

■ Programmes

PSI 2^{ème} année

la chimie organique (§ III), *l'étude des mécanismes réactionnels et la cinétique chimique en réacteur ouvert (§ I.2) figurant au programme du premier semestre de PCSI sont exclues du programme de PSI*

Programme PCSI 1^{ère} année

2 – Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme	
Vitesses 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

■ Quelques rappels essentiels

1- Notion de vitesse :

pour un réacteur fermé de composition uniforme siège d'une réaction chimique, la grandeur appelée vitesse est la vitesse **volumique définie** à partir de l'avancement de réaction selon

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Autres écritures de cette relation de définition :

Si l'équation bilan de la réaction s'écrit $\sum \bar{\nu}_i A_i = 0$ avec $\bar{\nu}_i$: coefficient stoechiométrique algébrique ($\bar{\nu}_i > 0$ si A_i est un produit, $\bar{\nu}_i < 0$ si A_i est un réactif), on a $d\xi = \frac{dn_i}{\bar{\nu}_i}$, alors

$$v = \frac{1}{V \bar{\nu}_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Si de plus le volume du réacteur est invariant $\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{d[A_i]}{dt}$, d'où

$$v = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

C'est cette relation de définition qui sera utilisée

► Unité de la vitesse : $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

► La vitesse est une grandeur instantanée

2- Vitesse de formation et de disparition

Pour un réactif R , vitesse de disparition ou de consommation :

$$v_{dis} = - \frac{d[R]}{dt}$$

Pour un produit P , vitesse d'apparition ou de formation :

$$v_{app} = + \frac{d[P]}{dt}$$

Relation entre ces grandeurs et la vitesse

Pour un réactif $\bar{\nu}_i v = -v_{dis}$

Pour un produit $\bar{\nu}_i v = +v_{app}$

Exemple : réaction d'oxydation du propanol



$$\text{Vitesse : } v = - \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = + \frac{1}{3} \frac{d[\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3]}{dt}$$

$$\text{Vitesse de disparition de l'alcool } v_{dis}(\text{alcool}) = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3]}{dt} ; v_{dis}(\text{Alcool}) = 3 v$$

$$\text{Vitesse de formation de } \text{Cr}^{3+} v_f(\text{Cr}^{3+}) = \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} ; v_f(\text{Cr}^{3+}) = 2 v$$

$$\frac{v_f(\text{Cr}^{3+})}{2} = \frac{v_{dis}(\text{alcool})}{3}$$

Bien comprendre :

Les vitesses de disparition ou d'apparition peuvent être définies (et évaluées) même si on ne connaît pas l'équation bilan de la réaction.

Une vitesse d'apparition (resp de disparition) est spécifique d'un produit (resp d'un réactif)

Par contre la définition et la détermination de la vitesse v nécessite de connaître l'équation bilan.

La vitesse peut être définie à partir de n'importe laquelle des espèces participant à la réaction

3- Détermination expérimentale de la vitesse

► Conséquence immédiate des relations de définition

La détermination des valeurs de vitesse suppose de connaître l'évolution temporelle de la concentration d'une (ou des) espèces impliquées dans la réaction étudiée .

La valeur de la vitesse de formation (ou de disparition) d'une espèce A s'identifie alors à la valeur (à l'opposé) du **coefficient directeur de la tangente à la courbe donnant les variations de la concentration de A en fonction du temps** .

Pour déterminer la valeur de la vitesse , il suffit de diviser par le coefficient stoechiométrique

Ne pas oublier que les 3 grandeurs v , v_{dis} et v_{app} doivent avoir des valeurs positives

► En pratique ; 2 types de méthodes : méthodes chimiques et méthodes physiques

Méthodes chimiques :

1- A différents instants, on prélève une petite quantité du mélange réactionnel que l'on désigne par échantillon.

2- Aussi rapidement que possible , on **bloque** la réaction dans l'échantillon. Pour cela divers moyens sont utilisés parmi lesquels :

- la **TREMPE** de l'échantillon qui consiste à un refroidissement brutal.
- la dilution de l'échantillon , possible lorsque la réaction se produit en solution. Cette dilution consiste à introduire un grand volume de solvant dans l'échantillon.
- l'introduction dans l'échantillon d'un agent chimique susceptible de bloquer la réaction , désigné par **INHIBITEUR**. Cette méthode est surtout utilisée pour les processus physiologiques et les inhibiteurs sont des enzymes.

