

CHAPITRE 11

Cinétique chimique

La **thermodynamique chimique**, ou **thermochimie**, permet de prévoir le **sens d'évolution** d'une réaction chimique et la possibilité d'un **équilibre chimique**.

L'évolution est caractérisée par la variable **avancement**, qui ne donne aucun renseignement sur les aspects temporels.

On se focalise en général sur l'**état initial** et l'**état final** d'un système chimique, caractérisés par les **quantités de matière** des **réactifs** et des **produits** dans ces deux états.

En **cinétique chimique**, on s'intéresse à l'évolution d'un système entre deux états d'équilibre. La variable n'est plus l'avancement, mais le temps. Cette étude présente un intérêt pratique évident pour les laboratoires et l'industrie chimique : la connaissance des équations d'évolution temporelle d'un système chimique permet de prévoir la durée de la transformation en fonction des conditions expérimentales.

Ces deux approches (thermodynamique et cinétique) apportent des informations complémentaires sur l'évolution d'un système :

▷ la thermodynamique prédit la possibilité d'une transformation, mais n'indique pas à quel rythme elle aura lieu ;

▷ la cinétique prédit la possibilité d'observer, en pratique, une transformation autorisée par la thermodynamique : il faut qu'elle soit suffisamment rapide, sinon on ne l'observe pas, mais pour pouvoir étudier son évolution temporelle, il faut aussi qu'elle soit suffisamment lente par rapport aux temps typiques que peuvent sonder les expériences.

Dans ce chapitre, le système chimique est supposé **fermé** (aucun échange de matière n'a lieu avec le milieu extérieur), **homogène** (il comporte une seule phase de composition uniforme) et à température constante. Cela revient à considérer une transformation chimique dans un **réacteur fermé, parfaitement agité**, et thermostaté. L'étude se fait à l'**échelle macroscopique**.

1 Vitesse de réaction

Par analogie avec la notion de **vitesse** en mécanique, qui quantifie les variations de **position** d'un système mécanique, on souhaite définir une vitesse de réaction, qui quantifie les variations de quantité de matière (ou de concentration) des produits et réactifs d'un système chimique.

1.1 Vitesse volumique de formation d'un produit ou de consommation d'un réactif

Soit une transformation chimique quelconque, modélisée par l'équation de réaction $\sum_i v_i A_i = 0$, où l'espèce chimique A_i a un **coefficent stœchiométrique algébrique** $v_i > 0$ si A_i est un produit et $v_i < 0$ si A_i est un réactif, et pour quantité de matière n_i .

► À un instant t donné, on définit la **vitesse volumique de formation d'un produit** A_i par :

$$v_{f,A_i}(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}(t) = \frac{d[A_i]}{dt}(t),$$

où V désigne le volume (supposé constant) du système chimique et $[A_i] = \frac{n_i}{V}$ la concentration en quantité de matière de A_i . La vitesse volumique de formation d'un produit s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

► De même, on définit la **vitesse volumique de consommation d'un réactif** A_i :

$$v_{c,A_i}(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}(t) = -\frac{d[A_i]}{dt}(t).$$

Un signe – a été introduit pour avoir une valeur positive, car par définition la quantité de matière d'un réactif diminue au cours d'une transformation chimique.

1.2 Vitesse (volumique) de réaction

Dans le paragraphe ci-dessus, on a introduit autant de grandeurs qu'il y a d'espèces chimiques parmi les réactifs et les produits. Pour se ramener à une grandeur unique décrivant l'évolution du système dans son ensemble, on définit la **vitesse (volumique) de réaction** par :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}(t),$$

où ξ représente l'avancement de la réaction. Comme ce dernier est défini par la relation

$$n_i(t) = n_i(t=0) + v_i \xi(t),$$

il existe un lien entre toutes ces grandeurs :

$$v(t) = -\frac{1}{v_i} v_{c,A_i}(t)$$

pour un réactif quelconque et

$$v(t) = \frac{1}{v_i} v_{f,A_i}(t)$$

pour un produit quelconque.

Par exemple, dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, de réaction $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$, la vitesse de réaction vaut $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$.

Exercice d'application 1 :

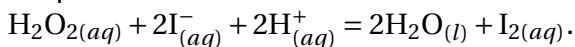
CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Relier la vitesse de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.

Déterminer graphiquement la vitesse de réaction à différentes dates.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et les ions iodure I^- en milieu acide.

L'équation de la réaction est :



On introduit initialement $2,5 \times 10^{-4}$ mol de peroxyde d'hydrogène et $1,5 \times 10^{-3}$ mol de diiode. Les ions hydrogène apportés par l'acide sont **en excès**, de sorte que ce dernier n'est pas le réactif limitant.

