

Chapitre 3 : Cinétique chimique

3.1 Vitesse de réaction

Le mot vitesse désigne une variation par unité de temps. Lorsqu'on parle d'une réaction chimique, c'est une variation de concentration (réactifs ou produits) par unité de temps. Les unités que prendra la vitesse sera des mol/L.s. L'unité de temps est très souvent la seconde mais peut-être des minutes, des heures etc. Dans de rares cas on utilise au numérateur une variation du nombre de mole ou un volume de gaz dégagé.

$$v = \frac{\text{variation de concentration (mol/L)}}{\text{variation de temps (s)}}$$

Vitesse exprimée en fonction des réactifs.

Pour la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène:



On évalue la vitesse de disparition du peroxyde de la façon suivante:

$$v = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_2 - [\text{H}_2\text{O}_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

La concentration du peroxyde diminue avec le temps, le terme $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ est négatif. Par convention, on met la valeur numérique positive et on place le signe négatif avec le terme vitesse.

$$\frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = + (\text{valeur numérique})$$

Vitesse exprimée en fonction des produits.

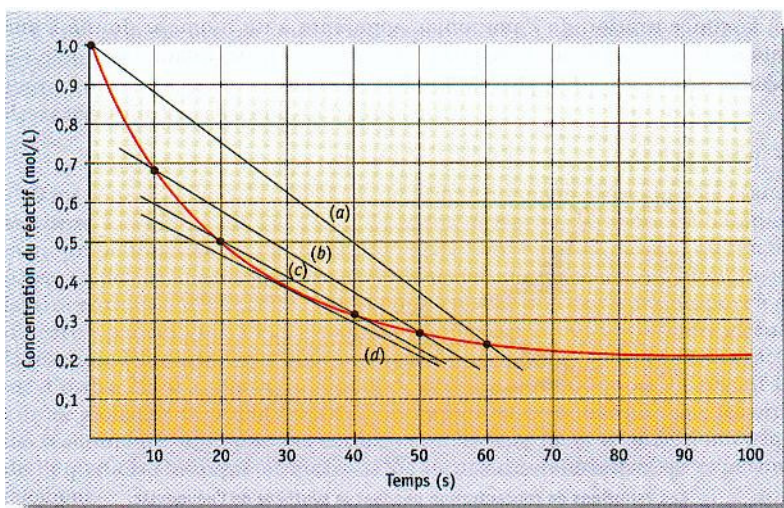
$$v = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_2 - [\text{H}_2\text{O}]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Ici il y a formation d'eau, le terme $\Delta[\text{H}_2\text{O}]$ est positif, la vitesse est alors positive. Il en serait de même si on exprimait la vitesse en étudiant la formation de O_2 .

Vitesse moyenne et vitesse instantanée.

La **vitesse moyenne** se détermine sur un **laps de temps** (Δt) plus ou moins court. On peut évaluer la vitesse moyenne sur l'ensemble du temps nécessaire pour transformer complètement les réactifs en produits.

La **vitesse instantanée** se détermine à un **moment précis**. On peut évaluer, par exemple, la vitesse à la dixième seconde de réaction ou à la vingtième seconde.



Les vitesses moyennes et la vitesse instantanée. La concentration du réactif diminue avec le temps. Les valeurs des pentes des droites (a), (b) et (c) représentent les vitesses moyennes pour différents intervalles de temps: (a) de 0 à 60 s, (b) de 10 à 50 s et (c) de 20 à 40 s. La vitesse instantanée au temps 30 s est égale à la pente de la tangente (d) à la courbe pour $t = 30$ s.

