

Cinétique
chimique

Facteurs cinétiques

Chapitre 1

Au laboratoire, dans l'industrie, dans la vie des tous les jours..., la cinétique des réactions est fondamentale.

Une réaction ne doit en effet aller ni trop lentement (perte de temps pour l'industriel ou le laborantin !) ni trop vite (risque d'explosion, de réaction non souhaitée...)

Il faut aussi savoir ralentir une réaction que l'on souhaite éviter (corrosion, réaction parasite, ternissement, jaunissement du papier, conservation des aliments...).

Quelle température ? quelles concentrations ? quels catalyseurs utiliser ? sont des questions qui se posent dans l'élaboration de tout procédé industriel.

De plus, les propriétés cinétiques d'une réaction sont liées à la façon dont elle se déroule au niveau microscopique. Une étude cinétique est donc une source très précieuse d'informations nous permettant d'accéder à la compréhension du monde microscopique.

On rappelle que les **critères thermodynamiques d'évolution** des systèmes vus au chapitre précédent ne permettent que d'accéder au sens d'évolution spontané (et à l'état final théorique « à durée infinie »).

Ils ne donnent AUCUNE information sur la cinétique de la transformation, sur la durée nécessaire pour atteindre cet état final...

Certaines réactions, bien qu'étant dans un état où $Q \ll K^\circ$, sont complètement bloqués cinétiquement, d'autre sont très lentes, d'autres quasi-instantanées... et ceci **sans rapport avec la valeur de K°** .

Il faut donc développer des outils supplémentaires pour l'étude de la cinétique chimique, c'est l'objet de cette partie du cours.

Les limitations

Les facteurs influant sur la cinétique d'une réaction sont nombreux, complexes... Pour étudier ces influences, il ne faut pas faire varier trop de paramètres à la fois !

Dans ce chapitre, on se placera sauf exception dans le cadre suivant :

- système fermé
- système homogène et phase uniforme (par exemple une solution aqueuse agitée, ou bien un mélange de gaz) ;
- transformation isotherme ($T = Cte$) = réacteur thermostaté ;
- transformation isochore ($V = Cte$) ;
- transformation modélisée par une réaction chimique unique.

I - La vitesse d'une réaction chimique

Dans ce paragraphe, on va se poser deux questions fondamentales :

1) qu'est-ce que la vitesse ? comment on la mesure ?

Quelle est la définition de la vitesse ?

2) de quoi dépend cette vitesse ? quels facteurs peuvent l'augmenter ou la diminuer ? selon quelles lois ?

À quelles **lois** la vitesse obéit-elle ?

Faire l'analogie avec la vitesse d'une voiture...

I.1 Obtention expérimentale des courbes cinétiques et définition des vitesses

Pour mesurer si une réaction va « vite » ou pas, il faut pouvoir mesurer les concentrations des réactants (réactifs ou produits) à différents instants, pour savoir si elles changent « vite » ou pas !

a) Mise en œuvre du suivi expérimental d'une réaction, tracé des courbes cinétiques

Document 1 : méthodes expérimentales pour suivre une réaction

Exemple du document 1, remplissage du tableau de valeurs et tracé des courbes cinétiques

On constate que, a priori, les concentrations et donc les courbes cinétiques sont toutes différentes pour les différents réactants... mais elles sont toutes reliées par l'intermédiaire de l'avancement

Un cas particulier : le réactif Fe^{2+}

Que constate-t-on sur l'évolution de la concentration de ce réactif ?

Une première remarque très importante est à noter :

Un constituant introduit en **très large excès** a une concentration quasi constante durant toute l'expérience.

Conséquence : ne jamais faire le suivi cinétique de la concentration d'un tel constituant... on aurait l'impression que rien ne se passe !!!

b) Vitesse volumique de formation et de consommation d'un réactant

À partir d'une courbe cinétique, on va définir les vitesses de formation et de consommation (limite du taux d'accroissement... comme la vitesse cinématique !).

