

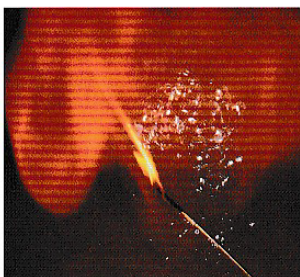
Extrait de Hill 2: la cinétique chimique

66 Chapitre 2 — La cinétique chimique: vitesses et mécanismes des réactions chimiques

2.1 Un aperçu de la cinétique chimique

Cinétique chimique

Étude des vitesses de réaction, des facteurs influant sur celles-ci et de la séquence des événements moléculaires selon laquelle les réactions se produisent (mécanisme réactionnel).



▲ **Figure 2.1**
Réaction de l'hydrogène et de l'oxygène pour former de l'eau

Les bulles de savon remplies d'hydrogène explosent au contact de l'oxygène de l'air quand on approche une flamme.

Catalyseur

Substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans subir de modification, et qui transforme le mécanisme réactionnel en un mécanisme dont l'énergie d'activation est moindre.



Les athlètes traitent souvent leurs blessures en appliquant une compresse froide le plus rapidement possible. Les réactions biochimiques à l'origine de l'inflammation sont plus lentes à basse température, et les dommages aux tissus sont probablement diminués d'autant. Après un ou deux jours, on applique parfois des compresses chaudes sur la blessure. La température élevée accélère, semble-t-il, les réactions du processus de guérison.

Répondre aux questions que nous avons posées dans l'introduction, c'est décrire l'essentiel de la **cinétique chimique**: l'étude des vitesses de réactions, des facteurs qui influent sur ces vitesses et des mécanismes réactionnels, lesquels donnent le déroulement des réactions au niveau moléculaire avec ses étapes intermédiaires.

Les réactions s'effectuent à des vitesses diverses. Certaines prennent un temps très long pour consommer les réactifs; elles sont extrêmement lentes. La décomposition d'une canette d'aluminium par l'oxydation de l'air ou d'une bouteille de plastique par l'action du soleil peut s'étaler sur des années, des décennies, voire des siècles. D'autres réactions se produisent si rapidement que, en comparaison, un clin d'œil semble très lent. Une réaction de neutralisation, par exemple, a lieu instantanément, à la vitesse du mélange de l'acide et de la base. De plus, certaines réactions se produisent à des vitesses qui varient selon les conditions. Le fer rouille plutôt rapidement dans un environnement humide mais, dans une région désertique, il se corrode si lentement que des objets abandonnés il y a un demi-siècle sont à peine tachés de rouille. L'hydrogène et le fluor forment, à la température ambiante, du fluorure d'hydrogène selon une réaction hautement exothermique et extrêmement rapide. La réaction de l'hydrogène et de l'oxygène pour former de l'eau est également très exothermique, mais elle est infiniment lente à la température ambiante. Pourtant, lorsqu'on augmente subitement la température du mélange d'hydrogène et d'oxygène à l'aide d'une flamme, la réaction se produit à une vitesse fulgurante (**figure 2.1**). Les vitesses de réaction augmentent souvent de façon spectaculaire avec la température.

Les moteurs d'automobiles produisent en grandes quantités du monoxyde de carbone et du monoxyde d'azote, deux polluants atmosphériques importants. Ce qui est intéressant, c'est que ces gaz peuvent réagir pour former du dioxyde de carbone et de l'azote, qui sont normalement des produits moins dommageables.



Malheureusement, cette réaction est extrêmement lente, même à une température élevée. On peut toutefois l'accélérer à l'aide d'un catalyseur, et c'est le rôle que joue le convertisseur catalytique dans une automobile. Un **catalyseur** est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans être elle-même consommée. Manifestement, un catalyseur n'est pas un simple «spectateur» (comme les ions spectateurs dans une réaction ionique). Plus loin dans ce chapitre, nous traiterons du fonctionnement des catalyseurs, notamment de l'action des enzymes, qui sont probablement les catalyseurs les plus importants de tous.

Dans les toutes premières sections de ce chapitre, nous allons étudier deux objectifs de la cinétique chimique: *mesurer* et *prédire* les vitesses des réactions chimiques. Par exemple, grâce à des expériences réalisées en laboratoire, les spécialistes de l'atmosphère rassemblent suffisamment de données pour prédire les niveaux de pollution pendant les épisodes de smog. Ils se servent également des vitesses de réaction pour établir par quels mécanismes certains processus chimiques se mettent en branle. C'est ainsi qu'ils ont utilisé des données sur la vitesse de diverses réactions atmosphériques pour concevoir un mécanisme expliquant l'appauvrissement de la couche d'ozone dans la stratosphère des régions polaires. Le mécanisme proposé indique que des atomes de chlore provenant des chlorofluorocarbones (CFC) jouent le rôle de catalyseurs dans la destruction de l'ozone. L'acceptation générale de ce mécanisme a poussé les nations à prendre des mesures pour réduire les CFC, voire un jour les éliminer.

On peut prédire les vitesses de réaction, et conséquemment les contrôler, dans bien des cas. En manipulant certaines variables, comme celles qui suivent, on peut accélérer ou ralentir les réactions.

- La *concentration des réactifs*. Les vitesses de réaction augmentent généralement en fonction de la concentration des réactifs.
- La *température*. Les vitesses de réaction augmentent généralement en même temps que la température.
- La *surface de contact*. Pour les réactions qui ont lieu sur une surface plutôt qu'en solution, la vitesse augmente avec l'étendue de la surface de contact (**figure 2.2**).
- La *catalyse*. La catalyse est l'utilisation de catalyseurs pour accélérer les réactions.



▲ **Figure 2.2**
Influence de la surface de contact sur la vitesse d'une réaction

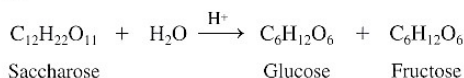
La farine dispersée en poussière fine brûle rapidement parce que la réaction de combustion peut se produire sur une grande surface. L'embrasement rapide de la farine a souvent été la cause d'explosions dans les minoteries.

Rappel : $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol/L}$.

2.2 La signification de la vitesse de réaction

Le mot *vitesse* désigne une variation par unité de temps. Prenons l'exemple d'un coureur qui se déplace à une vitesse de 16 km/h. Sa position change de 16 km en une heure. Dans une réaction chimique, c'est la concentration du réactif ou du produit qui connaît une variation, et celle-ci est exprimée en moles par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La vitesse de réaction est donc exprimée en *moles par litre par (unité de) temps*. Si on choisit 1 s comme unité de temps, la vitesse de réaction sera donnée en *moles par litre par seconde* ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Examinons la réaction dans laquelle le saccharose (sucre de canne) est décomposé en sucres simples, le glucose et le fructose*. La réaction a lieu en solution aqueuse avec H^+ comme catalyseur.



Nous pouvons alors exprimer la vitesse de réaction comme la variation de la concentration du *réactif*, saccharose, par unité de temps, ou nous pouvons utiliser la variation de concentration de l'un des *produits*, glucose ou fructose. Les abeilles domestiques utilisent cette réaction pour produire du miel, un mélange de saccharose, de glucose et de fructose : elles se servent de l'invertase, une enzyme, comme catalyseur.

Dans l'expression qui suit, $[\text{saccharose}]_1$ représente la concentration molaire volumique du saccharose au temps initial, t_1 , et $[\text{saccharose}]_2$ est sa concentration molaire volumique *après* un temps t_2 . À l'aide du symbole delta (Δ), on représente la variation de concentration par $\Delta[\text{saccharose}] = [\text{saccharose}]_2 - [\text{saccharose}]_1$. La variation de temps est donnée par $\Delta t = t_2 - t_1$. L'équation suivante montre la vitesse à laquelle le saccharose est consommé, c'est-à-dire sa vitesse de disparition.

$$\begin{aligned} \text{Vitesse de disparition du saccharose} &= \frac{\text{variation de la concentration du saccharose}}{\text{variation de temps}} \\ &= \frac{[\text{saccharose}]_2 - [\text{saccharose}]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{saccharose}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

Puisque le saccharose est *consommé* dans la réaction, $[\text{saccharose}]_2$ est *inférieure* à $[\text{saccharose}]_1$. Par conséquent, $\Delta[\text{saccharose}]$ est *négative*. Toutefois, par convention, on exprime les vitesses de réaction par des valeurs *positives*, de sorte que la vitesse de réaction est la vitesse de disparition du saccharose affectée d'un signe *négatif*.

$$\text{Vitesse} = - \text{vitesse de disparition du saccharose} = - \frac{\Delta[\text{saccharose}]}{\Delta t}$$

* Le glucose et le fructose ont des formules moléculaires identiques. Ils ne diffèrent que par une disposition distincte dans l'espace des atomes qui les constituent. On dit qu'ils sont des isomères l'un de l'autre.

Considérons maintenant le glucose, un produit de la réaction. La concentration du glucose *augmente* avec le temps, et $[\text{glucose}]_2$ est supérieure à $[\text{glucose}]_1$. La vitesse de formation du glucose est une valeur positive.

$$\text{Vitesse} = \text{vitesse de formation du glucose} = \frac{\Delta[\text{glucose}]}{\Delta t}$$

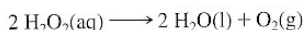
Vitesse d'une réaction

Variation de la concentration d'un produit par unité de temps (vitesse de formation du produit) ou variation négative de la concentration d'un réactif par unité de temps (vitesse de disparition du réactif).

En résumé, la **vitesse d'une réaction** est la variation de la concentration d'un produit par unité de temps (vitesse de formation du produit) ou la variation *négative* de la concentration d'un réactif par unité de temps (– vitesse de disparition du réactif).

La vitesse générale d'une réaction

Considérons maintenant la vitesse de la réaction à laquelle se décompose le peroxyde d'hydrogène, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, un antiseptique d'usage domestique.



On peut exprimer la vitesse en fonction de la disparition de H_2O_2 ou de la formation de O_2 .

$$\text{Vitesse} = - \text{vitesse de disparition de } \text{H}_2\text{O}_2 = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{Vitesse} = \text{vitesse de formation de } \text{O}_2 = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Cependant, ces deux vitesses ne sont pas identiques. En examinant l'équation équilibrée, on remarque que *deux* moles de H_2O_2 sont consommées pour produire *une* mole de O_2 ; H_2O_2 disparaît deux fois plus vite que O_2 ne se forme. Donc, la vitesse de réaction exprimée en fonction de la disparition de H_2O_2 est le *double* de la vitesse exprimée en fonction de la formation de O_2 . Pour décrire la vitesse d'une réaction, il faut donc préciser si on désigne la vitesse par rapport au réactif ou au produit.

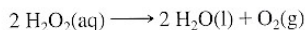
Vitesse générale de réaction

Vitesse de disparition d'un réactif ou vitesse de formation d'un produit divisée par le coefficient stœchiométrique de ce réactif ou produit dans l'équation chimique équilibrée.

On peut aussi définir une **vitesse générale de réaction**, laquelle a la même valeur peu importe qu'on étudie le réactif ou le produit. Dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène, dire que H_2O_2 disparaît deux fois plus vite que ne se forme O_2 revient à dire que O_2 ne se forme qu'à la moitié de la vitesse de disparition de H_2O_2 .

$$\text{Vitesse} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Cette expression s'appelle la vitesse générale de réaction pour



On obtient une vitesse générale de réaction en *divisant* la vitesse de disparition d'un réactif ou la vitesse de formation d'un produit par le coefficient stœchiométrique de ce réactif ou produit dans l'équation chimique équilibrée.