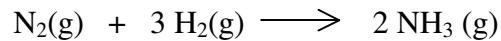
$$\text{Vitesse moyenne} = -\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{Vitesse instantanée} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

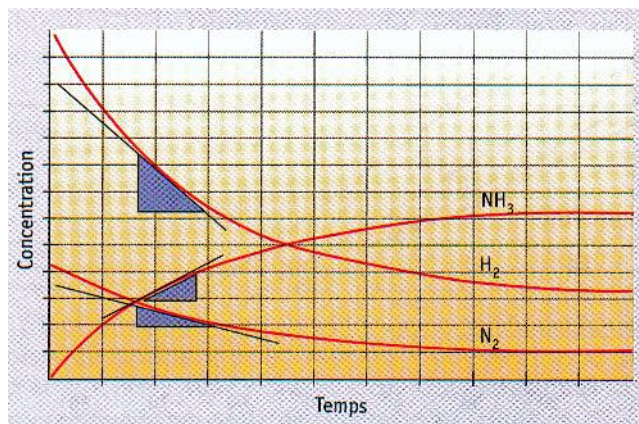
Remarque: Habituellement on utilise ce symbolisme pour différencier ces deux types de vitesse. Dans le volume de Zumdhal on ne fait pas la distinction. Il n'y a cependant pas de confusion, car si on parle de vitesse moyenne on spécifie l'intervalle de temps.

Vitesse de réaction et stœchiométrie

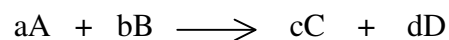
Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac:



Cette réaction évolue dans le temps à une certaine vitesse. Selon que l'on suive la réaction en étudiant la variation de la concentration de N_2 ou de H_2 , on obtiendrait des vitesses différentes. La concentration de H_2 varie 3 fois plus rapidement que celle de N_2 comme on peut le constater sur le graphique ci-dessous.



Lorsqu'on spécifie la vitesse d'une réaction il faut le faire en mentionnant à quelle substance on réfère. Pour une réaction générale du type:



On peut établir la relation suivante dans laquelle toutes les vitesses sont égales puisqu'on les ramène toutes à la réaction de 1 mole (en divisant par les coefficients stœchiométriques).

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

Exemple: Pour la synthèse de l'ammoniac, la vitesse de disparition de H₂ est 0,06 mol/Ls à un moment précis. Quelle serait alors la vitesse d'apparition de NH₃?

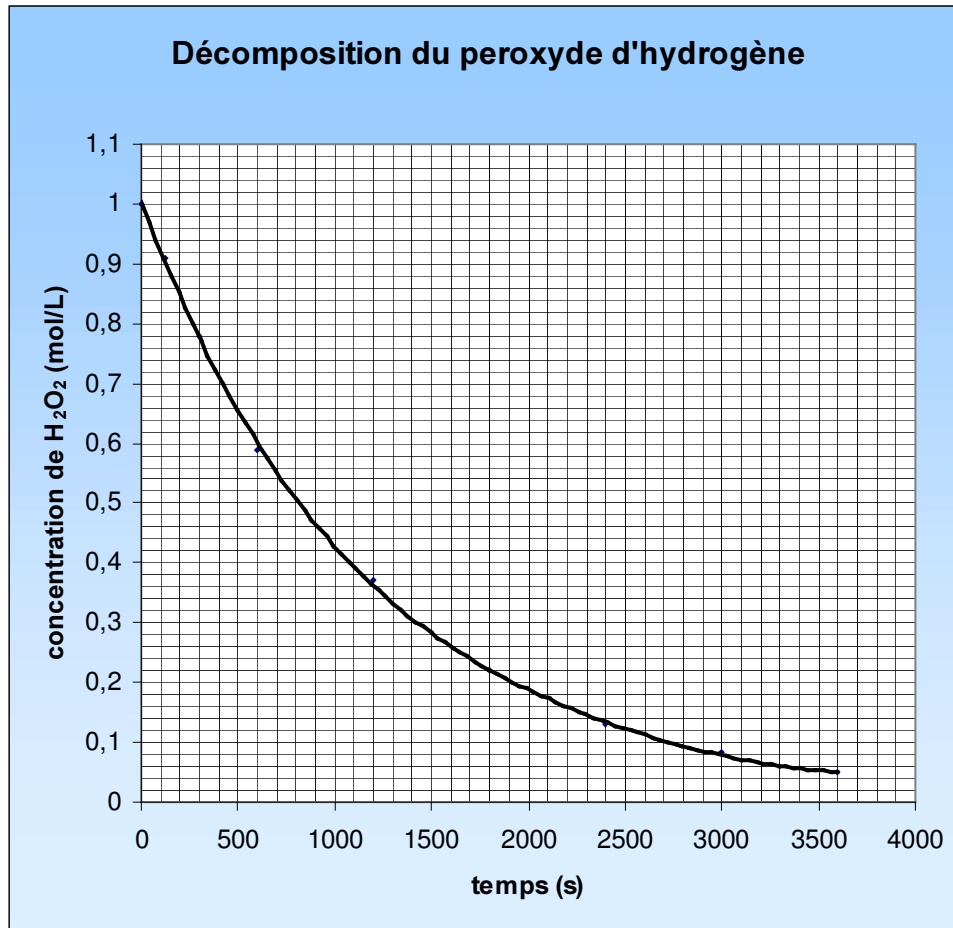
Réponse: $\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0,04 \text{ mol/Ls}$

