

9. Cinétique chimique



Vitesse d'une réaction

A volume constant, on définit la **vitesse d'une réaction chimique v** par la dérivée de la concentration de l'un des produits par rapport au temps :

$$v = \frac{d[M]}{dt} \quad iA + jB + \dots \longrightarrow mM + nN + \dots$$

La vitesse de la réaction peut également être exprimée en fonction de l'un des réactifs. Cette fois, comme la concentration diminue au cours du temps, la dérivée est négative. Par convention, la vitesse d'une réaction étant toujours positive, un signe négatif doit être placé devant la dérivée.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{i}{j} \cdot \frac{d[B]}{dt} = +\frac{i}{m} \cdot \frac{d[M]}{dt}$$

Exemple :

Soit la réaction chimique $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

Imaginons que la concentration de NH_3 croisse de 10^{-3} M chaque seconde:

$$v = d[NH_3]/dt = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

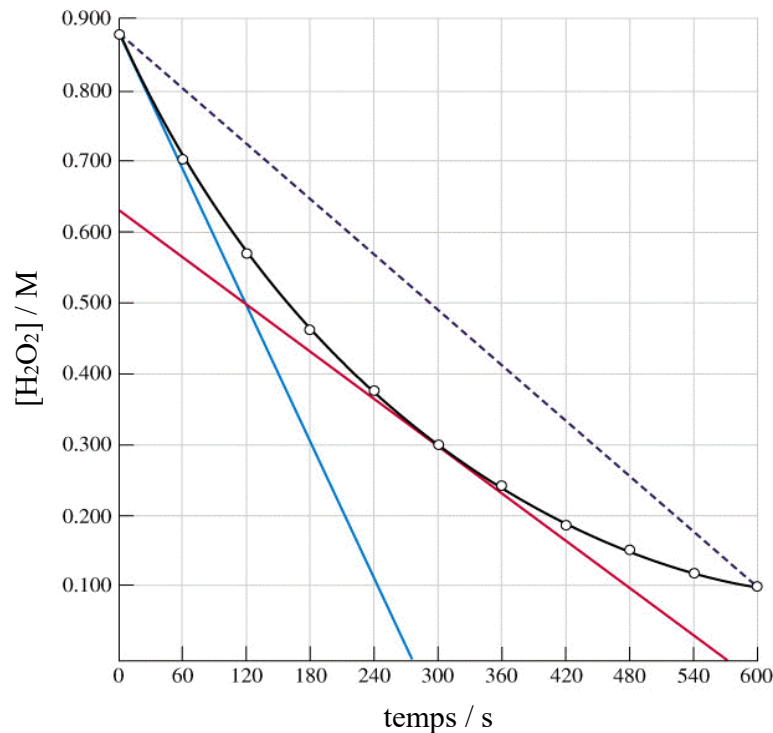
La stoechiométrie de la réaction impose que chaque fois qu'une mole de NH_3 est formée, $1/2$ mole de N_2 et $3/2$ mole de H_2 doivent être consommées. La vitesse de la réaction exprimée pour N_2 sera donc :

$$v = -d[N_2]/dt = 0,5 \cdot d[NH_3]/dt = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \text{et pour } H_2 :$$

$$v = -d[H_2]/dt = 1,5 \cdot d[NH_3]/dt = 3 \cdot d[N_2]/dt = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

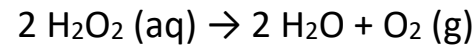
Vitesse instantanée

Lors de l'avancement d'une réaction, la vitesse tend à diminuer pour être finalement nulle quand tous les réactifs sont épuisés ou quand la réaction atteint un équilibre. Le calcul d'une vitesse moyenne $\bar{v} = -\Delta[A] / \Delta t$ n'a de sens que pour une variation infinitésimale $\Delta t \rightarrow dt$. Seules des vitesse instantanées, donnée par la pente en valeur absolue) de la fonction $[A] = f(t)$, soit la dérivée $d[A] / dt$, doivent être considérées.



Exemple :

Considérons la réaction de décomposition (dismutation) du peroxyde d'hydrogène:



Les données reproduites sur le graphique ci-contre montrent qu'à $t = 0$ et $[H_2O_2] \approx 0,9 \text{ M}$, la vitesse de la réaction est de :

$$v = -d[H_2O_2]/dt \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A $t = 300 \text{ s}$, $[H_2O_2]$ n'est plus que de 0.30 M , et la vitesse est tombée à :

$$v = -d[H_2O_2]/dt \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Loi de vitesse

On appelle **loi de vitesse** la fonction mathématique reliant la vitesse de la réaction v , à la concentration des réactifs. Cette loi de vitesse est difficile à prévoir et doit en général être déterminée expérimentalement.