Appliquée à la réaction générale suivante



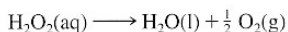
la vitesse générale de réaction devient

Vitesse générale de réaction

$$\text{Vitesse} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t} \quad (2.1)$$

Afin d'éviter toute confusion, nous écrirons les équations dans ce chapitre de manière que la vitesse générale de réaction soit la même que celle exprimée par rapport au réactif

ou au produit dont nous suivons la variation de concentration. Par exemple, dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène, nous suivons la concentration de ce composé en fonction du temps, et nous écrirons donc l'équation chimique pour 1 mol de H_2O_2 .



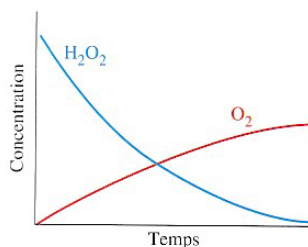
Nous exprimons alors la vitesse de réaction sous la forme suivante.

$$\text{Vitesse} = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \quad (2.2)$$

La vitesse moyenne de réaction

La décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ est rapide au début, mais la vitesse diminue à mesure que le réactif se décompose. Donc, l'expression $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ sert à calculer une vitesse moyenne de réaction dans un laps de temps Δt . Au départ, la vitesse est plus grande que cette moyenne et, vers la fin de la réaction, elle est plus faible. La situation est semblable à celle d'un automobiliste qui roule à 80 km/h et qui lève le pied de l'accélérateur pour s'arrêter à un feu de circulation. Sa vitesse moyenne pourrait être de 40 km/h, mais la vitesse réelle tout au long de cet intervalle passe de 80 km/h à 0 km/h.

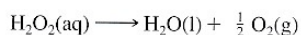
Dans l'exemple 2.1, nous calculons une vitesse moyenne de réaction tandis que, dans les exercices 2.1A et 2.1B, nous illustrons différentes façons d'exprimer la vitesse de réaction. Dans la section suivante, nous déterminerons plus précisément les vitesses de réaction.



La concentration du peroxyde d'hydrogène diminue au fur et à mesure qu'il se décompose, ce qui entraîne une réduction de sa vitesse de disparition. Par ailleurs, la concentration de l'oxygène gazeux augmente au fur et à mesure que celle du peroxyde d'hydrogène diminue.

2.3 La mesure des vitesses de réaction

La plupart d'entre nous conservons dans l'armoire à médicaments une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 3 %. Il nous arrive d'observer, après un certain temps, que la solution perd de son efficacité, parce que H_2O_2 se décompose en oxygène gazeux et en eau.



La **figure 2.3** présente une méthode simple pour déterminer la vitesse à laquelle $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ se décompose : il suffit de laisser $\text{O}_2(\text{g})$ s'échapper et de peser le mélange réactionnel à différents moments. Ainsi, la différence de masse mesurée dans un intervalle de 60 s correspond à la masse d'oxygène produit, à savoir, dans ce cas-ci, 2,960 g. Le **tableau 2.1** présente quelques données caractéristiques. La note *b*, au bas du tableau, résume les calculs pour obtenir la concentration molaire volumique de H_2O_2 qui reste dans la solution à partir de la masse de $\text{O}_2(\text{g})$ dégagé. La courbe noire de la **figure 2.4** (page 72) représente les concentrations molaires volumiques de H_2O_2 du tableau 2.1 en fonction des temps correspondants. Les lignes rouge, bleue et pointillée nous donnent des informations sur la vitesse de décomposition de H_2O_2 que nous étudierons par la suite.

TABEAU 2.1 Décomposition de H_2O_2^a selon la réaction $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Temps (s)	Masse de O_2 accumulée (g)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L) ^b
0	0	0,882
60	2,960	0,697
120	5,056	0,566
180	6,784	0,458
240	8,160	0,372
300	9,344	0,298
360	10,336	0,236
420	11,104	0,188
480	11,680	0,152
540	12,192	0,120
600	12,608	0,094

^a La décomposition de 1,0 L de H_2O_2 à 0,882 mol/L, avec Γ^- comme catalyseur.

^b Les valeurs de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ sont calculées selon la méthode résumée ci-dessous pour $t = 60$ s.

Nombre de moles de O_2 produites :

$$2,960 \text{ g de } \text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mol de } \text{O}_2}{32,00 \text{ g de } \text{O}_2} = 0,09250 \text{ mol de } \text{O}_2$$

Nombre de moles de H_2O_2 consommées :

$$0,09250 \text{ mol de } \text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2}{\frac{1}{2} \text{ mol de } \text{O}_2} = 0,1850 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2$$

Nombre de moles de H_2O_2 présentes à $t = 0$:

$$1,00 \text{ L} \times \frac{0,882 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2}{1 \text{ L}} = 0,882 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2$$

Nombre de moles de H_2O_2 restantes à $t = 60$ s :

$$0,882 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ initiales} - 0,1850 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ consommées} = 0,697 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2$$

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ à $t = 60$ s :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{0,697 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2}{1,00 \text{ L}} = 0,697 \text{ mol/L}$$

- En général, plus la concentration d'un réactif est élevée, plus la réaction se déroule rapidement. Nous pouvons vérifier cette affirmation en comparant les données du tableau 2.1 et en examinant la courbe noire de la figure 2.4. Au cours des 60 premières secondes, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ diminue de $0,185 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (elle passe de $0,882 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $0,697 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). En comparaison, pendant l'intervalle de 60 s qui va de 540 s à 600 s, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ne diminue que de $0,026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (elle passe de $0,120 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $0,094 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

- La vitesse moyenne de réaction durant l'expérience (de $t = 0$ à $t = 600$ s) est la pente négative de la ligne pointillée, c'est-à-dire que la pente de la droite est la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 , dont il suffit de changer le signe pour obtenir une vitesse de réaction positive.

$$\text{Vitesse moyenne} = - \text{vitesse moyenne de disparition de } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$= - \frac{(0,094 - 0,882) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(600 - 0) \text{ s}}$$

$$= 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

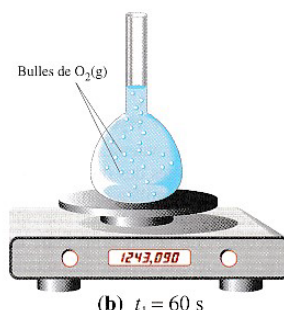
- Puisque la vitesse diminue constamment durant la réaction, il faut utiliser un intervalle de temps très court dans le calcul de la vitesse pour obtenir une valeur précise à un moment particulier. On appelle **vitesse de réaction instantanée** la vitesse de réaction à un moment donné.

$$\text{Vitesse instantanée} = - \text{vitesse instantanée de disparition de } \text{H}_2\text{O}_2 = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

(où Δt est très court, c'est-à-dire $\Delta t \longrightarrow 0$).



(a) $t_0 = 0$



(b) $t_1 = 60$ s

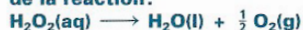
▲ Figure 2.3
Montage expérimental servant à déterminer la vitesse de décomposition de H_2O_2

La différence entre (a) la masse initiale et (b) la masse après un temps, t_1 , correspond à la masse de $\text{O}_2(\text{g})$ produit dans cet intervalle de temps. Comme la réaction se produirait trop lentement sans catalyseur, on a ajouté $\Gamma^-(\text{aq})$. Le mécanisme selon lequel Γ^- catalyse la réaction est étudié à la page 96.

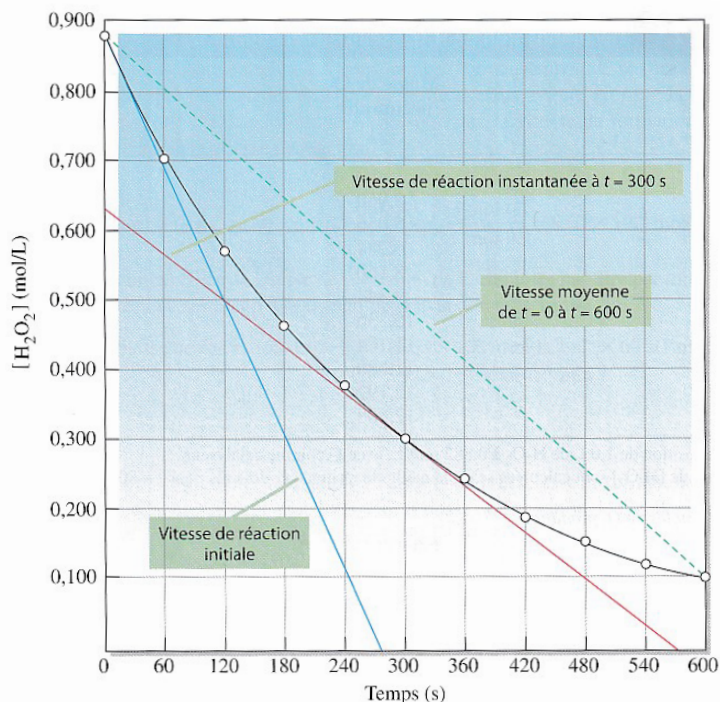
Vitesse de réaction instantanée

Vitesse d'une réaction à un instant donné, déterminée à l'aide de la tangente à une courbe de la concentration en fonction du temps, au point correspondant à cet instant.

► **Figure 2.4**
Données cinétiques
de la réaction:



On obtient les vitesses de réaction à partir des pentes des droites : la pente de la ligne pointillée donne la vitesse moyenne pour les 600 premières secondes de la réaction ; celle de la ligne rouge, la vitesse instantanée à $t = 300$ s, et celle de la ligne bleue, la vitesse initiale.



Ou bien, nous pouvons utiliser la ligne rouge, une tangente à la courbe (noire) de la concentration en fonction du temps. La *pente* de la tangente est la vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 à $t = 300$ s, et la vitesse de réaction instantanée est l'*opposé* de la pente de cette tangente.

Vitesse de réaction initiale

Vitesse instantanée d'une réaction immédiatement après que les réactifs ont été mis en présence l'un de l'autre ; cette vitesse initiale s'exprime généralement à l'aide du taux de variation, en fonction du temps, de la concentration de l'un des réactifs ou de l'un des produits.

- Au début d'une réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**. La vitesse initiale est la pente négative de la tangente bleue dans la figure 2.4. Remarquez que la ligne bleue et la courbe noire coïncident parfaitement dans les premiers stades de la réaction. Au début, les vitesses moyenne et instantanée sont à peu près les mêmes (si nous ne considérons que les 30 premières secondes).
- Quand il s'agit d'interpréter un graphique de la concentration d'un *produit* en fonction du temps, tous les points précédents s'appliquent, avec une seule exception importante. Les vitesses moyenne, instantanée et initiale sont *égales* aux pentes des tangentes. Il n'y a aucun changement de signe, parce que ces pentes sont *positives*.

2.4 La loi de vitesse d'une réaction chimique

À la section 2.3, nous avons utilisé des données expérimentales pour obtenir les vitesses de réaction de la décomposition de H_2O_2 . Nous avons utilisé une méthode graphique (c'est-à-dire que nous sommes partis de la pente de la tangente) et un calcul, mais il existe une limite importante : les résultats ne s'appliquent que pour une solution dont la concentration initiale de H_2O_2 est de $0,882 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Qu'arrive-t-il si nous voulons connaître la vitesse initiale de la décomposition de H_2O_2 $0,225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou de H_2O_2 $0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ou celle de n'importe quelle concentration de H_2O_2 ? Faut-il, dans chaque cas, effectuer une expérience pour recueillir les données nécessaires ?

À la page 67, nous avons indiqué que, généralement, plus les concentrations des réactifs sont élevées, plus la réaction est rapide. Cette remarque laisse entrevoir que les vitesses initiales pour les solutions aqueuses de H_2O_2 $0,225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de H_2O_2 $0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont vraisemblablement inférieures à celle de l'exemple 2.2, parce que ces solutions sont moins concentrées. Nous pouvons aborder ce problème plus formellement en utilisant la *loi de vitesse* de la décomposition de H_2O_2 .

Loi de vitesse

Équation exprimant la vitesse d'une réaction chimique en fonction des concentrations des réactifs.

