

Chapitre 2 Cinétique chimique

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Classe 12^{ème} SE et SB

Discipline : Chimie

Objectifs : L'élève doit être capable de :

- définir la cinétique chimique, les vitesses de disparition d'un réactif, d'apparition d'un produit, la vitesse de la réaction ;
- énoncer les différents types de réaction ;
- définir les facteurs de vitesse d'une réaction ;
- citer les différents facteurs de la vitesse d'une réaction ;
- définir l'ordre d'une réaction, le temps de demi réaction ;
- établir les lois de transformations d'ordre un et deux ;
- définir la catalyse ;
- définir une réaction en chaîne.

I. Définitions :

1. Cinétique chimique :

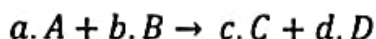
La cinétique a pour but d'étudier l'évolution des réactions chimiques en fonction du temps.

2. Différents types de réactions :

- Une réaction est dite instantanée ou rapide lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs rentrent en contact.
- Une réaction est dite lente lorsque nos sens permettent de suivre son déroulement
- Un système chimique qui n'évolue pas parce que la réaction naturelle qui peut s'y dérouler est très lente est dit cinétiquement inerte. On dit aussi que la réaction est bloquée.
- Une réaction est totale si l'un des réactifs est entièrement consommé, ce réactif est appelé réactif limitant.
- Une réaction est limitée si seulement une partie des réactifs est consommée.

3. Vitesse de réaction :

Soit la réaction :



Où a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

Pour chacun des composés participant à la réaction, on peut définir une vitesse moyenne et une vitesse (instantanée) de formation (pour C et D) ou de disparition (pour A et B).

Soit un corps formé ou un corps qui disparaît.

La vitesse moyenne de formation de X est $v_{mf} = \frac{n_2(X) - n_1(X)}{t_2 - t_1}$.

La vitesse moyenne de disparition de X est $v_{df} = -\frac{n_2(X) - n_1(X)}{t_2 - t_1}$. $n_1(X)$ est le nombre de mole de X à la date t_1 et $n_2(X)$ est le nombre de mole de X à la date t_2 .

La vitesse (instantanée) de formation de X est $v_f = \frac{dn(X)}{dt}$.

La vitesse (instantanée) de disparition de X est $v_d = -\frac{dn(X)}{dt}$.

Si la réaction a lieu dans un volume constant V, la vitesse de formation de X est :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn(X)}{dt} \Rightarrow \frac{d\left(\frac{n(X)}{V}\right)}{dt} = \frac{d[X]}{dt}.$$

La vitesse de disparition de X est : $v = -\frac{d[X]}{dt}$.

Ainsi :

la vitesse de formation d'un composé X (C ou D) est : $v = \frac{d[X]}{dt}$.

la vitesse de disparition d'un composé X (A ou B) est : $v = -\frac{d[X]}{dt}$.

la vitesse moyenne de formation d'un composé X (C ou D) est : $v = \frac{[X]_2 - [X]_1}{t_2 - t_1}$.

la vitesse moyenne de disparition d'un composé X (A ou B) est : $v = -\frac{[X]_2 - [X]_1}{t_2 - t_1}$.

L'unité de la vitesse de disparition ou de formation d'un composé est mol.s^{-1} ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

II. Mesure de la vitesse d'une réaction :

1. Méthode chimique :

A divers instants, on fait des prélèvements dans le milieu réactionnel que l'on analyse. Ces prélèvements sont préalablement placés dans un mélange réfrigérant afin d'arrêter l'évolution de la réaction.

On peut consigner les résultats des dosages à divers instants dans un tableau et tracer la courbe $c=f(t)$ de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.

La vitesse de la réaction à un instant t est égale à la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse t.

La vitesse moyenne entre deux instants t_1 et t_2 est la pente de la sécante à la courbe aux points t_1 et t_2 . Fig. 1.