On peut aussi envisager d'éliminer un des réactifs de l'échantillon en utilisant une autre réaction **extrêmement rapide , comme par exemple les réactions de précipitation**.

3- On procède enfin au dosage.

Méthodes physiques

Ces méthodes consistent à **mesurer in situ** une grandeur physique caractéristique du système en évolution et à partir de laquelle on pourra accéder facilement à la concentration d'une espèce ou à l'avancement de réaction. Ces méthodes ne nécessitent pas la prise d'échantillons.

Parmi les grandeurs physiques usuelles, on choisira une pour laquelle il existe une relation linéaire ou affine avec les concentrations. On peut citer : la conductimétrie , la spectrophotométrie

Ces méthodes physiques sont moins fastidieuses que les méthodes chimiques : elles sont à privilégier

4- Facteurs cinétiques

Définition : facteur ayant une influence sur la vitesse de la réaction

2 facteurs cinétiques essentiels : la température et les concentrations

Influence de la température : en règle générale , la vitesse augmente quand on augmente la température (voir ci-dessous)

La vitesse dépendant de T , toute activité expérimentale liée à la détermination de la vitesse doit se faire à température constante

5- Loi de vitesse

Définition : relation qui existe entre la vitesse de la réaction et les concentrations des espèces impliquées dans la réaction et que l'on retrouve lors d'un bilan macroscopique .

L'expression de cette relation permet de distinguer 2 catégories de réactions :

Réactions (vitesse) ayant un ordre	Réaction (vitesse) sans ordre
la loi de vitesse peut se mettre sous la forme d'un « monôme de concentrations » . $v = k [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}$ k : constante de vitesse ordre global de la vitesse : $n_1 + n_2$ ordre partiel par rapport à A_1 : n_1 ordre partiel par rapport à A_2 : n_2 ordre global = somme des ordres partiels	la loi de vitesse ne peut pas se mettre sous la forme d'un « monôme de concentrations » .

Exemples :

$2 \text{HCrO}_4^- + 3 \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3 + 8 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$	$v = k [\text{HCrO}_4^-] [\text{alcool}] [\text{H}^+]^2$	Réaction d'ordre 4 Ordre partiel par rapport à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$: 1 Ordre partiel par rapport à HCrO_4^- : 1 Ordre partiel par rapport à alcool : 1 Ordre partiel par rapport à H^+ : 2 Unité de k : $\text{mol}^{-3} \text{l}^3 \text{min}^{-1}$
$\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Br}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{HBr}_{(\text{g})}$	$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$	Réaction n'ayant pas d'ordre

Les réactions sans ordre sont plus nombreuses que les réactions avec ordre.

L'ordre est une donnée expérimentale .

6- Réaction élémentaire

Définition : réaction pour laquelle on n'a pas décelé d'espèces intermédiaires lors de la transformation des réactifs en produits .

« réaction pour laquelle on passe directement des réactifs aux produits ; les produits résultent simplement de la rencontre , de la collision entre réactifs)

L'équation bilan constitue non seulement la description macroscopique de la réaction mais aussi la description microscopique.

Propriété : Pour une réaction élémentaire, la loi de vitesse suit la **loi de Van't Hoff** illustrée ci-dessous

Pour une réaction $n_1 \text{R}_1 + n_2 \text{R}_2 \rightarrow \text{P}$, on a $v = k [\text{R}_1]^{n_1} [\text{R}_2]^{n_2}$

Caractéristiques .

Pour une réaction élémentaire

▪ la vitesse ne dépend que des concentrations en réactifs

▪ **l'ordre partiel par rapport à un réactif est égal à son coefficient stoechiométrique en valeur absolue**

▪ l'ordre global est égal à la molécularité

Rappel : la molécularité d'une réaction est le nombre d'entités réactives

$2 \text{R}_1 + \text{R}_2 \rightarrow 3\text{P}$: molécularité = $2 + 1 = 3$, et nombre de réactifs : 2

Une réaction élémentaire ne peut pas avoir une grande molécularité , en principe molécularité < 3 et dans quels cas exceptionnels molécularité = 3

Pour une réaction élémentaire , les modifications structurales entre les produits et les réactifs doivent être mineures .

