

Chapitre 10

CINETIQUE CHIMIQUE : VITESSE DE REACTION

La **cinétique chimique** est le domaine de la chimie qui étudie la vitesse des réactions chimiques, c'est-à-dire l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours du temps. Déterminer l'expression des facteurs dont dépend la vitesse permet de pouvoir la modifier pour des raisons industrielles par exemple – la ralentir, l'accélérer, la contrôler.

Dans cette étude de la cinétique chimique, toutes les réactions étudiées sont considérées comme totales et ont lieu à volume constant. Le système étudié est homogène et monophasé (constitué d'une seule phase liquide ou gazeuse) et fermé (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur).

I. Cinétique chimique

1) Système

On distingue l'ensemble étudié (le **système**) de ce qui existe et qui en est différent (**milieu extérieur, reste de l'Univers**).

Un système peut échanger de la matière et/ou de l'énergie avec le milieu extérieur.

On appelle système isolé un système qui n'échange rien, ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur. Un système est dit fermé s'il n'échange pas de matière, mais peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un système est appelé système ouvert s'il échange énergie et matière avec le milieu extérieur.

On ne s'intéressera dans ce cours qu'à la cinétique chimique d'un système fermé.

2) Cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude des vitesses de réaction.

On connaît des réactions chimiques se trouvant bloquées cinétiquement, c'est-à-dire dont la vitesse de réaction est nulle ou très faible ; et d'autres réactions, quasi-instantanées.

Par exemple : $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ est une réaction d'oxydoréduction entre les couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ de potentiel normal $E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ de potentiel normal $E^0 = 0 \text{ V}$. La réaction est thermodynamiquement quasi-totale. En pratique, elle ne se produit pas spontanément, il faut apporter de l'énergie (flamme) ou un catalyseur (platine). On parle de **blocage cinétique**.

Différents facteurs influent sur la cinétique de la réaction. Ce sont :

- la concentration des espèces en présence
- la température
- l'éclairement
- la présence de certains réactifs (catalyseur, initiateur)

II. Vitesse de réaction

1) Vitesse de réaction (volumique)

a) Définition

Considérons la réaction $\sum \nu_i B_i = 0$, avec $n_i(t)$ le nombre de moles de l'espèce B_i . On a vu que :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i x(t)$$

où $x(t)$ est l'avancement molaire.

La vitesse de réaction est : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ où $x(t)$ est l'avancement molaire de la réaction et V le volume.

Elle a pour unité le $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$; on rencontre aussi le $\text{mmol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ou le $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

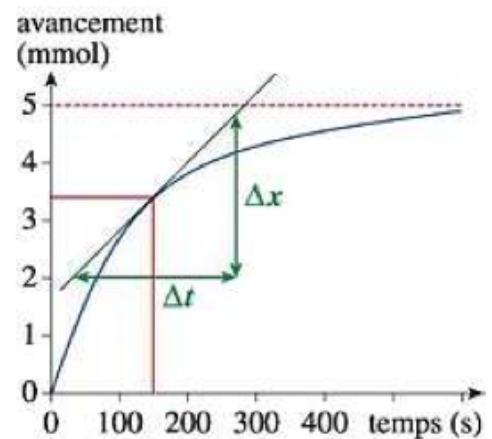
b) Détermination d'une vitesse volumique

On suppose que l'on a obtenu la courbe donnant l'avancement molaire en fonction du temps. On peut en

déduire la vitesse volumique : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$

Mathématiquement, la dérivée de x par rapport au temps correspond au coefficient directeur de la tangente au point considéré.

Donc en pratique, on commencera par tracer la tangente à $x = f(t)$ à la date t , puis on calcule le coefficient directeur de cette tangente puis on divise par le volume V de la solution.



2) Vitesses de formation et de disparition

Considérons la réaction $\sum \nu_i B_i = 0$, avec $n_i(t)$ le nombre de moles de l'espèce B_i .

On appelle vitesse de formation du corps B_i la quantité : $v_{f,i} = \frac{d[B_i]}{dt}$

Elle s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Elle est algébrique ; elle est positive pour un produit et négative pour un réactif.

On appelle vitesse de disparition du corps B_i la quantité : $v_{d,i} = -\frac{d[B_i]}{dt}$

Elle s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Elle est algébrique .

On a évidemment la relation : $v_{d,i} = -v_{f,i}$.

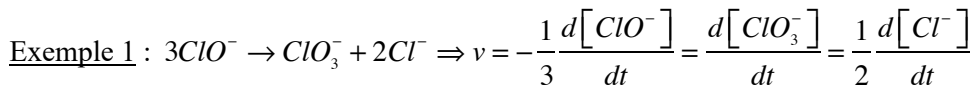
On utilisera plutôt la vitesse de formation pour les produits et la vitesse de disparition pour les réactifs.

