

# CHAPITRE 1 : LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ; VITESSES ET MÉCANISMES DES RÉACTIONS CHIMIQUES

## 1.1 : Un aperçu de la cinétique chimique

**Cinétique chimique** : étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des événements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

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.).

## 1.2 : La signification de la vitesse de réaction

**Vitesse** : variation d'une grandeur par une unité de temps.

- La vitesse d'une réaction chimique  $v$  est le rapport entre la variation de concentration et le temps :

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

où  $c_2$  et  $c_1$  représentent les concentrations d'un réactif impliqué dans une réaction aux temps respectifs  $t_2$  et  $t_1$ .

Dans une réaction :

- variation de concentration du réactif,  $\Delta[\text{réactif}]$ , est négative (le réactif disparaît)
- variation de concentration du produit,  $\Delta[\text{produit}]$ , est positive (le produit apparaît)

Donc :

$$v = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

Selon cette convention, **la vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L•s).

### La vitesse générale d'une réaction

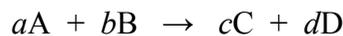
On définit la **vitesse générale de réaction** comme étant la vitesse de la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stoechiométrique dans l'équation chimique équilibrée. Donc, pour la réaction :



la vitesse générale de réaction est définie par :

$$\text{vitesse générale de réaction} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{HBr}]}{2\Delta t}$$

De façon plus théorique : pour la réaction



$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

### La vitesse moyenne de réaction

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

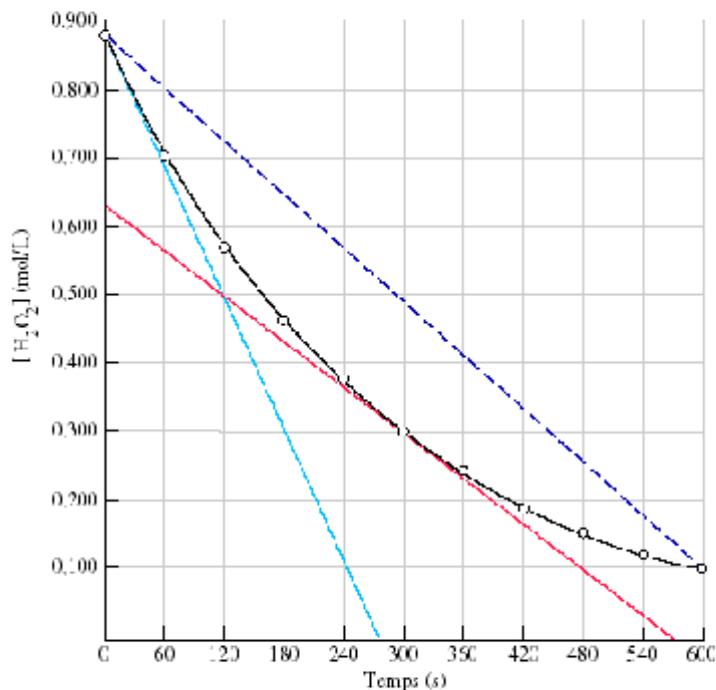
- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.

### 1.3 : La mesure des vitesses de réaction

- Nous avons la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène suivante:



► FIGURE 2.4 Données cinétiques de la réaction :  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$  (p. 61)



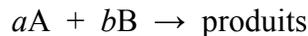
- La courbe noire représente le taux de disparition du peroxyde lors de la réaction (décroissement de la concentration en fonction du temps).
- Le calcul de la vitesse moyenne durant toute l'expérience (entre 0 et 600 s) est représenté par la droite pointillée. La valeur numérique de la vitesse est donnée par la pente de la droite (qui est négative) que l'on change de signe (pour lui donner une valeur positive) pour respecter la convention mentionnée plus haut.
- Pour obtenir la vitesse de réaction à un point précis de la courbe, il faut considérer un intervalle de temps très court.
- Si l'intervalle de temps dans lequel la vitesse de réaction est mesurée devient très court (tend vers zéro), on s'approche alors de la vitesse instantanée.
- La **vitesse instantanée** correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$\text{Vitesse instantanée} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt}$$

- Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné. C'est ce qui est représenté par la droite rouge, qui montre la vitesse de réaction spontanée, 300 secondes après le début de la réaction.
- Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**. Elle est représentée par la droite bleue (turquoise) dans le graphique. Encore, la valeur numérique est la valeur de la pente de la droite (négative) que l'on change de signe.

### 1.4 : La loi de vitesse d'une réaction chimique

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



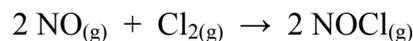
les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

$$v = k[A]^m[B]^n$$

- La constante de proportionnalité  $k$  est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants  $m$  et  $n$  sont les **ordres de réaction**.
- L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire.
- On dit que la réaction est d'ordre  $m$  par rapport à A, et d'ordre  $n$  par rapport à B.
- La **somme** de  $m$  et  $n$  est l'**ordre global** de la réaction.
- **Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique**. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

- **La méthode des vitesses initiales**

Le tableau ci-dessus montre les résultats expérimentaux de mesures de vitesses initiales pour la réaction :



- La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs.
- Pour ce faire, on compare les vitesses initiales *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois. C'est ce que le tableau 1 montre.

Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> ] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
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	$9,08 \times 10^{-5}$

- Entre la ligne 1 et la ligne 3, la [NO] double, alors que [Cl<sub>2</sub>] reste constante.
- Puisque c'est [NO] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à NO<sub>(g)</sub> en faisant le rapport entre les vitesses initiales 3 et 1.
- De façon générale (démontré dans le volume), le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

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

- Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{9,08 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^m = 4$$

- Donc, puisque  $2^m = 4$ , m, qui est **l'ordre de réaction par rapport à NO<sub>(g)</sub>, est égal à 2.**

- Entre la ligne 1 et la ligne 2, la [NO] reste constante, alors que [Cl<sub>2</sub>] double.
- Puisque c'est [Cl<sub>2</sub>] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à Cl<sub>2(g)</sub> en faisant le rapport entre les vitesses initiales 2 et 1.
- Ici, le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^n$$

Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{4,55 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^n = 2$$

- Donc, puisque  $2^n = 2$ , n, qui est **l'ordre de réaction par rapport à Cl<sub>2(g)</sub>, est égal à 1.**
- **L'ordre global** de la réaction est donc  $(2 + 1) = 3$ .

**EN RÉSUMÉ :**

Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre *zéro* si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
- d'ordre *un* si la vitesse double;
- d'ordre *deux* si la vitesse quadruple;
- d'ordre *trois* si la vitesse augmente d'un facteur 8.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse  $k$ .

Il est important de noter qu'**une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stoechiométrie de la réaction**. Seules des mesures expérimentales de vitesse permettent de le faire.

**1.5 : Les réactions d'ordre 1**

On peut également déterminer la loi de vitesse en suivant la variation des concentrations en fonction du temps et ce, au cours d'une même expérience. Dans cette section, on ne considérera que les réactions comportant un seul réactif ( $A \rightarrow$  produits).

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

Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

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

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

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

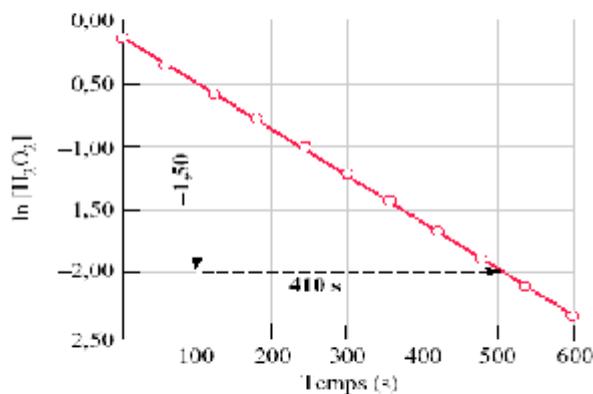
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

ou encore :

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

Cette expression prend la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ) où  $-k$  est la pente,  $t$  est le temps en secondes, et  $\ln [A]_0$  est l'ordonnée à l'origine, comme illustré ici :

► FIGURE 2.5 Confirmation de l'ordre un de la décomposition de  $[H_2O_2]$  (p. 69)



© 2012, ÉDIT DES CURÉS D'UNIVERSITÉ PEDAGOGUE INC.

-38-

On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle :

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

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.

## 1.6 : Les réactions d'ordre zéro et d'ordre deux

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

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

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** :

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

$$d[A] = -kdt$$

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

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

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

### 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.

### Les réactions d'ordre 2

On considère encore une réaction du type  $A \rightarrow$  produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

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

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ). Donc, si on trace un graphique de  $1/[A]$  en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2

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

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

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

par rapport à A. La pente est égale à  $k$ , et l'ordonnée à l'origine est  $1/[A]_0$ .

### La demi-vie

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est  $t_{1/2}$

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;
- Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

Selon la définition, lorsque  $t$  est égal à  $t_{1/2}$ ,  $[A]$  est égale à  $0,5[A]_0$ .

On peut calculer la valeur de  $t_{1/2}$  à partir des lois de vitesse intégrées :

Pour une réaction d'ordre zéro :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

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

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

Pour une réaction d'ordre 1 :

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

Donc, dans une réaction d'ordre 1, la demi-vie est indépendante de la concentration du réactif.

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Pour une réaction d'ordre 2 :

On peut également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes :

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

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

**EN RÉSUMÉ :**

- Si le graphique de  $[A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre zéro**.
- Si le graphique de  $\ln [A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre 1**.
- Si le graphique de  $1/[A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre 2**.

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	$k$	Unités de $k$	Demi-vie
0	Vitesse = $k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de $t$	-pente	mol/L·s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A]$ fonction de $t$	-pente	s <sup>-1</sup>	$\frac{0,693}{k}$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A]$ fonction de $t$	pente	L/mol·s	$\frac{1}{k[A]_0}$

**1.7: L'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. Dans cette section, nous verrons que presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température.

**L'équation d'Arrhenius**

Permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

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

$$\boxed{\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right)}$$

Cette équation 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 ( $1/T$ ).

► **FIGURE 2.15** Graphique de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  montrant la décomposition du pentoxyde de diazote,  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$  (p. 82)

