

Chapitre 6

Cinétique chimique

Dans tout ce chapitre, on considérera les systèmes chimiques fermés et homogènes.

1 Vitesse de réaction

1.a Vitesse d'apparition et de disparition

Dans un système fermé où se produisent une ou plusieurs réactions chimiques, on note n_i la quantité de matière du constituant B_i .

La vitesse de formation $V_f(B_i)$ du constituant B_i est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière :

$$V_f(B_i) = \frac{dn_i}{dt}$$

et la vitesse de disparition $V_d(B_i)$ est l'opposé de sa vitesse de formation :

$$V_d(B_i) = -V_f(B_i) = -\frac{dn_i}{dt}$$

Ces vitesses sont indépendantes de l'écriture de l'équation de réaction chimique, elles s'expriment en mol/s.

— Lorsqu'un constituant est produit par la réaction, sa quantité de matière augmente

$$\frac{dn_i}{dt} > 0 \quad V_f > 0 \quad V_d < 0$$

— Lorsqu'un constituant est consommé par la réaction, sa quantité de matière diminue

$$\frac{dn_i}{dt} < 0 \quad V_f < 0 \quad V_d > 0$$

1.b Vitesse de réaction

On peut caractériser une réaction chimique par sa *vitesse de réaction*. C'est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction

$$V_r = \frac{d\xi}{dt} = \dot{\xi}$$

La vitesse volumique v de réaction est :

$$v = \frac{V_r}{V}$$

où V est le volume du système. Elle s'exprime en $\text{mol } \ell^{-1} \text{ s}^{-1}$

— La vitesse de réaction ne peut être déterminée qu'après avoir écrit l'équation de la réaction ;

— Pour une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i$, la vitesse de formation du constituant B_i est $V_f(B_i) = \nu_i V_r$

1.c Facteurs cinétiques

Les paramètres qui influencent la vitesse de réaction sont les *facteurs cinétiques*. Ils sont notamment :

- La **concentration** des espèces chimiques : plus les réactifs sont concentrés, plus la réaction est rapide ;
- La **température** : plus elle est élevée, plus la réaction est rapide ;
- La présence d'un **catalyseur** : peut considérablement augmenter la vitesse de réaction ;
- La **nature du solvant** ;
- La **surface de contact** entre des réactifs appartenant à des phases différentes.

2 Lois de vitesse

Dans certains cas, on peut exprimer simplement la vitesse de réaction en fonction des concentrations des espèces chimiques.

2.a Ordre d'une réaction

Une réaction chimique $A + B \rightleftharpoons C + D$ admet un **ordre** si à une température donnée, la vitesse volumique de réaction peut s'écrire :

$$v = k[A]^p[B]^q \quad p, q \in \mathbb{R}$$

k est la **constante de vitesse** (constante cinétique) de la réaction. p et q sont appelés **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B. $n = p + q$ est l' **ordre global** de la réaction.

Si la vitesse de réaction ne satisfait pas une relation de ce type, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

La dimension physique de la constante de vitesse dépend de l'expression de v .

Exemples :

- $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ avec $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^1$. L'ordre partiel par rapport à N_2O_5 est 1, égal à l'ordre global.
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ avec $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$. Cette réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et 1 par rapport à I^- . L'ordre global de la réaction est 2.

2.b Temps de demi-réaction et demi-vie d'un réactif

Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

Plus une réaction est rapide, plus le temps de demi-réaction est court. Le temps de demi-réaction correspond à la **demi-vie** des réactifs.

2.c Loi d'Arrhenius

La constante de vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température. Pour modéliser la dépendance en température de la constante de vitesse, on utilise la loi d'Arrhenius

Loi d'Arrhenius

La constante de vitesse d'une réaction chimique est de la forme :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où

- A est le **facteur préexponentiel** qui a la dimension d'une constante de vitesse ;
- E_a est l'**énergie d'activation** de l'ordre que quelques dizaines de kJ mol^{-1} pour la plupart des réactions chimiques ;
- $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température en kelvins

3 Methodes expérimentales

3.a Mesure de la vitesse de réaction

Pour mesurer la vitesse d'une réaction chimique, il faut mesurer l'évolution temporelle de la concentration d'une espèce B_i intervenant dans la réaction. Pour cela on peut utiliser

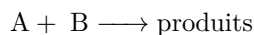
- **Une méthode chimique** : On effectue un dosage de l'espèce B_i à différents instants. Il faut beaucoup de dosages, cette méthode est peu pratique.
- **Une méthode physique** : On peut mesurer l'évolution temporelle d'une grandeur physique reliée à la concentration d'une espèce. Par exemple :
 - La pression des gaz produits ;

- La conductance de la solution ;
- L'absorbance d'une solution colorée ;
- Le pH de la solution.

3.b Détermination de l'ordre

Utilisation d'un mélange stœchiométrique : ordre global

Considérons la réaction d'équation :



dont la vitesse volumique de réaction est donnée par $v = [A]^p[B]^q$.