Exercice: Pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène:



On a obtenu les résultats suivants (le graphique et les questions sont à la page 5):

Temps (s)	[H ₂ O ₂] (mol/L)
0	1,00
120	0,91
300	0,78
600	0,59
1200	0,37
1800	0,22
2400	0,13
3000	0,082
3600	0,050



1. Calculez la vitesse moyenne de disparition du peroxyde d'hydrogène pour les dix premières minutes de la réaction.
2. Pendant cet intervalle de temps, quelle serait la vitesse de formation de l'eau?
3. Déterminez la vitesse instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène 10 minutes après le début de la réaction.
4. À cet instant, quelle serait la vitesse de formation de l'eau ? De l'oxygène ?
5. Quelle affirmation est correcte :
 - a) La vitesse de cette réaction est constante avec le temps.
 - b) La vitesse de cette réaction diminue avec le temps.
 - c) La vitesse de cette réaction augmente avec le temps.
6. Quelle est la concentration de O₂ à 1800 s ?
7. À quel moment la concentration de H₂O est-elle de 0,6 mol/L ?

Réponse: 1. $6,83 \times 10^{-4}$ mol/Ls 2. $6,83 \times 10^{-4}$ mol/Ls 3. $\approx 5 \times 10^{-4}$ mol/Ls
 4. $\approx 5 \times 10^{-4}$ mol/Ls et $\approx 2,5 \times 10^{-4}$ mol/Ls 5. b)
 6. 0,40 mol/L 7. 1200 s

3.2 et 3.3 Loi de vitesse

La vitesse de réaction chimique diminue avec le temps lorsqu'elle est exprimée en fonction de la concentration des réactifs. C'est à partir des données expérimentales seulement que l'on pourra établir une relation mathématique exprimant la vitesse en fonction de la concentration. Cette relation sera la loi de vitesse.

La plupart des expériences montrent que la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration du ou des réactifs, affectée d'un exposant dont la valeur est très rarement supérieure à deux.

Pour une réaction hypothétique simple comme:



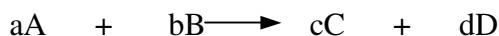
La loi de vitesse prend la forme de:

$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^m$$

k = est la constante de vitesse propre à cette réaction pour une **température donnée**.

m = exposant ou ordre de la réaction par rapport au réactif A. **Sa valeur est déterminée expérimentalement.**

Pour la réaction:



$$v = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$

m = ordre par rapport à A

n = ordre par rapport à B

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

Cette relation est aussi appelée **loi de vitesse différentielle**.

La somme des ordres de chaque réactif donne l'ordre global de la réaction. Comme k est une constante de proportionnalité, ses unités dépendront de l'ordre global de la réaction. La vitesse s'exprime presque toujours en mol/L.s.