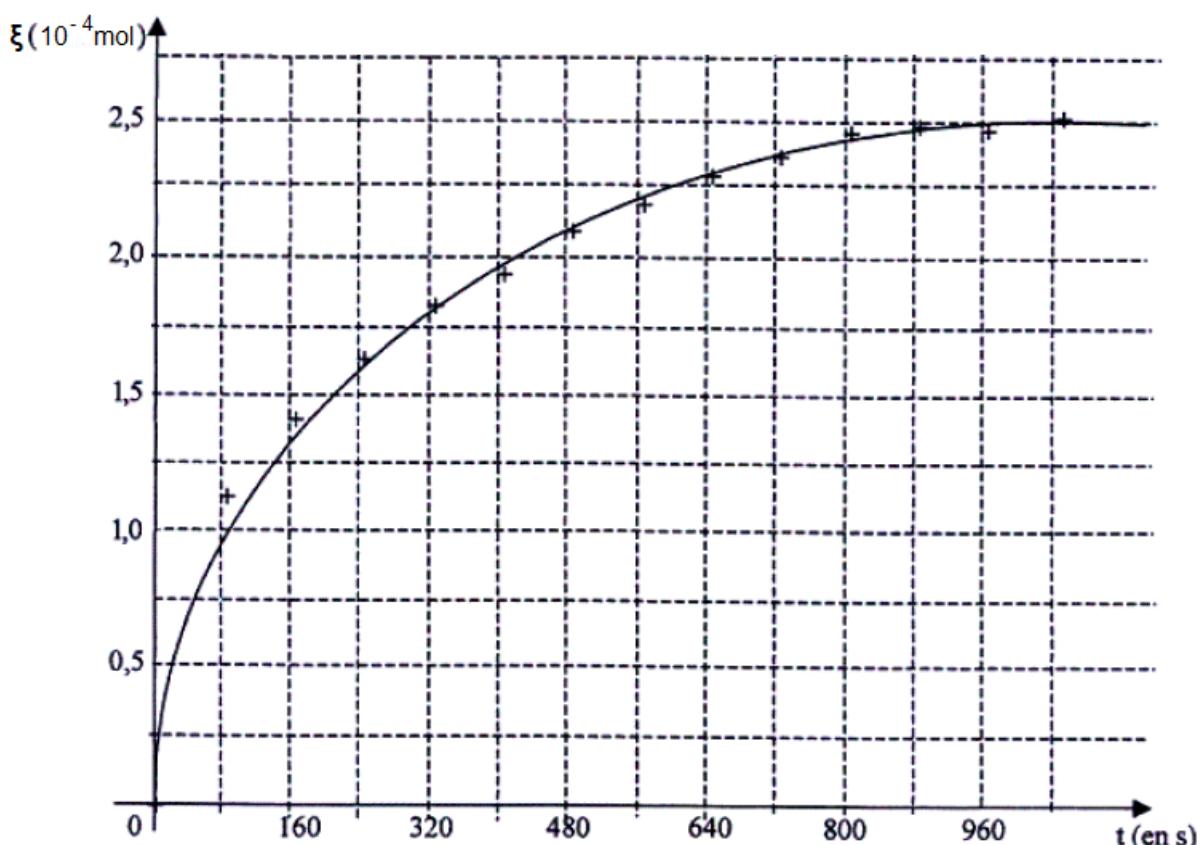


FIGURE 1 – Représentation graphique de l'avancement en fonction du temps : $\xi = f(t)$

1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction en tenant compte des valeurs des quantités de matière initiales.
2. Déterminer graphiquement l'avancement final.
3. Déterminer l'avancement maximal. La transformation peut-elle être considérée comme totale ?
4. Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, désigne la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. Déterminer graphiquement sa valeur.
5. Comment la vitesse de réaction évolue-t-elle en fonction du temps ? Représenter graphiquement l'allure de $v(t)$.
6. En utilisant la représentation graphique de $\xi = f(t)$, déterminer la vitesse volumique de réaction à l'instant $t = 320\text{s}$, sachant que le volume de l'échantillon dans la cuve vaut $V = 2\text{ mL}$.
7. Pour la réaction étudiée, comment sont reliées entre elles la vitesse de réaction, les vitesses volumiques d'apparition des produits et les vitesses volumiques de

consommation des réactifs ? Les évaluer numériquement à la date $t = 320\text{s}$.

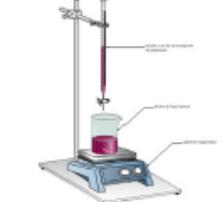
2 Mesure de vitesse de réaction

Aucun appareil ne mesure directement la vitesse de réaction.

