



Cinétique des réactions chimiques

Prérequis

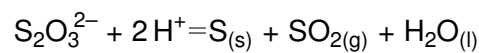
- Étudier l'avancement final d'une réaction : cas équilibré, cas quasi-totale et cas d'une rupture d'équilibre C1
- Quotient de réaction (Q_r), activité d'une espèce ($a(X)$) et constante d'équilibre (K°) C1
- Dosage, titrage Lycée & TP

I Vitesse de réaction chimique

I.A Notion de vitesse de réaction

Exemple d'expérience

Nous étudions la dismutation du thiosulfate en milieu acide :



Expérience	$V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ (mL)	V_{H^+} (mL)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (mL)	t_{tot} (min)
1				
2				
3				
4				

Conclusion : quand la concentration des réactifs augmente, la réaction est plus rapide.

I.B Définition

À connaître

Pour une réaction, nous définissons :

$$\rightsquigarrow \text{vitesse de réaction} : v_\xi = \frac{d\xi}{dt}$$

$$\rightsquigarrow \text{vitesse volumique de réaction} : v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \underset{v=\text{cte}}{=} \frac{dx}{dt}$$

I.C Vitesse (volumique) de formation / consommation

À connaître

Pour un réactif/produit, la vitesse (volumique) est égale :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$$

où $\nu_i > 0$ pour un produit et $\nu_i < 0$ pour un réactif.

Pour un réactif, nous parlons de vitesse de consommation (ou de disparition) et pour un produit, nous parlons de vitesse de formation (ou d'apparition).

Savoir-faire

Donner la vitesse de formation d'un réactif et de consommation d'un produit

Remarque : les vitesses volumiques de formation, de consommation et la vitesse volumique globales sont égales par définition.

II Réaction d'ordre

À connaître

Si une réaction admet un ordre de réaction, alors sa vitesse (volumique) de réaction s'écrit sous la forme :

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

avec :

- ↪ k : la constante de vitesse dont l'unité dépende des valeurs de p, q, \dots ;
- ↪ p, q : les ordres partiels (ou apparent) pour les espèces A, B, ... ;
- ↪ $\ell = p + q + \dots$: l'ordre global de la réaction ;

Remarque : a priori p et q ne sont pas des entiers.

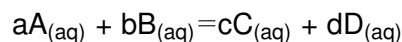
Savoir-faire

Pour une réaction d'ordre, donner la forme de la vitesse (volumique).

Application 1 : unité de k

Énoncé

Soit la réaction :



Cette réaction possède un ordre global de 3 et un ordre partiel de 1 pour A.

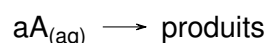
- ① Quel est l'ordre partiel pour B ?
- ② Quelle est l'unité de k , la constante de vitesse ?

Solution

- ① Ordre de B : $q = 2$
- ② $[k] = \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$

III Réaction à un seul réactif

Dans la suite, la réaction étudiée est de la forme :



et nous supposons qu'elle admet un ordre, ainsi :

$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^p$$

et nous notons $[A]_0$ la concentration initiale de l'espèce A. Nous étudions trois cas particuliers d'ordre : $p = 0$, $p = 1$ puis $p = 2$.

III.A Réaction d'ordre $p = 0$

À connaître

Définition du temps de demi-réaction

Savoir-faire

Retrouver les résultats suivants sur une réaction particulière :

- ↪ $v = cte = v_0$ ne dépend pas de la concentration initiale $[A]_0$;
- ↪ montrer que $[A](t) = akt + [A]_0$ (fonction affine) ;
- ↪ $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ka}$;

III.B Réaction d'ordre $p = 1$

Savoir-faire

Retrouver les résultats suivants sur une réaction particulière :

- ↪ montrer que $[A](t) = [A]_0 e^{-kat}$;
- ↪ l'écrire sous forme d'une fonction affine : $\ln([A]) = -kat + \ln([A]_0)$;
- ↪ $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ka}$;
- ↪ $t_{1/2} = cte$ ne dépend pas de la concentration initiale $[A]_0$.

