

Cours S1.3 : Cinétique chimique

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques : concentrations, température, éclaircissement, catalyseur, inhibiteur, ... etc.

Influence des concentrations des réactifs

- Comme il a été vu en terminale S, dans la plupart des cas, la vitesse des réactions diminue quand les concentrations en réactifs diminuent. C'est le cas en particulier lors de l'avancement de la réaction chimique.

- On a démontré expérimentalement, qu'à température et volume constants et dans de nombreux cas, la vitesse volumique de réaction peut s'exprimer sous la forme d'un monôme des concentrations en réactifs. Soit pour l'équation de réaction : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ on exprime la vitesse volumique de réaction :

$$v = k [A]^p [B]^q \text{ (expression de la vitesse)}$$

– k est appelée la constante de vitesse de la réaction, elle ne dépend pas des concentrations, mais elle varie avec la température, on peut aussi la noter $k(T)$; contrairement aux constantes d'équilibre elle a une unité mais elle dépend de l'expression de la vitesse (cf. exemples).

– p et q sont les ordres partiels relatifs aux réactifs, ils sont :

- déterminés expérimentalement,
- positifs ou nuls,
- entiers ou demi-entiers,
- La somme $p + q = n$ est appelée l'ordre global de la réaction.

- On dit qu'une réaction chimique est d'ordre "n", quand il est possible de mettre sa vitesse sous la forme du monôme précédent. Dans le cas contraire, elle est dite « sans ordre ».

Exemples expérimentaux :

- $2 N_2O_5 = O_2 + 2 N_2O_4$; en solution dans CCl_4 : $v = k [N_2O_5]$;
la réaction est d'ordre 1 ; l'unité de k est donc s^{-1} .

- $2 NO + 2 H_2 = N_2 + 2 H_2O$; en phase gazeuse : $v = k [NO]^2 [H_2]$;
la réaction est d'ordre 3 avec des ordres partiels 2 pour NO et 1 pour H_2 ;
l'unité de k est donc $mol^2 \cdot L^{-2} \cdot s^{-1}$.

- $Br_2 + H_2 = 2 HBr$; à 400 °C en phase gazeuse :

$$v = \frac{k [H_2] [Br_2]^{0,5}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} ; \text{ la réaction est sans ordre et elle dépend de la concentration du produit.}$$

Conclusion :

L'ordre d'une réaction, s'il existe, est une grandeur expérimentale qui dépend des conditions opératoires et qui ne peut pas être fixé par une simple lecture des coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction. Certaines réactions peuvent avoir un ordre simple au début et devenir sans ordre au cours du temps, car la composition du système devient plus complexe.

Influence des concentrations des catalyseurs, inhibiteurs et produits

La concentration d'un constituant autre qu'un réactif peut intervenir dans l'expression de la vitesse, par exemple un des produits formés (cf. réaction de formation de HBr) :

- dans le cas d'un catalyseur qui n'apparaît pas dans l'équation de réaction (espèce spectatrice), on doit le faire apparaître dans l'expression de la vitesse avec un ordre partiel positif.
- dans le cas d'un inhibiteur qui n'apparaît pas dans l'équation de réaction (espèce spectatrice), on doit le faire apparaître dans l'expression de la vitesse avec un ordre partiel négatif.
- dans le cas d'un produit, on doit le faire apparaître dans l'expression de la vitesse avec un ordre partiel positif (auto-catalyse) ou négatif (auto-inhibition).

Influence de la température – Loi semi-empirique d'Arrhenius

- Des constatations expérimentales sur l'augmentation de la vitesse avec l'augmentation de la température ont amené Arrhenius (chimiste suédois 1859-1927) à introduire une relation entre la température (T) et la constante de vitesse k(T) :
$$\frac{d(\ln k(T))}{dT} = \frac{E_a}{R T^2} \quad (1)$$

- E_a est l'énergie d'activation, c'est une grandeur expérimentale très souvent positive (J.mol⁻¹),
- T est la température absolue en Kelvin (K),
- R est la constante des gaz parfaits, **R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹**.