A température, pression et volume constants, la loi de vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma} \cdot \dots$$

$[A]$, $[B]$ et $[C]$ sont les concentrations de réactifs. k est appelée la **constante de vitesse de la réaction**. Elle dépend en général de la température et de la pression. Les dimensions de k dépendent des valeurs des exposants α , β , γ , ...

On appelle **ordre partiel de la réaction** pour un réactif A, la valeur de l'exposant α . Celui-ci n'est pas forcément un nombre entier. Si la vitesse ne dépend pas de la concentration de l'un des réactifs, elle est dite d'ordre zéro par rapport à ce dernier.

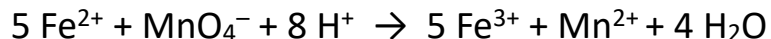
L'**ordre global de la réaction**, noté s , est la somme des exposants de la loi de vitesse et donc des ordres partiels de la réaction:

$$s = \alpha + \beta + \gamma + \dots$$

Dans l'exemple de la page précédente, les données expérimentales permettent de déduire que v est proportionnelle à la concentration $[H_2O_2]$. La loi de vitesse est donc: $v = k \cdot [H_2O_2]$. La réaction est dite d'ordre 1 ou "de premier ordre". Les unités de la constante de vitesse de premier ordre k sont évidemment $[s^{-1}]$.

Réactions élémentaires

L'expression d'une équation chimique ne fournit en général aucune indication quant au mécanisme détaillé de la réaction. La réaction d'oxydo-réduction suivante, par exemple, si elle se déroulait en une seule étape, impliquerait la rencontre simultanée de 14 ions:



Statistiquement, la probabilité que plus de 2 particules (atomes, molécules ou ions) entrent en collision simultanément est faible. Il est donc clair que la réaction globale de notre exemple, comme toute réaction complexe, doit correspondre à une succession de plusieurs étapes réactionnelles, dites élémentaires, n'impliquant au plus que 2 particules (voir, dans de rares cas, 3 particules) à la fois.

Le **mécanisme** d'une réaction complexe désigne alors la séquence de **réactions élémentaires** menant à l'achèvement de la transformation chimique globale.

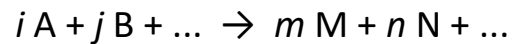
Exemple : La réaction globale : $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{Br}^- + \text{I}_3^-$

a pour mécanisme la séquence de réactions élémentaires:

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- + \text{IBr}$
2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}^-$
3. $\text{IBr} + \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{I}_2$
4. $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$

Molécularité et ordre d'une réaction élémentaire

La **molécularité** d'une réaction élémentaire est définie comme étant le nombre de particules (atomes, ions ou molécules) de réactifs qui participent à cette étape.



Dans une étape élémentaire, il faut nécessairement que tous les réactifs se rencontrent en même temps en un point de l'espace. Statistiquement, la molécularité est difficilement supérieure à 2.

La probabilité de trouver tous les réactifs en un point de l'espace est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs. Si i molécules d'un réactif A sont nécessaires, alors la concentration de ce réactif intervient à la puissance i . Il s'ensuit que les ordres partiels de la réaction élémentaire sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction; l'ordre global s est égal à leur somme.

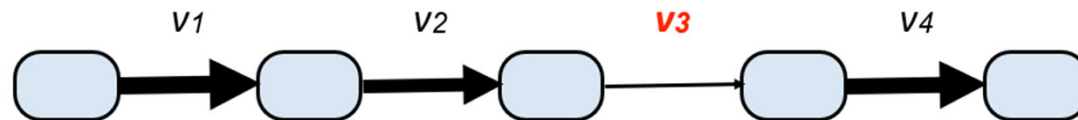
$$v = k \cdot [A]^i \cdot [B]^j \cdot \dots \quad s = i + j + \dots$$

Comme la molécularité d'une réaction élémentaire est rarement supérieure à 2, l'ordre global s d'une telle réaction est généralement ≤ 2 . On distinguera ainsi les réactions **unimoléculaires** ($s = 1$) des réactions **bimoléculaires** ($s = 2$). On note que les produits n'interviennent pas dans l'expression de la loi de vitesse.

Dans une réaction complexe, il n'y a pas de relation entre l'ordre global de la réaction et sa molécularité.

Etape cinétiquement déterminante

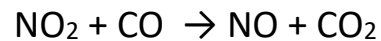
Dans un mécanisme réactionnel, les vitesses des différentes étapes élémentaires sont inégales. La vitesse globale d'une réaction complexe ne peut pas être supérieure à celle de son étape la plus lente. Cette étape limitante pour la vitesse de la réaction globale est dite **cinétiquement déterminante**.



La détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction complexe peut ainsi donner une information sur la molécularité de son étape cinétiquement déterminante et donc sur son mécanisme.

Exemple :

On a déterminé expérimentalement pour la réaction en phase gazeuse:

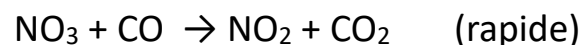


une loi de vitesse de la forme : $v = k [\text{NO}_2]^2$

Il est donc raisonnable de penser que l'étape élémentaire cinétiquement déterminante implique 2 molécules de NO_2 et aucune de CO :



Une deuxième étape du mécanisme pourrait être dans ce cas :



Réactions d'ordre nul

Il est difficilement concevable que la vitesse d'une réaction soit indépendante de la concentration du réactif, puisque la vitesse doit être nulle quand le réactif est épuisé. Des réactions d'ordre apparent 0 se rencontrent pourtant lorsque la concentration du réactif reste pratiquement constante lors de l'avancement de la réaction.

Si $[A]$ est grande, la concentration du réactif ne diminuera que peu au début de la réaction et on aura :

$$[A] = \text{cste} \quad \text{et} \quad v = k [A]^1 = k' = \text{cste}'$$

Même si l'ordre véritable de la réaction est bien de 1 dans ce cas, l'ordre apparent sera nul. On parle alors de *dégénérescence de l'ordre réel* de la réaction.

Le même résultat est obtenu lorsque le réactif fait l'objet d'un équilibre de phase rapide, préalable à la réaction. Considérons, par exemple, la décomposition d'un composé gazeux $A(g)$ produit par la sublimation d'un solide $A(s)$:



La loi de vitesse réelle sera de premier ordre : $v = k \cdot [A(g)]$

La constante d'équilibre de la sublimation, donnée par $K_c = [A(g)] / [A(s)] = [A(g)]$, imposera cependant :

$v = k \cdot [A(g)] = k \cdot K_c = \text{cste}$, correspondant de nouveau à une loi de vitesse d'ordre apparent nul.

Réactions de pseudo-premier ordre

La dégénérescence de l'ordre réel de la réaction peut également affecter une réaction de deuxième ordre. Imaginons une réaction entre un réactif A et un second réactif B; ce dernier étant présent en grande quantité. Si la réaction se produit en une seule étape élémentaire :



une loi de vitesse de deuxième ordre (ordre global = 2) sera donnée par :

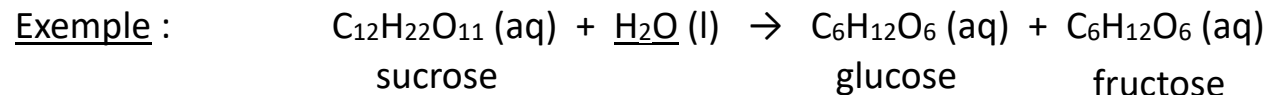
$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{avec } k \text{ [mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Si la concentration en B est très supérieure à celle de A (d'un facteur 100, par exemple), [B] sera pratiquement la même à la fin de la réaction, lorsque tout le réactif A aura été consommé. [B] peut alors être considérée comme constante durant la réaction et sa valeur peut être incorporée dans la constante de vitesse :

$$v = k' \cdot [A] \quad \text{avec } k' = k \cdot [B] \text{ [s}^{-1}]$$

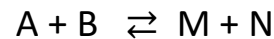
L'ordre apparent de la réaction n'est plus que de 1 et la réaction est dite de *pseudo-premier ordre*.

Cette situation est typiquement rencontrée lorsque l'un des réactifs est le solvant :

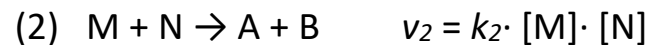


Vitesse et équilibre

Un équilibre chimique dynamique est atteint lorsqu'une réaction et sa réaction inverse ont la même vitesse en valeur absolue. Soit par exemple la réaction réversible :



Si les deux réactions inverses sont des étapes élémentaires, les lois de vitesse des réactions (1) et (2) seront respectivement :



On peut alors écrire la constante d'équilibre de la réaction réversible :

$$K_c = \frac{[M] \cdot [N]}{[A] \cdot [B]} = \frac{v_2 \cdot k_1}{k_2 \cdot v_1}$$

A l'équilibre, la vitesse apparente globale de la réaction est nulle:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = \frac{d[N]}{dt} = 0 \Rightarrow v_1 = v_2$$

d'où finalement:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

Intégration des lois de vitesse

Il est évidemment essentiel de pouvoir déterminer la concentration des réactifs impliqués dans une réaction à un temps donné t . La loi de vitesse relie la concentration des réactifs à la dérivée de la concentration d'un réactif A par rapport au temps :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots$$

