

Introduction à la cinétique

Ce chapitre introduit la troisième grande partie vue en BTS chimiste en chimie générale (les deux autres étant les solutions aqueuses et la thermodynamique). L'étude des systèmes vus jusqu'à présent considérait l'équilibre atteint, sans se préoccuper de la vitesse à laquelle il était atteint. Dans le cas des réactions acido-basiques et redox (en général), l'équilibre est atteint rapidement et on ne peut étudier l'aspect cinétique. On s'intéresse donc maintenant aux réactions à vitesse moyenne, c'est-à-dire dont la vitesse peut être étudiée à notre échelle, dans un laboratoire par exemple (ce qui exclu les réactions infiniment lentes et infiniment rapides). Toutes les réactions étudiées sont thermodynamiquement possibles.

Savoir

Considérons la réaction : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

On a alors, par définition de l'avancement, $-\frac{dn_A}{\alpha} = -\frac{dn_B}{\beta} = \frac{dn_C}{\gamma} = \frac{dn_D}{\delta} = d\xi$.

Vitesse de formation instantanée d'une espèce chimique i

$$v_i = \frac{dn_i}{dt} = v_i \cdot \frac{d\xi}{dt} \text{ en mol.s}^{-1}$$

v_i est le nombre stoechiométrique algébrique, la vitesse de formation instantanée peut être négative. Dans ce cas, on parle de vitesse de disparition.

Vitesse instantanée de réaction

Pour une même réaction, il y a plusieurs vitesses instantanées de formation différentes : on définit donc une vitesse unique, caractéristique de la réaction, par :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \text{ en mol.s}^{-1}$$

Vitesse volumique de réaction

La vitesse de réaction est une grandeur extensive, donc sa valeur dépend du volume du système. Pour s'affranchir de ce problème, on définit une grandeur intensive, appelée vitesse volumique de réaction, et définie par :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \text{ en mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans le cas où le système a un volume constant, on a $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$

Loi de vitesse

La loi de vitesse est une relation empirique donnant la vitesse de réaction à instant donné t en fonction des concentrations de certains constituants à cet instant t :

$$v = f([A]_t, [B]_t, \dots)$$

Ordre de réaction

On dit qu'une réaction admet un ordre si sa loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [A]_t^p \cdot [B]_t^q$$

A, B... : réactifs (attention, les produits ne doivent pas apparaître)

p : ordre partiel par rapport à A

q : ordre partiel par rapport à B

p + q : ordre global de la réaction

k : constante de vitesse de la réaction.

Rmq : - il existe des réactions sans ordre (comme la synthèse de HBr)

- l'ordre d'une réaction peut varier au cours du temps (ordre initial \neq ordre courant)

Détermination expérimentale

- d'une vitesse de réaction : on procède à des mesures de concentration d'un des réactifs à des intervalles de temps réguliers. On trace alors la courbe de concentration en fonction du temps et la dérivée de cette courbe donne la vitesse instantanée. Ces mesures peuvent être non destructrices (mesures physiques comme l'absorbance, le pouvoir rotatoire...) ou destructrices (mesures chimiques comme un dosage réalisé après une trempe chimique).

- d'un ordre de réaction : on procède en plusieurs expériences, chacune visant à déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif. Pour cela, on étudie la loi de vitesse d'un mélange comportant un réactif en concentration négligeable devant tous les autres : ces derniers ont alors une concentration quasi constante durant l'expérience. La loi de vitesse s'écrit alors $v = k' \cdot [A]_t^p$ avec k' la constante de vitesse apparente. On peut ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport au réactif en défaut (ici A). On répète l'expérience en changeant ce réactif à chaque fois pour déterminer totalement la loi de vitesse.

Savoir-faire

Calculer l'influence de la température

La constante de vitesse d'une réaction chimique dépend de la température. Pour une réaction **élémentaire**, cette dépendance suit la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

A : facteur pré-exponentiel appelé facteur de fréquence

E_A : Energie d'activation de la réaction ($J \cdot mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits

Lorsque la température augmente, la vitesse d'une réaction augmente. L'énergie d'activation correspond à l'énergie à fournir pour que la réaction se fasse (un diagramme d'énergie permet de mieux voir la notion de *barrière énergétique*).

Connaître l'influence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction mais sans intervenir dans le bilan global de cette réaction. Comme il est régénéré, on ne l'utilise qu'en faibles quantités. Il intervient en fait dans le mécanisme et crée des intermédiaires réactionnels. Ceux-ci sont produits à partir de réaction à faible énergie d'activation, donc à grande vitesse. Le catalyseur transforme donc **une étape lente** en **plusieurs étapes rapides**.

Rmq : - la catalyse peut être homogène (dans la même phase que les réactifs) ou hétérogène (on utilise souvent des catalyseurs solides).
- la catalyse est très utilisée en biologie, sous forme de catalyse enzymatique (protéines qui sont des catalyseurs très sélectifs et très efficaces).

Tracer un diagramme d'énergie en fonction des coordonnées réactionnelles

Il faut savoir tracer ce type de diagramme, savoir où se situe un état de transition (maximum d'énergie), un intermédiaire réactionnel (minimum local d'énergie), savoir schématiser l'énergie d'activation. Il faut aussi être capable de tracer ce diagramme pour une réaction simple et pour la même réaction avec catalyseur pour montrer l'influence de celui-ci. Enfin, il faut savoir construire ces diagrammes pour des réactions de type SN_1 ou SN_2 .

Rmq : il existe aussi les diagrammes où en ordonnées on porte $\Delta_r G^\circ$ au lieu de l'énergie. Dans ce cas, il n'y a pas d'abscisse et les différents états représentés ne sont pas reliés entre eux par une courbe continue.