- En supposant l'énergie d'activation indépendante de la température, ce qui est observé pour les faibles variations de température, la relation (1) permet de retrouver la constante de vitesse k(T) :

$$k(T) = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2) \text{ quand } E_a > 0 \text{ k(T) est une fonction croissante}$$

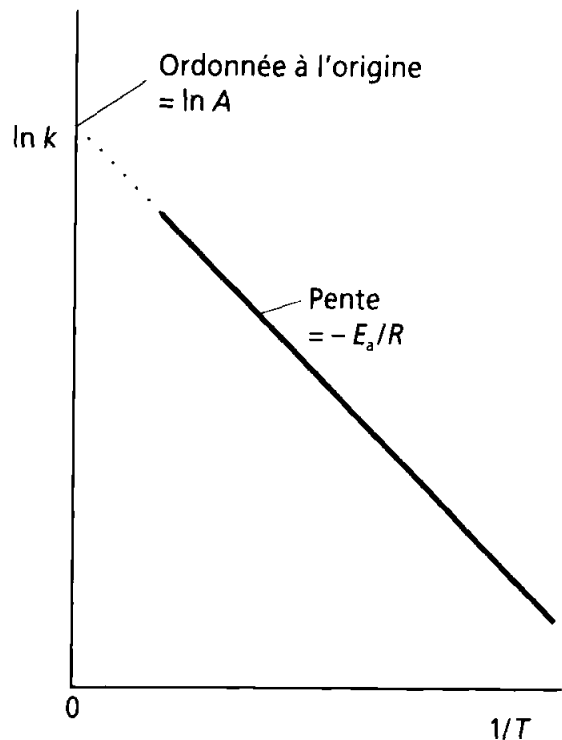
A est un facteur qui est indépendant de T, il a la même unité que k.

- Dans cette relation :
 - quand A augmente la constante de vitesse augmente, en effet A représente l'efficacité des collisions entre les réactifs (facteur de fréquence des collisions et facteurs stériques lors des chocs) ;
 - quand l'énergie d'activation (E_a) augmente la constante de vitesse diminue, l'énergie d'activation représente une « barrière énergétique » pour la transformation des réactifs en produits.

- La représentation de la fonction ln(k(T)) en fonction de 1/T, que l'on appelle diagramme d'Arrhenius (cf. ci-contre), doit donner une droite si la théorie d'Arrhenius est respectée.

En effet à partir de (2) on obtient :

$$\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$



On constate que la pente de la droite est égale à $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ et que l'ordonnée à l'origine donne ln A.

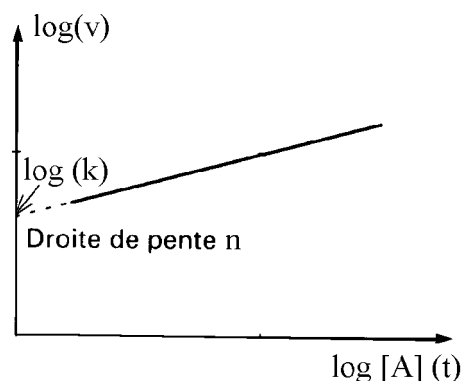
Détermination d'un ordre de réaction si la vitesse de réaction ne dépend que d'une concentration :

A – Méthode différentielle pour une expression simplifiée de la vitesse

Dans le cas, où l'expression de la vitesse ne dépend que d'un seul réactif A, on peut écrire :

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad \text{avec } \nu < 0 \quad \text{car A est un réactif.}$$

● On peut alors calculer la vitesse à tout instant ; en effet, la dérivée de la concentration de A par rapport au temps est la pente de la tangente à la courbe $[A] = f(t)$ et la vitesse de réaction est le quotient de cette pente par le coefficient stœchiométrique algébrique ν .



● Or $v = k[A]^n$, soit $\log(v) = \log(k) + n \log[A]$; si on porte la fonction $\log(v) = g(\log[A])$, on atteint simplement l'ordre global n et la constante de vitesse k (cf. ci-dessus).

B – Méthode intégrale pour une expression simplifiée de la vitesse

Présentation

Elle consiste à partir des résultats expérimentaux (concentration $[A]$ et temps t), à postuler un ordre pour la vitesse de réaction, à intégrer la relation cinétique obtenue et à vérifier par une méthode graphique ou numérique la correspondance entre les résultats de cette intégration et les valeurs expérimentales.

Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, la durée nécessaire pour épuiser la moitié du réactif limitant (en défaut) initialement présent. Dans le cas d'un seul réactif on a : $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$

Ordre 0 pour un seul réactif

● $\alpha A = \text{Produits}$

$v = k[A]^0 = k$ (expression de la vitesse) et $v = \frac{1}{\nu_A} \times \frac{d[A]}{dt}$ (définition de la vitesse)

=> équation cinétique $v = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k$, car A est un réactif et $\nu_A = -\alpha < 0$

=> que l'on peut intégrer pour obtenir : $[A](t) = [A]_0 - \alpha k t$

L'évolution de la concentration de A avec le temps est une fonction linéaire décroissante.

