

Bases de cinétique

I Définition et mesure de la vitesse

A. Coefficients stœchiométriques

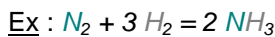
On appelle ν_i les **coefficients stœchiométriques**. C'est le nombre de molécules créées ou consommées pour effectuer une fois la réaction.

Ce coefficient est *positif pour les produit*, et *négatif pour les réactifs*.



B. Variables d'avancement

On appelle ξ l'**avancement généralisé** (ou de De Donde), tel que pour un avancement ξ , on a : $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$.



Avancement	N_2	H_2	NH_3
0	$n_{N_2}^0$	$n_{H_2}^0$	$n_{NH_3}^0$
ξ	$n_{N_2}^0 - \xi$	$n_{H_2}^0 - 3\xi$	$n_{NH_3}^0 + 2 \xi$

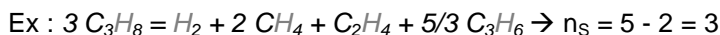
C. Analyse stœchiométrique

Une réaction fait généralement intervenir plusieurs transformations indépendantes. On détermine alors le **nombre de stœchiométries indépendantes** n_s , tel que :

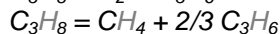
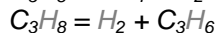
$$n_s = n_c - n_{ci}$$


Où n_c est le nombre de molécules intervenant dans la réaction

Et n_{ci} est le nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire le nombre d'atomes différents, intervenant dans la réaction



On a trois transformations indépendantes :



 Pour certaines réactions, on obtient un nombre de constituants indépendants nul. Il faut en fait considérer un groupe d'atome comme constituant indépendant.

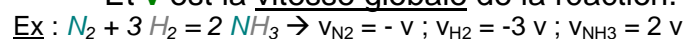


D. Vitesse

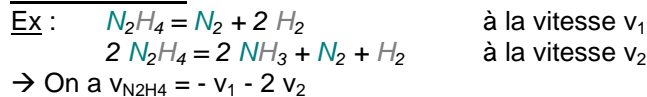
La **vitesse de consommation** ν_i d'un réactif (ou de formation d'un produit) est la quantité de matière transformée par unité de temps. La vitesse est extensive, elle peut dépendre du volume, de la masse, etc ... Elle est donnée par :

$$V_i = \nu_i V$$

Et v est la vitesse globale de la réaction.



Lorsqu'un constituant dépend de plusieurs transformations, on fait la somme des vitesses concernées.



Enfin, on peut exprimer la vitesse globale d'une réaction en fonction de la variation de concentration d'un réactant ou de l'avancement. On écrit :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{d(C_i)}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

E. Quelques techniques expérimentales de mesure de vitesse

1) Prises d'essai

Dans ce type de technique, il faut stopper la réaction dès le prélèvement. On effectue alors une **trempe** (refroidissement brusque) ou une dilution (vitesse très diminuée).

On dose ensuite un ou plusieurs réactifs selon une technique appropriée : dosage chimique, méthode électrochimique (potentiométrie, conductimétrie) ou méthode physique (chromatographie, spectrophotométrie, spectrométrie de masse, réfractométrie).

2) Analyse in situ

Cette technique permet le suivi continu d'une grandeur. Cependant on ne peut mesurer que certaines grandeurs physiques (pression, spectrophotométrie, polarimétrie, conductimétrie, colorimétrie).

3) Réactions rapides

Lorsque la réaction est trop rapide, on utilise une méthode permettant de mesurer la vitesse de réaction :

- ➔ **Méthode de relaxation**, on perturbe brusquement un système réactionnel à l'équilibre et on observe le retour au nouvel état d'équilibre ; on peut utiliser un saut de *température, pression ou pH*.
- ➔ **Méthode du flux stoppé**, à l'aide de seringues, les réactifs sont mélangés très rapidement et tout de suite mesurés par spectrophotométrie.

II. Cinétique formelle

La **loi de vitesse** est l'équation liant la vitesse aux facteurs de la réaction, comme la concentration et la température (parfois la pression).