En séparant les variables, on peut écrire l'équation différentielle :

$$\frac{1}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots} d[A] = -k dt$$

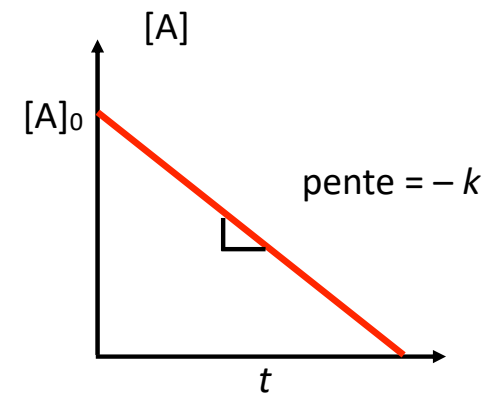
Une fonction $[A] = f(t)$ peut être obtenue en intégrant l'équation entre $t = 0$ et t :

$$\int_0^t \frac{1}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots} d[A] = -k \int_0^t dt = -k \cdot t$$

Pour une loi de vitesse d'ordre apparent nul, on a :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \int_0^t d[A] = [A]_t - [A]_0 = -k \cdot t$$

$$\underline{[A]_t = [A]_0 - k \cdot t} \quad (\text{droite de pente } -k \text{ [mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}])$$



Intégration d'une loi de vitesse de premier ordre

Soit une loi de vitesse de premier ordre :

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

En séparant les variables et en intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient :

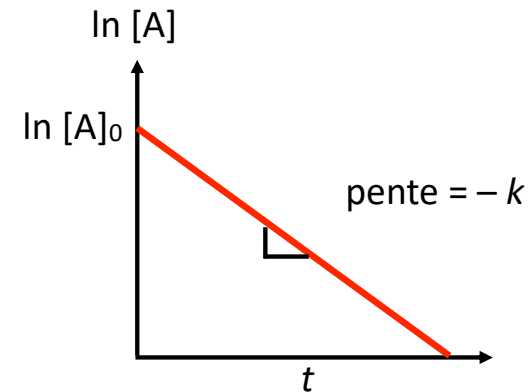
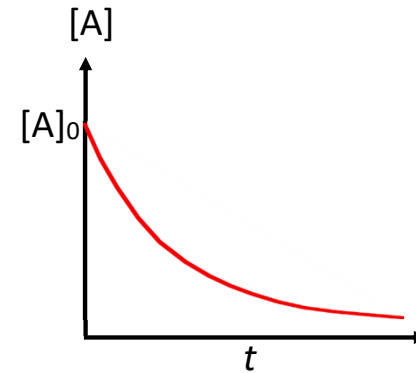
$$\int_0^t \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt = -k \cdot t$$

Comme la primitive $\int \frac{1}{x} = \ln|x|$

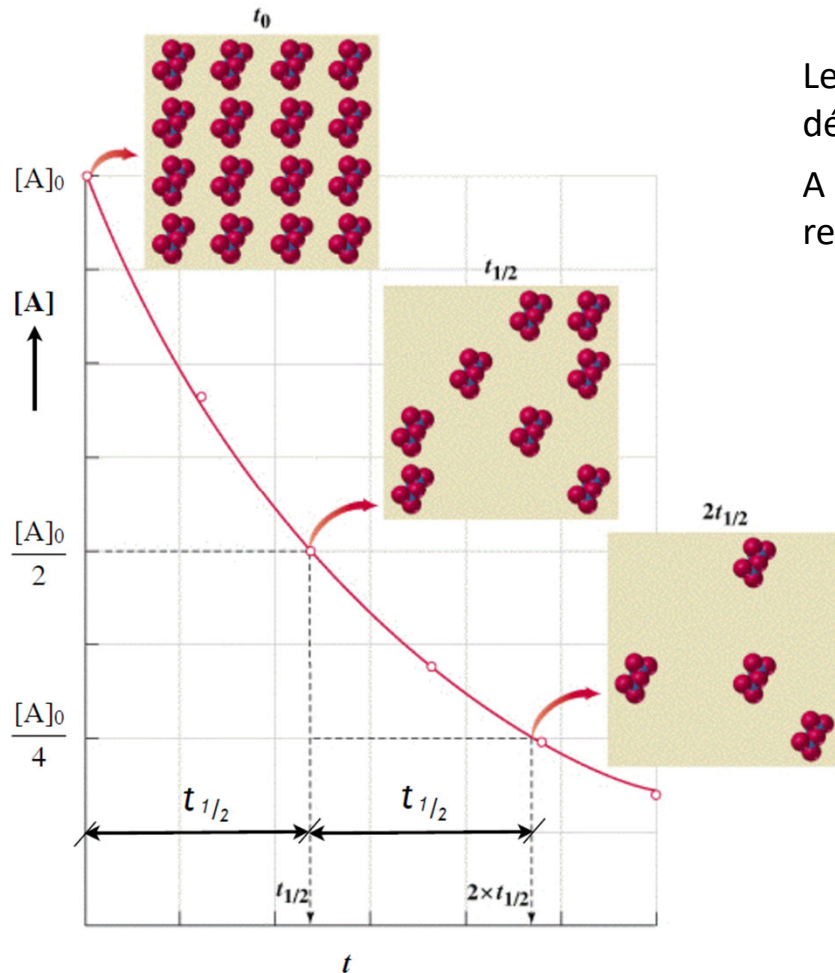
on aura au final : $\ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$

