

Chapitre 6 – Cinétique chimique

Plan du cours

- I Vitesse de réaction**
 - I.1** Vitesse de consommation, de formation
 - I.2** Vitesse de réaction
 - I.3** Facteurs cinétiques
- II Ordre d'une réaction**
 - II.1** Réaction d'ordre 0
 - II.2** Réaction d'ordre 1
 - II.3** Réaction d'ordre 2
 - II.4** Détermination de l'ordre d'une réaction
- III Énergie d'activation**

Notions abordées

- Transformations lentes et rapides.
- Facteurs cinétiques : concentrations des réactifs, température.
- Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.
- Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.
- Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2).
- Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.

Dans les chapitres 3, 4 et 5, on s'est intéressé aux critères thermodynamiques d'évolution d'un système chimique, à travers notamment la constante d'équilibre K° . Certaines situations montrent que cette approche est parfois insuffisante.

La réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ est très favorable thermodynamiquement ($K^\circ \sim 10^{18}$ à 25°C). Pourtant, le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans certains désinfectants (eau oxygénée) qui peuvent être conservés plusieurs mois. Comment peut-on l'expliquer ?

1 Vitesse de réaction

Certaines réactions sont rapides, comme les réactions acide-base, d'autres sont lentes comme la dismutation du peroxyde d'hydrogène. On souhaite donc décrire l'**évolution temporelle** des systèmes chimiques.

Dans tout le chapitre, on ne considère que des systèmes **fermés** et **homogènes**. Par ailleurs, sauf mention contraire, les transformations seront aussi **monothermes** et **isochores**.

1.1 Vitesse de consommation, de formation

On considère une réaction chimique d'équation

$$0 = \sum_i \nu_i A_i,$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique **algébrique** de l'espèce A_i .

Pour un réactif A_i (resp. un produit A_j), on définit la vitesse volumique de consommation $v_{\text{d},i}$ (resp. vitesse volumique de formation $v_{\text{f},j}$) par les relations :

$$v_{\text{d},i}(t) = -\frac{1}{V} \frac{\text{d}n_i}{\text{d}t} \quad \text{et} \quad v_{\text{f},j}(t) = \frac{1}{V} \frac{\text{d}n_j}{\text{d}t}.$$

Dans le cas d'une transformation isochore, on fait apparaître la concentration de ces espèces.

Si A_i est un **réactif**, on définit la **vitesse volumique de consommation**, ou **vitesse volumique de disparition** de A_i , exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, par

$$v_{\text{d},i}(t) = -\frac{\text{d}[A_i]}{\text{d}t} > 0.$$

Si A_j est un **produit**, on définit la **vitesse volumique de formation** de A_j par

$$v_{\text{f},j}(t) = +\frac{\text{d}[A_j]}{\text{d}t} > 0.$$

1.2 Vitesse de réaction

Les vitesses définies précédemment dépendent de l'espèce considérée. On utilise donc l'avancement ξ de la réaction qui vérifie pour chaque espèce

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i},$$

où $n_{i,0}$ est la quantité de matière initiale d'espèce A_i .

On définit la **vitesse volumique de réaction** $v(t)$ par

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}.$$

Cette vitesse dépend des coefficients stœchiométriques, donc de l'écriture de l'équation de la réaction chimique : celle-ci doit toujours être précisée.

Application 1 – Vitesses de réaction, de consommation, de formation

On considère la réaction de formation de l'ammoniac NH_3 à partir du diazote et du dihydrogène.

1. Écrire l'équation de la réaction, en utilisant les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
2. Exprimer les vitesses de consommation de N_2 et H_2 , ainsi que la vitesse de formation de NH_3 en fonction de la vitesse de réaction.

1.3 Facteurs cinétiques

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés **facteurs cinétiques**. Les deux principaux sont :

- la **température** : de nombreuses réactions sont accélérées sous l'effet de la chaleur (saponification d'un ester par exemple) ;
- la **concentration** ou la pression partielle des réactifs : en général, une réaction est d'autant plus rapide que la concentration en réactif est élevée (combustion dans le dioxygène pur plus rapide que dans l'air).

On peut également citer le solvant, les catalyseurs et la lumière.

2 Ordre de réaction

La **loi de vitesse** d'une réaction est la relation qui lie la vitesse de réaction à la concentration des différents constituants.

