

Chapitre V : Cinétique chimique

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse. Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

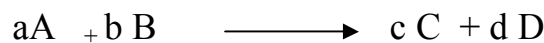
- La concentration des réactifs; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.
- La température; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
- La surface de contact; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
- La catalyse; l'utilisation de catalyseurs et courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.).

Par conséquent, on peut citer deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur....
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.

I. Définition de l'avancement

- Soit une réaction chimique d'équation :



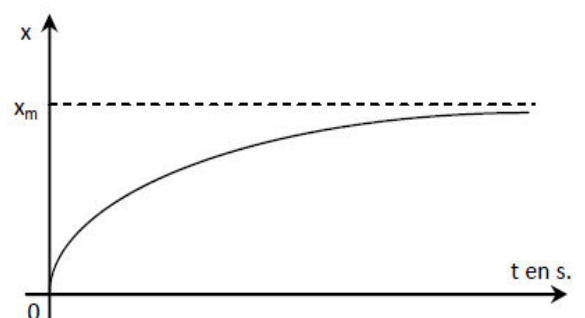
L'avancement de la réaction à un instant « t » :

	a A	b B	→	c C	d D
Etat initial : x = 0	(n _A) ₀	(n _B) ₀		0	0
A l'instant t : x(t)	(n _A) ₀ - ax(t)	(n _B) ₀ - bx(t)		cx(t)	dx(t)
Etat final : x _m	(n _A) ₀ - ax _m	(n _B) ₀ - bx _m		cx _m	dx _m

$$(n_A)_t = (n_A)_0 - a x(t) \quad \text{d'où} \quad x(t) = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_t}{a}$$

L'avancement est nul au début de la transformation et tend vers une valeur limite au cours du temps.

On aura donc la représentation graphique suivante :



Remarque :

Les variations de la composition chimique ne sont pas indépendantes. L'apparition d'un produit est en fait liée à la disparition d'un réactif. Ainsi, l'avancement est défini par :

$$x = \frac{n_i - (n_i)_0}{\nu_i}$$

n_i : nombre de moles du constituant A_i à l'instant t .

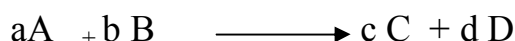
n_{i0} : nombre de moles du constituant A_i à l'instant $t = 0$.

ν_i : coefficient stœchiométrique ; avec $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs.

II. La vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction est la quantité de matière transformée par unité de temps, c'est-à-dire la variation de la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps.

Si on considère la réaction :



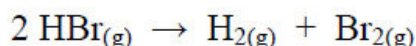
$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Nous voyons que cette relation prend en compte les coefficients stœchiométriques de chacune des espèces chimiques et l'expression de la vitesse de réaction est liée à l'écriture de l'équation de la réaction.

Mathématiquement, l'expression $\frac{d[A]}{dt}$ représente la dérivée de la concentration du réactif A par rapport au temps. Au cours de la réaction, cette concentration diminue puisque A est consommé : donc la dérivée $\frac{d[A]}{dt}$ est négative. C'est la raison pour laquelle on ajoute un signe négatif pour les réactifs, ce qui permet de définir une **vitesse de réaction positive**.

La vitesse s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le système international (SI) et en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de manière plus usuelle.

Exemple : soit la réaction suivante :



La vitesse générale de réaction est définie par :

$$V = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

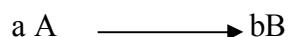
III. Détermination graphique de la vitesse de réaction

En chimie on exprime la vitesse en fonction de la consommation **des réactifs** ou **formation des produits**.

Comme la vitesse de réaction est proportionnelle à une dérivée, on peut déterminer celle-ci graphiquement, à partir de la courbe expérimentale donnant la concentration d'un réactif ou d'un produit, en fonction du temps.

La vitesse d'une réaction n'est généralement pas constante. Il faut donc préciser à quel moment elle est mesurée.

