

CHAPITRE 11 : CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

1 Evolution de la vitesse d'une espèce chimique

1.1 La cinétique chimique

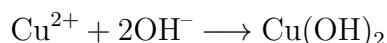
La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps. Cette étude détermine la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits au cours d'une réaction chimique. Le suivi cinétique (titrage, spectrophotométrique, pH-métrie, ...) permet de donner la relation entre la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps.

On distingue deux types de réactions chimiques :

- réactions rapides : évolution trop rapide ne pouvant pas être mesurée
- réactions lentes : évolution lente pouvant être mesurée

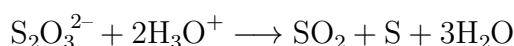
Exemples :

- La réaction de précipitation entre le sulfate de cuivre et l'hydroxyde de sodium est une réaction rapide :



Le précipité d'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) se forme très rapidement

- La réaction entre l'acide chlorhydrique et le thiosulfate de sodium est une réaction lente :

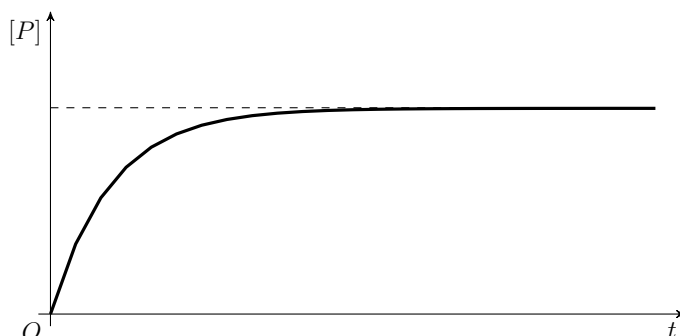


Le précipité jaune de soufre (S) se forme très progressivement au cours du temps.

1.2 Vitesse volumique

1.2.1 Vitesse volumique d'apparition d'un produit

La concentration d'un produit $[P]$ augmente au cours du temps.



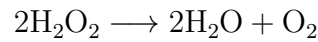
La vitesse volumique de formation d'un produit P est égale à la dérivée par rapport au temps de sa concentration $[P]$

Vitesse d'apparition d'un produit

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

— $v_{app}(P)$: vitesse d'apparition d'un produit ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

Exemple : On considère la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :

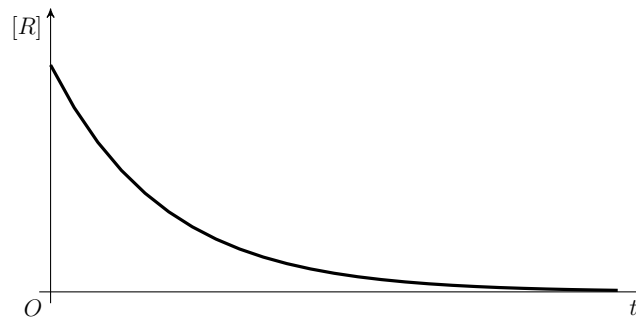


La vitesse d'apparition du dioxygène (O_2) et de l'eau (H_2O) ont pour expressions :

$$v_{app}(O_2) = \frac{d[O_2]}{dt} \quad v_{app}(H_2O) = \frac{d[H_2O]}{dt}$$

1.2.2 Vitesse volumique de disparition d'un réactif

La concentration d'un réactif $[R]$ diminue au cours du temps.



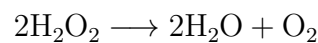
La vitesse volumique de disparition d'un produit R est égale à l'opposée de la dérivée par rapport au temps de sa concentration $[R]$

Vitesse de disparition d'un réactif

$$v_{disp}(R) = -\frac{d[R]}{dt}$$

— $v_{disp}(R)$: vitesse de disparition d'un réactif ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