● L'unité de k est : $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

● $t_{1/2} = -\frac{1}{\alpha k} \times ([A](t_{1/2}) - [A]_0) = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$;

Le temps de demi-réaction est donc proportionnel à $[A]_0$.

● L'ordre global nul est très rare, il nécessite des conditions très spéciales.

Ordre 1 pour un seul réactif

- $\alpha A = \text{Produits}$

$v = k [A]$ (expression de la vitesse) et $v = \frac{1}{\nu_A} \times \frac{d[A]}{dt}$ (définition de la vitesse)

=> équation cinétique $v = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]$, car A est un réactif et $\nu_A = -\alpha < 0$

=> que l'on peut intégrer pour obtenir : $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha k t$

=> en passant par la fonction exponentielle, on obtient : $[A](t) = [A]_0 \times \exp(-\alpha k t)$

L'évolution de la concentration de A avec le temps est une fonction exponentielle décroissante.

- L'unité de k est : s^{-1}

- $t_{1/2} = -\frac{1}{\alpha k} \times \ln\left(\frac{[A](t_{1/2})}{[A]_0}\right) = \frac{\ln 2}{\alpha k}$; le temps de demi-réaction est donc indépendant de $[A]_0$.

- C'est le cas des désintégrations radioactives et de nombreuses dissociations chimiques.

Ordre 2 pour un seul réactif

- $\alpha A = \text{Produits}$

$v = k [A]^2$ (expression de la vitesse) et $v = \frac{1}{\nu_A} \times \frac{d[A]}{dt}$ (définition de la vitesse)

=> équation cinétique $v = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$, car A est un réactif et $\nu_A = -\alpha < 0$

=> que l'on peut intégrer pour obtenir : $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t \Rightarrow [A](t) = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \alpha k t}$

- L'unité de k est : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

- $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k} \times \left(\frac{1}{[A](t_{1/2})} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$;

Le temps de demi-réaction est donc proportionnel à $1/[A]_0$ (inversement proportionnel à $[A]_0$).

- Exemples :



C – Conclusion

- À partir des résultats précédents, on va chercher à les confronter aux résultats expérimentaux.

En fait, on peut vérifier différents types de relations en fonction des hypothèses d'ordre :

- l'alignement de points en fonction du temps, graphiquement ou par régression linéaire ;
- la faible variation des valeurs théoriques des constantes de vitesse ;
- la faible variation des temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale.

Pour cela, on utilisera la comparaison des incertitudes-type.

Tableau récapitulatif :

ordre	Fonction affine	Valeur de k	temps de demi-réaction $t_{1/2}$
0	$[A](t) = [A]_0 - \alpha k t$	$k = \frac{[A]_0 - [A](t)}{\alpha \times t}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \alpha k}$
1	$\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha k t$	$k = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A](t)}\right)}{\alpha \times t}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$
2	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$	$k = \frac{\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0}}{\alpha \times t}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$

- La méthode intégrale peut dans certains cas laisser un doute, c'est pourquoi il faut vérifier la validité des hypothèses pour les différents ordres et les comparer, afin de choisir celle qui est la plus satisfaisante.

Détermination d'un ordre de réaction si la vitesse de réaction dépend de plusieurs concentrations :

- Les méthodes pour déterminer les ordres et les constantes de vitesse exigent une expression de la vitesse suffisamment simple. En effet, pour une réaction d'équation bilan : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, l'expression courante de sa vitesse, si elle est avec ordre, s'écrit : $v = k [A]^p [B]^q$.
- La résolution est déjà trop complexe, si on considère que les concentrations de A et B varient au cours de la réaction.
- Il faut donc arriver à simplifier l'expression de la vitesse pour qu'une seule concentration y apparaisse :

$$v = k_1 [A]^p \text{ ou } v = k_2 [B]^q \text{ ou } v = k_3 [A]^n \text{ ou } v = k_4 [B]^n$$