A. Vitesse initiale, courante et courante fictive

Soit une réaction du type : $a_1A_1 + a_2A_2 \dots = b_1B_1 + b_2B_2 \dots$

1) Définitions

La vitesse dépend de la concentration des constituants. La **vitesse initiale** v_i ne dépend donc que des concentrations initiales des réactifs tandis que la **vitesse courante** v dépend de la concentration de tous les constituants à un instant t :

$$v_i = f \{ [A_1]_0, [A_2]_0 \dots \} \quad v = g \{ [A_1], [A_2], [B_1], [B_2] \dots \}$$

La **vitesse de courante fictive v^*** est une vitesse idéale, où celle-ci ne dépend toujours que des même constituants :

$$v^* = f \{ [A_1], [A_2] \dots \}$$

2) Facteur de branchement Φ

On écrit le **facteur de branchement Φ** , qui est l'écart de la vitesse par rapport à la vitesse idéale. On l'obtient par : $\Phi = v / v^*$

Ainsi on observe :

- ➔ $\Phi = 1$ (ou $v = v^*$), la loi de vitesse reste inchangée. Ce cas est très rare.
- ➔ $\Phi < 1$ (ou $v < v^*$), la réaction est auto-inhibée. Les produits ralentissent la réaction.
- ➔ $\Phi > 1$ (ou $v > v^*$), la réaction est auto-accélérée. Ce type de réaction est parfois explosif.

B. Influence des concentrations

1) Influence sur la vitesse initiale

On écrit la loi de vitesse initiale :

$$v_0 = k [A_1]_0^{n_{1,0}} [A_2]_0^{n_{2,0}} \dots$$

Où k_0 est la **constante de vitesse initiale**

Et $n = n_{1,0} + n_{2,0} \dots$ l'**ordre initial**, qui dépend du mécanisme de la réaction
($n_{\text{solvant}} = 0$)

Il n'existe que de très rares réactions dont les ordres initiaux sont exacts, mais généralement les ordres sont complexes.

2) Influence sur la vitesse courante

On écrit la loi de vitesse courante :

$$v = k [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots$$

De la même manière, le plus souvent il n'y a pas d'ordre courant simple pour une réaction.

C. Mesure des ordres

1) Méthode différentielle

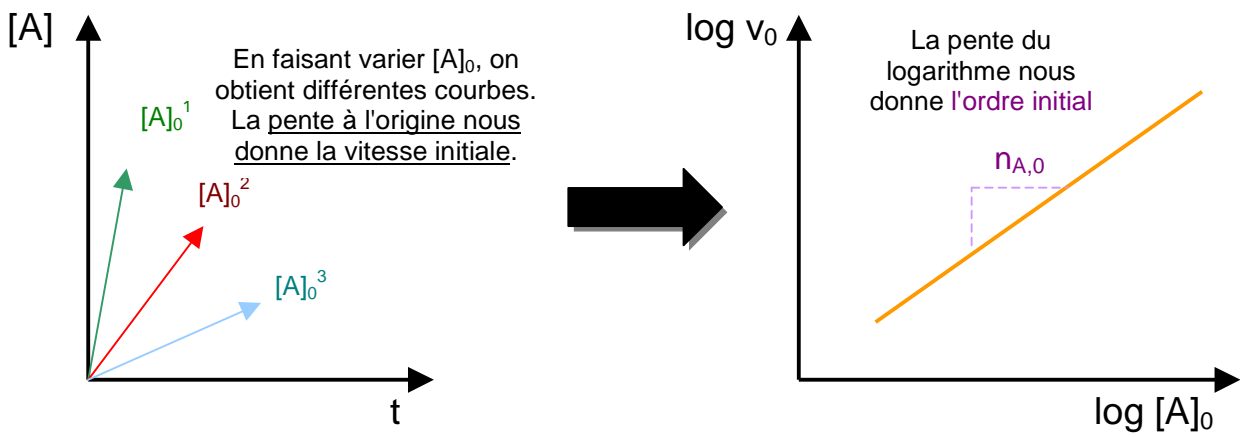
On peut appliquer cette méthode pour déterminer un ordre initial de réaction ou l'ordre courant d'une réaction avec un seul réactif. On ne fait alors varier qu'une seule concentration puis, on détermine l'ordre qui est la pente du logarithme.

► **Vitesse initiale**

Dans le cas d'une vitesse initiale, on veut ne faire varier que la concentration d'un seul réactif. Pour cela, on met tous les autres en excès. C'est une condition de Michaelis pour les vieux biochimistes ♥ qui lisent ceci !!

La vitesse initiale ne dépend alors plus que de la concentration. On détermine ensuite l'ordre par construction graphique.