La loi de vitesse et sa signification

La **loi de vitesse** (ou **équation de vitesse**) d'une réaction chimique exprime la vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs. Considérons encore une fois une réaction générale comme celle qui est présentée à la page 68.



Les points de suspension indiquent qu'il peut y avoir d'autres réactifs et d'autres produits non indiqués. Nous pouvons exprimer la vitesse de réaction générale en fonction de la vitesse de disparition des réactifs.

$$\text{Vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{t} = \dots \quad (2.3)$$

La loi de vitesse de cette réaction est

Loi de vitesse

$$\text{Vitesse} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \dots \quad (2.4)$$

Dans la loi de vitesse, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, ... sont les concentrations molaires volumiques des réactifs à un moment donné. Les exposants m , n , ... sont généralement de petits nombres entiers positifs (0, 1, 2), mais ils peuvent aussi prendre des valeurs négatives et, quelquefois, fractionnaires.

Ordre d'une réaction

Grandeur déterminée à l'aide des exposants des concentrations dans la loi de vitesse. Si la vitesse d'une réaction $= k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \dots$, alors l'ordre de la réaction par rapport à A est m ; l'ordre de la réaction par rapport à B est n ; etc. L'ordre global de la réaction est égal à $m + n + \dots$

Dans la loi de vitesse, on doit déterminer expérimentalement la valeur des exposants. On ne peut pas les déduire à partir des coefficients stœchiométriques d'une équation chimique globale mais, dans quelques cas, comme certaines réactions simples à une étape (voir la section 2.9), ils peuvent être les mêmes.

Constante de vitesse (k)

Constante de proportionnalité (de la loi de vitesse), dépendant de la température, qui relie la vitesse d'une réaction chimique aux concentrations des réactifs.

Les valeurs des exposants dans la loi de vitesse déterminent l'**ordre de la réaction**. Si $m = 1$, la réaction est d'**ordre un** par rapport à A. Si $n = 2$, la réaction est d'**ordre deux** par rapport à B, et ainsi de suite. On obtient l'**ordre global** de la réaction en faisant la somme des exposants dans la loi de vitesse : $m + n + \dots$

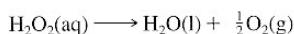
La constante de proportionnalité, k , est appelée **constante de vitesse**. La valeur numérique de k dépend (1) de la réaction considérée, (2) de la température et (3) de la

présence ou non d'un catalyseur. Comme nous le verrons bientôt, les unités de k dépendent des valeurs de $m, n, \dots$

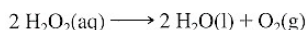
Considérons encore une fois la décomposition de H_2O_2 . La loi de vitesse est simple : il s'agit d'une réaction d'ordre un.

$$\text{Vitesse} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^1 = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Nous verrons plus loin qu'il est possible d'évaluer cet ordre expérimentalement d'après une méthode illustrée à la section 2.5. Remarquez que l'exposant $m = 1$ est égal au coefficient dans l'équation chimique quand elle est écrite sous la forme



mais pas quand elle est écrite sous la forme



La réaction est d'ordre un, peu importe la forme choisie pour écrire l'équation chimique.

On écrit habituellement la loi de vitesse sous une forme qui permet de calculer une vitesse, mais on peut également la résoudre pour trouver une autre quantité. Par exemple, quand une vitesse a été déterminée expérimentalement, on peut utiliser la vitesse mesurée et la ou les concentrations correspondantes pour calculer la constante de vitesse k . Dans l'exemple 2.2, nous avons trouvé que la vitesse initiale est de $3,21 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quand $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,882 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: nous pouvons donc calculer la constante de vitesse à partir de ces valeurs.

$$k = \frac{\text{vitesse}}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{3,21 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,882 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Dans une réaction d'ordre un, 1/seconde (s^{-1}) est l'unité prévue pour k . Le produit de 1/seconde et des moles par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) donne des moles par litre par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) : ce sont les unités de la vitesse de réaction.

Avec la loi de vitesse et la valeur de k , nous pouvons calculer les vitesses initiales pour toute concentration initiale de H_2O_2 , ce que nous cherchions à obtenir au départ. Ainsi, pour une concentration initiale $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la relation qui suit est valable.

$$\text{Vitesse} = k[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 0,225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8,19 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Quelques précisions sur la constante de vitesse

Nous venons de confirmer que 1/seconde (s^{-1}) constitue une unité appropriée pour la constante de vitesse d'une réaction d'ordre un. Quelles sont les unités adéquates pour les réactions des autres ordres ? En ce qui concerne une réaction générale d'ordre zéro, $\text{A} \longrightarrow \text{B}$, la loi de vitesse est la suivante.

Loi de vitesse

$$\text{Vitesse} = k[\text{A}]^0 = k$$

(2.5)

Puisque toute quantité élevée à la puissance 0 est égale à un, la vitesse est égale à la constante de vitesse k . Dans le cas des réactions d'ordre zéro, la constante de vitesse a les mêmes unités que la vitesse de réaction : elle est exprimée en moles par litre par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La réaction de l'hydrogène et du monochlorure d'iode pour donner de l'iode et du chlorure d'hydrogène est d'ordre un par rapport à H_2 , d'ordre un par rapport à ICl , donc d'ordre global deux.



$$\text{Vitesse} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

Remarquez que les unités de k dans une réaction d'ordre deux doivent être en litres par mole par seconde ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Le produit des unités, conformément à la loi de vitesse, est exprimé en moles par litre par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\text{Vitesse} = k \times [\text{H}_2] \times [\text{ICI}]$$

$$\underbrace{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \times \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times \underbrace{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ordre global de réaction	Unités de k
Zéro	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Un	s^{-1}
Deux	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Trois	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

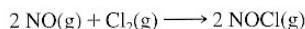
À partir de ces exemples et du bref résumé dans la marge, on constate que, dans une réaction d'un ordre *quelconque*, k est exprimée à l'aide du symbole suivant : $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{(1 - \text{ordre global})} \cdot \text{s}^{-1}$.

Parfois, la distinction entre la *vitesse* de réaction et la *constante de vitesse* peut prêter à confusion. Il peut alors être utile de se rappeler les points suivants.

- Les deux termes ont des sens très différents. La *vitesse d'une réaction* est la variation de la concentration avec le temps, alors que la *constante de vitesse* est la constante de proportionnalité qui établit un rapport entre la vitesse de réaction et les concentrations des réactifs.
- La constante de vitesse demeure la même pendant toute la durée de la réaction, indépendamment des concentrations initiales des réactifs. Sauf dans quelques cas, la vitesse de réaction *varie* en fonction des concentrations.
- La vitesse et la constante de vitesse ont les mêmes valeurs numériques *et* les mêmes unités seulement dans les réactions d'ordre zéro.
- Dans le cas des ordres de réaction autres que zéro, la vitesse et la constante de vitesse sont numériquement égales *seulement* quand les concentrations de tous les réactifs sont de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Toutefois, les unités sont différentes.

La méthode des vitesses initiales

Afin de déterminer la loi de vitesse d'une réaction, il est essentiel d'effectuer des expériences pour trouver les *exposants* (m , n , ...). Un des moyens d'y arriver consiste à déterminer la vitesse initiale concernant différentes concentrations initiales des réactifs, une procédure appelée **méthode des vitesses initiales**. Dans cette méthode, on élabore une série d'expériences dans lesquelles on garde constantes les concentrations initiales de quelques réactifs et on fait varier les autres à l'aide d'un multiple. On suppose que la vitesse initiale est égale à la vitesse moyenne au début de la réaction. De plus, on connaît les concentrations exactes des réactifs au début de la réaction. Si une réaction inverse a tendance à se produire, c'est-à-dire si des produits réagissent et reforment les réactifs, cette tendance sera minime au tout début de la réaction. Illustrons cette méthode à l'aide de l'équation suivante.



Le **tableau 2.2** présente la liste des données de trois expériences. Les expériences diffèrent deux à deux par la concentration initiale d'un des réactifs. Par exemple, $[\text{Cl}_2]$ initiale est la même dans les expériences 1 et 3, mais $[\text{NO}]$ initiale de l'expérience 3 est le *double* de celle de l'expérience 1. Par contre, la vitesse initiale de l'expérience 3 est *quatre* fois celle de l'expérience 1. Exprimons ces faits sous une forme mathématique en écrivant la loi de vitesse pour ces deux expériences et en obtenant un rapport entre leurs vitesses initiales. Dans l'expression ci-dessous, les indices 1 et 3 se rapportent aux expériences 1 et 3 respectivement. Les quantités qui sont les mêmes dans chaque expérience s'annulent.

$$\frac{(\text{Vitesse initiale})_3}{(\text{Vitesse initiale})_1} = \frac{k [\text{NO}]_3^m [\text{Cl}_2]_3^n}{k [\text{NO}]_1^m [\text{Cl}_2]_1^n} = \frac{(2 \times 0,0125)^m}{(0,0125)^m} = \frac{2^m \times (0,0125)^m}{(0,0125)^m} = 2^m$$

Méthode des vitesses initiales

Méthode expérimentale de détermination de la vitesse d'une réaction: on calcule l'ordre de la réaction relativement à l'un des réactifs en comparant les vitesses initiales pour deux concentrations différentes de ce réactif, les concentrations de tous les autres réactifs étant maintenues constantes.

TABEAU 2.2 Vitesses initiales de la réaction :
 $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{NOCl(g)}$

Expérience	[NO] initiale (mol·L ⁻¹)	[Cl ₂] initiale (mol·L ⁻¹)	Vitesse initiale (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

Alors, le rapport entre les vitesses initiales est

$$\frac{(\text{Vitesse initiale})_3}{(\text{Vitesse initiale})_1} = 2^m$$

On peut toutefois calculer la vraie valeur de ce rapport.

$$\frac{(\text{Vitesse initiale})_3}{(\text{Vitesse initiale})_1} = \frac{9,08 \times 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}}{2,27 \times 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}} = 4$$

Dans les deux expressions, les membres de gauche sont les mêmes et, par conséquent, $2^m = 4$. La valeur de m est égale à 2, c'est-à-dire $2^2 = 4$, et la réaction est donc d'ordre *deux* par rapport à NO.

On peut déterminer l'exposant n en comparant les expériences 1 et 2.

$$\begin{aligned} \frac{(\text{Vitesse initiale})_2}{(\text{Vitesse initiale})_1} &= \frac{k [\text{NO}]_2^m [\text{Cl}_2]_2^n}{k [\text{NO}]_1^m [\text{Cl}_2]_1^n} = \frac{(2 \times 0,0255)^n}{(0,0255)^n} \\ &= \frac{2^n \times (0,0255)^n}{(0,0255)^n} = 2^n = \frac{4,55 \times 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}}{2,27 \times 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}} = 2 \end{aligned}$$

La valeur de n est égale à 1, c'est-à-dire $2^1 = 2$, et la réaction est d'ordre un par rapport à Cl₂.

Alors, la loi de vitesse de la réaction est d'ordre global trois.

$$\text{Vitesse} = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

Il s'agit d'un exemple de réaction où, par coïncidence, les ordres réactionnels sont les mêmes que les coefficients stœchiométriques.

Nous calculerons la valeur de k dans l'exemple 2.3.

Voici un résumé des effets produits sur la vitesse initiale lorsqu'on double la concentration d'un des réactifs sans modifier celle des autres. Si la réaction est d'ordre

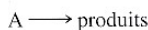
- *zéro* par rapport au réactif, il n'y a *aucun effet* sur la vitesse ;
- *un* par rapport au réactif, la vitesse *double* ;
- *deux* par rapport au réactif, la vitesse *quadruple* ;
- *trois* par rapport au réactif, la vitesse est *multipliée par huit*.

2.5 Les réactions d'ordre un

Réaction d'ordre un

Réaction dont la somme des exposants dans la loi de vitesse est égale à 1, c'est-à-dire que $m + n + \dots = 1$.