A - Dégénérescence de l'ordre, cas d'un réactif en large excès

- Pour la même équation bilan : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, une simplification importante est apportée à l'expression de la vitesse lorsque l'un des deux réactifs est en grand excès, par exemple B. Pour cela il faut que $[B]_0 \gg \frac{\beta}{\alpha} \times [A]_0$ (on peut considérer cette hypothèse à partir d'un facteur 10).
- La variation de la concentration de B au cours du temps est alors négligeable $[B](t) \approx [B]_0$.
- L'expression de la vitesse s'écrit donc : $v = k [B]_0^q [A]^p = k_{app} [A]^p$ avec $k_{app} = k [B]_0^q = cste$. k_{app} est appelée constante de vitesse apparente, elle dépend des conditions initiales ($[B]_0$) et de l'ordre partiel (q) par rapport à B, mais pas du temps.
- On est alors ramené à une expression de la vitesse relative au seul réactif A. Cela permet de déterminer dans ces conditions l'ordre partiel par rapport à A (p), que l'on appelle l'ordre global apparent (ou pseudo-ordre) et qui est différent en général de l'ordre global de la réaction (n), ($p \leq n = p + q$) ; c'est pourquoi on parle de dégénérescence de l'ordre.

- Dans ce cas précis, on ne peut déterminer que l'ordre partiel p du réactif A et la constante apparente k_{app} qui dépend de k , $[B]_0$ et q .
- L'application expérimentale de cette simplification théorique s'appelle la méthode d'isolement d'Ostwald ; on peut la réaliser de telle sorte que deux expériences bien choisies donnent des résultats qui permettent d'atteindre les ordres partiels p et q , l'ordre global n et la constante de vitesse k (cf. exercice).
- On peut effectuer l'opération inverse en prenant A en large excès alors on aura une autre situation où : $v = k [B]^q [A]_0^p = k'_{app} [B]^q$ avec $k'_{app} = k [A]_0^p = cste$. Il faut faire une nouvelle étude expérimentale pour déterminer l'ordre partiel q du réactif B et la constante apparente k'_{app} qui dépend de k , $[A]_0$ et p .

N.B. : Dans le cas des solvants, par exemple l'eau pour une solution aqueuse, la dégénérescence de l'ordre s'applique. En effet, par définition le solvant est en large excès par rapport aux solutés, on considère que sa concentration est constante et on ne peut pas déterminer son ordre partiel même si le solvant intervient dans l'équation bilan de la réaction chimique.

Dans le cas d'un catalyseur, il y a aussi dégénérescence de l'ordre si on peut considérer que sa concentration demeure constante au cours du temps.

B - Cas des réactifs en quantité stœchiométrique

- Pour la même équation bilan : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, si les réactifs sont initialement dans les proportions stœchiométriques, on a alors, à tout instant, une relation supplémentaire :

$$\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta} \Leftrightarrow \frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta} \Leftrightarrow [B](t) = \frac{\beta}{\alpha} \times [A](t)$$

- L'expression de la vitesse se simplifie en :

$$v = k [A]^p [B]^q = k [A]^p \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [A]^q = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [A]^{p+q} = k' [A]^n \text{ avec } k' = cste.$$

- On peut alors atteindre n l'ordre global de la réaction et k'' une autre constante apparente.

N.B. : si α et β sont égaux, alors la constante de vitesse k' vaut exactement k , car $\beta/\alpha = 1$.

C - Méthode des temps de demi-réaction

Pour une réaction l'étude des temps de demi-réaction en fonction des conditions initiales peut donner des indications sur les ordres partiels des différents réactifs et/ou catalyseur.

- S'il s'agit d'un réactif qui n'est pas en large excès, le doublement de sa concentration initiale et la mesure du nouveau $t_{1/2}$ permet de relier à l'étude théorique la valeur de l'ordre partiel :
 - ◆ si $t_{1/2}$ est doublé (proportionnalité), c'est un ordre nul ;
 - ◆ si $t_{1/2}$ est inchangé (constant), c'est un ordre un ;
 - ◆ si $t_{1/2}$ est divisé par 2 (proportionnalité inverse), c'est un ordre deux.
- S'il s'agit d'un réactif en large excès ou d'un catalyseur, le doublement de sa concentration initiale et la mesure du nouveau $t_{1/2}$ permet de calculer la nouvelle valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} et d'en déduire l'ordre partiel par linéarisation (fonction logarithme) :

$$k_{app} = k [B]_0^q \Rightarrow \log(k_{app}) = \log(k) + q \times \log([B]_0)$$