Soit la réaction suivante :

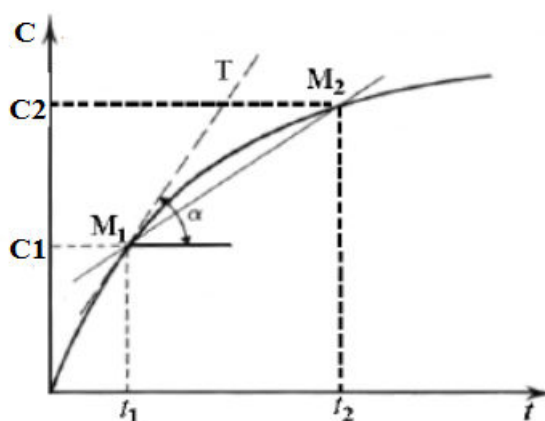


- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.

$$V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \text{pente de la droite } M_1M_2$$

- La **vitesse instantanée** correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$V_i = \frac{d[B]}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \right)$$



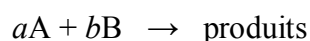
- Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe en un point donné.
- Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**.

IV. Détermination expérimentale des vitesses de réaction

- Composés gazeux: détermination de la pression partielle
- Electrolytes : mesure de la conductivité électrique
- Substances chirales: mesure du pouvoir rotatoire
- Utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, UV, visible) : l'intensité du spectre détermine la concentration des substances présentes
- Dosage chimique d'un réactif ou d'un produit : on prélève à des temps plus ou moins rapprochés un échantillon et on effectue un dosage acido-basique ou oxydoréduction,.....etc

V. Loi de vitesse d'une réaction chimique : notions d'ordre

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



Les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

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

α : ordre partiel par rapport à A

β : ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta$: ordre total ou global de la réaction

$$k \left\{ \begin{array}{l} - \text{Constante de vitesse} \\ - \text{dépend de la température} \\ - \text{l'unité de } k \text{ dépend de l'ordre global } \alpha \text{ et } \beta \end{array} \right.$$

Remarques :

- L'ordre de la réaction est d'origine purement expérimentale. Certaines réactions n'ont pas d'ordre : leur vitesse ne peut s'exprimer sous la forme précédente.
- Les ordres α et β peuvent être des nombres entiers ou fractionnaires, positifs ou négatifs ou nuls. Le plus souvent α et β sont différents des coefficients stœchiométriques a et b.
- L'ordre de la réaction $\alpha + \beta$ ne doit pas être confondu avec la molécularité de la réaction définie par : a+b, c'est-à-dire le nombre de particules chimiques (ions, molécules,...) qui participent dans la réaction élémentaire.

V.1 Réactions d'ordre zéro

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

Soit la réaction suivante : $aA \longrightarrow bB$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

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

$$d[A] = -akdt$$

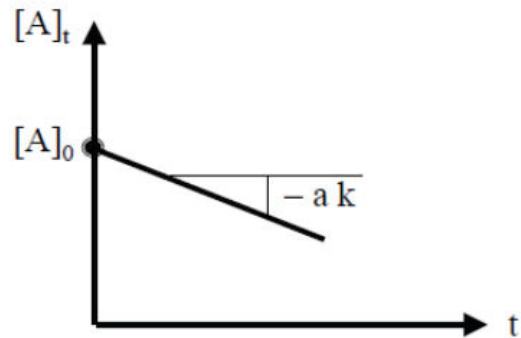
La dernière équation est la **loi de vitesse différentielle** car son expression a la forme d'une équation différentielle. On peut intégrer l'expression pour obtenir la **loi de vitesse intégrée**

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -ak \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -akt$$

$$[A] = [A]_0 - akt$$

La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ($y = b + ax$) dont la pente est $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$.



On voit que $\frac{[A]_0 - [A]}{at}$, ce qui implique que k s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans le système international (S.I).

Par définition, le temps de demi réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que la concentration initiale du réactif diminue de moitié.

$$[A] = [A]_0 - akt$$

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

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration du réactif.