RAPPEL : système FERMÉ et $V=Cte$.

Produits : pente positive (concentration croissante)

Pour un produit A_i , on définit en un instant donné t_1 sa **vitesse de formation** (ou *vitesse d'apparition*) par :



Expérimentalement, on la déduit de la courbe cinétique en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .

On peut tout de suite remarquer que c'est une méthode souvent imprécise, fortement tributaire de la qualité des données expérimentales (nombre de points et incertitude)

Proposer une méthode pour réaliser cela par voie numérique (*détermination d'une valeur approchée du nombre dérivé d'une fonction non connue explicitement en un point*) :

Réactifs : pente négative (concentration décroissante)

Rien n'empêche d'appliquer la définition de v_f précédente à un réactif... mais dans ce cas on trouve que v_f est négatif, puisque la concentration d'un réactif est décroissante.

Pour un réactif A_i , on préfère utiliser sa **vitesse de consommation** (ou *vitesse de disparition*), définie par :



Unité usuelle de v_f ou v_c , selon ces définitions : $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Remarques (écart aux limitations...) :

- **Ces définitions sont aussi valables s'il y a plusieurs réactions.** C'est une constatation qu'il « se passe quelque chose », mais on n'a pas besoin d'avoir trouvé la ou les réactions pour définir $v_f(A_i)$ et $v_c(A_i)$!

- Si le volume V n'est pas constant, la définition correcte est :

$$v_f(A_i) = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

Par conséquent, la définition $v_f(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt}$ qu'on a donnée précédemment n'est valable que si $V = Cte$.

- Parfois, on s'intéresse à des vitesses en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, il s'agit dans ce cas du terme $\frac{dn_i}{dt}$ uniquement.

c) vitesse de réaction

Vitesses de formation et de consommation mesurées par la méthode des tangentes (ou du « nombre dérivé ») :

	$v_c(\text{Hg}^{2+})$	$v_f(\text{Hg}_2^{2+})$	$v_f(\text{Fe}^{3+})$
$t = 0$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$
$t = 0,5 \cdot 10^5 \text{ s}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
$t = 1,0 \cdot 10^5 \text{ s}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$t = 1,5 \cdot 10^5 \text{ s}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$t = 2,0 \cdot 10^5 \text{ s}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$t = 1 \text{ mois}$	0	0	0

Vitesses en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Que constate-t-on en comparant les valeurs reportées dans ces colonnes ?

Pour éviter d'avoir des vitesses différentes suivant le réactant que l'on a choisi de suivre, on va définir la vitesse **de la réaction**.

Pour cela, rappeler la formule du bilan de matière à un instant t pour une réaction unique (bilan en concentrations en milieu homogène de volume constant) :

$$[A_i]_t =$$

Dérivée cette expression par rapport au temps... et en déduire que toutes les vitesses de formation sont proportionnelles à v_i .

C'est donc $\frac{dx}{dt}$ qu'on va choisir comme définition de la vitesse de la réaction. On obtient ainsi une définition qui n'est pas liée à une espèce en particulier.

Définition de la vitesse d'une réaction dans un système à volume constant :

- à partir de l'avancement :

$$v =$$

- à partir d'un constituant A_i particulier, dont on a choisi de suivre la concentration sur une courbe cinétique :

$$v =$$

Unité :

Attention : on rappelle que cette dernière définition n'est valable que si la réaction étudiée est la seule responsable de la variation de la concentration du constituant A_i .

I.2 Facteurs cinétiques ; loi de vitesse

On appelle **facteur cinétique** tout paramètre qui influe sur la vitesse d'une réaction chimique.

On peut citer :

- La concentration des réactants (réactifs et, parfois, produits) : voir paragraphe III
- La température (voir paragraphe II)
- La présence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation bilan de la réaction et **sans modifier l'état final du système.**

- L'éclairement, pour les réactions photochimiques
- La surface de contact lorsqu'il y a un solide (plus rapide avec une poudre qu'avec un morceau...) : concerne le cas des systèmes hétérogènes
- La nature du solvant
- etc...