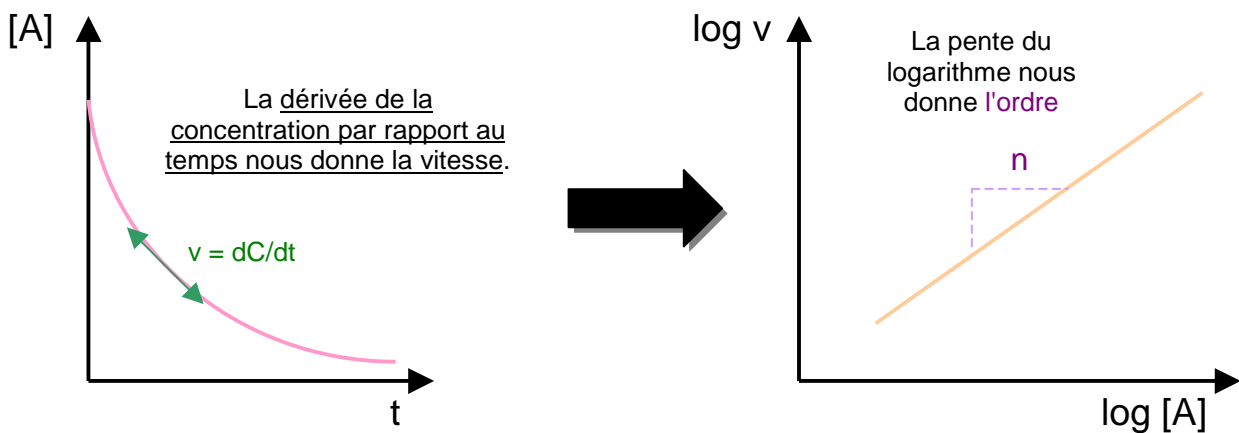
$$v_0 = K_0 \times [A]_0^{n_{A,0}} \Rightarrow \log(v_0) = \log(K_0) + n_{A,0} \times \log[A]_0$$



► Vitesse courante à un seul réactif

La vitesse courante d'une telle réaction ne dépend que d'une concentration. On applique alors la même méthode que précédemment, mais cette fois-ci on obtient la vitesse à partir de la courbe de concentration.

$$v = k \times [A]^n \Rightarrow \log(v) = \log(k) + n \times \log[A]$$



2) Méthode intégrale

Cette méthode n'est applicable qu'à des réactions avec un seul réactif. On observe qu'en fonction de l'ordre, la courbe de vitesse adopte une forme affine à certaines fonctions associées à la concentration. On observe que :

► Ordre 0

$$v = k[A]^0 = -\frac{1}{v_A} \times \frac{d[A]}{dt} \Leftrightarrow v_A \times k dt = -d[A]$$

$$\Rightarrow \int_0^t v_A \times k dt = \int_0^t -d[A] \Rightarrow v_A \times kt = [A]_0 - [A]$$

→ On obtient une courbe affine pour $[A] = f(t)$.

► Ordre 1

$$v = k[A]^1 = -\frac{1}{v_A} \times \frac{d[A]}{dt} \Leftrightarrow v_A \times k dt = -\frac{d[A]}{[A]}$$

$$\Rightarrow \int_0^t v_A \times k dt = \int_0^t -\frac{d[A]}{[A]} \Rightarrow v_A \times kt = \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)$$

→ On obtient une courbe affine pour $\ln [A] = f(t)$.

► **Ordre 2**

$$v = k[A]^2 = -\frac{1}{v_A} \times \frac{d[A]}{dt} \Leftrightarrow v_A \times kdt = -\frac{d[A]}{[A]^2}$$
$$\Rightarrow \int_0^t v_A \times kdt = \int_0^t -\frac{d[A]}{[A]^2} \Rightarrow v_A \times kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$$

→ On obtient une courbe affine pour $1/[A] = f(t)$.

► **Ordre courant à plusieurs réactifs**

Lorsqu'il y a plusieurs réactifs intervenant dans la loi de vitesse, on ne fait varier qu'une seule concentration en mettant les autres en excès. On peut ainsi appliquer l'une des méthodes précédentes pour calculer les ordres de vitesse.

Cependant, le mécanisme de la réaction, et donc la loi de vitesse, est souvent modifié dans de telles conditions. La seule méthode possible est alors une **méthode informatique**.

Remarque : Le **temps de demi-réaction** ou **période de demi-vie** est le temps au bout duquel la concentration initiale a diminué de moitié. On la détermine très simplement avec la méthode intégrale. Ce temps est très important pour les réactions de désintégration nucléaire.

D. Influence de la température

La loi de vitesse de la réaction dépend de la température. On la trouve en grâce à la **loi d'Arrhénius** :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On appelle **A** le **facteur pré-exponentiel**, et **E_a** est l'**énergie d'activation** de la réaction. On trouve ces valeurs en traçant le logarithme de la fonction.

Cependant il arrive que la constante de vitesse ne suive pas la loi d'Arrhénius, particulièrement lorsque l'on considère un grand intervalle de températures. On dit qu'elle n'a pas un comportement d'Arrhénius.

On obtient alors une courbe, et il faut corriger la loi d'Arrhénius.

$$k = A' \times T^n \times e^{-\frac{E_a'}{RT}}$$