7-Constante de vitesse ,k

Grandeur apparaissant dans la loi de vitesse , c'est elle qui donne la dépendance de la vitesse en fonction de la température

Unité : elle dépend de l'expression de la loi de vitesse , de l'ordre global de la réaction

$$\text{unité de } k = \frac{\text{unité de } v}{(\text{molL}^{-1})^n}, \quad n = \text{ordre global} \quad : \text{ voir tableau ci-dessous pour } n = 0, 1, 2$$

Loi d'Arrhénius ; loi empirique

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{et si l'énergie d'activation ne dépend pas de la température} \quad \boxed{k = A \exp(-E_a / RT)}$$

Détermination expérimentale de l'énergie d'activation E_a (Jmol⁻¹)

1-On réalise un suivi cinétique de la réaction à différentes températures et on détermine les valeurs de k en fonction de t

2- On trace les variations de Lnk en fonction de 1/T : le graphe doit être une droite dont le coefficient directeur est $-E_a / R$

8- Cinétique formelle

Objectif : établir l'expression donnant l'évolution temporelle des concentrations , c'est-à-dire établir l'expression des concentrations en fonction du temps .

Il sera nécessaire pour cela de connaître la loi de vitesse et les conditions initiales

Démarche générale

1-Etablir l'équation différentielle vérifiée par la concentration .

Cette équation est obtenue en identifiant les deux expressions de la vitesse : expression liée à la définition à partir de la concentration et expression donnée par la loi de vitesse

2- Résoudre cette équation .

Remarque : si la loi de vitesse fait intervenir plusieurs concentrations , la résolution de l'équation différentielle n'est pas forcément simple

Une solution est alors de revenir à l'avancement volumique de réaction x , toutes les concentrations peuvent s'exprimer en fonction de x et alors on est ramené à une seule inconnue

Les trois cas fondamentaux : réaction d'ordre 0 , 1 et 2

Ils sont illustrés sur l'exemple d'une réaction à un seul réactif d'équation bilan $2R \rightarrow P$

Par définition , la vitesse peut s'exprimer selon $v = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt}$ ou $v = \frac{d[P]}{dt}$

Exemple	$2R \rightarrow P$		
Conditions initiales	$[R]_0 = a$; $[P]_0 = 0$		
Ordre	0	1	2
Loi de vitesse	$v = k$	$v = k [R]$	$v = k [R]^2$
Unité de k	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
Equation différentielle	$-\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = k$	$-\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = k[R]$	$-\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$
Résolution	$[R] = a - 2kt$	$[R] = [R]_0 \exp(-2kt)$ $[R] = a \exp(-2kt)$ $\text{Ln}([R]) = \text{Ln}([R]_0) - 2kt$	$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + 2kt$ ou $\frac{1}{[R]} = \frac{1}{a} + 2kt$ $[R] = \frac{[R]_0}{1 + 2k[R]_0 t}$
Particularités	[R] fonction affine de t	Ln [R] fonction affine de t	$\frac{1}{[R]}$ fonction affine de t

Détermination de la concentration en produit :

On peut reprendre la démarche générale

Par exemple , pour la réaction précédente $2R \rightarrow P$, supposée d'ordre 1 , on aurait

$$\frac{d[P]}{dt} = k[R]$$

La résolution de l'équation différentielle suppose de connaître l'expression de [R] en fonction du temps :

$$\frac{d[P]}{dt} = ka \exp(-2kt)$$

Après résolution il vient $[P] = \frac{a}{2} (1 - \exp(-2kt))$

.....mais penser aussi aux bilans de matière :



$$t=0 \quad a \quad 0$$

$$t \quad a-2x \quad x$$

$$[R] + 2 [P] = a \text{ soit } [P] = \frac{a-[R]}{2} = \frac{a}{2} (1 - \exp(-2kt))$$

Méthode plus simple !