V.2. Réactions d'ordre 1

Soit la réaction : $aA \rightarrow bB + cC$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

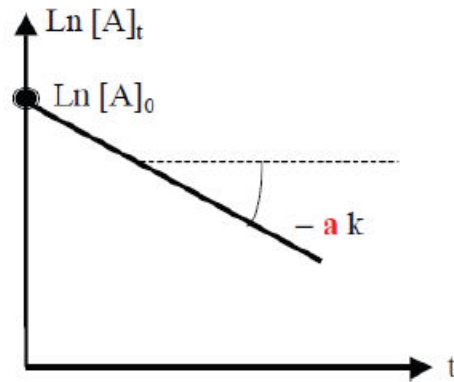
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -ak \int_0^t dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -akt \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt$$

$$\boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 - akt}$$

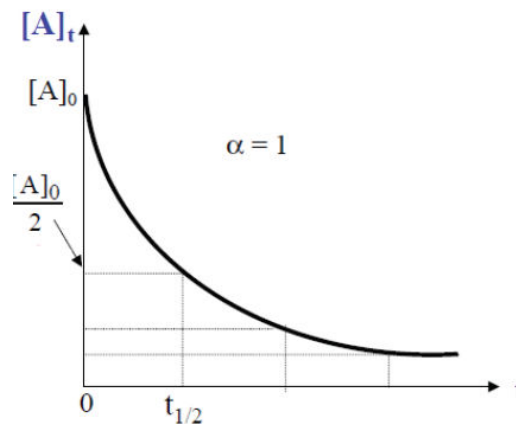
On voit que tracer le graphe $\ln[A] = f(t)$ nous donne une droite de pente $p = -ka$ dont nous pouvons déduire la constante de vitesse k .

$$k = \frac{1}{at} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$



On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle.

$$[A] = [A]_0 e^{-akt}$$



Cette équation décrit une **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

- Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

$$\text{A } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{Equation cinétique} \rightarrow \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \ln \frac{1}{\frac{1}{2}} = -a \square_{1/2}$$

$$\ln 2 = akt_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$$

On voit que, pour une réaction d'ordre 1, le $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale $[A]_0$.

Les réactions nucléaires, que sont les désintégrations radioactives, obéissent à une cinétique de premier ordre. Dans ce cas, on ne raisonne plus en terme de concentrations, mais en nombre de noyaux radioactifs, présents à l'instant t , notés $N(t)$. La loi de vitesse, dite de décroissance radioactive, s'écrit alors :

$$\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda t \rightarrow N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

En résumé :

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- 1) On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro**.
- 2) Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1**.
- 3) Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

V.3. Réactions d'ordre 2

Soit la réaction du type : $aA \rightarrow bB + cC$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

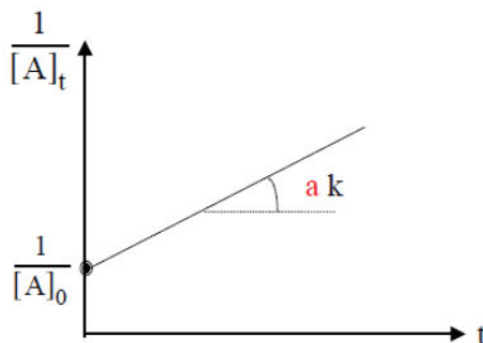
Soit : $\frac{d[A]}{[A]^2} = -akdt$

Donc en intégrant : $\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = ak \int_0^t dt$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \quad (\text{loi de vitesse})$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ($y = b + mx$). Donc, en traçant la courbe $\frac{1}{[A]} = f(t)$ on obtient une droite de pente $p=ka$.