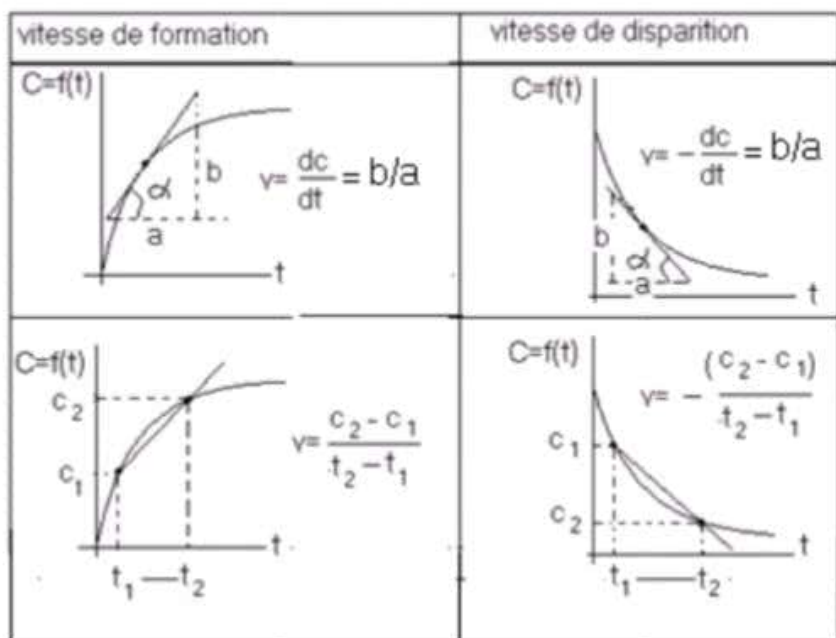


Fig. 1

2. Méthode physique:

Elle consiste à suivre la variation d'une grandeur physique (pression, pouvoir rotatoire, etc) dont la valeur est liée aux concentrations des constituants du mélange réactionnel.

Ex : la décomposition du carbonate de calcium à 900°C. $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

On peut mesurer la vitesse de la réaction par rapport au dioxyde de carbone en mesurant la pression du gaz.

$$v = \frac{dC}{dt}, \text{ or } C = \frac{n}{V} \text{ et } PV=nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V}RT = C \cdot RT \text{ d'où } v = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dt}.$$

n est la quantité de matière de CO_2 , C sa concentration, P sa pression.

La méthode physique a l'avantage de ne pas perturber le milieu réactionnel.

III. Facteurs de la vitesse d'une réaction :

Les facteurs de vitesse ou facteur cinétique sont les paramètres dont la variation peut influencer l'évolution de la réaction chimique. Les principaux facteurs cinétiques sont : la température, le catalyseur et la concentration des réactifs.

1. Influence de la température :

La vitesse de formation des produits d'une réaction (ou de disparition des réactifs) augmente avec la température.

Pour de nombreuses réactions, une augmentation de la vitesse de 10°C double la vitesse.

2. Influence du catalyseur :

Un catalyseur accélère une réaction chimique.

Le catalyseur forme avec le réactif une espèce intermédiaire qui réagit très rapidement pour donner le produit. Si le catalyseur est solide, le réactif est absorbé à la surface où se forme l'intermédiaire.

3. Influence de la concentration : loi de Van't Hoff

La vitesse de formation des produits (ou celle de disparition des réactifs) dépend des concentrations initiales des réactifs. Plus la concentration des réactifs est grande, plus la vitesse de formation (ou de disparition) est élevée.

Au cours d'une réaction chimique, la concentration des réactifs diminue, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de la réaction.

IV. Ordre d'une réaction :

1. Expression de la vitesse selon Van't Hoff :

A température constante, la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectés chacun d'un exposant égale au nombre de moles de corps réagissant dans le milieu réactionnel.

Ainsi pour la réaction : $a.A + b.B \rightarrow c.C + d.D$

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \text{ K est la constante de vitesse.}$$

Pour la réaction : $a.A + b.B \rightarrow c.C + d.D$, on peut écrire $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$.

Si on compte positivement les quantités formées et négativement les quantités consommées par la réaction on a :

$$-\frac{n_A}{a} = -\frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d} \Rightarrow -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = \frac{dn_D}{dt}.$$

Pour une réaction à volume constant, cette dernière relation conduit, en divisant par Vdt , à : $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$ ou $\frac{v_{dA}}{a} = \frac{v_{dB}}{b} = \frac{v_{fC}}{c} = \frac{v_{fD}}{d}$.