Exemple : On considère la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



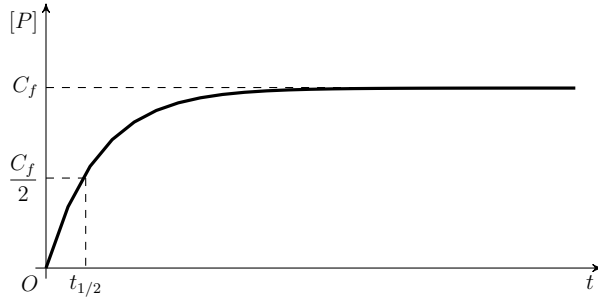
La vitesse de disparition de l'eau oxygénée (H_2O_2) a pour expression :

$$v_{disp}(H_2O_2) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

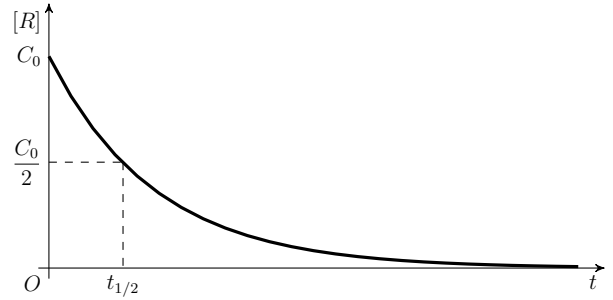
1.3 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle :

- la concentration d'un réactif limitant $[R]$ a atteint la moitié de sa valeur initiale
- la concentration d'un produit $[P]$ a atteint la moitié de valeur finale



Détermination de $t_{1/2}$ pour un produit



Détermination de $t_{1/2}$ pour un réactif

2 Loi de vitesse

La loi de vitesse est une relation mathématique établissant l'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps. Cette relation dépend de l'ordre de la réaction. On étudiera les réactions d'ordre 0 et 1.

2.1 Réaction d'ordre 0

2.1.1 Définition

La vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits d'une réaction d'ordre 0 est constante. Cette vitesse se maintient tant qu'il reste du réactif. La vitesse de disparition d'un réactif a pour expression :

Vitesse de disparition d'un réactif R pour une réaction d'ordre 0

$$v(R) = k$$

— $v(R)$: vitesse de disparition d'un réactif ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

— k : constante de vitesse ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

2.1.2 Loi d'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps

Pour toutes les réactions, l'expression de la vitesse de disparition d'un réactif R est donnée par la relation :

$$v(R) = -\frac{d[R]}{dt}$$

De plus, pour une réaction d'ordre 0, on a la relation :

$$v(R) = k$$

On peut en déduire que :

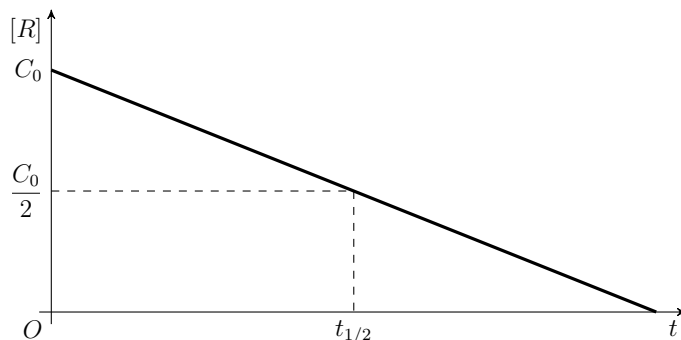
$$-\frac{d[R]}{dt} = k \quad \text{d'où} \quad \frac{d[R]}{dt} = -k$$

La primitive de cette dernière relation donne la loi d'évolution de la concentration du réactif R :

$$[R](t) = C_0 - kt$$

C_0 est une constante, c'est la concentration du réactif R à l'instant $t = 0$.

La représentation graphique de la concentration de R en fonction du temps est une droite décroissante. La pente de la droite correspond à la constante de vitesse k en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.