Donc k s'exprime en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ dans le système international S.I

- Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

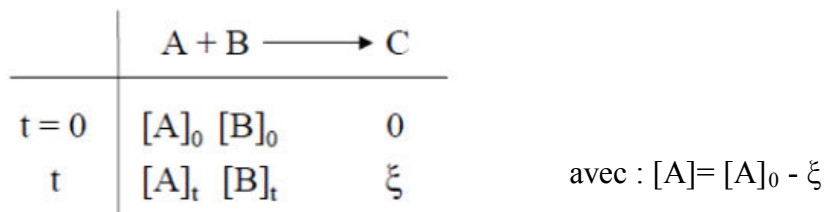
$$\text{A } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{1}{\left[\frac{[A]_0}{2}\right]} - \frac{1}{[A]_0} = a k t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration initiale. $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$.

- **Système comportant deux réactifs**

Cas de $[A] = [B]$; ($\alpha=1, \beta=1$)



Puisque 1 mole de A réagit avec 1 mole de B

et $[A]_0 = [B]_0 \rightarrow [A] = [B]$

$$\Rightarrow V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1[B]^1 = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt}$$

V.4. Loi de vitesse en fonction des pressions partielles

La vitesse peut aussi être exprimée en fonction des pressions partielles.



a) Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$

$$-\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = kP_A^0 = k \quad \boxed{(P_A)_t = (P_A)_0 - a k t} \quad k \text{ en pression. temps}^{-1}$$

b) Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

$$\frac{dP_A}{P_A} = -a k dt \quad \boxed{\text{Ln} \frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -a k t} \quad k \text{ en temps}^{-1}$$

c) Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

$$\boxed{\frac{1}{(P_A)_t} - \frac{1}{(P_A)_0} = a k t} \quad k : \text{pression}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1} \quad (\text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

VI. Influence de la température sur les vitesses de réaction

Les réactions chimiques sont sensibles aux facteurs extérieurs. L'effet de la température en est un. Il a été prouvé que presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température.

La constante de vitesse k déterminée expérimentalement s'exprime alors :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

A : facteur préexponentiel ou facteur de fréquence de collisions.

- A est indépendant de la température.
- A a les mêmes unités que k .

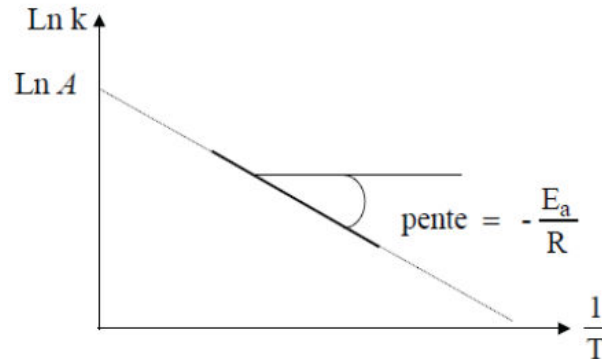
R : la constante des gaz parfait. $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : la température en Kelvin.

E_a : énergie d'activation. Elle a les mêmes unités que RT (J.mol^{-1}).

Cette équation s'appelle **équation d'Arrhenius**. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

Elle prend la forme d'une droite ($y = b + mx$), pour laquelle ($\ln A$) est l'ordonnée à l'origine, et $(-E_a/R)$ est la pente, dans un graphique de ($\ln k$) en fonction de ($1/T$).



$$\text{à } T_1: \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (1)$$

$$\text{à } T_2: \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (2)$$

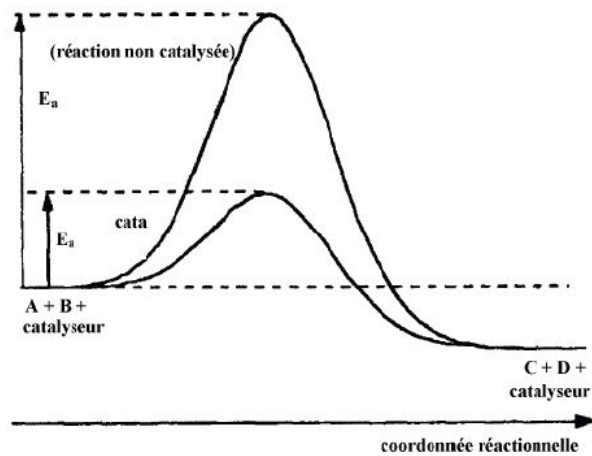
$$(2) - (1) \Rightarrow \boxed{\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

VII. Catalyse

On peut augmenter ou diminuer la vitesse d'une réaction en ajoutant au milieu réactionnel un composé qui n'apparaît pas dans l'équation bilan.