On dit qu'une relation **admet un ordre** si sa loi de vitesse peut s'écrire sous la forme

$$v(t) = k \prod_{\text{réactifs}} [\text{A}_i]^{q_i},$$

où k est la **constante de vitesse** de la réaction et q_i est l'**ordre partiel** par rapport au réactif A_i .

La valeur de k est caractéristique de la réaction et est constante à une température donnée. Son unité dépend de l'ordre de la réaction.

La somme des ordres partiels est appelée **ordre global** q .

Application 2 – Ordre de réaction

Pour la réaction complexe $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, l'expérience permet de déterminer l'expression de la loi de vitesse : $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$.

1. Indiquer l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs et l'ordre global de la réaction.
2. Indiquer l'unité de la constante de réaction k .

2.1 Réaction d'ordre 0

Soit la réaction $\alpha\text{A} \xrightarrow{k} \beta\text{B}$ d'ordre 0. Sa loi de vitesse s'exprime selon

$$v = k \quad \text{d'où} \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 - \alpha kt.$$

La constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le tracé de $[\text{A}]$ en fonction du temps est alors une droite de pente $-\alpha k$.

Exemple : Les réactions d'ordre 0 sont rares. On peut néanmoins citer la décomposition de l'alcool dans le corps humain.

Le **temps de demi-réaction** noté $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. À $t = t_{1/2}$, la concentration en réactif vaut $[\text{A}] = [\text{A}]_0/2$.

Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction vaut

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

2.2 Réaction d'ordre 1

Soit la réaction $\alpha\text{A} \xrightarrow{k} \beta\text{B}$ d'ordre 1. Sa loi de vitesse s'exprime selon

$$v = k[\text{A}] \quad \text{d'où} \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-\alpha kt}.$$

La constante de vitesse k s'exprime en s^{-1} . Le tracé de $\ln[\text{A}]$ en fonction du temps est alors une droite de pente $-\alpha k$.

Exemple : Les réactions d'ordre 1 sont plus fréquentes. Un exemple important est celui des transformations radioactives.

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction vaut

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}.$$

2.3 Réaction d'ordre 2

Soit la réaction $\alpha\text{A} \xrightarrow{k} \beta\text{B}$ d'ordre 2. Sa loi de vitesse s'exprime selon

$$v = k[\text{A}]^2 \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + \alpha kt.$$

La constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Le tracé de $1/[\text{A}]$ en fonction du temps est alors une droite de pente αk .

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction vaut

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

2.4 Détermination de l'ordre d'une réaction

Pour déterminer l'ordre d'une réaction chimique, on peut mesurer le temps de demi-réaction et déterminer son évolution en fonction de la concentration initiale en réactif, ou encore exploiter les mesures de la concentration d'une espèce en fonction du temps.

Application 3 – Dismutation de l'eau oxygénée

On s'intéresse à la réaction de dismutation de l'eau oxygénée :



Le tableau ci-dessous donne la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps pour quelques dates.

t (h)	0,5	1	2	4	6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

On suppose que cette réaction admet un ordre un par rapport au réactif H_2O_2 .

1. Exprimer alors la vitesse de la réaction en faisant apparaître la constante de vitesse k .
2. Montrer que l'hypothèse de l'ordre un par rapport au réactif H_2O_2 est justifiée.
3. Donner la dimension de k , ainsi que son unité.
4. Déterminer la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ à l'instant initial.
5. Déterminer le temps de demi-réaction.
6. Pourquoi peut-on garder un flacon d'eau oxygénée plus de quelques heures sans qu'elle ne perde son efficacité ?

La plupart des réactions chimiques n'admettent pas d'ordre.

3 Loi d'Arrhenius

En 1889, Arrhenius a proposé une loi empirique, applicable à de nombreuses réactions.

La **loi d'Arrhenius** permet de calculer la constante de vitesse k d'une réaction chimique :

$$k(T) = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_A}{RT}\right),$$

avec \mathcal{A} le **facteur pré-exponentiel**, dont l'unité dépend de la loi de vitesse et \mathcal{E}_A l'**énergie d'activation** en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Avec ce modèle, on voit que k augmente avec la température.

Application 4 – Synthèse de Williamson

Soit la réaction : $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$. Elle est d'ordre global 2 et on note k sa constante de vitesse. On a établi les résultats expérimentaux suivants.

θ ($^{\circ}\text{C}$)	0	6	12	18	24	30
k ($10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	5,60	11,8	24,5	48,8	100	208

En déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que la valeur du facteur pré-exponentiel.