III.C Réaction d'ordre $p = 2$

Savoir-faire

Retrouver les résultats suivants sur une réaction particulière :

- ↪ montrer que $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kat$ (déjà sous forme affine) ;
- ↪ $t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$;

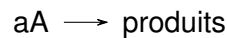
III.D Tableau résumé

Ordre	0	1	2
Concentration	$[A](t) = [A]_0 - kat$	$[A](t) = [A]_0 e^{-kat}$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kat$
Graphique	$[A] = f(t)$	$\ln([A]) = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2ka}$	$\frac{\ln(2)}{ka}$	$\frac{1}{ka[A]_0}$

Application 2 : Ordre de réaction

Énoncé

Soit la réaction :



La réaction admet un ordre α par rapport à A .

- ① Écrire la loi de vitesse. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la concentration en $[A]$.
- ② En déduire l'évolution entre la concentration $[A]$ en fonction du temps pour les cas suivants :
 1. $\alpha = 0$;
 2. $\alpha = 1$;
 3. $\alpha = 2$;
- ③ En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans les trois cas.
- ④ (⚠ question facultative en colle) Établir la relation $[A] = f(t) \forall \alpha$. On prendra soin du cas $\alpha = 1$.

Solution

①

$$v = k[A]^\alpha = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

② (voir cours) Cas $\alpha = 0$:

$$[A](t) = [A]_0 - kat$$

Cas $\alpha = 1$:

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kat}$$

Cas $\alpha = 2$:

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kat$$

③ Cas $\alpha = 0$:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ka}$$

Cas $\alpha = 1$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ka}$$

Cas $\alpha = 2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0}$$

④ Si $\alpha \neq 1$:

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (\alpha - 1)akt$$

On peut au passage rapidement vérifier les expressions pour $\alpha = 0$ et $\alpha = 2$. Pour $\alpha = 1$, la résolution est faite à la Q3.

En passant, nous pouvons également calculer

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-\alpha} (2^{\alpha-1} - 1)}{(\alpha - 1) ka}$$

et vérifier qu'il correspond aux expressions dans les cas $\alpha = 0$ et $\alpha = 2$.

IV Méthodes expérimentales de détermination de l'ordre

En TP, la mesure d'une grandeur comme l'absorbance ou la conductivité, nous permet d'obtenir la concentration de l'espèce A, $[A]$ au cours du temps.

Comment déterminer la loi de vitesse, c'est-à-dire k et p , à partir de cette mesure ?

IV.A Méthode différentielle

À connaître

Principe de la méthode :

- ↪ si la réaction admet un ordre $\ln(v) = \ln(k) + p \ln [A]$;
- ↪ calculer (numériquement) $v(t) = \frac{d[A]}{dt}$;
- ↪ tracer $\ln(v) = f(\ln([A]))$: l'ordonnée à l'origine donne $\ln(k)$ et la pente l'ordre.

Avantage(s) :

- ↪ donne directement l'ordre et (presque) directement la constante de vitesse ;

Inconvénient(s) :

- ↪ nécessite une grande densité de mesure pour que la dérivée soit précise

IV.B Méthode intégrale

À connaître

Principe de la méthode :

- ↪ tracer les graphiques pour chaque ordre ;
- ↪ déduire l'ordre p à partir de celui qui donne une droite ;
- ↪ la régression linéaire vous donne aussi la constante de vitesse k .

Avantage(s) :

- ↪ rapide à mettre en œuvre ;

Inconvénient(s) :

- ↪ nécessite une acquisition longue (sinon n'importe quelle courbe ressemble à une droite) ;
- ↪ ne fonctionne que pour les ordres 0, 1 ou 2.