Ainsi, les vitesses de formation et de disparition des produits et des réactifs sont liées par une relation simple.

On appelle vitesse de la réaction chimique considérée la grandeur v définie par :

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

2. Molécularité d'une réaction :

La molécularité en chimie est le nombre d'entités élémentaires (ions, molécules) qui entrent simultanément en contact lors d'une réaction élémentaire. Ce nombre est égal à la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs.

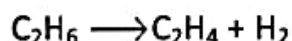
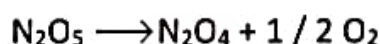
3. Ordre d'une réaction :

Dans de nombreux cas, la vitesse de la réaction est de la forme : $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$. avec $p \neq a$ et $q \neq b$.

La somme $p+q$ est l'ordre global de la réaction, p est l'ordre partiel de A et q est l'ordre partiel de B.

Remarque : Dans le cas d'une réaction simple, les exposants p et q sont égaux aux coefficients stœchiométriques a et b .

Exemples de réaction d'ordre global 1 : réaction de décomposition



Exemples de réaction d'ordre global 2 :

Réactions d'estérification : acide + alcool $\longrightarrow$ ester + eau

Réactions d'hydrogénation : $I_2 + H_2 \longrightarrow 2HI$

4. Lois de transformation :

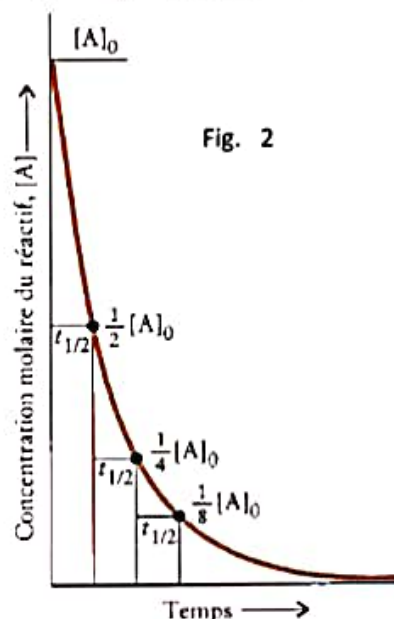
a. Réaction d'ordre 1 : Ce sont des réactions du type : $A \longrightarrow B + P$ avec une vitesse de réaction

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

En intégrant : $-\ln[A] = kt + cte$

$$\text{A la } t=0 \text{ } [A] = [A]_0 \Rightarrow -\ln[A]_0 = cte \Rightarrow -\ln[A] = kt - \ln[A]_0 \\ \Rightarrow \ln[A]_0 - \ln[A] = kt$$

$$\text{On a donc : } \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \text{ ou } \frac{[A]_0}{[A]} = e^{kt} \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \text{ ainsi : } \\ [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}.$$



Dans une réaction d'ordre un, la concentration des réactifs décroît exponentiellement avec le temps.

Temps de demi réaction d'une réaction d'ordre un :

Définition : On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

$$A \text{ à } t_{1/2} [A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow -\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$\text{On a donc : } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Remarque : le temps de demi réaction d'une réaction d'ordre un est indépendant de la concentration de la substance réagissante.

b. Réaction d'ordre 2

Soit la réaction $A + B \longrightarrow R + P$

Nous savons que $V = k[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$

Considérons un mélange équimoléculaire de A et de B

Si au temps $t=0$ nous avons $[A]_0 = [B]_0$ donc au temps $[A] = [B]$

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

L'intégration de cette loi de vitesse pour une réaction d'ordre deux nous permet de prévoir la concentration du réactif qui reste au temps t .

$$\text{Soit : } k dt = -\frac{d[A]}{A^2}$$

En intégrant :

$$kt + cte = \frac{1}{[A]}$$

$$\text{A } t=0 [A] = [A]_0 \Rightarrow 0 + cte = \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow kt + \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]}$$

D'où

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

Ainsi pour une réaction élémentaire $A + R \longrightarrow B + P$ d'ordre global 2, le graphe représentant l'inverse de la concentration en réactif A en fonction du temps sera une droite de pente k (constante de vitesse) et d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$
L'unité de la constante k sera donc en $L \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$.