Quand la réaction est accélérée, le composé est appelé **catalyseur**. Si la réaction est ralentie, on parle d'**inhibiteur**.

Comme le catalyseur n'est pas dans l'équation bilan, sa concentration n'apparaît pas dans l'expression de la loi d'action de masse (constante d'équilibre). Le catalyseur ne modifie pas l'équilibre chimique, mais il permet d'atteindre cet équilibre plus rapidement. Il ne peut rien modifier d'une réaction thermodynamiquement impossible.

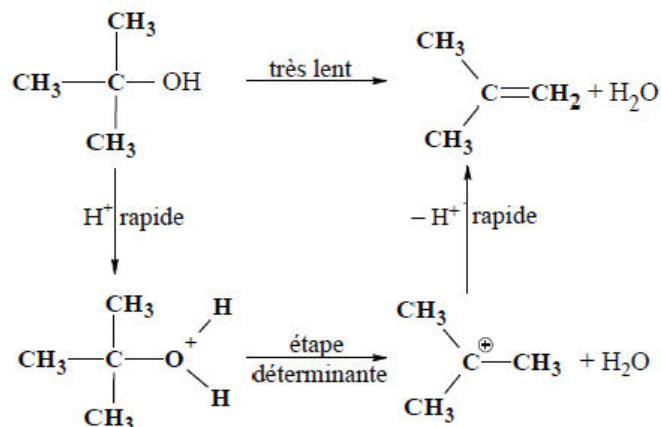


- Le rôle du catalyseur est d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction
- Le catalyseur se retrouve inchangé en fin de réaction.
- Il intervient généralement en faible quantité.
- Il est souvent spécifique (il favorisera une réaction, quand plusieurs sont possibles).

VII.1 Catalyse homogène

Quand le catalyseur et le milieu réactionnel ne forment qu'une seule phase alors la catalyse est dite *homogène*.

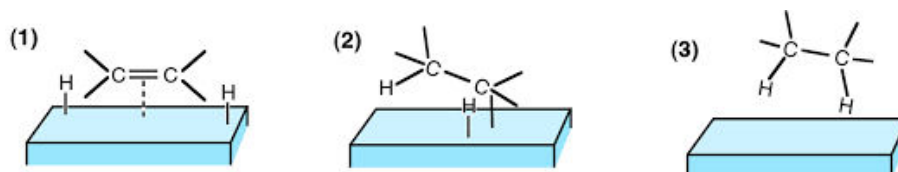
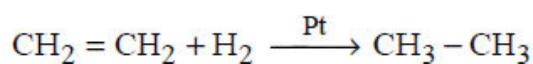
C'est le cas par exemple de la déshydratation des alcools en milieu acide



VII.2. Catalyse hétérogène

On parle de catalyse *hétérogène* quand le catalyseur et le milieu réactionnel ne sont pas dans la même phase. L'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides.

Exemple : hydrogénation d'un alcène (phase liquide) en présence d'un catalyseur métallique (phase solide) comme le platine et le nickel.



En premier lieu, les molécules d'hydrogène se fixent sur les sites actifs du catalyseur métallique, en restant à la surface de celui-ci : on dit qu'il y a **adsorption** de l'hydrogène.

Au cours de cette adsorption, la molécule d'hydrogène se retrouve dissociée. La molécule d'éthylène fixe alors les hydrogènes, et quitte ensuite la surface du catalyseur : il s'agit alors de **désorption**.