IV.C Méthode $t_{1/2}$

À connaître

Principe de la méthode :

- ↪ soit la concentration est donnée à plusieurs instants ;
- ↪ soit le graphique de la concentration en fonction du temps est donnée ;
- ↪ soit l'expérience est faite pour différentes concentrations initiales, les différents $t_{1/2}$ sont données ;
- ↪ la variation des $t_{1/2}$ permet d'en déduire l'ordre :
 - ▶ si $t_{1/2} = cte$: ordre 1 ;
 - ▶ si $t_{1/2}$ double quand $[A]_0$ est divisée par 2 : ordre 2 ;

- ▶ si $t_{1/2}$ est divisée par 2 quand $[A]_0$ est divisée par 2 : ordre 0 (évidemment graphiquement, pas besoin du $t_{1/2}$);

↪ la valeur de $t_{1/2}$ permet de déduire la constante de vitesse

Avantage(s) :

↪ lecture graphique / données ;

Inconvénient(s) :

↪ expérience suffisamment longue pour avoir des données exploitables ;

↪ ou plusieurs expériences nécessaires ;

Application 3 : Méthode de $t_{1/2}$: tableau de données

Énoncé

Soit trois expériences différentes, pour chacune les temps de demi-réaction sont donnés pour différentes concentrations initiales :

$[A]_0$ (mol/L)	1×10^{-2}	2×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}	Réaction (a)
$t_{1/2}$ (s)	66	134	375	652	

$[A]_0$ (mol/L)	1×10^{-2}	2×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}	Réaction (b)
$t_{1/2}$ (s)	42	40	49	45	

$[A]_0$ (mol/L)	1×10^{-2}	2×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}	Réaction (c)
$t_{1/2}$ (s)	491	252	98	48	

① Déterminer pour chaque réaction s'il s'agit d'un ordre 0, 1, ou 2.

Solution

①

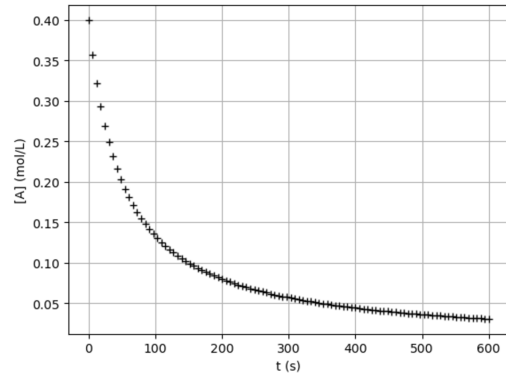
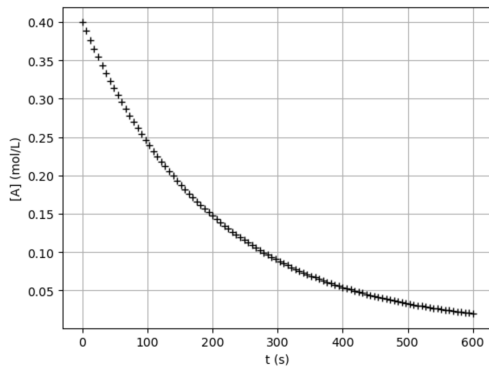
La réaction (a) est d'ordre 0, car $t_{(1/2)} = \frac{[A]_0}{2ak}$ est proportionnel à la concentration initiale.

La réaction (b) est d'ordre 1, car $t_{(1/2)} = \frac{\ln(2)}{ak}$ est constant.

La réaction (c) est d'ordre 2, car $t_{(1/2)} = \frac{1}{ak[A]_0}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale.

Application 4 : Méthode de $t_{1/2}$: graphiques

Énoncé



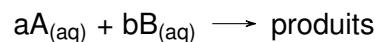
- ① Justifier qu'aucun graphique ne peut-être correspondre à une réaction d'ordre 0.
- ② Parmi les deux graphiques précédents, déterminer à l'aide des temps de demi-réaction, lequel correspond à un ordre 1 et lequel correspond à un ordre 2.

Solution

- ① Aucun des tracés n'est une droite, il ne s'agit pas d'un ordre 0.
- ② Pour le graphique de gauche, les $t_{1/2}$ successifs sont constants, il s'agit d'un ordre 1. Pour le graphique de droite, les $t_{1/2}$ successifs doublent quand la concentration est divisée par 2 : il s'agit d'un ordre 2.