Dans les paragraphes suivants on va développer l'influence quantitative (lois de vitesse) des paramètres température (II) et **concentration** (III) : recherche de **lois explicites**.

À propos de la concentration

Une étude peut être conduite sur de nombreuses réactions pour tenter d'en dégager la loi de vitesse en concentrations. Plusieurs résultats ont été rassemblés dans le tableau du **document 2**.

- La première conclusion qui s'impose lors de l'observation des résultats est la suivante :

La loi de vitesse est de nature expérimentale et ne peut pas être prédite par l'écriture de l'équation de la réaction.

- Une observation attentive des lois de vitesse permet de classer les réactions en deux types cinétiques :

A) Les réactions 1 à 7 ne dépendent que de la concentration des réactifs et ont une loi de vitesse simple : la vitesse de la réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs élevées à une puissance positive.

On dit que de telles réactions admettent un ordre.

Elles suivent la loi de vitesse :

Loi de vitesse d'une réaction avec ordre :

L'**ordre global** α de la réaction est la somme des puissances $\alpha = \sum_{\text{réactifs } i} \alpha_i$, chaque puissance α_i étant appelée **l'ordre partiel** associé au réactif A_i correspondant.

Les ordres sont des nombres rationnels strictement positifs. Les ordres les plus fréquents sont 0, 1 et 2, parfois $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$... mais plus rarement.

k est une grandeur **indépendante des concentrations et est appelée à ce titre la constante cinétique** (ou la *constante de vitesse*) de la réaction

À noter que k est fortement dépendante de la température (ce point sera traité dans le paragraphe II...) mais aussi de tous les autres facteurs cinétiques hormis les concentrations !

Attention à la notation k minuscule, alors que K majuscule est réservé aux constantes d'équilibres, deux notions qui n'ont strictement rien à voir !

Quelle est l'unité de la constante cinétique k ?

B) Les réactions 8 et 9 obéissent à une loi de vitesse plus complexe. Ici, la concentration des produits intervient dans la loi, ce qui n'est pas le cas d'une réaction avec ordre.

Toute réaction dont la loi de vitesse ne peut pas s'écrire comme celle d'une réaction avec ordre est appelée **réaction sans ordre**.

Rappel : le fait qu'une réaction admette un ordre ou non, de même que l'expression de la loi de vitesse, sont a priori déterminées par des études expérimentales (on va voir comment on procède au paragraphe III).

La **raison** pour laquelle une réaction suit telle ou telle loi de vitesse est étroitement liée à son **mécanisme réactionnel** (voir chapitre 2).

II - Le facteur cinétique température : loi d'Arrhenius

Résultats expérimentaux : on prend l'exemple de l'exercice 1

Svante August Arrhenius – savant suédois, prix Nobel de chimie 1903 "in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation" – a établi (en 1889), à

partir de résultats tirés d'un très grand nombre de réactions chimiques, que la plupart des réactions chimiques avec ordre vérifiaient la loi empirique :

Loi d'Arrhenius :

La loi d'Arrhenius est une loi fondamentale de la chimie, au carrefour de la cinétique et de la thermodynamique statistique...

Comment fait-on pour déterminer les paramètres expérimentaux \mathcal{A} et E_a ?
(application à l'exercice 1)

Ordre de grandeur :

Prenons l'exemple d'une réaction au voisinage de la température ambiante, où les vitesses sont doublées pour chaque élévation de température de dix degrés. Ceci permet d'avoir un ordre de grandeur de l'énergie d'activation d'une telle réaction :

$$\text{Si } T_1 = 300 \text{ K et } T_2 = 290 \text{ K, } \frac{k_1}{k_2} = 2 = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right),$$

soit $E_a = \frac{R \ln 2}{10} T_1 T_2 \approx 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$: on retiendra cet ordre de grandeur usuel pour les énergies d'activation d'un grand nombre de réactions.