Si les réactifs sont initialement en proportion stœchiométrique $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$, alors à tout instant ils restent en proportion stœchiométrique

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

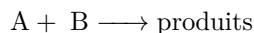
En injectant cette relation dans la loi de vitesse, on obtient

$$v = k_{\text{app}}[A]^{p+q}$$

où $k_{\text{app}} = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$ est une **constante de vitesse apparente**. Lorsqu'on réalise un suivi cinétique avec les réactifs en proportions stœchiométriques, on détermine l'ordre global $n = p + q$ de la réaction.

Dégénérescence de l'ordre : ordre partiel

Considérons la réaction d'équation :



dont la vitesse volumique de réaction est donnée par $v = k[A]^p[B]^q$.

Dans le cas où A est en très large excès, [A] reste relativement constante au cours du temps et on a

$$v = k_{\text{app}}[B]^q$$

où $k_{\text{app}} = k[A]^p$ est la constante de vitesse apparente. Dans ces conditions, on détermine l'ordre partiel par rapport à B. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à A.

On détermine l'ordre partiel par rapport à A en réalisant une expérience avec B en large excès.

4 Méthodes d'analyse

Dans la partie précédente on a vu pour certaines expériences particulières (mélange stœchiométrique ou dégénérescence de l'ordre), la loi de vitesse peut se mettre sous la forme

$$v = k[A]^p$$

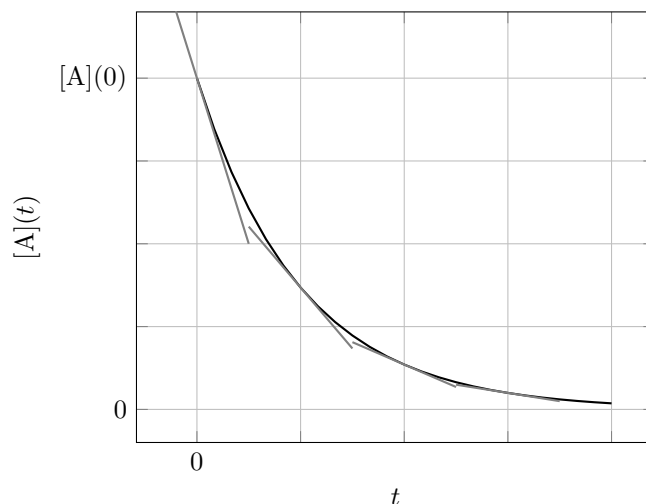
où k est la constante de vitesse apparente qui dépend du type d'expérience et p un ordre partiel ou l'ordre global.

On suppose maintenant que l'on connaît l'évolution temporelle de $[A](t)$.

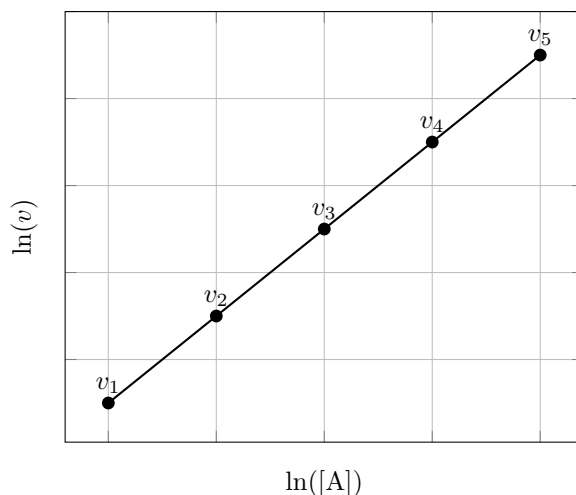
4.a Méthode différentielle

Connaissant $[A](t)$, on peut déterminer graphiquement la vitesse volumique instantanée de formation de A en fonction du coefficient directeur de la courbe représentant $[A](t)$.

$v_f(A)$ est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $[A](t)$. Comme A est un réactif, la vitesse volumique v de réaction est $v = -\frac{v_f(A)}{\alpha}$.



On peut transformer l'expression de la loi de vitesse en $\ln(v) = \ln(k) + p \ln([A]_0)$. Donc la courbe représentant $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$ est une droite de coefficient directeur p est d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.



Cette méthode est utile lorsqu'on n'a aucune idée de l'ordre de la réaction. Pour montrer qu'une réaction a un ordre simple (0, 1 ou 2) on préférera utiliser une méthode intégrale.

4.b Méthode intégrale

On cherche à exprimer analytiquement l'évolution de $[A](t)$ et du temps de demi-réaction pour quelques valeurs simples de l'ordre p . On a toujours

$$v = k[A]^p$$

Or

$$v = -\frac{1}{\alpha} v_f(A) = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

On obtient donc l'équation différentielle suivante :

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

Ordre 0

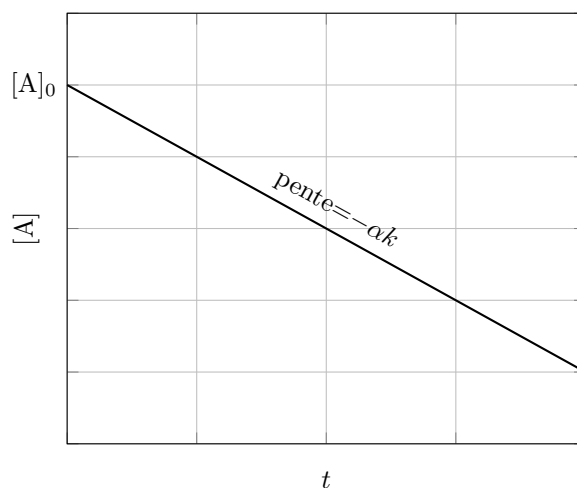
Si $p = 0$ l'équation différentielle devient

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{soit} \quad \frac{d[A]}{dt} = -\alpha k$$

La solution est

$$[A](t) = [A]_0 - \alpha k t$$

La courbe représentative de $[A](t)$ est une droite.