Pour étudier l'évolution des quantités de matière ou des concentrations au cours du temps, diverses techniques expérimentales peuvent être mises en œuvre : on choisit la plus appropriée suivant la situation.

▷ Les méthodes chimiques consistent à suivre la concentration d'une espèce chimique par prélèvement successifs et **titrages**.

▷ Les méthodes physiques consistent à suivre la concentration d'une espèce chimique en continu, à partir de la mesure d'une grandeur physique.

| Technique expérimentale | Grandeur mesurée | Pertinent si... Précaution |
|-------------------------|--|---|
| PHYSIQUE | Spectrophotométrie UV-Visible  <p>Absorbance A :</p> $A = - \log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon lc$ <p>T : transmittance de la solution I_0 : intensité lumineuse incidente I : intensité lumineuse sortant de la cuve ε : coefficient d'extinction molaire l : longueur de la cuve c : concentration de l'espèce absorbante</p> | La réaction consomme/produit des espèces absorbant le rayonnement. Si plusieurs espèces absorbent, les absorbances s'additionnent. |
| | Conductimétrie  <p>Conductivité σ :</p> $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot c_i$ <p>λ_i : conductivité ionique molaire de l'espèce i.</p> | La réaction consomme/produit des espèces ioniques en solution. |
| | Mesure barométrique  <p>Pression P :</p> <p>Pour un gaz parfait : $P = \frac{nRT}{V} = RT \times c$</p> <p>ATTENTION, c est ici exprimée en mol.m⁻³ !!!</p> | Réaction en phase gazeuse. Travail à V constant. |
| CHIMIQUE | Titrage (acide-base, redox,...)  <p>Accès à c directement. Attention : il faut veiller à ce que c n'évolue pas pendant la durée du prélèvement et du dosage !</p> <p>→ nécessité d'une trempe chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dilution importante : v dépend de c, si on dilue fortement, v devient quasi-nulle, on a le temps de titrer. - Refroidissement brutal : v dépend de T. Si T diminue fortement, v aussi. | |

3 Facteurs cinétiques et loi de vitesse

Dans les applications industrielles de la chimie, on cherche souvent à accélérer ou ralentir une réaction :

- ▷ l'accélérer est utile lors des **synthèses** de substances chimiques, souvent très longues dans les conditions expérimentales usuelles ;
- ▷ la ralentir est utile lorsqu'on veut se laisser plus de temps pour l'étudier, ou lorsqu'on souhaite conserver plus longtemps les réactifs, par exemple dans le domaine agro-alimentaire ou en pharmacie. Si on arrive à ralentir une réaction suffisamment pour ne plus voir d'évolution, on parle de **blocage cinétique**.

L'étude expérimentale de la cinétique chimique met en évidence l'existence de **facteurs cinétiques**, autrement dit de paramètres dont la modification fait évoluer la vitesse d'une réaction (sans toutefois modifier l'état final).

L'expression de la vitesse de réaction en fonction des facteurs cinétiques est appelée **loi de vitesse** de la réaction.

3.1 Influence des concentrations des réactifs

La vitesse d'une réaction dépend des concentrations des réactifs : ce sont des facteurs cinétiques. La loi de vitesse est donc une fonction de plusieurs variables, de la forme $v = f(A_1, \dots, A_n)$, avec n le nombre de réactifs.

3.1.1 Ordre d'une réaction

L'expérience montre que certaines réactions ont une loi de vitesse qui peut se mettre sous la forme :

$$v(t) = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}(t),$$

où \prod est le symbole d'un produit, k est une constante de proportionnalité qui ne dépend pas des concentrations, $[A_i]$ est la concentration du réactif A_i et les exposants α_i sont des nombres rationnels positifs.

Si la loi de vitesse peut se mettre sous cette forme, on dit que la réaction **admet un ordre** (global). Cet ordre est un nombre rationnel positif qui vaut $\alpha = \sum_i \alpha_i$.

L'exposant α_i est l'**ordre partiel par rapport au réactif A_i** .

La constante de proportionnalité k est appelée **constante de vitesse** ou **constante cinétique** de la réaction.

Par exemple, l'équation de réaction qui modélise la synthèse du phosgène, $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{COCl}_{2(g)}$, a une loi de vitesse de la forme $v(t) = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$. Elle admet un ordre global $1 + 3/2 = 5/2$, l'ordre partiel par rapport au monoxyde de carbone vaut 1 et l'ordre partiel par rapport au dichlore vaut $3/2$.