ou encore : $[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

La concentration $[A]$ décroît exponentiellement avec le temps. En reportant $\ln[A] = f(t)$, on doit obtenir une droite de pente $-k$ [s⁻¹].



Temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1



Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est le temps nécessaire à faire décroître la concentration d'un réactif de moitié.

A partir du résultat de la page précédente, on peut écrire, en remplaçant $[A]_t$ par $[A]_{1/2}$ et t par

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$$

$$\ln \frac{[A]_{1/2}}{[A]_0} = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\ln \left(\frac{1}{2} \right) = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k}$$

Intégration d'une loi de vitesse de deuxième ordre

Soit une loi de vitesse de deuxième ordre de la forme :

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

En séparant les variables et en intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient :

$$\int_0^t \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt = -k \cdot t$$

Comme la primitive

$$\int \frac{1}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

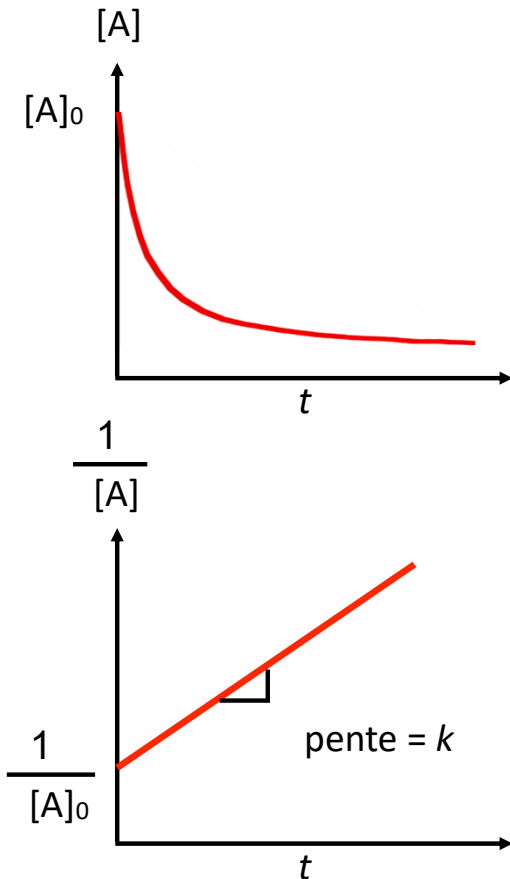
on aura au final :

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -k \cdot t$$

ou encore :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$$

En reportant $\frac{1}{[A]} = f(t)$, on doit obtenir une droite de pente k [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$].



Réactions en chaîne

Dans une **réaction en chaîne**, une intermédiaire réagit en produisant un autre intermédiaire réactif, qui réagit à son tour pour produire un troisième intermédiaire réactif et ainsi de suite... L'intermédiaire réactif est souvent un radical, et la réaction est alors appelée réaction radicalaire en chaîne.

Après **amorçage** de la réaction, une phase de **propagation** intervient, pendant laquelle les intermédiaires réactifs (radicaux) sont formés et qui peut être extrêmement rapide. La chaîne est brisée (on parle de **terminaison** de la réaction) lorsque deux intermédiaires (radicaux) réagissent pour former une espèce stable.

Les réactions en chaîne se rencontrent souvent en phase gazeuse (combustion rapide, explosions) et dans les processus de polymérisation radicalaire.

Exemple : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Amorçage: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}^\cdot$

Propagation: $\text{CH}_4 + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{HCl}$
 $\text{CH}_3^\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^\cdot$

Terminaison: $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
 $\text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$
 $\text{CH}_3^\cdot + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$