Le temps de demi-réaction est défini comme $[A](\tau_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$. En utilisant l'expression de $[A](t)$ on obtient

$$[A]_0 - \alpha k \tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$

Le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initial.

Ordre 1

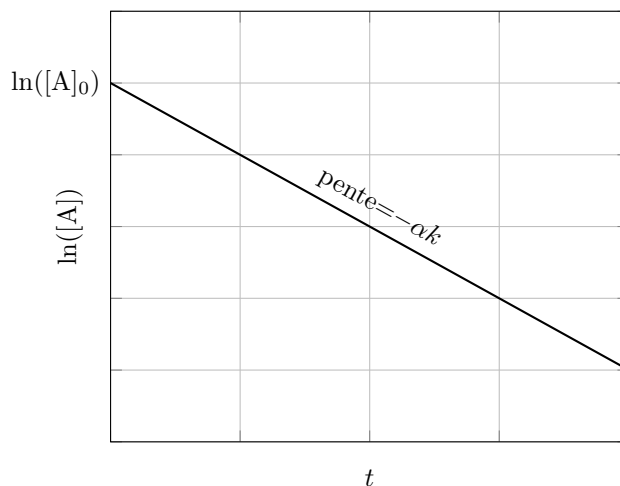
Si $p = 1$ l'équation différentielle devient

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{soit} \quad \frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A] = 0$$

La solution est

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-\alpha k t)$$

La courbe représentative de $\ln([A](t))$ est une droite.



Le temps de demi-réaction est défini comme $[A](\tau_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$. En utilisant l'expression de $[A](t)$ on obtient

$$[A]_0 \exp(-\alpha k \tau_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

Ordre 2

Si $p = 2$ l'équation différentielle devient

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{soit} \quad \frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A]^2 = 0$$

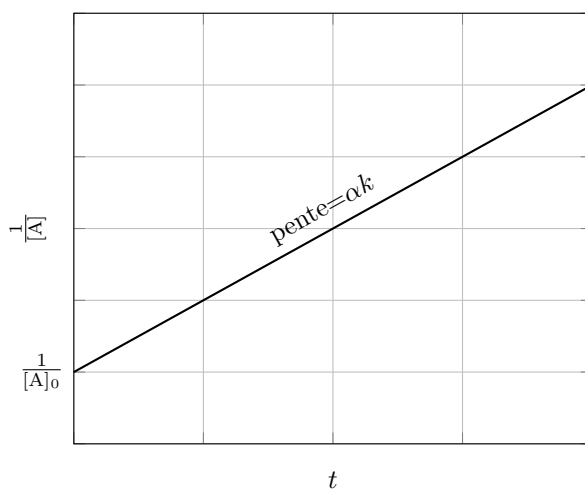
C'est une équation différentielle non linéaire. On peut la résoudre par la méthode de *séparation de variables*. On écrit l'équation sous la forme :

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

Puis on intègre les deux membres de cette égalité entre l'état initial ($t = 0$, $[A] = [A]_0$) et l'état final ($t = T$ et $[A] = [A](T)$) :

$$\int_{[A]_0}^{[A](T)} \frac{1}{[A]^2} d[A] = \int_0^T -\alpha k dt \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{x} \right]_{[A]_0}^{[A](T)} = [-\alpha k x]_0^T \Leftrightarrow -\frac{1}{[A](T)} + \frac{1}{[A]_0} = -\alpha k T \Leftrightarrow \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$$

La courbe représentative de $\frac{1}{[A](t)}$ est une droite.



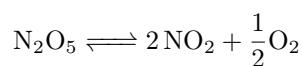
Le temps de demi-réaction est défini comme $[A](\tau_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$. En utilisant l'expression de $[A](t)$ on obtient

$$\frac{1}{[A]_0} + \alpha k \tau_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} \Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à concentration initiale.

Exemple d'application

On étudie la réaction de décomposition du pentoxyde d'azote en phase gazeuse :



On suit la concentration de N_2O_5 au cours du temps :

Temps (min)	0	10	20	30	60	90
$[\text{N}_2\text{O}_5](10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1})$	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Vérifier que la réaction est bien d'ordre 1 par rapport au N_2O_5 et déterminer la constante de vitesse.

Réponse : Pour montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 , on trace $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ en fonction de t . On obtient une droite qui montre que la réaction est bien d'ordre 1. Le coefficient directeur de la droite correspond à la constante cinétique de la réaction $k = 3,04 \times 10^{-2} / \text{min}$