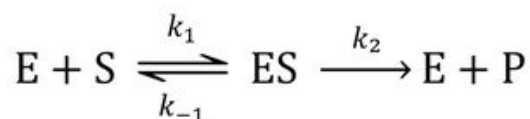
VII.3. Catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique est un processus catalytique propre aux êtres vivants, de nombreuses réactions du métabolisme sont catalysées par des espèces chimiques appelées **enzymes**.

Les enzymes sont des molécules protéiques complexes à masse moléculaire élevée. Leur mode de fonctionnement est très sélectif.

Les principes de la catalyse enzymatique sont analogues à ceux de la catalyse chimique. L'enzyme favorise la réaction catalysée en permettant un chemin réactionnel plus favorable, qui abaisse en particulier l'énergie d'activation de la réaction, en stabilisant l'état de transition.

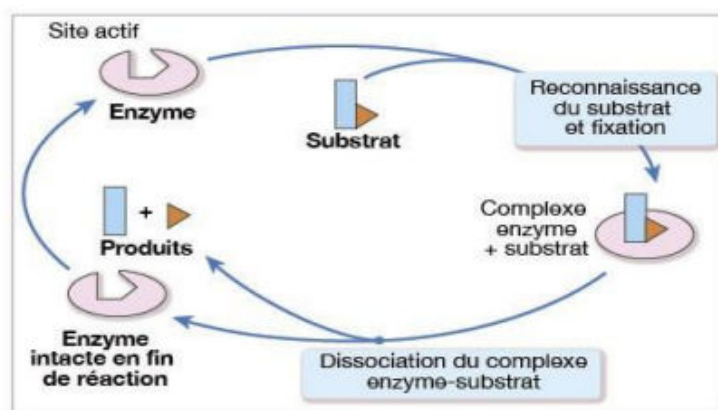
On écrit une réaction enzymatique de la manière suivante :



S : Substrat : C'est une molécule transformée au cours d'une réaction chimique.

P : produit : la molécule résultante de la transformation d'un substrat au cours de la réaction

ES : Complexe enzyme-substrat.



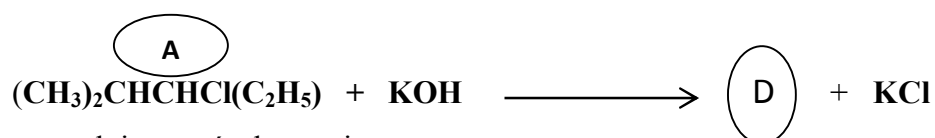
Représentation schématique d'une réaction enzymatique

➤ **Classification des enzymes selon la réaction catalysée**

1. **Oxydoréductases** : catalysent les réactions d'oxydoréduction.
2. **Transférases** : transfèrent un groupement fonctionnel (par exemple un méthyle par un phosphate.)
3. **Hydrolases** : catalysent l'hydrolyse de diverses liaisons.
4. **Lyases** : brisent diverses liaisons par d'autres procédés que l'hydrolyse et l'oxydation.
5. **Isomérases** : catalysent les réactions d'isomérisation dans une simple molécule.
6. **Ligases** : joignent deux molécules par des liaisons covalentes.

Exercices d'application :

Exercice 1: Soit la réaction suivante :



L'étude cinétique conduit aux résultats suivant :

<i>t</i> (s)	<i>0</i>	<i>82</i>	<i>118</i>	<i>160</i>	<i>278</i>	<i>320</i>
<i>[A]</i> <i>MolL⁻¹</i>	<i>10⁻³</i>	<i>0,7.10⁻³</i>	<i>0,6.10⁻³</i>	<i>0,5.10⁻³</i>	<i>0,3.10⁻³</i>	<i>0,25.10⁻³</i>

1. Quel est l'ordre de la réaction et l'expression de la vitesse?
2. Quel est le temps de demi-réaction et la vitesse à $t_{1/2}$?
3. Quelle est la concentration de D formé au bout de 480 s?
4. Détaillez le mécanisme de la réaction tout en précisant la stéréochimie du composé D ?