8- Application à la détermination expérimentale d'un ordre partiel

1.Cas d'une réaction à un réactif : $v = k [R]^n \Rightarrow \text{Ln} v = \text{Ln} k + n \text{Ln}[R]$

Méthode différentielle :

- On détermine [R] en fonction de t
- A partir de la courbe donnant les variations de [R] en fonction de t , on détermine les valeurs de v (coefficient directeur de la tangente à la courbe) : on dispose alors des données v_t en fonction de $[R]_t$ pour différentes valeurs de t
- On trace enfin le graphe $\text{Ln}(v_t)$ en fonction de $\text{Ln}([R]_t)$: droite de coefficient directeur = n et ordonnée à l'origine = $\text{Ln} k$

Méthode intégrale :

On fait une hypothèse sur l'ordre que l'on cherche à vérifier en utilisant les résultats de la cinétique formelle. Cela suppose d'avoir accès à l'évolution de la concentration de R en fonction du temps ...ou d'une grandeur liée simplement à [R]

Ordre 0 si [R] est une fonction affine du temps
 Ordre 1 si $\ln([R])$ est une fonction affine du temps
 Ordre 2 si $1/[R]$ est une fonction affine du temps.

A noter que sur ces graphes on pourra aussi déterminer la valeur de la constante de vitesse (cf coefficients directeurs)

Méthode des temps de demi réaction

Définition : Le temps de demi réaction, $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif a été consommé
 $[R]_{t_{1/2}} = [R]_0 / 2$

Expression, intérêt

expression du temps de demi réaction caractéristique de l'ordre de la réaction

Exemple : $2R \rightarrow P$ et $[R]_0 = a$; $[P]_0 = 0$

ordre	0	1	2
Temps de demi-réaction	$\frac{a}{4k}$ Proportionnel à la concentration initiale	$\frac{\ln 2}{2k}$ Indépendant de la concentration initiale	$\frac{1}{2ak}$ Inversement proportionnel à la concentration initiale

Remarque : temps de $3/4$ réaction : par analogie, temps au bout duquel les $3/4$ du réactif ont été consommés, soit $[R]_{t_{3/4}} = [R]_0 / 4$

Méthode des vitesses initiales :

On considère que la loi de vitesse est la même quel que soit t et que donc l'ordre « courant » est le même que l'ordre initial
 $v_t = k [R]_t^n$ et $v_0 = k [R]_0^n$

On détermine alors la vitesse initiale (coefficient directeur à la tangente à l'origine de la courbe « concentration en fonction de t ») pour différentes concentrations initiales et on trace $\ln v_0$ en fonction de $[R]_0$

2. Cas d'une réaction à plusieurs réactifs : $v = k [R_1]^{n1} [R_2]^{n2}$

L'idée est de se ramener au cas d'UN réactif

Méthode de dégénérescence d'ordre ou d'isolement d'Ostwald : elle consiste à introduire tous les réactifs sauf un en excès ;

Exemple : pour 2 réactifs R_1 et R_2 , si on introduit R_2 en très large excès par rapport à R_1 , alors on peut négliger la quantité de R_2 consommée, c'est-à-dire $\forall t, [R_2]_t \approx [R_2]_0$

D'où $v \approx k [R_1]^{n1} [R_2]_0^{n2}$; on pose $k_{app} = k [R_2]_0^{n2}$: $v \approx k_{app} [R_1]^{n1}$

On applique alors une des méthodes précédentes relatives à 1 réactif

Utilisation des conditions stoechiométriques

Exemple : $2 R_1 + R_2 \rightarrow P$ On introduit les réactifs dans les conditions $[R_1]_0 = 2a$ et $[R_2]_0 = a$

Alors $[R_1]_t = 2a - 2x$ et $[R_2]_t = a - x$, soit $[R_1]_t = 2 [R_2]_t$

Si $v = k [R_1]^{n1} [R_2]^{n2}$, on a $v = k (2 [R_2])^{n1} [R_2]^{n2} = 2^{n1} k [R_2]^{n1+n2}$; $v = k' [R_2]^{n1+n2}$

La encore on est ramené au cas d'un seul réactif... mais on ne peut déterminer que l'ordre global.