Dans cette section, nous étudierons surtout les **réactions d'ordre un** qui mettent en jeu un seul réactif pour former des produits. Ces réactions sont du type :



La loi de vitesse pour une telle réaction s'écrit de la façon suivante.

Loi de vitesse

$$\text{Vitesse} = k[A]^1 = k[A]$$

(2.6)

La concentration en fonction du temps : la loi de vitesse intégrée

Dans la section précédente, nous avons indiqué que la décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, un antiseptique topique, est une réaction d'ordre un et que sa loi de vitesse est : $\text{vitesse} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$; nous avons utilisé cette équation pour évaluer k et pour calculer la vitesse de décomposition à différentes concentrations. Cependant, ces calculs ne nous permettent pas de répondre à une question plutôt fondamentale : pendant combien de temps peut-on garder $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ à 3 % avant que sa décomposition ne progresse au point où la solution perd ses qualités antiseptiques ? Dans cette application pratique comme dans beaucoup d'autres, nous voulons répondre à la question suivante :

Quelle sera la concentration d'un réactif après un certain temps si on connaît sa concentration initiale ?

Nous pouvons répondre à cette question en utilisant une équation qui découle de la loi de vitesse. La **loi de vitesse intégrée** est une équation qui exprime la concentration d'un réactif en fonction du temps. La forme de l'équation dépend de l'ordre global de la réaction. Dans le cas d'une réaction d'ordre un, la loi de vitesse intégrée prend la forme suivante.

Loi de vitesse intégrée

Équation dérivée de la loi de vitesse d'une réaction exprimant la concentration d'un réactif en fonction du temps.

Loi de vitesse intégrée

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt + 0$$

(2.7)

Dans cette équation, k a la même signification que dans la loi de vitesse : c'est la constante de vitesse. La durée de la réaction est représentée par t . Les concentrations de A sont $[A]_t$ au temps t et $[A]_0$ au temps $t = 0$ (concentration initiale). On exprime les termes des concentrations sous la forme d'un rapport, et on utilise le logarithme naturel du rapport, dénoté par le symbole $\ln^*$.

Dans le cas d'une réaction d'ordre un, la loi de vitesse intégrée est l'équation d'une droite. On peut écrire cette équation sous sa forme plus familière en remplaçant $\ln ([A]_t/[A]_0)$ par le terme équivalent $\ln [A]_t - \ln [A]_0$, et en isolant $\ln [A]_t$.

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

(2.8)

Équation de vitesse intégrée

d'une réaction d'ordre un :

Équation d'une droite :

$$\underbrace{\ln [A]_t}_{y} = \underbrace{(-k)t}_{mx} + \underbrace{\ln [A]_0}_b$$

Si la représentation graphique de $\ln [A]_t$ en fonction du temps, t , donne une droite, la réaction est d'ordre un et la pente de la droite est $-k$. Si le graphique ne donne pas une droite, la réaction n'est pas d'ordre un.

* Les unités de la concentration molaire volumique s'annulent dans le numérateur et le dénominateur du rapport $[A]_t/[A]_0$ pour donner un nombre pur. On peut calculer les logarithmes des nombres purs seulement.

TABEAU 2.3

Décomposition de H_2O_2 :
données requises pour
vérifier si une réaction
est d'ordre un

Temps (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$
0	0,882	-0,126
60	0,697	-0,361
120	0,566	-0,569
180	0,458	-0,781
240	0,372	-0,989
300	0,298	-1,21
360	0,236	-1,44
420	0,188	-1,67
480	0,152	-1,88
540	0,120	-2,12
600	0,094	-2,36

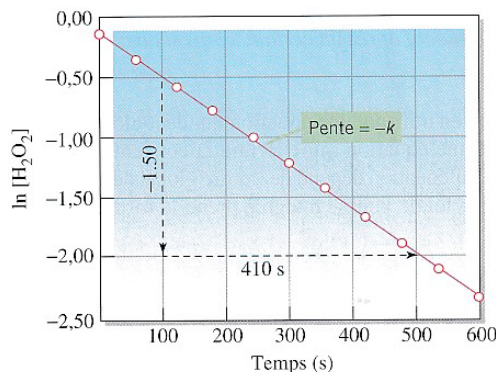
Le **tableau 2.3** reprend les données du tableau 2.1 pour la décomposition d'ordre un de H_2O_2 , mais accompagnées cette fois de $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$. La droite du graphique de $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps à la **figure 2.5** indique que la réaction est d'ordre un. On peut calculer la valeur de la constante de vitesse, k , à partir de la pente (m) de la droite :

$$m = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1) = -1,50/410 \text{ s} = -3,66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k = -(\text{pente}) = -(-3,66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) = 3,66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

En langage mathématique, la loi de vitesse est appelée *équation différentielle*. On résout l'équation au moyen d'une technique appelée *intégration*, qu'on applique à une équation de vitesse d'ordre un (voir l'annexe A.5). Reportez-vous à l'annexe A.2 pour revoir les propriétés des logarithmes.

L'exemple 2.4 et l'exercice 2.4A illustrent deux types de calculs possibles avec la loi de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre un. L'exercice 2.4B est une application de la loi de vitesse intégrée dans un contexte plus large.

**Figure 2.5**

Confirmation de l'ordre un de la décomposition de H_2O_2

Les données du graphique proviennent du tableau 2.3. La droite obtenue pour $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps prouve que la réaction est bien d'ordre un.

Quelques variantes de la loi de vitesse intégrée

Il est parfois utile de remplacer les concentrations molaires volumiques dans la loi de vitesse intégrée par des quantités qui sont *proportionnelles à la concentration*. Par exemple, si on multiplie la concentration molaire volumique ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par le volume du mélange réactionnel (V), on obtient le nombre de moles (n) de réactifs. Si on multiplie ensuite ce nombre de moles par la masse molaire, on obtient la masse de réactifs. Par conséquent, la masse est proportionnelle à la concentration molaire volumique.

Dans les réactions en phase gazeuse, il est facile de mesurer des pressions. Dans un mélange à température et à volume constants, la pression partielle d'un gaz est proportionnelle à sa concentration molaire volumique. On peut vérifier cette affirmation en réarrangeant l'équation des gaz parfaits, c'est-à-dire en modifiant $PV = nRT$ pour obtenir $P = (n/V) \times RT$. Si on remplace n/V par la concentration molaire volumique, c , alors, $P = \text{constante} \times c$, puisque R et T sont des constantes.

Dans la section qui suit, nous utiliserons ces petites variantes pour effectuer des substitutions dans la loi de vitesse intégrée.

La demi-vie d'une réaction

Demi-vie ($t_{1/2}$)

Temps requis pour que la moitié de la quantité initiale d'un réactif soit consommée au cours d'une réaction chimique.

Souvent, on exprime une réaction d'ordre un de façon à obtenir le temps requis pour réduire la concentration d'un réactif (ou sa masse, ou sa pression partielle) à une *fraction* de sa valeur initiale. La demie ($\frac{1}{2}$) est une fraction pratique, car elle permet de définir une *demi-vie*. La **demi-vie** ($t_{1/2}$) d'une réaction est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif présent au début de la réaction soit consommée. À ce moment, dans la réaction d'ordre un, $A \longrightarrow \text{produits}$, on dit que $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$, ou que $(P_A)_t = \frac{1}{2} (P_A)_0$, ou encore que $(m_A)_t = \frac{1}{2} (m_A)_0$, selon qu'on mesure la concentration molaire volumique, la pression partielle ou simplement la masse du réactif.

Pour montrer la relation entre la demi-vie et la constante de vitesse dans le cas d'une réaction d'ordre un, prenons la loi de vitesse intégrée et substituons les valeurs de $[A]_t$ et t à la demi-vie.

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

$[A]_0$ s'annule au numérateur et au dénominateur, ce qui donne cette équation simple

$$\ln \left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$$

Ensuite, on isole $t_{1/2}$ et on cherche $\ln \left(\frac{1}{2}\right)$ (c'est-à-dire $\ln 0,500$)

$$t_{1/2} = -\frac{\ln \left(\frac{1}{2}\right)}{k} = -\frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (2.9)$$

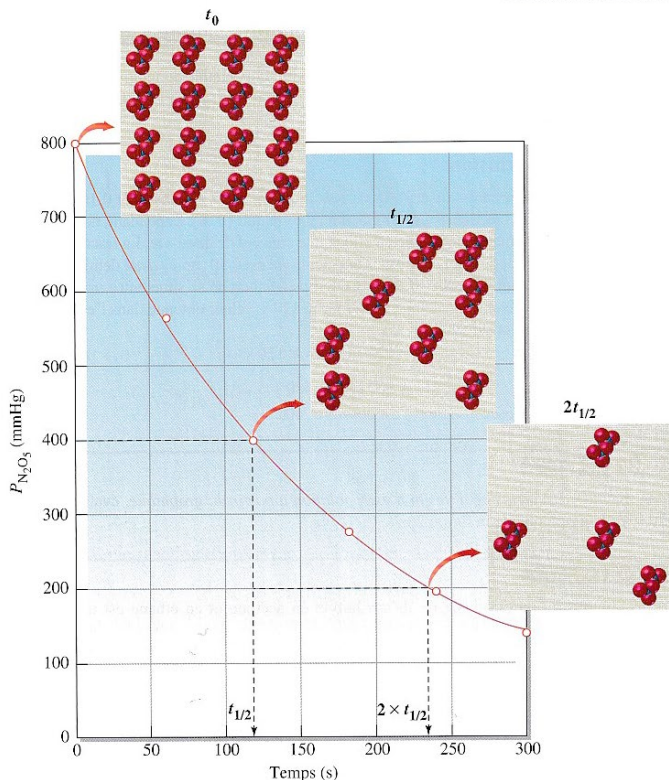
On peut résumer la relation de la façon suivante :

Pour une réaction d'ordre un, la demi-vie, $t_{1/2}$, est une constante ; elle dépend seulement de la constante de vitesse, k , et est indépendante de la concentration du réactif. Connaissant k , on peut calculer $t_{1/2}$, et connaissant $t_{1/2}$, on peut calculer k .

Cette généralisation ne vaut que pour une réaction d'ordre un ; pour les autres ordres de réaction, $t_{1/2}$ dépend de la concentration.

On peut appliquer le concept de demi-vie à la réaction complète, c'est-à-dire que, si la concentration du réactif est réduite à $\left(\frac{1}{2}\right)$ de sa valeur initiale en $t_{1/2}$, elle est réduite à $\left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{4}\right)$ en $2 \times t_{1/2}$, et à $\left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{8}\right)$ en $3 \times t_{1/2}$, et ainsi de suite. Après n demi-vies, il reste $\left(\frac{1}{2}\right)^n$ de la concentration initiale.

La **figure 2.6** et l'exemple 2.5 illustrent le concept de demi-vie dans le cas d'une réaction d'ordre un.



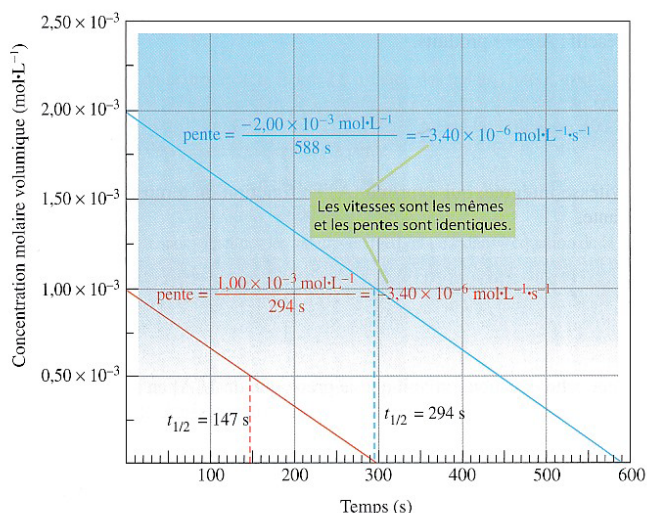
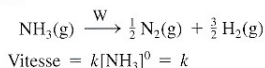
◀ **Figure 2.6**
Décomposition de N_2O_5 à 67 °C

La signification des périodes $t_{1/2}$ et $2 \times t_{1/2}$ est abordée à la page 82, et l'exemple 2.5 en donne une illustration.

