

Pour décrire complètement une transformation chimique, la thermodynamique ne suffit pas. En effet, la thermodynamique nous renseigne sur l'état d'équilibre, mais rien ne nous dit comment cet état est atteint. Faisons une analogie : vous habitez à Paris et vous aimeriez vous rendre à la plage sur la méditerranée. La thermodynamique vous dit que vous arriverez à la plage. La cinétique vous dit par quel moyen : en train, en voiture à pied ... ? Les réactions chimiques ne durent pas toutes le même temps : certaines sont immédiates à l'échelle de la seconde, d'autres prennent des heures, et d'autres ne se font pas à l'échelle d'une vie ($C_{diam} \rightarrow C_{graph}$).

L'objectif de ce cours est de développer les outils nécessaires à la description de la cinétique d'une réaction chimique.

I - Vitesse de réaction

I.1 - Avancement

Notons ν_i les nombres stœchiométriques algébriques d'une réaction. La quantité de matière du constituant i vaut :

$$n_i = n_i(0) + \nu_i \xi$$

Avec ξ l'avancement de la réaction.

Rappel :

- $\nu_i > 0$ pour un produit ;
- $\nu_i < 0$ pour un réactif.

Ainsi,

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Dans ce chapitre, on suppose que la réaction a lieu dans le sens direct : $d\xi > 0$. Ainsi,

- $dn_i > 0$ pour un produit ;
- $dn_i < 0$ pour un réactif.

I.2 - Vitesses

On définit :

- **Vitesse de réaction** :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \geq 0$$

- **Vitesse de formation d'un produit** :

$$v_f = \frac{dn_i}{dt} \geq 0 \quad i \in \text{produits}$$

- **Vitesse de consommation / disparition d'un réactif** :

$$v_d = -\frac{dn_i}{dt} \geq 0 \quad i \in \text{réactifs}$$

Toutes ces vitesses ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par la relation :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{v_f}{\nu_i} = -\frac{v_d}{\nu_i}$$

produits réactifs

I.3 - Vitesses volumiques

Très souvent, les réactions étudiées ont lieu à volume constant. Dans ce cas, il est plus simple de travailler avec des vitesses volumiques.

- **Vitesse volumique de réaction** :

$$v = \frac{dx}{dt} \geq 0$$

- **Vitesse volumique de formation d'un produit :** $v_f = \frac{d[A_i]}{dt} \geq 0$ $i \in \text{produits}$
- **Vitesse volumique de disparition d'un réactif :** $v_d = -\frac{d[A_i]}{dt} \geq 0$ $i \in \text{réactifs}$

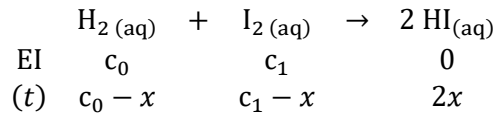
On a les mêmes relations :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \underbrace{\frac{v_f}{\nu_i}}_{\text{produits}} = \underbrace{-\frac{v_d}{\nu_i}}_{\text{réactifs}}$$

Attention : on utilise le même symbole pour vitesse et vitesse volumique.

Exemple :

Soit la réaction :



Vitesse (volumique) de formation de HI :

$$v_f(HI) = \frac{d[HI]}{dt} \geq 0$$

Vitesses (volumiques) de disparition :

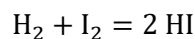
$$v_d(H_2) = -\frac{d[H_2]}{dt} \geq 0 \quad v_d(I_2) = -\frac{d[I_2]}{dt} \geq 0$$

Vitesse (volumique) de réaction vaut :

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dx}{dt} = +\frac{1}{-1} \frac{d[H_2]}{dt} = +\frac{1}{-1} \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