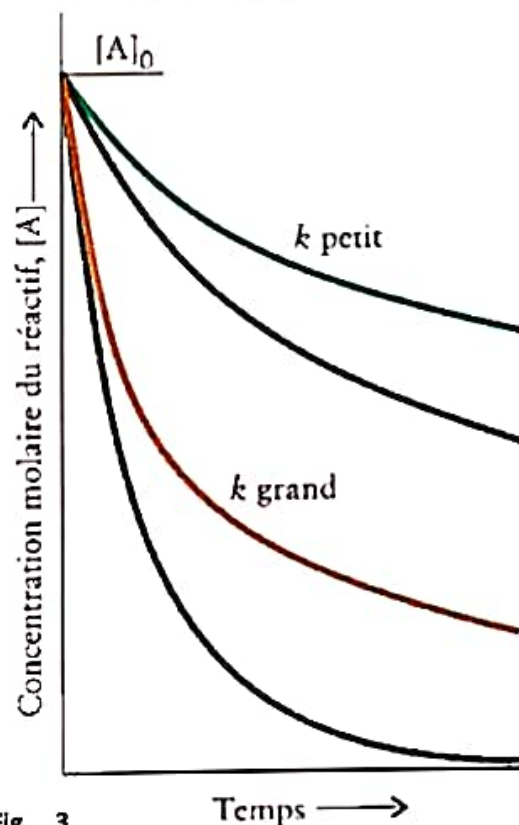


Fig. 3

Temps de demi-réaction :

$$\text{A la date } t = t_{1/2}, [A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

Ainsi :

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

Remarque : le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 2 dépend de la concentration initiale.

V. Catalyse :

1. Définition :

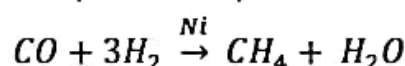
Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction chimique naturelle sans subir lui-même de modifications permanente.

La catalyse est l'ensemble des phénomènes liés à l'utilisation d'un catalyseur.

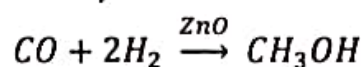
2. Propriétés :

- un catalyseur ne modifie que la vitesse d'une réaction ; il peut rendre possible des réactions bloquées, mais pas des réactions thermodynamiquement impossibles ;
 - un catalyseur est un composé qui n'apparaît pas dans le bilan d'une réaction chimique, bien qu'il participe à son mécanisme en étant successivement consommé et régénéré ;
 - un catalyseur ne modifie pas la composition du mélange réactionnel à l'équilibre lors de la réalisation d'une réaction équilibrée ;
 - tout catalyseur d'une réaction l'est également de la réaction inverse ;
 - lorsque plusieurs réactions sont possibles à partir des mêmes réactifs, un catalyseur est souvent spécifique : il ne catalyse que l'une d'entre elles. On dit que catalyseur est sélectif.
- Par exemple, un mélange de dihydrogène et de mono oxyde de carbone donne :

- ❖ du méthane et de la vapeur d'eau lorsque le catalyseur est le nickel ;



- ❖ du méthanol lorsque le catalyseur est l'oxyde de zinc ZnO.

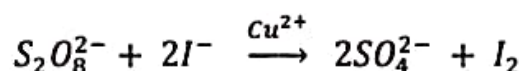


- Quand des composés s'établissent sur la surface d'un catalyseur et empêchent aux réactifs de s'y fixer utilement, on dit que le catalyseur est empoisonné.

3. Catalyse homogène :

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.

Exemple : Oxydation d'une solution d'iodure par une solution de peroxodisulfate catalysée par une solution d'ion Cu^{2+} .



4. Catalyse hétérogène :

Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs.

Exemple : dans la réaction $CO + 3H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + H_2O$, l'oxyde de carbone et le dihydrogène sont des gaz et le nickel est solide.