V Réaction d'ordre à plusieurs réactifs

Nous étudions des réactions à plusieurs réactifs. Pour l'exemple prenons la réaction suivante :



V.A Méthode des proportions stœchiométriques

À connaître

↪ Proportions stœchiométriques : $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$;

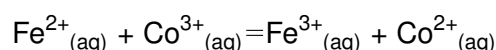
Savoir-faire

- ↪ Montrer que $[B](t) = \frac{b}{a} [A](t)$ dans les proportions stœchiométriques ;
- ↪ se ramener à une loi de vitesse à un seul réactif : $v = k_{app} A^{p+q}$;
- ↪ utiliser les méthodes d'une réaction à un seul réactif pour déterminer l'ordre global et k_{app} ;
- ↪ il faudra au minimum deux expériences pour conclure sur les ordres partiels ;

Application 5 : Proportions stœchiométriques

Énoncé

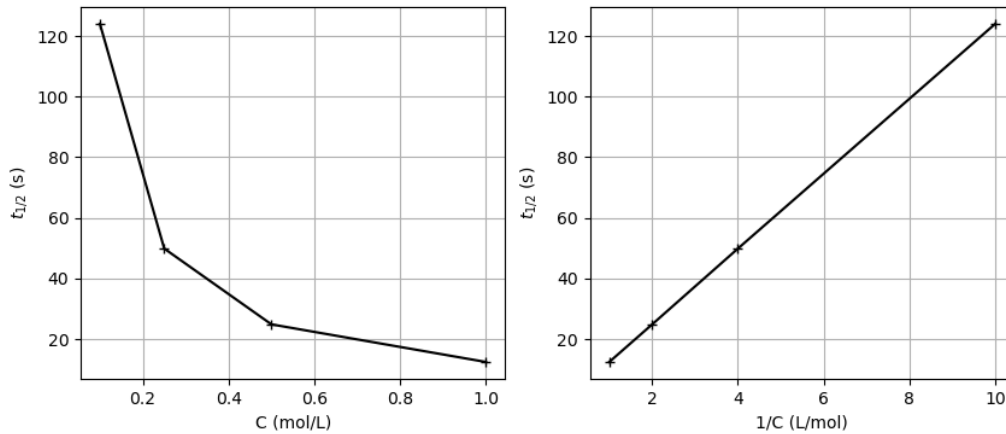
Nous étudions la réaction suivante :



Nous réalisons un mélange équimolaire en ion fer(II) et cobalt(III) à 25 °C : $[Fe^{2+}]_0 = [Co^{3+}]_0 = C$.

Nous déterminons expérimentalement les $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales.

À partir de ces résultats, nous traçons les deux courbes suivantes :



Nous supposons que la réaction admet un ordre p pour le fer(II) et q pour le cobalt(III).

- ① Exprimer la loi de vitesse.
- ② La simplifier à l'aide des données du sujet. Introduire une constante de vitesse apparente k_{app} .
- ③ Déterminer $t_{1/2}$ en fonction de k_{app} et C pour un ordre global 0, 1 puis 2.
- ④ À partir de vos résultats et des graphiques fournis, conclure quant à l'ordre global n de cette réaction.
- ⑤ Déterminer k_{app} .

Solution

- ① $v = k[Fe^{2+}]^p[Co^{3+}]^q$
- ② Les réactifs étant introduits en proportions stœchiométriques, nous avons :

$$[Fe^{2+}](t) = [Co^{3+}](t)$$

donc :

$$v = k[Fe^{2+}]^p[Co^{3+}]^q$$

$$v = k[Fe^{2+}]^p[Fe^{2+}]^q$$

$$v = k[Fe^{2+}]^{p+q}$$

et $k_{app} = k$.

- ③ Voir cours.
- ④ D'après le tracé de droite, $t_{1/2}$ est proportionnel à l'inverse de la concentration initiale. Il s'agit donc d'un ordre 2. $n = 2$.
- ⑤ La pente (en fait l'inverse de la pente) de la courbe nous permet de déterminer $k_{app} = k = 8/100 = 0,08 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

V.B Méthode de la dégénérescence d'ordre

À connaître

Principe de la dégénérescence d'ordre : un des réactifs est introduit en large excès, donc sa concentration est quasiment constante.