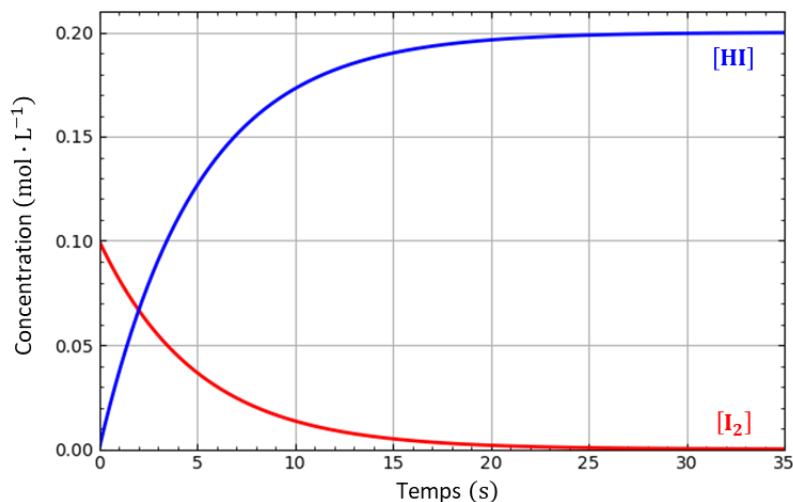
I.4 - Détermination graphique

Soit la réaction :



On suit expérimentalement les concentrations $[I_2](t)$ et $[HI](t)$.

Question : Déterminer graphiquement la vitesse (volumique) de réaction en $t = 10 \text{ s}$.



On a :

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[I_2]}{dt} (t = 10 \text{ s}) = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} (t = 10 \text{ s}) \approx \frac{0,04}{15} \approx 2,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

II - Loi de vitesse

II.1 - Notion d'ordre

Définition :

On appelle **loi cinétique** ou **loi de vitesse**, la relation qui relie la vitesse volumique d'une réaction chimique aux concentrations des différents constituants du système.

On dit que la réaction admet **un ordre** si la vitesse (volumique) de réaction si la loi de vitesse se met sous la forme :

$$v(t) = k \prod_{i \in \text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$$

Avec :

- $k > 0$ la **constante de vitesse** ;
- $\alpha_i \in \mathbb{Z}$ l'**ordre partiel** du constituant A_i ;
- $\alpha = \sum \alpha_i$ l'**ordre global** de la réaction.

Exemple : (résultats admis)

- La loi de vitesse de la réaction $H_2 + I_2 = 2 HI$ s'écrit :

$$v(t) = k [H_2] [I_2]$$

Cette réaction admet un ordre partiel de 1 pour I_2 et H_2 , et un ordre global de 2.

- La loi de vitesse de la réaction $H_2 + Br_2 = 2 HBr$ s'écrit :

$$v(t) = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{0,5}}{1 + k_2 \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre.

Remarque : on ne peut pas, seulement avec l'équation bilan, deviner si une réaction admet un ordre ou non.

II.2 - Constante de vitesse

Soit une réaction admettant un ordre.

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = k \prod_{i \in \text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$$

L'unité de k dépend de l'ordre global $\alpha = \sum \alpha_i$.

On obtient (à savoir démontrer sur des exemples) :

$$[k] = \frac{\text{Concentration} \cdot T^{-1}}{\text{Concentration}^\alpha} = \frac{\text{Concentration}^{1-\alpha}}{\text{Temps}} \Rightarrow \boxed{[k] \leftarrow s^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot L^{-1})^{1-\alpha}}$$

Propriété :