Solution :

On trace les différentes courbes et on cherche celle qui nous donne le k cst a différents points.

T (s)	0	82	118	160	278	320
A mol/l	10 ⁻³	0,710 ⁻³	0,610 ⁻³	0,510 ⁻³	0,310 ⁻³	0,2510 ⁻³
Ln A	-6,907	-7,264	-7,418	-7,600	-8,111	-8,294
1/A	1000	1428,5	1666,6	2000	3333,3	4000

1) Pour ln A on trouve k cst = 0,004 donc l'ordre de la réaction est 1

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

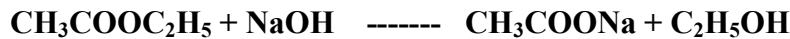
$$2) t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{0,004} ; \text{ donc } t_{1/2} = 172,5 \text{ s}$$

$$3) \ln[A] = \ln[A]_0 - kt ; \text{ à } 480 \text{ s on trouve } \ln A = \ln 10^{-3} - (0,004 \times 480)$$

$$\text{Donc } \ln[A] = -8,827 ; [A] = 0,000146 \text{ mol/l}$$

La réaction est de type SN1 le mécanisme se fait en deux étapes : Formation du carbocation on obtient un mélange racémique 50% R et 50% S

Exercice 2 : Soit la réaction :



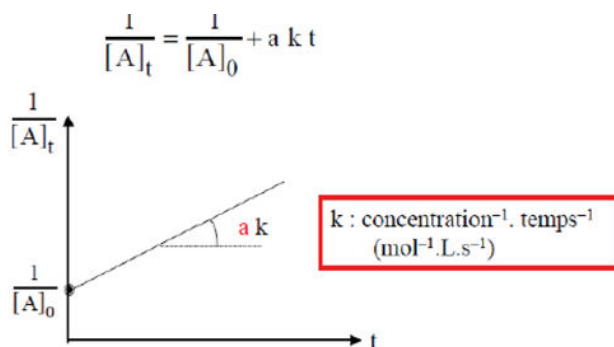
A l'instant t=0, le mélange titre 0,05 mol/L en chacun des réactifs. Lorsqu'on étudie la réaction à 303K, on trouve qu'elle est d'ordre 2 et que la moitié du réactif se décompose au bout de 81,34 min.

- 1) Donner l'expression représentant la variation de la concentration en fonction du temps.
- 2) Calculer la constante de vitesse et l'énergie d'activation Ea de cette réaction à T=303 K.

$$\text{On donne } R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; A = 4,03 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Solution :

1) Expression représentant la variation de la concentration en fonction du temps.



$$2) k = ?? ; A_0 = 0,05 \text{ mol/l} ; k = \frac{1}{A_0 t_{1/2}} = \frac{1}{0,05 \cdot 4880,4}$$

$$k = 0,004 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$$

Calcul de l'énergie d'activation :

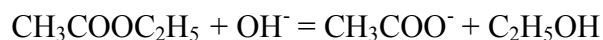
$$K = A e^{-E_a/RT} ; \ln k = \ln A - E_a/RT$$

$$\ln 0,004 = \ln 4,03 \cdot 10^{10} - E_a/8,31 \cdot 303$$

$$E_a = 7482,28 \text{ KJmol}^{-1}$$

Exercice 3

On étudie la saponification du méthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) qui produit de l'éthanol et l'ion méthanoate.



- 1) On suit l'évolution de la réaction au cours du temps et on note les résultats suivants à 25°C:

t en s	0	180	240	300	360
$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ en mol/l	0.01	0.0074	0.00683	0.00634	0.00589

- Montrer que la réaction est d'ordre global 2.
 - En déduire dans l'hypothèse la plus simple, les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.
- Calculer en précisant les unités, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.
 - La vitesse de la réaction est multipliée par 4 lorsque la température passe de 25°C à 125°C. Calculez son énergie d'activation? $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$