Les réactions d'ordre zéro

Que les vitesses de certaines réactions soient indépendantes des concentrations des réactifs peut sembler étrange de prime abord. Cependant, des facteurs autres que les concentrations de réactifs agissent parfois sur la vitesse à laquelle ces derniers entrent en réaction. Par exemple, dans une réaction qui nécessite l'absorption de lumière, l'intensité de cette dernière détermine la vitesse de la réaction. Dans une réaction à catalyse de surface (**figure 2.7**), la surface disponible détermine la vitesse. Dans la loi de vitesse pour une **réaction d'ordre zéro**, la somme des exposants est 0 : $m + n + \dots = 0$.

La réaction par laquelle l'ammoniac, $\text{NH}_3(\text{g})$, se décompose sur une surface de tungstène (W) est d'ordre zéro.



◀ **Figure 2.8**
Décomposition de l'ammoniac sur une surface de tungstène à 1100 °C : une réaction d'ordre zéro

La concentration de $\text{NH}_3(\text{g})$ est représentée graphiquement en fonction du temps pour deux concentrations initiales différentes. Les droites parallèles montrent bien qu'il s'agit d'une réaction d'ordre zéro. Les pentes des droites ainsi que les demi-vies des deux expériences sont indiquées.

Dans le cas d'une réaction d'ordre zéro, la loi de vitesse intégrée devient

$$[\text{A}]_t = -kt + [\text{A}]_0$$

En remplaçant $[\text{A}]_t$ par $\frac{1}{2} [\text{A}]_0$ dans cette équation, on obtient la formule qui permet de déterminer la demi-vie d'une réaction d'ordre zéro :

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

Dans la **figure 2.8**, la concentration de $\text{NH}_3(\text{g})$ est représentée en fonction du temps pour deux concentrations initiales différentes : $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (droite bleue) et $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (droite rouge). Les deux expériences ont été réalisées à 1100 °C. On peut observer que :

- le graphique de la concentration en fonction du temps pour chaque expérience est une *droite de pente négative*. Les droites bleue et rouge sont *parallèles*. Elles ont la même pente : $-3,40 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- la vitesse qui demeure *constante* pendant toute la durée de la réaction est égale à la constante de vitesse k et à l'*opposé* de la pente.

$$\text{Vitesse} = k = -(-3,40 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 3,40 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Puisque, dans une réaction d'*ordre zéro*, la vitesse a la même valeur en tous points, elle est également indépendante de la concentration initiale du réactif.
- La demi-vie est *différente* dans les deux expériences ; elle est directement proportionnelle à la concentration initiale. Dans la figure 2.8, on remarque que la demi-vie, qui est de 147 s quand $[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, double (elle atteint en effet 294 s) quand $[\text{NH}_3]_0$ est multiplié par deux et passe à $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les réactions d'ordre deux

Une **réaction d'ordre deux** a une loi de vitesse dans laquelle la somme des exposants est égale à 2 : $m + n + \dots = 2$. La réaction du monoxyde d'azote, $\text{NO}(\text{g})$, avec l'ozone, $\text{O}_3(\text{g})$, en est un exemple.



$$\text{Vitesse} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Réaction d'ordre deux

Réaction dont la somme des exposants dans la loi de vitesse est égale à 2, c'est-à-dire que $m + n + \dots = 2$.

Il existe un type plus simple de réaction d'ordre deux qui dépend de la concentration d'un seul réactif: $A \longrightarrow$ produits.

$$\text{Vitesse} = k[A]^2 \quad (2.10)$$

La loi de vitesse intégrée, qui exprime $[A]$ en fonction du temps, se présente sous la forme suivante.

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (2.11)$$

En examinant cette équation, on voit que le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite. La pente de la droite est égale à la constante de vitesse, k , et l'ordonnée à l'origine ($t = 0$) est $1/[A]_0$. On peut obtenir ici aussi la *demi-vie* en substituant $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$ dans la loi de vitesse intégrée et en simplifiant.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (2.12)$$

Comme dans le cas d'une réaction d'ordre zéro, la *demi-vie* d'une réaction d'ordre deux dépend de la concentration initiale et de la constante de vitesse k .

TABEAU 2.4 Résumé de données cinétiques pour les réactions du type $A \longrightarrow$ produits

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
Zéro	Vitesse = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de t	—pente	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{[A]_0}{2k}$
Un	Vitesse = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A]$ fonction de t	—pente	s^{-1}	$\frac{\ln 2}{k}$
Deux	Vitesse = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A]$ fonction de t	pente	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

2.7 Les théories de la cinétique chimique

Nous avons exploré jusqu'à présent de nombreux sujets pratiques concernant les vitesses des réactions chimiques sans qu'il ait été nécessaire d'examiner le rôle des molécules dans ces phénomènes. Cependant, nous pouvons toujours nous demander pourquoi certaines réactions sont d'ordre un, d'autres, d'ordre deux, et ainsi de suite. Pourquoi certaines réactions se déroulent-elles rapidement alors que d'autres sont lentes? Comment fonctionnent les catalyseurs? Pour répondre à ces questions, nous devons étudier ce qui se passe au niveau moléculaire.

Les théories des collisions

Pour réagir, les atomes, les molécules et les ions doivent d'abord se rencontrer ; ils doivent entrer en *collision*. En fait, si toutes les collisions intermoléculaires aboutissaient à une réaction chimique, leurs vitesses seraient beaucoup plus grandes que celles qui sont généralement observées. Un certain nombre de collisions sont donc inefficaces. La vitesse de réaction est proportionnelle au produit de la fréquence des collisions moléculaires *et* de la fraction des collisions qui sont efficaces.

Une collision intermoléculaire efficace transfère à certaines liaisons importantes suffisamment d'énergie pour les rompre. Une telle collision peut se produire quand deux molécules se déplacent rapidement ou quand une molécule particulièrement rapide en heurte une plus lente. Une collision entre deux molécules lentes ne réussira probablement pas à rompre leurs liaisons. L'**énergie d'activation (E_a)** est l'énergie minimale que doivent fournir les collisions pour qu'une réaction ait lieu.

Grâce à la théorie cinétique des gaz, il est possible de calculer quelle fraction des molécules d'un ensemble possède une certaine énergie cinétique. La **figure 2.10** (page suivante) représente cette situation pour deux températures. Comme le montre le graphique, l'énergie cinétique moyenne à T_1 , la température la plus faible, est inférieure à l'énergie cinétique moyenne à T_2 . On peut dire également qu'une *importante* fraction des molécules possèdent à T_1 des énergies cinétiques *faibles* comparativement aux mêmes molécules à T_2 . Si on suppose que, pour réagir, les molécules doivent posséder des énergies cinétiques supérieures à la valeur indiquée par la flèche rouge, deux conclusions s'imposent :

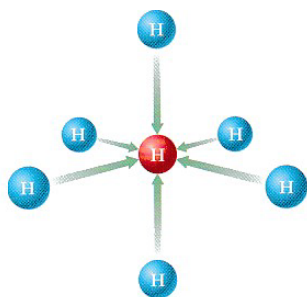
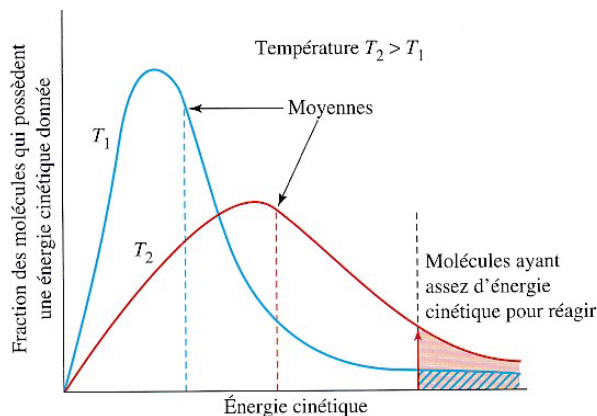
- Seule une faible fraction des molécules, à T_1 et à T_2 , est suffisamment énergétique pour réagir.
- La fraction possédant une énergie élevée augmente en même temps que la température, car l'énergie cinétique moyenne des molécules augmente avec la température. La fréquence des collisions entre les molécules est ainsi plus grande.

Énergie d'activation (E_a)

Énergie cinétique totale minimale que doivent fournir les collisions intermoléculaires pour qu'une réaction chimique ait lieu.

► **Figure 2.10**
Distribution des énergies cinétiques des molécules

L'ensemble des molécules est représenté par l'aire sous chacune des courbes. Les lignes pointillées en bleu et en rouge représentent les énergies cinétiques moyennes des molécules à deux températures. La fraction des molécules possédant des énergies supérieures à la valeur indiquée par la flèche rouge est faible comparée au nombre total de molécules. Cependant, cette fraction augmente rapidement avec la température.



▲ **Figure 2.11**
Réaction dans laquelle l'orientation des molécules qui entrent en collision est sans importance

Pour un atome d'hydrogène (bleu) qui s'apprête à entrer en collision avec un autre atome d'hydrogène (rouge), la « cible » présente le même aspect peu importe de quelle direction provient l'atome qui approche. Dans la réaction qui aboutit à la formation d'une molécule d'hydrogène, il n'y a pas de direction qui soit plus favorable qu'une autre pour assurer la liaison entre deux atomes.

État de transition

Configuration que prennent les atomes se situant entre les réactifs et les produits au cours d'une réaction chimique; cet état résulte des collisions qui se produisent entre les molécules les plus énergétiques.

Complexe activé

Agrégat transitoire d'atomes, associé à une réaction, résultant d'une collision favorable.

Dans de nombreux cas, il ne suffit pas de tenir compte de la fréquence des collisions et de la fraction des espèces activées pour expliquer une vitesse de réaction. L'orientation des espèces qui s'entrechoquent influe également sur celle-ci. La **figure 2.11** illustre bien ce phénomène; toutes les approches d'un atome d'hydrogène vers un autre sont identiques (de front, par l'arrière, par-dessus, par-dessous, et ainsi de suite), en raison de la distribution symétrique du nuage électronique de l'atome d'hydrogène. Dans la réaction suivante, l'orientation des atomes qui entrent en collision ne constitue pas un facteur qui agit sur sa vitesse :



Dans la plupart des cas, cependant, l'orientation des espèces qui entrent en collision constitue un facteur dont il faut tenir compte. Considérons la réaction de l'ion iodure, I^- , avec le bromométhane, CH_3Br , qui produit l'iodométhane, CH_3I , et l'ion bromure, Br^- .

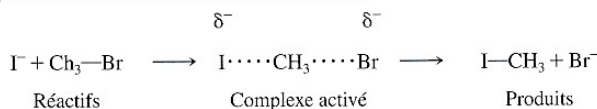


La **figure 2.12** illustre bien qu'une collision entre un ion iodure et l'atome C de CH_3Br peut parfaitement mener à une réaction, tandis que la collision d'un ion iodure avec l'atome Br dans CH_3Br ne le peut pas.

La théorie de l'état de transition

Une réaction chimique est plus que le résultat des collisions entre les molécules. On peut imaginer, au ralenti, la rupture progressive des liaisons dans les réactifs et la formation des liaisons dans les produits durant une collision. Cependant, au moment de la collision, il y a, pour ainsi dire, un point de non-retour. Avant d'atteindre ce point, les espèces qui s'entrechoquent rebondissent, laissant les réactifs intacts. Passé ce point, les espèces qui entrent en collision se transforment en produits. À ce point crucial, la configuration que prennent les atomes des espèces qui entrent en collision est appelée **état de transition**, et l'espèce transitoire qui a cette configuration est appelée **complexe activé**.