Exercice d'application 2 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre.

Pour chacune des réactions suivantes : exprimer la loi de vitesse, déterminer l'ordre global de la réaction et déterminer l'unité de la constante de vitesse par analyse dimensionnelle.

- a) $\text{N}_2\text{O}_{5(g)} = 2\text{NO}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$, d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 .
- b) $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$, d'ordre 2 par rapport à NO_2 et d'ordre 0 par rapport à $\text{CO}_{(g)}$.
- c) $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{COCl}_{2(g)}$, d'ordre 1 par rapport à CO et d'ordre 3/2 par rapport à Cl_2 .

3.1.2 Réactions sans ordre, ordre initial

Certaines réactions n'admettent pas d'**ordre courant** à un instant quelconque, mais admettent néanmoins un **ordre initial** α_0 .

Un exemple classique est la réaction $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} = 2\text{HBr}_{(g)}$, dont la loi de vitesse est de la forme $v = k \frac{[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}]}_{}}{1+k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$. Elle n'admet pas d'ordre courant, mais admet un ordre global initial $\alpha = 3/2$.

Une réaction qui n'admet pas d'ordre courant est qualifiée de **réaction sans ordre**.

3.1.3 Dégénérescence de l'ordre

Lorsque la réaction possède un ordre, des conditions opératoires bien choisies permettent de simplifier sa loi de vitesse :

▷ Si l'un des réactifs est introduit en proportions beaucoup plus grandes que celles des autres réactifs ("en excès"), on peut considérer que sa concentration est constante. Sous cette approximation, l'ordre de la réaction est alors réduit : on dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**. Le nouvel ordre est qualifié d'**ordre apparent**.

Par exemple, la réaction $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{COCl}_{2(g)}$ a pour loi de vitesse $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$. Si on introduit initialement 1 mol de CO et 10^{-3} mol de Cl_2 , la loi de vitesse peut se mettre sous la forme $v = k_{app}[\text{Cl}_2]^{3/2}$, avec $k_{app} = k[\text{CO}]_0$. L'ordre apparent de la réaction vaut $\alpha_{app} = 3/2$.

▷ Si deux réactifs A_1 et A_2 , de coefficients stœchiométriques respectifs v_1 et v_2 , sont initialement introduits en **proportions stœchiométriques**, alors leurs concentrations sont liées à tout instant, ce qui simplifie la loi de vitesse. En effet, $\frac{[A_1]_0}{v_1} = \frac{[A_2]_0}{v_2}$ implique que $\frac{[A_1](t)}{v_1} = \frac{[A_2](t)}{v_2}$ à chaque instant t .

En reprenant l'exemple précédent, $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2} = k[\text{Cl}_2]^{5/2}$.

3.2 Influence de la température

L'expérience montre que la température est un facteur cinétique. On observe souvent que plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la transformation chimique est rapide, mais ce n'est pas une règle générale.

Exemples :

- ▷ Dans une cocotte minute (milieu mis sous haute pression), l'eau bout à une température supérieure à 100°C (température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique). Les aliments sont alors cuits plus rapidement qu'à 100°C .
- ▷ Lors d'une synthèse, un montage à reflux permet d'accélérer les réactions.

- ▷ Un réfrigérateur permet de conserver les aliments : les réactions d'oxydation, qui ont tendance à les dégrader, y sont ralenties.
- ▷ Une trempe (fait de mettre le récipient qui contient l'échantillon dans un bain glacé) permet de bloquer cinétiquement une réaction chimique.
- ▷ Dans les milieux biologiques, les réactions sont les plus rapides au voisinage immédiat d'une température optimale, par exemple 37°C pour le corps humain.

L'expérience montre que la **constante cinétique** (ou constante de vitesse) k qui apparaît dans la loi de vitesse varie avec la température du milieu réactionnel selon la **loi d'Arrhenius** :

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

où A est un préfacteur indépendant de la température de même unité que k , $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en kelvin (K), et E_a est l'**énergie (molaire) d'activation** de la réaction (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Exercice d'application 3 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

1. On dispose des valeurs suivantes pour la constante de vitesse associée à la décomposition du peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$: $k_1(25^\circ) = 7,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_2(50^\circ) = 7,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Déterminer l'énergie d'activation E_a de cette réaction à partir de la loi d'Arrhenius.
2. On dispose des données suivantes pour la réaction de conversion du cyclopropane en propène :

| T(K) | 750 | 800 | 850 | 900 |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $k(\text{s}^{-1})$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-3}$ | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | $2,6 \cdot 10^{-1}$ |

Un script Python a été écrit pour analyser les données :

```
import numpy as np
X = [0.00111, 0.00118, 0.00125, 0.00133] # liste des 1/T
Y = [-1.35, -3.51, -5.91, -8.62] # liste des ln(k)
Z = np.polyfit(X, Y, 1) # régression linéaire : modélise les données par une fonction affine de la forme  $y = ax + b$ 
print(Z) # affiche les coefficients  $a$  et  $b$  dans la console
```

Il renvoie :

[−33179.94376757 35.54908154]

2.a. Analyser le code Python et le résultat qu'il renvoie dans la console.

2.b. En vous appuyant sur la loi d'Arrhenius, en déduire que $E_a = 276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.3 Autres facteurs cinétiques et catalyseurs (hors programme)

Outre la température et les concentrations, d'autres facteurs cinétiques possibles sont la pression (pour les réactions en phase gazeuse), l'agitation (avec un agitateur en verre ou un agitateur magnétique), l'exposition à la lumière, etc...

Un **catalyseur** désigne une espèce chimique qui accélère une transformation chimique sans changer son état final, et qui n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction. Cela signifie concrètement qu'au niveau microscopique, si le catalyseur est consommé par la réaction, il est régénéré dans les mêmes proportions à l'issue de celle-ci. En général, une petite quantité de catalyseur suffit pour accélérer nettement une réaction.

Concrètement, un catalyseur a pour effet de diminuer la valeur de l'énergie d'activation qui apparaît dans la loi d'Arrhenius.

On distingue la catalyse homogène, où le catalyseur est en solution dans le milieu réactionnel, et la catalyse hétérogène, où le catalyseur se trouve sous une autre forme, par exemple solide. C'est alors souvent la surface de contact qui joue un rôle dans la catalyse. Pour qu'elle soit la plus grande possible, on utilise un solide qui possède de multiples replis, ou un catalyseur sous forme de poudre.

Dans les réactions chimiques en laboratoire, un ajout d'acide ou de base peut avoir un effet catalytique.

Dans le corps humain, un grand nombre de réactions chimiques sont catalysées naturellement par des protéines appelées enzymes.

4 Détermination de l'ordre d'une réaction

Supposons qu'une réaction soit d'ordre n par rapport à un unique réactif A. Par souci de simplicité, dans tout ce paragraphe on choisit son coefficient stœchiométrique égal à 1 (les résultats ci-dessous doivent être adaptés si ce n'est pas le cas).

Par définition de la vitesse de réaction,

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt},$$

et d'autre part

$$v(t) = k[A]^n$$

par définition de l'ordre d'une réaction. On aboutit à l'équation différentielle

$$\frac{d[A]}{dt} + k[A]^n = 0,$$

qu'on résout pour obtenir $[A](t)$.

Exercice d'application 4 :
CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déterminer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif.

1. Montrer que pour une réaction d'ordre 0, $[A](t) = [A]_0 - kt$.
2. Montrer que pour une réaction d'ordre 1, $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$.
3. Montrer que pour une réaction d'ordre 2, $\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$.
4. En déduire une méthode pour déterminer, à partir de valeurs expérimentales, l'ordre de la réaction.

Il existe une autre méthode pour déterminer l'ordre d'une réaction, qui s'appuie sur la dépendance en concentration initiale du temps de demi-réaction.

Le **temps de demi-réaction** est le temps $t_{1/2}$ au bout duquel la moitié de l'avancement final est atteint :

$$\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_f}{2}.$$

Pour une transformation totale, cela revient à dire que la concentration du réactif limitant est égale à la moitié de sa concentration initiale :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A](t=0)}{2}.$$

Pour une réaction avec ordre par rapport à un unique réactif A, la dépendance de $t_{1/2}$ par rapport à la concentration initiale est caractéristique de l'ordre de la réaction.

Exercice d'application 5 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déterminer un ordre de réaction à l'aide des temps de demi-réaction.

1. Montrer que pour une réaction d'ordre 0, $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$.
2. Montrer que pour une réaction d'ordre 1, $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.
3. Montrer que pour une réaction d'ordre 2, $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$.
4. En déduire une méthode pour déterminer, à partir de données expérimentales, l'ordre de la réaction.

Le tableau ci-dessous résume ce qu'il faut retenir et (surtout) savoir redémontrer.

| ordre | fonction affine de la variable t | temps de demi-réaction $t_{1/2}$ |
|-------|----------------------------------|---|
| 0 | concentration | proportionnel à la concentration initiale |
| 1 | logarithme de la concentration | indépendant de la concentration initiale |
| 2 | inverse de la concentration | inversement proportionnel à la concentration initiale |

