seule varie !

Comment faire ? On pourrait ajouter l'un des réactifs pour compenser sa consommation mais on ne peut pas dans le cadre de la cinétique en **système fermé** ! (en plus, c'est techniquement très difficile !)

Revoir la remarque sur l'espèce en très large excès dans le paragraphe I.1 :

Exemple avec deux réactifs A et B :

Par exemple, si $[B]_0 \gg [A]_0$ alors x limité par $[A]_0$ sera toujours $\ll [B]_0$

On peut donc faire l'approximation pour tout instant t : $[B]_t \approx$

Montrer alors que l'équation de vitesse prend une expression simplifiée :

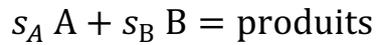
Conclusion :

L'expérience donnera seulement l'ordre global apparent, c'est-à-dire l'ordre partiel par rapport au réactif limitant, en large défaut.

La réaction se comporte alors ...

b) Réactifs introduits en proportions stœchiométriques

Soit une réaction d'équation :



Rappeler ce que signifie que les réactifs sont apportés en proportions stœchiométriques :

Qu'en déduit à tout instant t ?

Montrer alors que l'équation de vitesse prend une expression simplifiée :

Conclusion :

L'expérience donnera seulement l'ordre global.

On peut suivre soit A, soit B, de toutes façons ils sont toujours dans les mêmes proportions, les proportions stœchiométriques.

La réaction se comporte alors...

*Remarque : ceci n'est plus vrai aux temps très longs si la réaction devient quasi-totale, car en pratique on a forcément un petit excès de A et de B...
Voir remarque faite dans le chapitre sur les bilans de matière.*

c) Conséquence

*) Conséquence de ce paragraphe 1 : Pour simplifier l'étude, **on se placera souvent dans l'une des deux situations précédentes, de manière à se ramener à une réaction de décomposition $A \rightarrow \text{produits} \dots$ et n'avoir ainsi qu'un ordre à déterminer à la fois (soit un ordre partiel, soit l'ordre global)...**

Soit une réaction avec deux réactifs A et B admettant un ordre : comment choisir ses conditions expérimentales pour trouver les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs ?

*) On peut maintenant entrer dans le vif du sujet.

Soit une réaction de décomposition :

Par quelles méthodes, à partir d'un suivi cinétique de $[A]$ au cours du temps peut-on retrouver la loi de vitesse en concentration ???

Il existe trois familles de méthodes pour faire cela :

- les méthodes différentielles (paragraphe III.2.a) ;
- les méthodes intégrales (paragraphe III.2.b) ;
- l'utilisation des temps des demi-réaction (paragraphe III.2.c).

III.2 Les méthodes de détermination d'ordre pour une réaction A → produits

a) Les méthodes différentielles

Méthode classique : méthode des tangentes

On se ramène à une réaction de décomposition, d'équation :

On réalise un suivi expérimental de $[A]$ au cours du temps.

La première idée pour déterminer si la réaction a un ordre est de chercher directement une corrélation entre la vitesse et la concentration de A : pour obtenir les vitesses aux différents instants, **on recherche les coefficients directeurs des tangentes à la courbe cinétique**, puis on essaie de la corrélérer avec la concentration.

On obtient un tableau :

t							
$[A]$							
Vitesse v							

N.B. : -les deux premières lignes du tableau sont les résultats bruts de nos mesures avec un chronomètre et une méthode de mesure, physique ou chimique, de la concentration.

- Comment obtient-on la troisième ligne ???

On veut savoir si la réaction a un ordre, c'est-à-dire :

La relation la plus facile à repérer entre deux grandeurs est la corrélation affine, car on dispose pour cela d'un outil statistique de choix : la régression linéaire.

Or ici, la fonction recherchée est une puissance... Pour rechercher la corrélation sous une forme affine, on procède par **linéarisation**.

Quel graphe faut-il alors tracer ?

... et comment l'exploiter ?

Avantage de cette méthode : simplicité, accès à n'importe quel ordre α sans en avoir aucune idée a priori.

Inconvénient : le manque de précision de l'évaluation du coefficient directeur des tangentes à la courbe cinétique.

Conséquence : les résultats obtenus (ordre et constante cinétique) sont généralement entachés d'une incertitude très importante, et difficile à évaluer. Cette méthode donne donc une idée de l'ordre, mais **il faudra le vérifier** par une autre méthode plus précise, qui évitera de recourir à ces tangentes...

Variante : la méthode des vitesses initiales

Il existe des techniques pour mesurer la vitesse **initiale** sans avoir à réaliser un suivi cinétique complet... par exemple pour des expériences du type de « l'horloge à iode ».

Expérience de cours, « l'horloge à iode »

On réalise la réaction suivante :



On dispose des deux solutions suivantes

Solution A :

H_2O_2 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

H_2SO_4 à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solutés H^+ et HSO_4^-)

amidon : indicateur coloré devenant noir violacé en présence de I_2

Solution B :

KI à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solutés K^+ et I^-)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solutés Na^+ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

On mélange des volumes V_A , V_B des solutions A et B, et éventuellement un volume V_C d'eau distillée et on observe...