Voilà comment on peut représenter la progression de la réaction dans laquelle l'ion iodure déplace l'ion bromure du bromométhane :

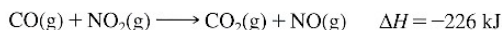


Dans les réactifs, il n'y a aucune liaison entre l'ion I^- et l'atome C, mais une liaison complète existe entre les atomes C et Br. Dans le complexe activé, une liaison partielle ($\cdots$) se forme entre les atomes I et C, tandis que la liaison entre les atomes C et Br est partiellement rompue ($\cdots$), et une charge formelle négative est divisée en charges partielles (δ^-) sur les atomes I et Br. Quand le complexe activé se décompose, il y a formation

d'une liaison complète entre les atomes I et C, et la liaison entre l'atome C et l'ion Br^- est définitivement rompue.

La **figure 2.13** illustre une autre façon de concevoir la réaction. Cette représentation, appelée **profil réactionnel**, montre l'énergie potentielle en fonction d'un paramètre appelé *progression de la réaction*. Il faut voir la progression d'une réaction comme représentant son degré d'avancement. En d'autres termes, la réaction commence à gauche avec les réactifs, passe par un état de transition et se termine à droite avec des produits.

La figure représente un profil réactionnel à des températures supérieures à 600 K, de la réaction suivante.

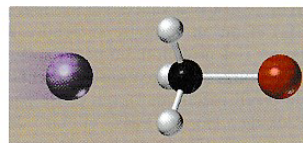


La différence d'énergie potentielle entre les produits et les réactifs est ΔH pour cette réaction exothermique. Une barrière d'énergie sépare les produits des réactifs, et les molécules de réactifs doivent être pourvues d'une énergie suffisante pour surmonter cette barrière et donner naissance à une réaction. Dans la théorie de l'état de transition, l'énergie d'activation (E_a) est la différence entre l'énergie potentielle au sommet de la barrière (à l'état de transition) et l'énergie potentielle des réactifs. La valeur de E_a signifie que les collisions de 1 mol de molécules CO et de 1 mol de molécules NO_2 doivent posséder une énergie de 134 kJ pour former 1 mol du complexe activé. Le complexe activé se dissocie alors en molécules de produits.

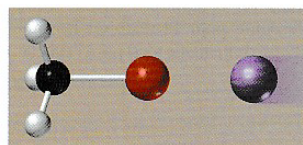
La figure décrit également la réaction inverse, dans laquelle CO_2 et NO réagissent pour former CO et NO_2 . L'énergie d'activation de la réaction inverse, $E_a(\text{inverse}) = 360 \text{ kJ}$, est plus grande que celle de la réaction directe.

Profil réactionnel

Représentation schématique de l'énergie potentielle en fonction de la progression d'une réaction: réactifs, énergie d'activation, état de transition et produits.



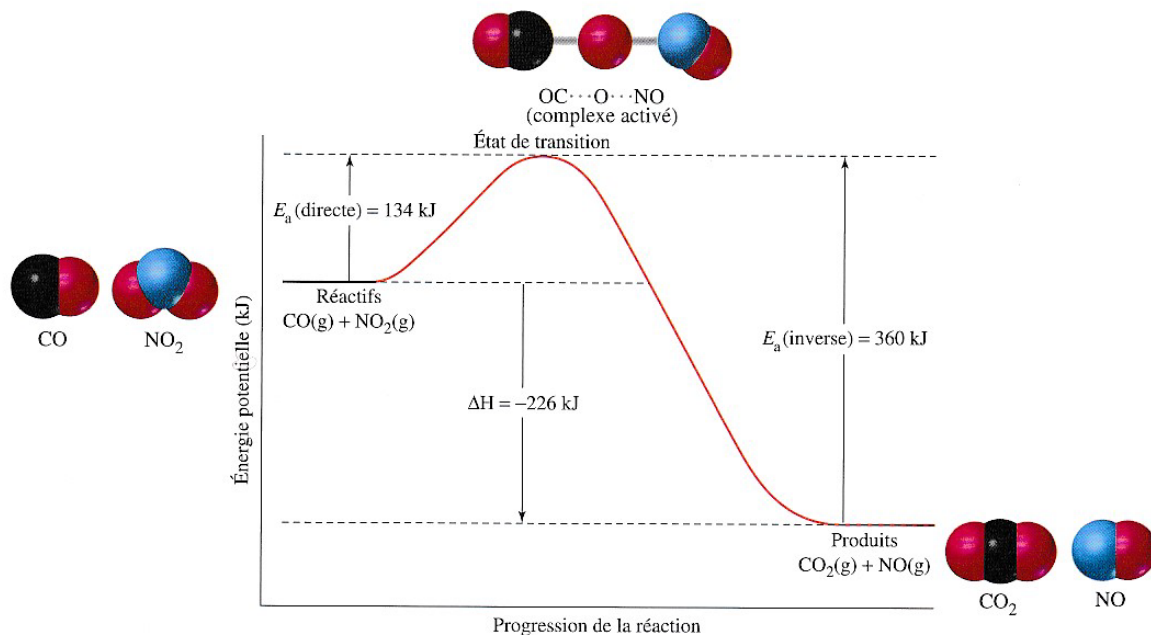
(a)



(b)

▲ Figure 2.12
Importance de l'orientation des molécules qui entrent en collision

(a) L'ion I^- (violet) entre en collision avec l'atome C (noir) de CH_3Br , une collision favorable à une réaction.
(b) L'ion I^- entre en collision avec l'atome Br (rouge) de CH_3Br , une collision qui ne produit pas de réaction.



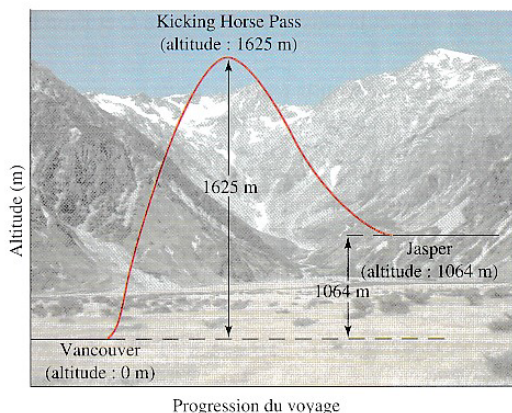
▲ Figure 2.13

Profil réactionnel de la réaction $\text{CO(g)} + \text{NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{NO(g)}$

Ce profil réactionnel montre les variations d'énergie au cours de la réaction. De la gauche vers la droite, il illustre la transformation des réactifs en produits en passant par l'état de transition. Les valeurs des énergies potentielles indiquées concernent une réaction avec 1 mol de chacun des réactifs.

► **Figure 2.14**
Analogie relative au profil réactionnel et à l'énergie d'activation

Si on se trouve à Vancouver (les réactifs) et qu'on souhaite se rendre à Jasper (les produits), on peut choisir d'emprunter la route transcanadienne (le profil réactionnel), qui passe par Kicking Horse Pass (l'état de transition). On devra d'abord grimper 1625 m (l'énergie d'activation), mais on bénéficiera ensuite d'une descente pour le reste de la route. (L'axe de l'altitude n'est pas à l'échelle.)



La figure 2.13 illustre ainsi deux idées importantes. (1) L'enthalpie d'une réaction, ΔH , est égale à la différence entre l'énergie d'activation de la réaction directe et l'énergie d'activation de la réaction inverse. (2) Dans une réaction *endothermique*, l'énergie d'activation [E_a (inverse) dans la figure 2.13] doit toujours être égale ou supérieure à l'enthalpie de réaction, ΔH . La **figure 2.14** présente une analogie relative au profil réactionnel et à l'énergie d'activation.

$$\Delta H = E_a(\text{directe}) - E_a(\text{inverse}) \quad (2.13)$$

2.8 L'influence de la température sur les vitesses de réaction

Le charbon de bois (carbone) réagit si lentement avec l'oxygène à la température ambiante qu'on ne voit aucun changement. Quand on élève sa température en l'enflammant à l'aide d'un allume-feu, il se met à brûler plus rapidement. À mesure qu'il se consume, la chaleur de combustion fait augmenter davantage la température, et le charbon brûle encore plus vite. Pour ralentir les réactions, on abaisse généralement la température. C'est pourquoi on arrive à éteindre un incendie en l'arrosant avec de l'eau, celle-ci absorbant une partie importante de la chaleur nécessaire pour maintenir la combustion. On réfrigère également le beurre pour ralentir les réactions qui produisent le rancissement. Au laboratoire, on range habituellement le $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ dans un réfrigérateur pour ralentir sa décomposition.

D'un point de vue théorique, il semble logique que l'élévation de la température accélère une réaction. Les énergies cinétiques moyennes des molécules augmentent, ce qui crée des collisions plus fréquentes. L'augmentation de la fréquence des collisions n'est cependant pas le facteur le plus important. Comme nous l'avons vu à la figure 2.10, plus les températures sont élevées, plus il y a de molécules qui possèdent l'énergie nécessaire pour donner naissance à une réaction. Donc, non seulement les collisions sont plus nombreuses, mais le pourcentage de celles qui sont *efficaces* est également plus élevé, et la vitesse de la réaction croît. Une augmentation de la température dans le cas de réactions exothermiques et endothermiques se traduit par une augmentation de leur vitesse. La vitesse de réaction est régie par la hauteur de la barrière d'énergie potentielle (E_a) et non par la différence d'énergie potentielle entre les réactifs et les produits (ΔH).

En 1889, Svante Arrhenius a proposé l'équation mathématique suivante pour expliquer l'influence de la température sur la constante de vitesse, k .

Équation d'Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.14)$$

Dans l'équation d'Arrhenius, le terme e est la base des logarithmes naturels, E_a , l'énergie d'activation, et $e^{-E_a/RT}$, la fraction des collisions moléculaires qui produit une réaction. (R est la constante des gaz parfaits, $8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, et T , la température en kelvins.) La constante A , appelée *facteur de fréquence*, est le produit de la fréquence des collisions et d'un facteur de probabilité qui tient compte des orientations requises pour que les collisions soient efficaces. En prenant les logarithmes des deux membres, on peut représenter ainsi l'équation d'Arrhenius.

Rappel: $1 \text{ J} = 1 \text{ kPa}\cdot\text{L}$

$$\ln k = \ln A + \ln e^{-E_a/RT}$$

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

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2.15)$$

L'équation 2.15 représente une droite de la forme $y = mx + b$, où $y = \ln k$ et $x = 1/T$. La pente de la droite, m , est égale à $-E_a/R$, et l'ordonnée à l'origine, b , est égale à $\ln A$. La **figure 2.15** montre un exemple caractéristique du graphique d'une droite de $\ln k$ en fonction de $1/T$, et l'énergie d'activation, E_a , est obtenue à partir de la pente.