Exemple 1:

Expérimentalement on trouve $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^1$

L'ordre de la réaction est 1, les unités de la constante de vitesse:

$$\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = k \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Donc $k = 1/\text{s}$ ou s^{-1}

Exemple 2:

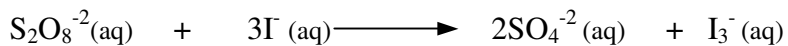
Expérimentalement on trouve $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^1$

L'ordre de la réaction est 1, les unités de la constante de vitesse:, $1/\text{s}$ ou s^{-1}

Exemple 3:

Expérimentalement on trouve $v = k[\text{NO}_2]^2$

L'ordre de la réaction est 2, les unités de la constante de vitesse:, $\text{L}/\text{mol}\cdot\text{s}$

Exemple 4:

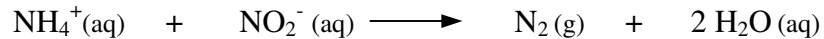
Expérimentalement on trouve $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^1[\text{I}^-]^1$

L'ordre de la réaction est 2, les unités de la constante de vitesse:, $\text{L}/\text{mol}\cdot\text{s}$

Détermination expérimentale de la loi de vitesse.

Méthode des vitesses initiales

On veut déterminer l'équation de vitesse de cette réaction. Comme on l'a déjà mentionné, il faut faire des expérimentations au labo.



On pose:

$$v = k[\text{NH}_4^+]^m[\text{NO}_2^-]^n$$

Pour **évaluer les valeurs de k, m et n**, il faut faire des expériences au labo. Il s'agit de faire plusieurs mesures de vitesse pour différentes concentrations de départ. La vitesse ainsi déterminée est appelée vitesse initiale v_0 .

	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mol/L)	$[\text{NO}_2^-]_0$ (mol/L)	V_0 mol/L.s
Expérience 1	0,10	0,005	$1,35 \times 10^{-7}$
Expérience 2	0,10	0,010	$2,70 \times 10^{-7}$
Expérience 3	0,20	0,01	$5,40 \times 10^{-7}$

Pour chaque expérience, les vitesses initiales peuvent s'écrire:

$$v_1 = 1,35 \times 10^{-7} = k [0,10]^m [0,005]^n$$

$$v_2 = 2,70 \times 10^{-7} = k [0,10]^m [0,01]^n$$

$$v_3 = 5,40 \times 10^{-7} = k [0,20]^m [0,01]^n$$

Évaluons n

Pour évaluer l'ordre par rapport à NO_2^- c'est à dire n, on divise v_2 par v_1

$$\frac{2,70 \times 10^{-7}}{1,35 \times 10^{-7}} = \frac{k [0,10]^m [0,01]^n}{k [0,10]^m [0,005]^n}$$

on obtient: $2 = 2^n$ et **n = 1**

Évaluons m

Pour évaluer l'ordre par rapport à NH_4^+ c'est à dire m, on divise v_3 par v_2

$$\frac{5,40 \times 10^{-7}}{2,70 \times 10^{-7}} = \frac{k [0,20]^m [0,01]^n}{k [0,10]^m [0,01]^n}$$

on obtient: $2 = 2^m$ et $m = 1$

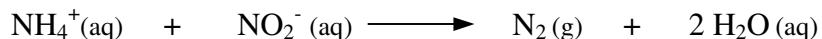
Évaluons k

On peut utiliser n'importe quelle équation. Si on prend les valeurs de la première expérience:

$$1,35 \times 10^{-7} = k [0,10]^1 [0,005]^1$$

$$k = 2,7 \times 10^{-4} \text{ L/mol s}$$

Pour la réaction:

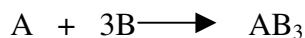


La loi de vitesse différentielle est:

$$v = k[\text{NH}_4^+]^1[\text{NO}_2^-]^1$$

Exercice:

On veut déterminer la loi de vitesse différentielle de la réaction (hypothétique) suivante:



À partir des résultats apparaissant dans le tableau, répondez aux questions ci-dessous.