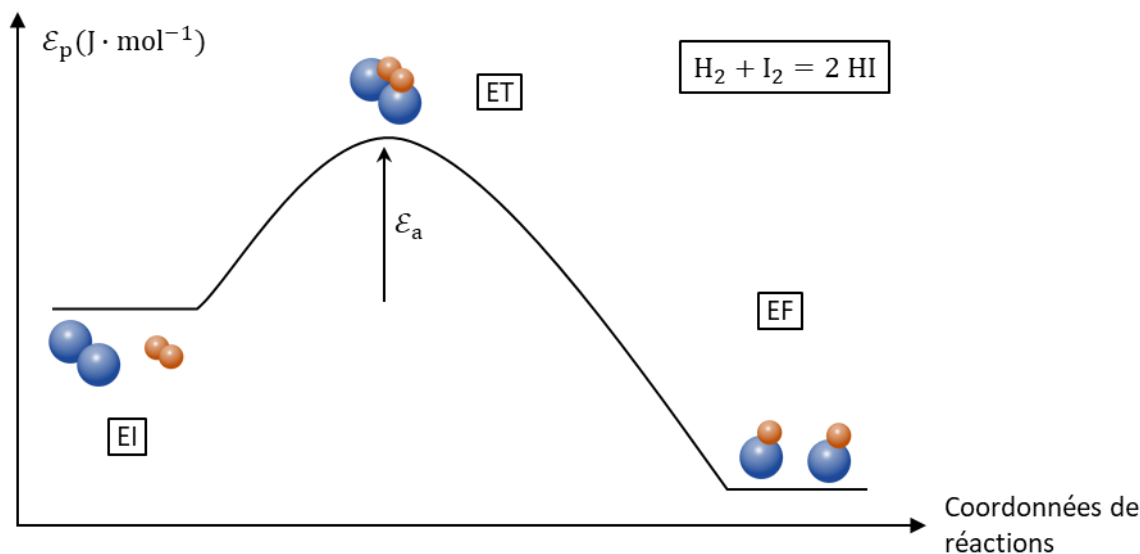
La constante de vitesse suit la **loi empirique d'Arrhenius** :

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

Avec :

- $A > 0$ un facteur pré-exponentiel de la même unité que k ;
- R la constante des GP ;
- T la température en K ;
- $\varepsilon_a > 0$ une **énergie molaire** d'activation (en $J \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'énergie d'activation correspond à la barrière d'énergie potentielle que le système doit franchir pour passer de l'état initial à l'état final.



Connaissant la constante de vitesse à une température T_1 et l'énergie d'activation, on en déduit facilement la constante de vitesse à une température T_2 :

$$\begin{cases} k_1 = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT_1}\right) \\ k_2 = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT_2}\right) \end{cases} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Rightarrow \boxed{k_2 = k_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)}$$

II.3 - Facteurs cinétiques

Un **facteur cinétique** est un paramètre qui agit sur la vitesse de la réaction.

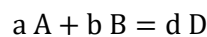
Exemple :

- La température, qui agit sur la constante de vitesse : $T \nearrow \Rightarrow k \nearrow \Rightarrow v \nearrow$
- Les concentrations des réactifs (souvent).
- Le choix du solvant : il modifie les valeurs de $\varepsilon_p(\text{EI})$, $\varepsilon_p(\text{EF})$ et $\varepsilon_p(\text{ET})$, donc la valeur de l'énergie d'activation ε_a , donc sur la valeur de k .
- Un catalyseur : abaisse la valeur de ε_a et donc augmente k et v .

III - Étude de quelques ordres

III.1 - Cadre d'étude

Soit la réaction :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

On suppose que la réaction admet un ordre :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Nous allons étudier quelques cas particuliers.

III.2 - Ordre 0

On suppose que la loi de vitesse se met sous la forme :

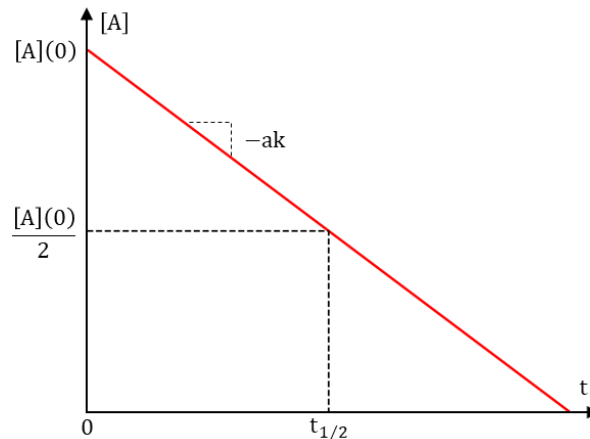
$$\boxed{v = k [A]^0 [B]^0 = k}$$

Résolution de l'ED par la méthode de **séparation des variables**.