2.1.3 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 0 peut être déterminé :

- graphiquement
- par le calcul

Pour la détermination par le calcul du temps de demi-réaction, on sait que :

$$\text{à } t = t_{1/2}, [R] = \frac{C_0}{2}$$

En remplaçant dans l'expression de l'évolution de la concentration en fonction du temps, on a :

$$\begin{aligned} [R] = \frac{C_0}{2} &= C_0 - kt_{1/2} \quad \text{d'où} \quad \frac{C_0}{2} - C_0 = -kt_{1/2} \\ -\frac{C_0}{2} &= -kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{C_0}{2k} \end{aligned}$$

2.1.4 Reconnaître une loi de vitesse d'ordre 0

Il existe plusieurs méthodes pour vérifier si une réaction est d'ordre 0 :

- méthode 1 : vérifier que la représentation graphique de la concentration d'un réactif R en fonction du temps est une droite décroissante
- méthode 2 : vérifier que la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits est constante

2.2 Réaction d'ordre 1

2.2.1 Définition

La vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits d'une réaction d'ordre 1 est proportionnelle à la concentration d'un réactif $[R]$ ou d'un produit $[P]$. La vitesse de disparition d'un réactif a pour expression :

Vitesse de disparition d'un réactif R pour une réaction d'ordre 1

$$v(R) = k[R]$$

- $v(R)$: vitesse de disparition d'un réactif ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- k : constante de vitesse (s^{-1})
- $[R]$: concentration du réactif R (mol.L^{-1})

2.2.2 Loi d'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps

Pour toutes les réactions, l'expression de la vitesse de disparition d'un réactif R est donnée par la relation :

$$v(R) = -\frac{d[R]}{dt}$$

De plus, pour une réaction d'ordre 1, on a la relation :

$$v(R) = k[R]$$

On peut en déduire que :

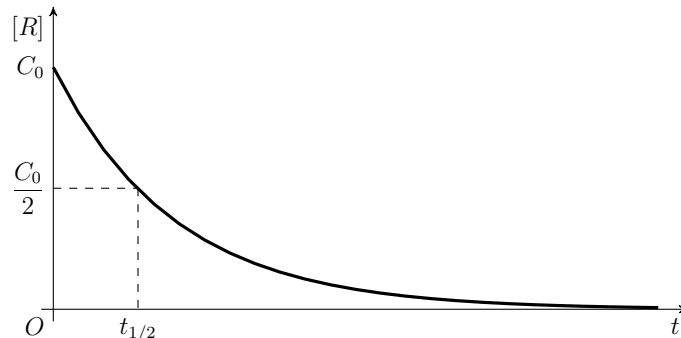
$$-\frac{d[R]}{dt} = k[R] \quad \text{d'où} \quad \frac{d[R]}{dt} + k[R] = 0$$

La résolution de cette équation différentielle donne la loi d'évolution de la concentration du réactif R :

$$[R](t) = C_0 e^{-kt}$$

C_0 est une constante, c'est la concentration du réactif R à l'instant $t = 0$.

La représentation graphique de la concentration de R en fonction du temps est une exponentielle décroissante. La constante de vitesse k s'exprime en s^{-1} .



2.2.3 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 1 peut être déterminé :

- graphiquement
- par le calcul

Pour la détermination par le calcul du temps de demi-réaction, on sait que :

$$\text{à } t = t_{1/2}, [R] = \frac{C_0}{2}$$

En remplaçant dans l'expression de l'évolution de la concentration en fonction du temps, on a :

$$\begin{aligned} [R] &= \frac{C_0}{2} = C_0 e^{-kt_{1/2}} \quad \text{d'où} \quad \frac{C_0}{2} = C_0 e^{-kt_{1/2}} \\ \frac{1}{2} &= e^{-kt_{1/2}} \quad \text{donc} \quad \ln \frac{1}{2} = \ln(e^{-kt_{1/2}}) \\ -\ln 2 &= -kt_{1/2} \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \end{aligned}$$

2.2.4 Reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1

Il existe plusieurs méthodes pour vérifier si une réaction est d'ordre 1 :

- méthode 1 : vérifier que la représentation graphique de la concentration d'un réactif R en fonction du temps est une courbe exponentielle décroissante
- méthode 2 : vérifier que la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits est proportionnelle à la concentration d'un réactif ou d'un produit.