	$[\text{A}]_0$ (mol/L)	$[\text{B}]_0$ (mol/L)	V_0 mol/L.s
Expérience 1	0,05	0,10	0,30
Expérience 2	0,10	0,10	0,60
Expérience 3	0,20	0,10	1,20
Expérience 4	0,05	0,20	1,20
Expérience 5	0,05	0,30	2,70

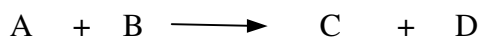
a) Quel est l'ordre par rapport à chacun des réactifs?

- b) Quel est l'ordre global de la réaction?
 c) Calculez la valeur de la constante de vitesse.
 d) Calculez la vitesse initiale de la réaction pour des concentrations de A et B respectivement de 0,15 mol/L et 0,25 mol/L.

Réponse: a) 1 pour réactif A et 2 pour le réactif B.
 b) 3
 c) 600 L²/mol²s
 d) 5,63 mol/L s

Méthode graphique utilisant les vitesses initiales

Pour la réaction générale:



La loi de vitesse s'écrit:

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

Trouvons l'ordre par rapport à A en gardant [B] constant.

Comme [B] est constante on définit une nouvelle constante:

$$k' = k[B]^n$$

La loi de vitesse s'écrit alors:

$$v = k'[A]^m$$

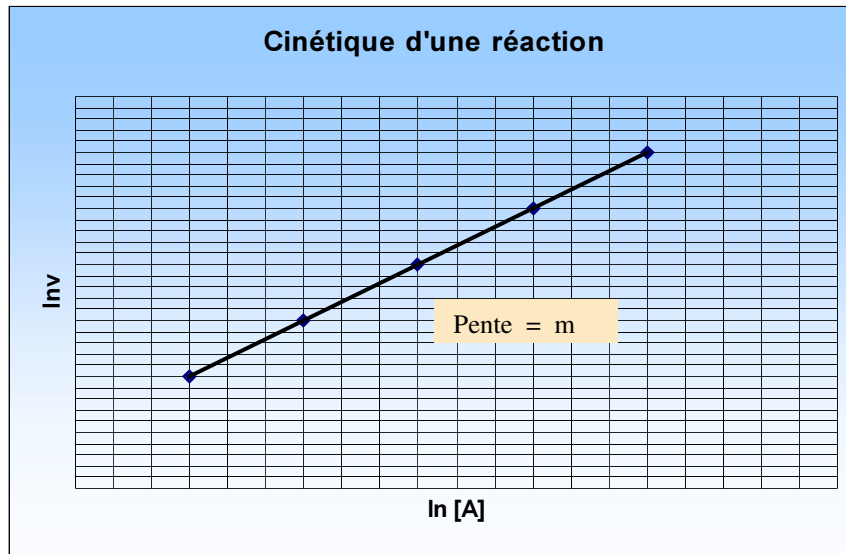
Comme m est un exposant, si on veut l'évaluer on doit utiliser les logarithmes.

$$\ln v = \ln k'[A]^m$$

$$\ln v = \ln k' + \ln[A]^m$$

$$\ln v = \ln k' + m \ln[A] \text{ (équation d'une droite)}$$

Le terme $\ln k'$ qui représente l'ordonnée à l'origine n'est d'aucune utilité. En traçant le graphique de $\ln v$ versus \ln de [A], la pente de la droite donne la valeur de m. L'avantage d'utiliser cette méthode c'est qu'on se fie sur plusieurs expériences et non seulement de deux comme dans les exercices qui précèdent.



Trouvons l'ordre par rapport à B en gardant [A] constant.

De la même façon on pourrait démontrer que:

$$\text{Inv} = \text{ln}k' + n \text{ln}[B] \text{ (équation d'une droite)}$$