On a :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow d[A] = -ak dt \Rightarrow \int_0^t d[A] = -ak \int_0^t dt \Rightarrow [A](t) - [A]_0 = -ak t$$

$$\Rightarrow \boxed{[A](t) = [A]_0 - ak t}$$



Définition :

- On appelle **temps de demi-vie** d'un réactif le temps au bout duquel la moitié du réactif a été consommé.
- On appelle **temps de demi-réaction** (noté $t_{1/2}$) le temps au bout duquel la moitié du **réactif limitant** a été consommé.

Temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 0 :

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k a t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 k a}}$$

Bilan : réaction d'ordre 0

- $[A](t)$ est une droite affine
- $t_{1/2} \propto [A]_0$

III.3 - Ordre 1

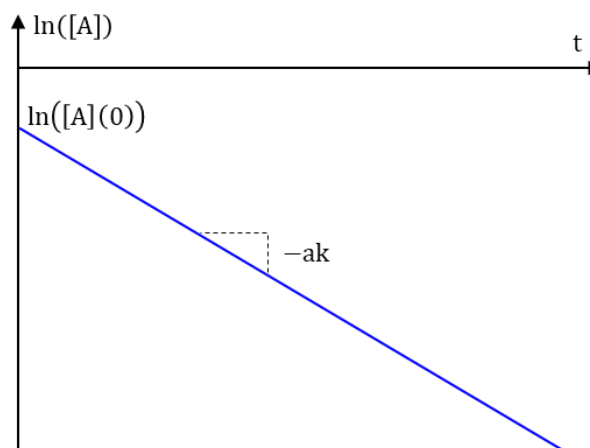
On suppose que la loi de vitesse se met sous la forme :

$$\boxed{v = k [A]^1 [B]^0 = k [A]}$$

Alors :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -ak dt \Rightarrow \int_0^t \frac{d[A]}{[A]} = -ak \int_0^t dt \Rightarrow \ln([A](t)) - \ln([A]_0) = -ak t$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - ak t}$$



Temps de demi-réaction :

$$\ln\left(\frac{[A]_0/2}{[A]_0}\right) = -k a t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k a}}$$

Bilan : réaction d'ordre 1

- $\ln([A](t))$ est une droite affine
- $t_{1/2} = \text{cte}$

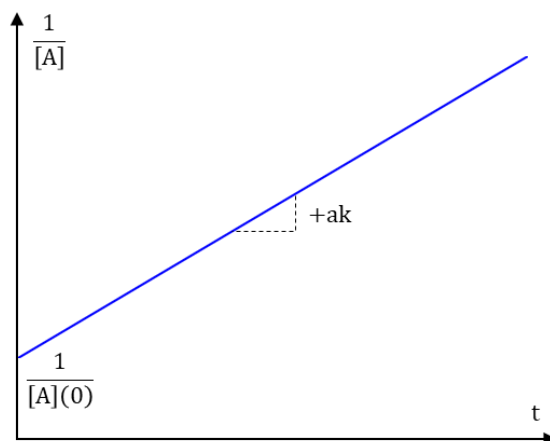
III.4 - Ordre 2

On suppose que la loi de vitesse se met sous la forme :

$$\boxed{v = k [A]^2 [B]^0 = k [A]^2}$$

Alors :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -ak dt \Rightarrow \int_0^t \frac{d[A]}{[A]^2} = -ak \int_0^t dt \Rightarrow -\frac{1}{[A](t)} + \frac{1}{[A]_0} = -ak t$$
$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + ak t}$$



Temps de demi-réaction :

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + ak t \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k a [A]_0}}$$