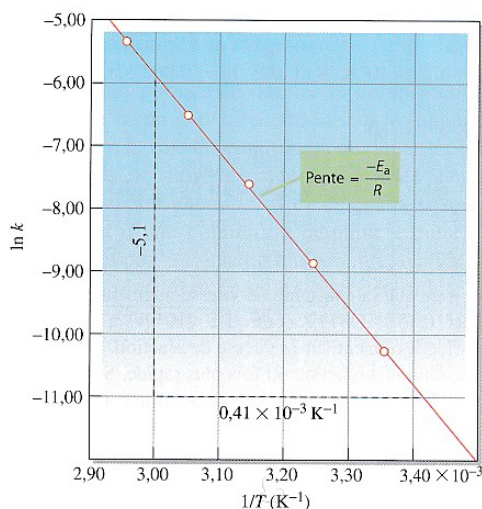
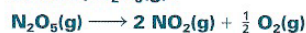


Figure 2.15
Graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ montrant la décomposition du pentoxyde de diazote, $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$:



Évaluation de E_a :

$$\begin{aligned} \text{pente} &= -5,1 / 0,41 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \\ &= -1,2 \times 10^4 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_a &= -(\text{pente}) \times R \\ &= 1,2 \times 10^4 \text{ K} \times 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 1,0 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pour déterminer E_a sans avoir recours à un graphique, on peut aussi mesurer la constante de vitesse à deux températures différentes et appliquer comme suit l'équation d'Arrhenius:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (2.16)$$

L'annexe A.5 présente la démonstration mathématique qui permet d'obtenir cette forme de l'équation d'Arrhenius. Certains préfèrent recourir à la forme suivante pour résoudre des problèmes:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right]$$

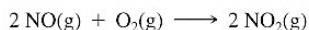
Dans cette équation, k_1 et k_2 sont des constantes de vitesse aux températures T_1 et T_2 exprimées en kelvins, et E_a est l'énergie d'activation en joules par mole. On peut se servir de l'équation pour calculer non seulement E_a , mais aussi n'importe laquelle des cinq quantités à partir des valeurs connues des quatre autres. La constante R doit être de $8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2.9 Les mécanismes réactionnels

Seules quelques réactions simples se déroulent en une seule étape, comme le laisse entrevoir leur équation équilibrée. La réaction du bromométhane et de l'ion iodure (voir la page 90) en est un exemple ; elle se produit à la suite de collisions efficaces entre I^- et CH_3Br .



Considérons maintenant la réaction entre le monoxyde d'azote et l'oxygène, une réaction qui contribue à la formation du smog.



Il est très improbable que deux molécules NO et une molécule O_2 entrent en collision *simultanément*, tout comme il y a très peu de chances que *trois* ballons de basket-ball se heurtent en plein vol pendant que les joueurs exécutent leur séance de réchauffement autour du panier. La réaction globale se déroule plutôt en étapes plus simples.

Un **mécanisme réactionnel** est une suite d'étapes simples au terme de laquelle les réactifs se transforment finalement en produits. Une **réaction élémentaire** représente, à l'échelle moléculaire, une étape dans l'évolution de la réaction globale. Au cours d'une étape élémentaire, l'énergie ou la géométrie des molécules de départ sont modifiées, ou de nouvelles molécules sont formées. Un mécanisme réactionnel plausible doit satisfaire à deux exigences.

- Le mécanisme doit correspondre à la loi de vitesse déterminée expérimentalement.
- Le mécanisme doit être conforme à la stœchiométrie de la réaction globale.

Le mécanisme réactionnel permet de décrire le comportement d'innombrables molécules afin d'expliquer la façon dont elles produisent les changements observables lors d'une réaction. On observe la voie qu'empruntent quelques molécules dans une suite de réactions élémentaires ; puis, on suppose que toutes les molécules des réactifs suivent, selon toute vraisemblance, le même chemin. À titre de comparaison, comme on ne peut pas prédire le comportement d'une population humaine entière en n'observant que quelques individus, on ne peut pas, à l'échelle moléculaire, établir un mécanisme réactionnel avec une certitude absolue. Tout ce qu'on peut déterminer, c'est la plausibilité d'un mécanisme réactionnel. Quelquefois, deux mécanismes, ou même plus, ont été proposés pour la même réaction.

Les réactions élémentaires

Avant de nous pencher sur des mécanismes réactionnels particuliers, examinons quelques idées concernant les réactions élémentaires qui forment les mécanismes réactionnels. La **molécularité** d'une réaction élémentaire correspond au nombre d'atomes libres, d'ions ou de molécules qui entrent en réaction. Une réaction élémentaire mettant en jeu une seule molécule qui se dissocie est une **réaction unimoléculaire** ; une réaction dans laquelle il y a une collision efficace entre deux molécules est une **réaction bimoléculaire**. Une **réaction trimoléculaire**, impliquant la collision simultanée de trois molécules, est beaucoup plus rare que les réactions unimoléculaires ou bimoléculaires.

Dans une *réaction élémentaire*, les exposants de la loi de vitesse sont les *mêmes* que les coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction. (Rappelez-vous que ce *n'est* habituellement *pas* le cas en ce qui a trait à la loi de vitesse de la réaction *globale*.) Les réactions élémentaires sont réversibles, c'est-à-dire que les réactions directe et inverse ont lieu simultanément. Certaines atteignent un état d'équilibre dans lequel les vitesses des réactions directe et inverse sont égales. En outre, une réaction élémentaire particulière peut être beaucoup plus lente que toutes les autres. Dans de nombreux cas, il s'agit de

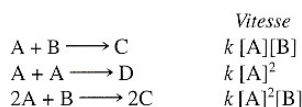
Mécanisme réactionnel

Représentation détaillée d'une réaction comportant une suite d'étapes simples au cours desquelles les réactifs se transforment en produits. Pour être plausible, un tel mécanisme doit être conforme à la stœchiométrie de la réaction globale et à la loi de vitesse.

Réaction élémentaire

À l'échelle moléculaire, étape unique du mécanisme réactionnel d'une réaction globale.

Voici des exemples de réactions élémentaires et des lois de vitesse qui leur correspondent :



Unimoléculaire

Bimoléculaire

Trimoléculaire

Molécularité

Nombre d'atomes libres, d'ions ou de molécules participant à une réaction élémentaire.

Réaction unimoléculaire

Réaction élémentaire dans laquelle une seule molécule se dissocie.

Réaction bimoléculaire

Réaction élémentaire dans laquelle se produit une collision efficace entre deux molécules.

Réaction trimoléculaire

Réaction élémentaire dans laquelle se produit une collision simultanée entre trois molécules.

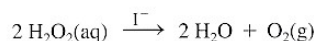
Étape déterminante de la vitesse de réaction

Étape (généralement la plus lente) du mécanisme réactionnel qui permet d'établir la vitesse de la réaction globale.

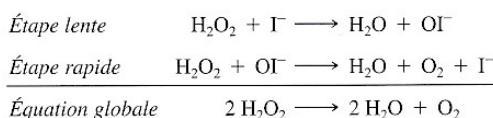
l'étape déterminante de la vitesse de réaction, celle qui permet d'établir la vitesse de la réaction globale.

Un mécanisme dans lequel une étape lente est suivie d'une étape rapide

Quand nous nous sommes penchés sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (voir la figure 2.3, page 71), nous avons indiqué que la réaction a habituellement lieu plus rapidement et à une vitesse plus facilement mesurable, si on utilise un catalyseur comme I^- (aq).



Un mécanisme réactionnel donne, à l'échelle moléculaire, une description conforme aux faits observés lors de l'étude de la vitesse de réaction. Dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les faits sont les suivants : (1) la vitesse de décomposition de H_2O_2 est d'ordre un par rapport à H_2O_2 et par rapport à I^- , ou d'ordre global deux ; (2) le réactif I^- est intact après la réaction et, par conséquent, n'apparaît pas dans l'équation de la réaction globale. Le mécanisme suivant est un mécanisme réactionnel plausible conforme à ces faits.



L'ion OI^- , formé durant la première étape, est consommé dans la deuxième. Il en résulte qu'il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction globale ; l'ion OI^- est un *intermédiaire*. Par contre, l'ion I^- , qui n'apparaît pas non plus dans la réaction globale, est consommé dans la première étape et produit dans la deuxième (il est recyclé dans le mécanisme) ; l'ion I^- est un *catalyseur*. La vitesse de la réaction est déterminée presque exclusivement par celle de la première étape, qui est l'*étape déterminante de la vitesse*. Dans la loi de vitesse ci-dessous, nous établissons que la vitesse de réaction est égale à celle de l'étape lente.

$$\text{Vitesse} = \text{vitesse de l'étape lente} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

Précédemment dans ce chapitre, nous avons traité la décomposition catalysée de H_2O_2 comme une réaction d'ordre un. Cela a été possible parce que $[\text{I}^-]$ est constante pendant toute la réaction et que le produit $k \times [\text{I}^-]$ est lui-même une constante, désignée ci-dessous par k' .

$$\text{Vitesse} = k'[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Puisque la valeur de k' dépend de $[\text{I}^-]$, plus la quantité de catalyseur est grande, plus la réaction est rapide.

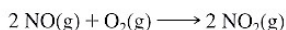
Pour établir une analogie avec une première étape lente suivie d'une étape rapide, prenons l'exemple d'une personne qui va au supermarché, à 500 m de chez elle, en auto. Pour s'y rendre, elle doit franchir un pont en réparation, sur lequel la circulation est réduite à une seule voie et contrôlée par un employé de la voirie. L'attente dure en moyenne 15 minutes. Le déplacement prendra en moyenne à peine plus de 15 minutes. Le temps requis pour se rendre au supermarché est déterminé presque entièrement par la vitesse de l'étape lente : la traversée du pont.

Un mécanisme dans lequel une étape réversible rapide est suivie d'une étape lente

De nombreuses réactions se déroulent selon un mécanisme dont la première étape réversible est rapide et suivie d'une étape lente. La première étape du mécanisme est une réaction élémentaire au cours de laquelle les réactifs forment un intermédiaire (constante de vitesse k_1), qui se décompose aussitôt pour redonner les réactifs de départ par une réaction réversible

(constante de vitesse k_{-1}). On suppose que les vitesses des réactions directe et inverse deviennent rapidement égales, dans une situation dite d'équilibre rapide. Cependant, une petite quantité de l'intermédiaire est retranchée par la réaction dans une seconde étape lente, l'étape déterminante de la vitesse, pour former les produits finaux (constante de vitesse k_2).

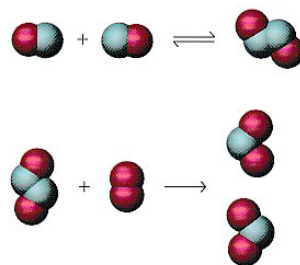
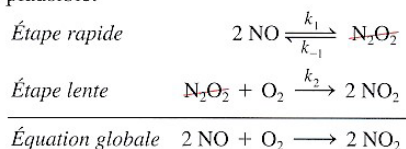
Considérons la réaction de NO(g) et de O₂(g) pour former NO₂(g), une réaction dans la formation du smog mentionnée précédemment.



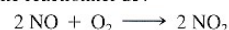
On détermine expérimentalement la loi de vitesse de la réaction.

$$\text{Vitesse} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Un mécanisme simple à une seule étape pourrait expliquer la loi de vitesse expérimentale, mais ce serait une réaction trimoléculaire très improbable. Nous présentons ci-dessous un mécanisme plus plausible.



Représentation moléculaire du mécanisme réactionnel de :

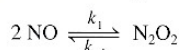


Notez que, en annulant l'intermédiaire, N₂O₂, nous obtenons l'équation globale de la réaction.

Jusqu'ici, le mécanisme semble bon, mais que permet-il de déduire au sujet de la loi de vitesse ? Si nous exprimons la loi de vitesse conformément à l'étape déterminante, nous obtenons

$$\text{Vitesse} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

Rappelez-vous, cependant, que nous ne pouvons énoncer la loi de vitesse déterminée expérimentalement que pour des substances qui apparaissent dans l'équation globale. Il faut éliminer [N₂O₂]. Pour ce faire, nous commençons par l'équation de la première réaction élémentaire. Puis nous supposons que l'équilibre est atteint rapidement, c'est-à-dire que les réactions directe et inverse ont lieu à la même vitesse. Ensuite, nous décrivons ces vitesses relativement à la formation et à la disparition de N₂O₂ et nous posons que les lois de vitesse sont égales. Enfin, nous résolvons l'équation pour trouver [N₂O₂].



$$\text{Vitesse directe} = \text{Vitesse inverse}$$

$$\text{Vitesse de formation de N}_2\text{O}_2 = -(\text{Vitesse de disparition de N}_2\text{O}_2)$$

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1}} = [\text{N}_2\text{O}_2]$$

Nous pouvons utiliser cette expression de [N₂O₂] dans la loi de vitesse de l'étape déterminante.