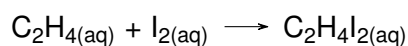
Savoir-faire

- ↪ se ramener à une réaction à un seul réactif : si $[B]_0 \gg [A]_0$ alors, $[B](t) \simeq [B]_0$, et $v = k [B]_0^q [A]^p = k_{\text{app}} [A]^p$
- ↪ utiliser les méthodes précédentes pour déterminer l'ordre p et la constante apparente k_{app} ;
- ↪ il faudra au moins deux expériences pour déterminer tous les ordres partiels.

Application 6 : Dégénérescence d'ordre

Énoncé

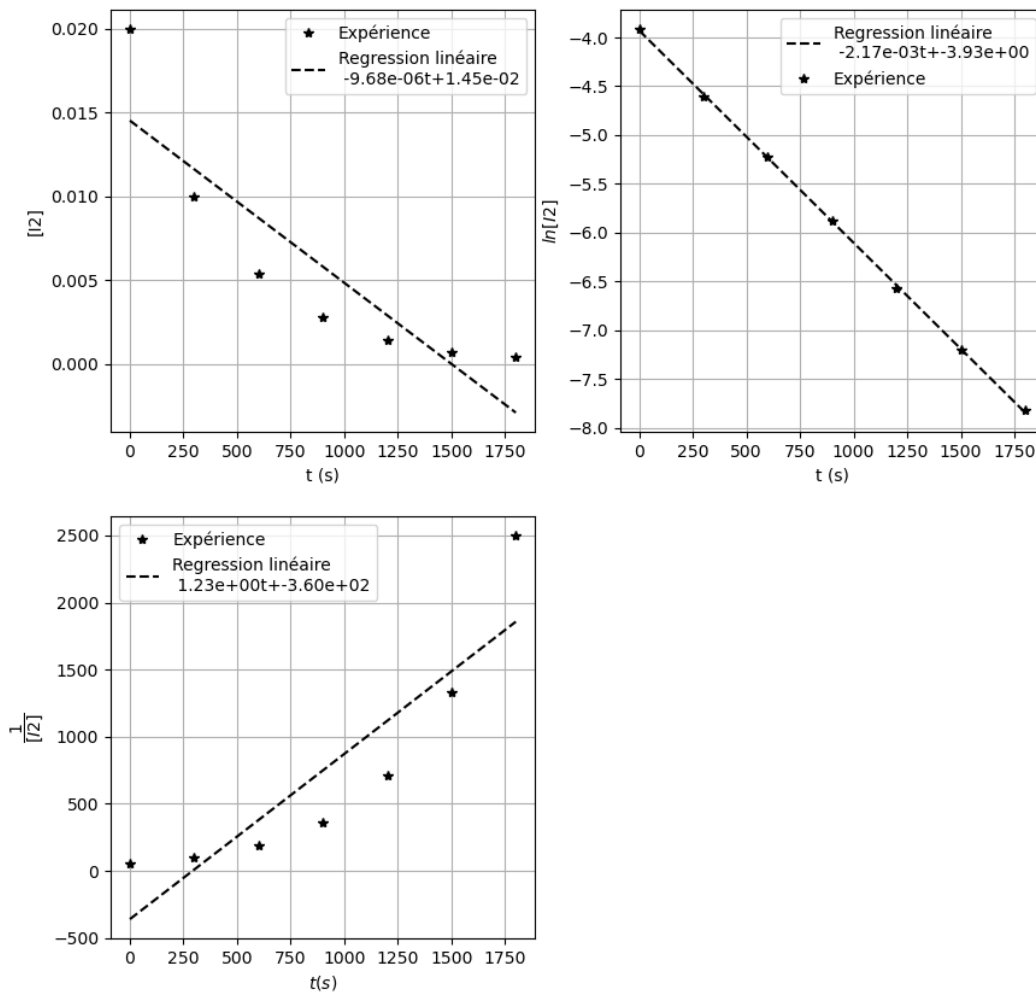
Soit la réaction :



Nous faisons réagir $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0,60 \text{ mol L}^{-1}$ d'alcène avec $[\text{I}_2]_0 = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de diiode.
La réaction est microdosée à intervalle de temps régulier :

$t(\text{s})$	0	300	600	900	1200	1500	1800
$[\text{I}_2]$ (mol L^{-1})	2×10^{-2}	1×10^{-2}	$5,4 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}

Nous donnons les graphiques suivants :



Nous supposons que la réaction admet un ordre partiel p pour le diiode et un ordre partiel q pour l'alcène (C_2H_4).

- ① Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- ② Montrer qu'il y a dégénérescence d'ordre. En déduire une expression simplifiée pour la loi de vitesse.
- ③ Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I_2 . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente.

Solution

- ① $v = k [C_2H_4]^q [I_2]^p$
- ② Comme $[C_2H_4]_0 = 0,60 \text{ mol L}^{-1} \gg [I_2]_0, [C_2H_4](t) \simeq [C_2H_4]_0$.
Donc, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k [C_2H_4]_0^q [I_2]^p$$

$$v = k_{app} [I_2]^p$$

- ③ Supposons que la réaction est d'ordre 1, alors :

$$\ln([I_2]) = \ln([I_2]_0) - k_{app}t$$

Le modèle rend compte de l'expérience sur la deuxième courbe : l'ordre de la réaction est donc $p = 1$.
La pente de la régression linéaire nous donne $k_{\text{app}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

VI Facteurs cinétiques

Hormis la concentration d'autres facteurs peuvent influencer la cinétique d'une réaction chimique.

VI.A Température

À connaître

Loi d'Arrhénius : $k(T) = A \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_a}{RT}\right)$

- ↪ k : constante de vitesse (unité déterminée précédemment) ;
- ↪ A : facteur pré-exponentiel ;
- ↪ \mathcal{E}_a : énergie d'activation : Δ en J mol^{-1}

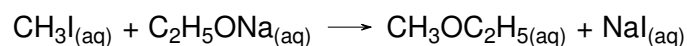
Savoir-faire

Déterminer, à partir d'une série d'expériences, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel.

Application 7 : loi d'Arrhénius

Énoncé

Nous étudions la réaction suivante :



Nous avons déterminé expérimentalement la constante de vitesse pour différentes températures T :

$T(^{\circ}\text{C})$	0	6	12	18	24	30
$k(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

- ① La réaction suit-elle la loi d'Arrhénius ?
- ② Déterminer l'énergie d'activation \mathcal{E}_a ainsi que le pré-facteur exponentiel A .

Solution

① Faire une régression sur votre calculatrice. Tracer $\ln(k) = f(1/T)$. Attention de mettre la température en Kelvin.

La régression linéaire nous donne un coefficient de corrélation (ou détermination) $R^2 = 0,999$, ce qui montre un très bon accord de cette réaction avec la loi d'Arrhénius.

② La régression nous donne la pente a ainsi que l'ordonnée à l'origine b .

$b = \ln A$ d'où $A = 3,18 \times 10^{16} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

et $a = \frac{-\mathcal{E}_a}{R}$ d'où $\mathcal{E}_a = 8,24 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$.

VI.B Autres facteurs cinétiques

À connaître

D'autres facteurs peuvent influencer la cinétique comme :

- ↪ pression ;
- ↪ présence de catalyseurs (espèces tierces qui favorise la réaction) ;
- ↪ acidité/basicité du milieu ;
- ↪ photosensibilité (UV, IR, ...) ;
- ↪ ...

Questions de révision

1. Quelle forme prend la vitesse si la réaction admet un ordre ?
2. Quelle est la vitesse d'une réaction chimique ? Quelle différence avec la vitesse volumique ? Pourquoi utilise-t-on de préférence la vitesse volumique ?
3. Pour une réaction à un seul réactif, déterminer l'évolution de la concentration au cours du temps pour un ordre 0, 1 et 2.
4. Pour une réaction à un seul réactif, déterminer le temps de demi-réaction pour un ordre 0, 1 et 2.
5. Pourquoi cherche-t-on à écrire les relations sous forme de droite ?
6. Expliquer la méthode de réaction en proportions stœchiométriques.
7. Expliquer la méthode de dégénérescence d'ordre.
8. Quelles sont les trois grandes méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction ?