

GENERALITES SUR LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

Introduction

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

- La concentration des réactifs; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.
- La température; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
- La surface de contact; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
- La catalyse; l'utilisation de catalyseurs et courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.).

Par conséquent, on peut citer deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur....
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.

Définition de l'avancement

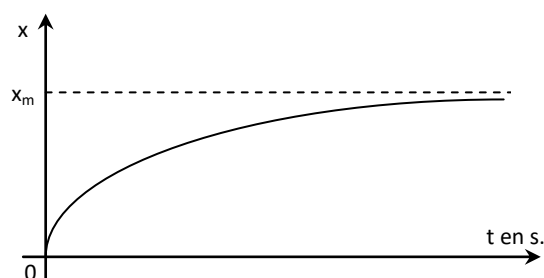
Soit une réaction chimique d'équation : $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

	a A	b B	\longrightarrow	c C	d D
Etat initial : $x = 0$	$(n_A)_0$	$(n_B)_0$		0	0
A l'instant t : $x(t)$	$(n_A)_0 - ax(t)$	$(n_B)_0 - bx(t)$		$cx(t)$	$dx(t)$
Etat final : x_m	$(n_A)_0 - ax_m$	$(n_B)_0 - bx_m$		cx_m	dx_m

L'avancement de la réaction à un instant « t » :

$$(n_A)_t = (n_A)_0 - a x(t) \quad \text{d'où} \quad x(t) = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_t}{a}$$

L'avancement est nul au début de la transformation et tend vers une valeur limite au cours du temps. On aura donc la représentation graphique suivante :



Remarque :

Les variations de la composition chimique ne sont pas indépendantes. L'apparition d'un produit est en fait liée à la disparition d'un réactif. Ainsi, l'avancement est défini par :

$$x = \frac{n_i - (n_i)_0}{\nu_i}$$

n_i : nombre de moles du constituant A_i à l'instant t .

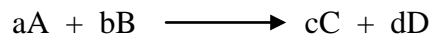
n_{i0} : nombre de moles du constituant A_i à l'instant $t = 0$.

ν_i : coefficient stœchiométrique ; avec $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

Définition de la vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction est la quantité de matière transformée par unité de temps, c'est-à-dire la variation de la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps.

Si on considère la réaction :



On définit la vitesse V d'une réaction comme suit :

$$V = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

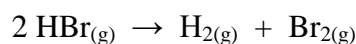
Remarques :

- L'expression de la vitesse de réaction est liée à l'écriture de l'équation de la réaction. On écrira donc toujours cette équation avec les coefficients stœchiométriques correspondants.
- A chaque instant t , il n'y a qu'une vitesse pour une réaction chimique. La vitesse de la réaction ne dépend pas de l'espèce chimique considérée pour la calculer.
- Dans une réaction :
 - La variation de concentration du réactif, $\Delta[\text{réactif}]$, est négative (le réactif disparaît)
 - La variation de concentration du produit, $\Delta[\text{produit}]$, est positive (le produit apparaît)

$$V = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

Donc, selon cette convention, **la vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L•s).

Exemple : soit la réaction suivante :



la vitesse générale de réaction est définie par :

$$V = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{HBr}]}{2dt}$$

Détermination graphique de la vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction n'est généralement pas constante. Il faut donc préciser à quel moment elle est mesurée.

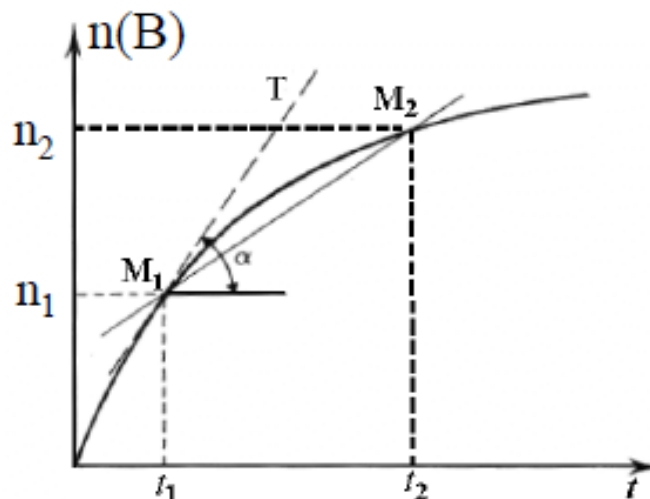
Soit la réaction suivante : $a A \longrightarrow b B$

- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.

$$V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \text{pente de la droite } M_1M_2$$

- La **vitesse instantanée** correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

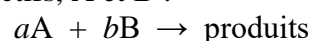
$$V_i = \frac{d[B]}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \right)$$



- Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe en un point donné.
- Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**.

Loi de vitesse d'une réaction chimique : notions d'ordre

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

$$v = k[A]^m [B]^n$$

- La constante de proportionnalité k est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants m et n sont les **ordres de réaction**.
- On dit que la réaction est d'ordre m par rapport à A, et d'ordre n par rapport à B.
- La **somme** de m et n est l'**ordre global** de la réaction.
- **Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique.** Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Remarques :

- L'ordre de la réaction est d'origine purement expérimentale. Certaines réactions n'ont pas d'ordre : leur vitesse ne peut s'exprimer sous la forme précédente.
- Les ordres m et n peuvent être des nombres entiers ou fractionnaires, positifs ou négatifs ou nuls. Le plus souvent m et n sont différents des coefficients stoechiométriques a et b .
- L'ordre de la réaction $m + n$ ne doit pas être confondue avec la molécularité de la réaction définie par : $a+b$, c'est-à-dire le nombre de particules chimiques (ions, molécules,...) qui participent dans la réaction élémentaire.

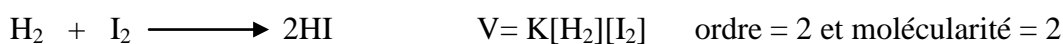
On peut distinguer deux cas : réactions élémentaires ou simples et réactions complexes.

Réactions élémentaires ou simples :

La réaction se produit en une seule étape. Son mécanisme est élémentaire. L'équation stoechiométrique représente effectivement l'acte élémentaire.

Dans ce cas, l'ordre est égale à sa molécularité ($m = a$ et $n = b$, soit $m + n = a + b$)

Exemple :



La réaction provient du choc de deux molécules (réaction bimoléculaire)

Réactions complexes

La majorité des réactions ont lieu en plusieurs étapes. Le mécanisme est complexe. L'équation stoechiométrique n'est qu'une équation bilan de plusieurs réactions élémentaires. L'ordre global et la molécularité ont des valeurs différentes.

Exemple :



$$V = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \text{ (différent de la molécularité 1)}$$

Influence de la température sur les vitesses de réaction

Les réactions chimiques sont sensibles aux facteurs extérieurs. L'effet de la température en est un. Il a été prouvé que presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température.

La constante de vitesse k déterminée expérimentalement s'exprime alors :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Ea :

Cette équation s'appelle **équation d'Arrhenius**. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

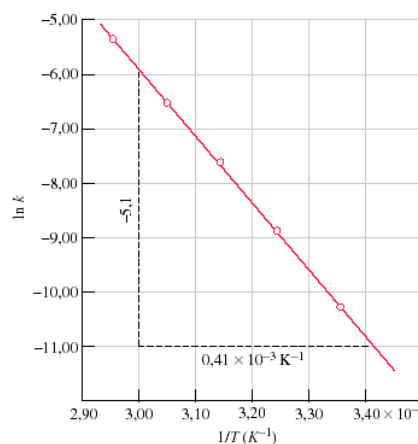
- Elle s'écrit également sous cette forme :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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

Cette équation prend la forme d'une droite ($y = b + mx$), pour laquelle ($\ln A$) est l'ordonnée à l'origine, et $(-E_a/R)$ est la pente, dans un graphique de ($\ln k$) en fonction de ($1/T$).

► **FIGURE 2.15** Graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ montrant la décomposition du pentoxyde de diazote, $N_2O_5(g)$: $N_2O_5(g) \longrightarrow 2 NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ (p. 82)



Les réactions d'ordre zéro

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$d[A] = -kdt$$

La dernière équation est la **loi de vitesse différentielle** car son expression a la forme d'une équation différentielle. On peut intégrer l'expression pour obtenir la **loi de vitesse intégrée** :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -kdt = -k \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ($y = b + mx$) dont la pente est $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$.

Les réactions d'ordre 1

On peut également déterminer la loi de vitesse en suivant la variation des concentrations en fonction du temps et ce, au cours d'une même expérience. Dans cette partie, on ne considérera que les réactions comportant un seul réactif ($A \rightarrow$ produits).

La concentration en fonction du temps : loi de vitesse intégrée

Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -kdt = -k \int_0^t dt$$

$$[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]} = -k[t]_0^t$$

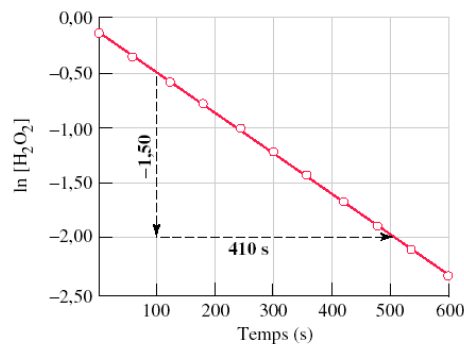
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

ou encore :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Cette expression prend la forme d'une droite ($y = b + mx$) où $-k$ est la pente, t est le temps en secondes, et $\ln[A]_0$ est l'ordonnée à l'origine, comme illustré ici :

► FIGURE 2.5 Confirmation de l'ordre un de la décomposition de $[H_2O_2]$ (p. 69)



© 2002, ÉDITIONS DU RENOUVEAU PÉDAGOGIQUE INC.

-58-

On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Cette équation décrit une **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

En résumé :

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- 1) On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro.**
- 2) Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**
- 3) Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

Les réactions d'ordre 2

On considère encore une réaction du type $A \rightarrow$ produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ($y = b + mx$). Donc, si on trace un graphique de $1/[A]$ en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2

par rapport à A. La pente est égale à k , et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$.

Le temps de demi-vie

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est $t_{1/2}$.

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;
- Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $[A]_0/2$.

On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées :

Pour une réaction d'ordre zéro :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

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

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, la demi-vie est indépendante de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 2 :

On peut également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes :

$$\frac{1}{\frac{1}{2} [A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

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

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

En résumé :

- Si le graphique de [A] en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre zéro**.
- Si le graphique de ln [A] en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre 1**.
- Si le graphique de 1/[A] en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre 2**.