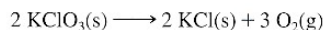
$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = k_2 \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1}} [\text{O}_2] \\ &= \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \end{aligned}$$

Ainsi, le mécanisme proposé est conforme à la loi de vitesse expérimentale. La constante de vitesse expérimentale, k , est une combinaison des trois constantes de vitesse des étapes élémentaires, c'est-à-dire $k = k_2 k_1 / k_{-1}$.

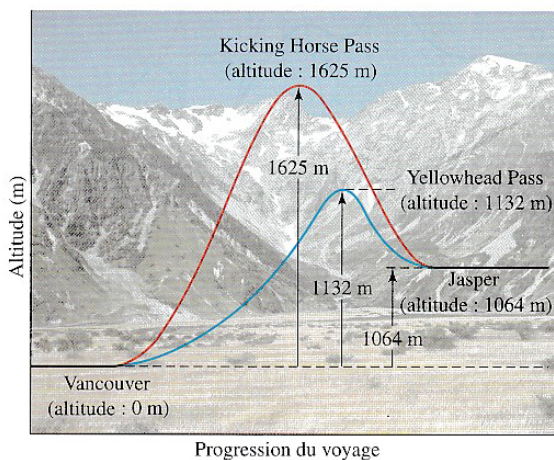
2.10 La catalyse

Nous avons vu qu'une élévation de température accélère généralement une réaction, parfois de façon spectaculaire. Chez les êtres vivants, élever la température de l'organisme peut s'avérer désastreux, voire causer la mort. C'est pourquoi les systèmes vivants s'en remettent généralement à la catalyse enzymatique, et non à l'élévation de la température, pour accélérer les réactions. Dans l'industrie et les laboratoires, de nombreux procédés doivent aussi être catalysés.

En laboratoire, on utilise quelquefois la décomposition du chlorate de potassium, KClO_3 , pour produire de petites quantités d'oxygène.



Sans catalyseur, le $\text{KClO}_3(\text{s})$ doit être chauffé à plus de 400°C pour produire $\text{O}_2(\text{g})$ à une vitesse acceptable. Toutefois, si on ajoute une petite quantité de dioxyde de manganèse, $\text{MnO}_2(\text{s})$, on peut obtenir de l'oxygène à la même vitesse en chauffant $\text{KClO}_3(\text{s})$ à seulement 250°C . De plus, après la réaction, on peut récupérer presque tout le dioxyde de manganèse intact. Comme nous l'avons indiqué, un *catalyseur* augmente la vitesse de réaction sans être lui-même transformé. En général, il fonctionne en modifiant le mécanisme de la réaction chimique, c'est-à-dire qu'il diminue l'énergie d'activation de celle-ci. Plus de molécules ont alors l'énergie suffisante pour que leurs collisions soient efficaces. La **figure 2.16** reprend l'analogie de la figure 2.14 (page 92) pour décrire la différence existant entre les profils réactionnels avec et sans catalyseur.

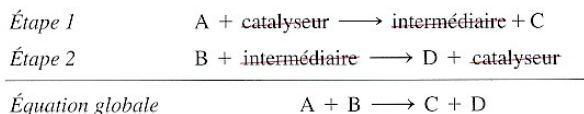


◀ **Figure 2.16**
Analogie relative au
profil réactionnel et
à l'énergie d'activation
d'une réaction catalysée

Reprenons l'analogie du trajet de Vancouver à Jasper (voir la figure 2.14, page 92) et précisons qu'il est possible d'emprunter un autre chemin. En effet, une autre route passe par Yellowhead Pass (réaction catalysée). Elle nous amène à une altitude de 1132 m seulement (énergie d'activation plus faible) par rapport aux 1625 m que nous avons atteints en empruntant Kicking Horse Pass (réaction non catalysée). La route passant par Yellowhead Pass est analogue à la voie différente empruntée par une réaction chimique catalysée. (L'axe de l'altitude n'est pas à l'échelle.)

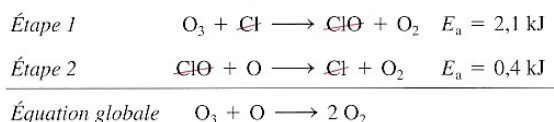
La catalyse homogène

Si elle se produit dans un mélange *homogène*, c'est-à-dire dans un mélange où tous les réactifs et les produits sont dans un même état, la réaction catalysée fait intervenir une catalyse *homogène*. Nous présentons ci-dessous le mécanisme simple d'une catalyse homogène dans le cas de deux réactifs, A et B, qui donnent deux produits, C et D.



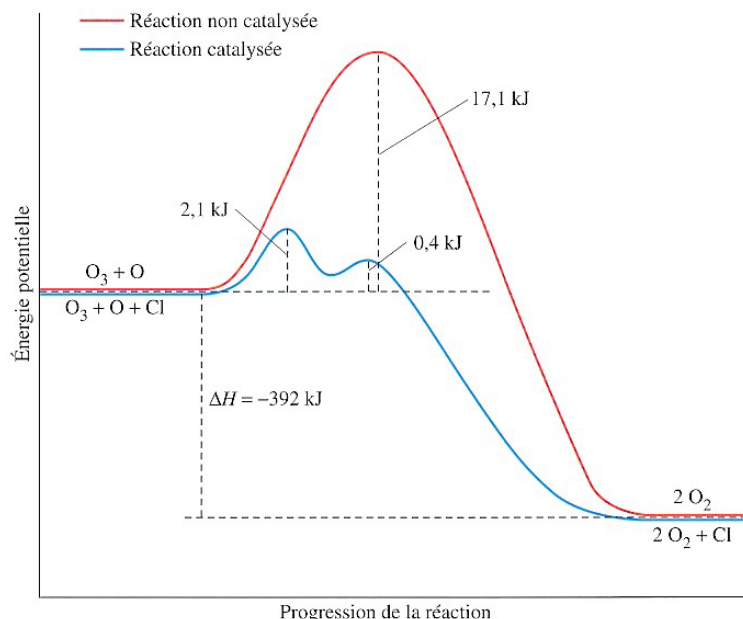
Comme prévu, ni l'intermédiaire ni le catalyseur n'apparaissent dans l'équation globale.

Le cas qui suit constitue un exemple de ce mécanisme. Ici, O_3 et O tiennent lieu des réactifs A et B respectivement, et O_2 est le produit (à la fois C et D). Cl est le catalyseur, et ClO, un intermédiaire.



On soupçonne que l'amincissement saisonnier de la couche d'ozone, observé dans la stratosphère au-dessus des régions polaires, se produit selon ce mécanisme, qui fait intervenir des atomes de Cl comme catalyseurs.

La **figure 2.17** présente les profils réactionnels de la décomposition catalysée et non catalysée de l'ozone. Les deux énergies d'activation de la voie catalysée correspondent aux deux étapes du mécanisme, mais même la valeur la plus élevée des deux (2,1 kJ) est de beaucoup inférieure à celle de la réaction non catalysée (17,1 kJ). En conséquence, la constante de vitesse de la réaction catalysée est des milliers de fois plus grande que celle



► **Figure 2.17**
Profil réactionnel de la décomposition non catalysée et catalysée de l'ozone

La réaction globale dans les deux cas est $O_3 + O \longrightarrow 2 O_2$. Dans la réaction catalysée, Cl est le catalyseur.

de la réaction non catalysée. Notez sur cette figure que, mise à part la présence du catalyseur (Cl), les deux réactions ont le même état initial et aboutissent au même état final. Il en résulte que l'enthalpie de réaction, ΔH , est la même avec ou sans catalyseur.

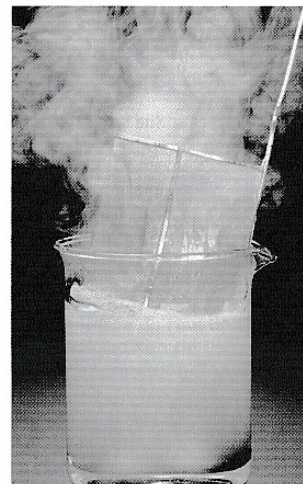
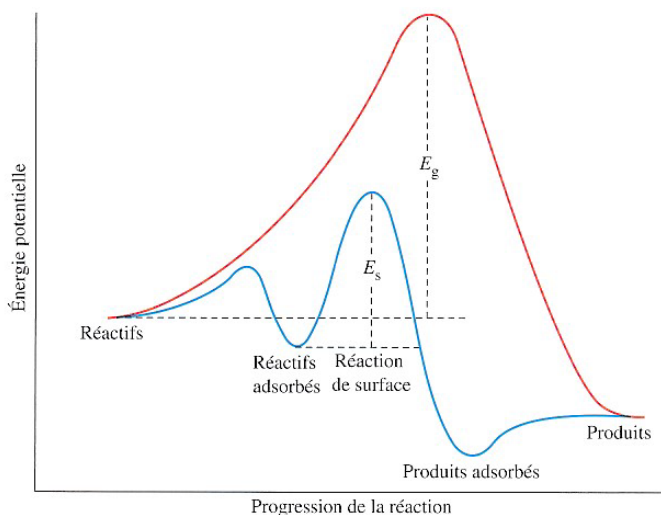
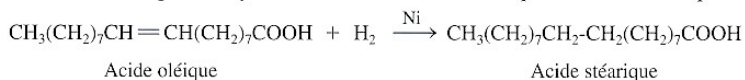
La catalyse hétérogène

Souvent, les réactions peuvent être catalysées par la surface de solides appropriés. Un des aspects essentiels de l'activité catalytique est la capacité que possèdent les surfaces d'*adsorber* (fixer) des molécules de réactifs à l'état gazeux ou liquide. Comme une réaction catalysée par la surface d'un solide se produit dans un mélange *hétérogène* (tous les réactifs et produits ne sont pas dans un même état), l'action catalytique est appelée *catalyse hétérogène*. On distingue quatre étapes dans la catalyse hétérogène.

1. L'*adsorption* des molécules de réactifs ;
2. La *diffusion* des molécules de réactifs le long de la surface ;
3. La *réaction* des molécules de réactifs, qui forment les molécules de produits ;
4. La *désorption* des molécules de produits (elles sont libérées de la surface).

La **figure 2.18** montre le profil réactionnel hypothétique d'une réaction à catalyse de surface et la compare à une réaction non catalysée, en phase gazeuse homogène.

La décomposition d'ordre zéro de l'ammoniac sur le tungstène décrite à la page 84 est une réaction à catalyse de surface. L'hydrogénation des huiles comestibles pour produire des graisses solides ou semi-solides l'est aussi. Le but de ce type de réaction est d'ajouter une paire d'atomes d'hydrogène sur les liaisons doubles des constituants des huiles afin de les saturer partiellement ou totalement. On obtient ainsi des composés hydrogénés plus visqueux. La **figure 2.19** (page suivante) présente un mécanisme simplifié de la conversion par catalyse de surface de l'acide oléique en acide stéarique.



La décomposition du peroxyde d'hydrogène, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, en $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ est une réaction très exothermique catalysée par la surface de platine métallique d'une électrode en treillis. C'est une réaction similaire avec le cuivre qui a, semble-t-il, entraîné le naufrage du sous-marin russe *Koursk*.

◀ **Figure 2.18**
Profil réactionnel d'une catalyse de surface

Dans le profil réactionnel (bleu) de la catalyse de surface, l'énergie d'activation de l'étape de réaction, E_s , est bien moindre que dans le profil énergétique (rouge) de la réaction en phase gazeuse non catalysée, E_g .