5. Autocatalyse :

Une réaction chimique catalysée par l'un de ses produits est dite autocatalytique. Ce type de catalyse est appelé autocatalyse.

Dans une autocatalyse, deux facteurs agissent en sens inverse :

- d'une part, l'augmentation de la concentration du catalyseur produit par la réaction tend à augmenter la vitesse de disparition des réactifs ;
- d'autre part, la diminution des concentrations des réactifs, au fur et à mesure que la réaction s'effectue, tend à faire diminuer cette même vitesse.

Il en résulte que, dans un premier temps, la réaction s'accélère. Dans un second temps, on observe une décélération.

La vitesse de la réaction passe par un maximum, la courbe $C=f(t)$ passe par un point d'inflexion.

VI. Mécanisme réactionnel :

1. Définition :

Une réaction élémentaire est une réaction s'effectuant réellement au niveau des particules.

Les particules, en générale une ou deux rarement trois, qui donnent naissance à une réaction élémentaire peuvent être des molécules, des ions ou des radicaux.

Un radical est une particule neutre possédant un électron célibataire noté par un point.

Un radical est instable, c'est un intermédiaire réactif : « un centre actif ».

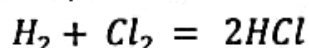
Une réaction simple est une réaction en une seule étape ou processus élémentaire avec au maximum trois molécules de réactifs. Si les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques, la réaction est dite élémentaire.

Une réaction complexe est une réaction en plusieurs étapes successives ou parallèles.

Ainsi les réactions qui n'ont pas les ordres partiels égaux aux coefficients stœchiométriques se déroulent par un ensemble de réactions élémentaires.

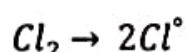
2. Exemple de réaction en chaîne :

La synthèse du chlorure d'hydrogène a pour bilan :



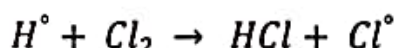
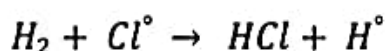
Cette réaction est le résultat d'une succession de réactions élémentaires que l'on classe en trois étapes.

- ❖ La première étape est un acte élémentaire conduisant à la formation de deux radicaux $Cl^\bullet$ selon :



Cette étape est appelée initiation ou amorçage.

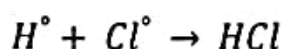
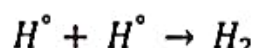
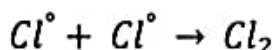
- ❖ La deuxième étape est constituée de deux actes élémentaires. Ces deux réactions constituent une séquence qui se répète indéfiniment l'un à la suite de l'autre.



Elle ne peut commencer que si un radical Cl° est présent. Il se forme HCl et Cl° est régénéré.

Cette étape est l'étape de propagation.

- ❖ La troisième étape est constituée de trois actes élémentaires.



Elle met fin à la propagation car elle consomme des radicaux sans en régénérer. C'est pourquoi elle est appelée étape de terminaison ou de rupture ou d'arrêt.

Définition d'une réaction en chaîne :

Une réaction dont le mécanisme est constitué d'une étape d'initiation, d'une étape de propagation et d'une étape de rupture est appelée réaction en chaîne.

3. Rôles des radiations :

La formation des deux radicaux Cl° résulte de la rupture de la liaison de covalence Cl-Cl. Industriellement, cette rupture est réalisée par chauffage. Lorsque l'initiation a lieu sous l'effet de la chaleur, on dit qu'il y a **thermolyse**.

Aussi, la rupture peut être causée par une lumière convenable. L'initiation sous l'effet de la lumière est appelée **photolyse**.

L'énergie apportée par un photon est donnée par $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, où h est la constante de Planck ($h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), c la vitesse de la lumière ($c=3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), et ν et λ respectivement la fréquence et la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Pour être efficace, un photon doit transporter au moins l'énergie de rupture d'une molécule de dichlore E_d (pour le dichlore $E_d=4,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) : $E \geq E_d$.

Pour dissocier une mole de dichlore, l'énergie apportée par les photons est :

$$E = N_A \cdot h\nu = N_A \cdot \frac{hc}{\lambda}$$

N_A est le nombre d'Avogadro, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.