Les vitesses de formation et de disparition sont liées à la vitesse de réaction :

$$v_{f,i} = \frac{d[B_i]}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(n_i(0) + \nu_i x)}{dt} = \nu_i \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \nu_i v$$

Propriété : $\forall i \quad \frac{d[B_i]}{dt} = \nu_i v$

Remarque : Il s'agit bien ici de la concentration $[B_i] = n_i / V$, et non d'une approximation de l'activité chimique. En particulier, on pourra parler de la concentration d'un gaz.



III. Influence de la concentration

La vitesse d'une réaction dépend du nombre de chocs entre particules, donc des concentrations : il y aura d'autant plus de chocs que les réactants seront plus nombreux.

1) Réaction avec ordre

Définition : La réaction $a_1 A_1 + a_2 A_2 \rightarrow a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2$ admet un ordre si, à température constante, la vitesse est un monôme des concentrations des réactifs, c'est-à-dire si elle se met sous la forme :

$$v = k [A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2}$$

k est la constante de vitesse, elle dépend de la température. $k > 0$

α_i est l'ordre partiel par rapport à A_i

$\alpha_1 + \alpha_2$ est l'ordre total de la réaction.

Remarques :

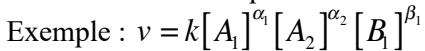
→ α_1 et α_2 n'ont a priori pas de rapport avec les coefficients stoechiométriques a_1 et a_2 .

→ On dit que la réaction suit la loi de Van't Hoff si les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométrique, c'est-à-dire si la vitesse s'écrit de la manière suivante :

$$v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$$

→ Les ordres partiels α_i sont très souvent des nombres entiers naturels ou demi-entiers petits : 0, 1/2, 1, 3/2, 2, plus rarement 5/2 ou 3.

→ Il arrive des fois que la vitesse dépende de la concentration d'un produit (réaction autocatalysée).



→ Il arrive que la vitesse dépende de la concentration d'un réactif qui ne figure pas dans l'équation-bilan : Ce composé est alors un catalyseur.

→ L'unité de k dépend de l'ordre total de la réaction.

2) Dégénérescence de l'ordre

Considérons la réaction : $a_1 A_1 + a_2 A_2 = a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2$

Supposons qu'elle est ordonnée et que sa vitesse s'écrit : $v = k [A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2}$

Si le corps A_2 est en quantité beaucoup plus importante que A_1 , alors sa concentration ne varie quasiment pas.

$[A_2] = \text{cte}$. Posons $k' = k [A_2]^{\alpha_2}$. Alors v se met sous la forme : $v = k' [A_1]^{\alpha_1}$

La réaction paraît d'ordre α_1 et non d'ordre $\alpha_1 + \alpha_2$. On parle de **dégénérescence de l'ordre**.

3) Réaction sans ordre

Une réaction non ordonnée est une réaction dont la vitesse ne se met pas sous la forme d'un monôme des concentrations.

Par exemple, considérons la réaction : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \leftrightarrow 2 \text{HBr}$. Sa vitesse s'écrit : $v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k' + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$, ce n'est pas

un monome des concentrations : Cette réaction n'est pas ordonnée.

IV. Influence de la température

1) Constante de vitesse

Considérons la réaction : $a_1 A_1 + a_2 A_2 = a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2$. Supposons qu'elle est ordonnée et que sa vitesse s'écrit : $v = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2}$. La constante de vitesse k est une constante pour une température donnée, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas des concentrations, a fortiori du temps. Elle dépend toutefois de la température et caractérise une réaction donnée.

Son unité dépend de l'ordre de la réaction.

Si on a : $v = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2}$, k s'exprime en $\text{mol}^{1-\alpha_1-\alpha_2} \cdot \text{m}^{3(\alpha_1+\alpha_2-1)} \cdot \text{s}^{-1}$.

2) Loi d'Arrhénius

La vitesse d'une réaction dépend de la température : plus celle-ci est élevée, plus les réactants s'agitent, augmentant ainsi les chances de collisions. La vitesse d'une réaction est donc une fonction croissante de la température.

La constante cinétique k est caractéristique de la réaction et dépend de la température selon la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

T est la température exprimée en kelvin ; R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; E_a est l'énergie d'activation. A est le facteur préexponentiel, encore appelé facteur de fréquence; il a la même unité que k .

La loi d'Arrhénius est une loi semi-empirique (c'est-à-dire expérimentale, puis étayée par la théorie).

L'énergie d'activation d'une réaction, notée E_a , représente l'énergie minimale que l'on doit fournir aux réactifs pour que la réaction chimique s'effectue. C'est une barrière d'énergie, elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et est toujours positive.

k est une fonction croissante de T ; on retrouve le fait que **la vitesse de réaction, quelle que soit la réaction envisagée, est une fonction croissante de la température.**

Les illustrations tout comme les applications sont nombreuses. Pour faire une mesure expérimentale, on procèdera très souvent à une trempe, c'est-à-dire on refroidira brutalement la solution pour bloquer ou du moins ralentir la cinétique de la réaction.