Explication : on ajoute une petite quantité n_0 d'ions thiosulfate qui détruisent instantanément le diiode qui se forme : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

À quoi correspond l'intervalle de temps mesuré avec le chronomètre ?

Comment peut-on estimer alors la vitesse initiale avec une bonne précision ?

Afin de voir l'influence des concentrations initiales sur la vitesse initiale, on peut faire varier les volumes V_A , V_B et V_C ... et mesurer v_0 de la même manière... On procède ensuite comme indiqué dans la méthode ci-après.

Méthode générale des vitesses initiales :

On considère une réaction, par exemple, d'équation $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + 3\text{D}$

On recherche si elle a un ordre, soit si : $v =$

Si on applique cette définition à l'instant initial, elle devient :

On détermine v_0 , par exemple avec une méthode du type « horloge à iode » et on recommence l'expérience un grand nombre de fois en travaillant par séries :

On obtient des tableaux de valeurs du type :

Comment alors utiliser ces tableaux pour trouver les ordres ?

Inconvénients de la méthode des vitesses initiales :

- longue à mettre en œuvre (et consomme beaucoup de réactif) car il faut recommencer l'expérience à chaque fois pour ne s'intéresser qu'à son démarrage ;

- **l'ordre courant peut être différent de l'ordre initial** ; par exemple, une réaction peut avoir un ordre au début, quand la concentration de produit est négligeable, puis le produit peut intervenir dans la loi de vitesse... elle n'a donc pas d'ordre ultérieurement... (voir l'exemple de la réaction 9 du document)

Avantages de la méthode des vitesses initiales :

- permet d'accéder à tous les ordres, de manière éventuellement plus précise que la méthode des tangentes ;

- on n'a pas besoin de travailler en dégénérescence de l'ordre. Travailler par séries...

Exemple d'application de la méthode des vitesses initiales : exercice 4

b) La méthode intégrale

Elle permet de valider un ordre supposé en utilisant directement le tableau de valeurs, sans avoir besoin de mesurer la vitesse, donc sans tracer de tangentes.

Pour cela, il faut établir la **loi temporelle** explicite que doit suivre la concentration dans le cas où une réaction a un ordre...

On se place dans le cas d'une réaction de décomposition, d'équation :



Trouver la loi temporelle pour chacun des ordres les plus courants : 0, 1 et 2 ... et en déduire comment procéder pour vérifier si une telle loi est suivie et, si oui, en déduire la constante cinétique.

Ordre $\alpha = 0$

Ordre $\alpha = 1$

Ordre $\alpha = 2$

Avantage de cette méthode dite « intégrale » (*on l'appelle ainsi car on a procédé à une intégration, c'est-à-dire à la résolution d'une équation différentielle*) :

C'est la méthode la plus fiable possible pour vérifier un ordre et pour déterminer la constante cinétique avec précision, assortie son incertitude.

Inconvénient de la méthode : on ne peut la mettre en œuvre que pour valider un ordre supposé.

Pourquoi ne peut-on pas utiliser cette méthode avec un ordre inconnu ?

Établir la loi temporelle dans le cas général $\alpha \neq 1$:

Conclusion :

Utilisation conjointe de la méthode différentielle et de la méthode intégrale :

c) La méthode du temps de demi-réaction

Définition :

définition officielle de la **demi-vie** d'un réactif : « dans une réaction au cours de laquelle un réactif A réagit complètement, durée nécessaire pour que la concentration de A soit réduite de moitié. »

Cette notion s'applique donc **au réactif limitant** (le seul dont la concentration peut s'annuler) **d'une réaction quantitative** ($x_f = ou \approx x_{max}$).

Dans ce cadre, on peut aussi appeler cette durée le « temps de demi-réaction » et donner la définition alternative :

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que la concentration du réactif limitant soit divisée par 2, c'est-à-dire pour que l'avancement volumique atteigne $\frac{x_{\max}}{2}$.

Mesure du temps de demi-réaction :

- Exemple lors d'un suivi par spectrophotométrie où A est la seule espèce absorbante :

- Exemple à partir d'une courbe cinétique

Expression de τ pour les trois ordres courants (0, 1 ou 2) d'une réaction de décomposition et utilisation pour vérifier l'ordre :

Ordre $\alpha = 0$

Ordre $\alpha = 1$

Pour les réactions d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

Remarque : les désintégrations radioactives sont d'ordre 1.

La demi-vie d'un radionucléide est aussi appelée sa « période radioactive ».

Ordre $\alpha = 2$

Et si on n'a aucune idée de l'ordre ?..

Établir l'expression de τ pour un ordre $\alpha \neq 1$ quelconque :

Conclusion du paragraphe c)

L'utilisation des temps de demi-réaction permet donc :

- de repérer immédiatement un ordre 1 par le fait que τ est indépendant de la concentration initiale ;

- de valider les ordres 0 ou 2 par proportionnalité à $[A]_0$ ou $\frac{1}{[A]_0}$ respectivement ;

- de déterminer également s'il y a un ordre α inconnu, car $\ln \tau = Cte + (1 - \alpha) \ln[A]_0$

C'est donc une excellente méthode, à condition bien sûr d'avoir accès à un grand nombre de valeurs de τ précises pour différentes concentrations initiales.