Bilan : réaction d'ordre 2

- $1/[A](t)$ est une droite affine
- $t_{1/2} \propto 1/[A]_0$

III.5 - Ordre apparent

a) Dégénérescence de l'ordre

On suppose que la loi de vitesse se met sous la forme :

$$\boxed{v = k [A]^\alpha [B]^\beta}$$

On choisit les quantités initiales de sorte que :

$$[A]_0 \ll [B]_0 \Leftrightarrow \text{B en large excès} \Rightarrow [B](t) \simeq [B]_0$$

La loi de vitesse devient :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \simeq k [A]^\alpha [B]_0^\beta = \boxed{k_{\text{app}} [A]^\alpha}$$

On retombe sur une loi de vitesse plus simple, avec un ordre apparent α et avec une **constante de vitesse apparente** :

$$k_{\text{app}} = k [B]_0^\beta.$$

On parle de **dégénérescence de l'ordre β** .

b) Conditions initiales stœchiométriques

On suppose que la loi de vitesse se met sous la forme :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

On choisit les quantités initiales de sorte que :

$$\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b} \Leftrightarrow \text{Réactifs dans les proportions stœchiométriques}$$

On a donc :

$$\begin{cases} [A](t) = [A]_0 - a x \\ [B](t) = [B]_0 - b x \end{cases} \Rightarrow x = \frac{[A]_0}{a} - \frac{[A](t)}{a} = \frac{[B]_0}{b} - \frac{[B](t)}{b} \Rightarrow \frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b}$$

La loi de vitesse devient :

$$v = k [A]^\alpha \left(\frac{b}{a} [A]\right)^\beta \simeq k \left(\frac{b}{a}\right)^\beta [A]^{\alpha+\beta} = k_{\text{app}} [A]^{\alpha+\beta}$$

On retombe sur une loi de vitesse plus simple, avec un ordre apparent $\alpha + \beta$ et une **constante de vitesse apparente** :

$$k_{\text{app}} = k \left(\frac{b}{a}\right)^\beta.$$

IV - Détermination d'une loi de vitesse

IV.1 - Détermination d'un ordre

a) Objectif

Soit la réaction :



Si la réaction admet un ordre (éventuellement apparent), la loi de vitesse s'écrit :

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

Objectif : déterminer l'ordre α et la constante de vitesse k .

b) Méthode différentielle

Rappel :

$$v = k [A]^\alpha \Rightarrow \log(v) = \log(k) + \alpha \log([A])$$

Principe :

- Mesurer $[A](t)$
- Calculer $v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$
- Tracer $\log(v)$ en fonction de $\log([A])$. On obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine $\log(k)$.

c) Méthode des temps de demi-réaction

Rappel :

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 k a}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k a}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k a [A]_0}$

Principe :

- Déterminer $t_{1/2}$ pour différentes valeurs $[A]_0$.
- Regarder le type de relation obtenue :
 - Si $t_{1/2} \propto [A]_0$, alors $\alpha = 0$
 - Si $t_{1/2} = cte$, alors $\alpha = 1$
 - Si $t_{1/2} \propto 1/[A]_0$, alors $\alpha = 2$

d) Méthode intégrale

Rappel :

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$[A](t) = [A]_0 - ak t$	$\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - ak t$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + ak t$

Principe :

- Tracer les fonctions : $[A](t)$, $\ln([A](t))$ et $\frac{1}{[A](t)}$.
- Regarder laquelle donne une droite.
 - Si $[A](t)$ est une droite, alors $\alpha = 0$.
 - Si $\ln([A](t))$ est une droite, alors $\alpha = 1$.
 - Si $\frac{1}{[A](t)}$ est une droite, alors $\alpha = 2$.
- Extraire k de la pente de cette droite.

IV.2 - Détermination de l'énergie d'activation

Rappel : la loi d'Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{\ln(k) = \ln(A) - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}}$$

Principe :

- Mesurer la constante de vitesse k pour différentes températures T
- Tracer k en fonction de $-1/RT$. On obtient une droite affine de pente égale à \mathcal{E}_a .

Ordre de grandeur : il faut toujours trouver $\mathcal{E}_a \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$