

Fiche de cours Cinétique chimique

Vitesses, lois de vitesse, ordres, temps de demi-réaction, méthodes de détermination d'un ordre, loi d'Arrhenius

définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

1 LE CADRE DE TRAVAIL

Notation. Tout ce chapitre se place dans un **réacteur fermé, parfaitement agité** (composition uniforme), de **volume V constant** et à température T constante. Ce cadre est essentiel : c'est lui qui autorise à remplacer partout les quantités de matière par des concentrations.

Remarque. Le chapitre précédent répondait à « jusqu'où le système évolue-t-il ? » (Q_r , K° , ξ_f) ; celui-ci répond à « à quelle vitesse ? ». Les deux questions sont *indépendantes* : une transformation de constante $K^\circ = 10^{40}$ peut être infiniment lente.

2 VITESSES DE CONSOMMATION, DE FORMATION, DE RÉACTION

Définition. Pour une transformation modélisée par $\sum_i \nu_i X_i = 0$ (nombres stœchiométriques algébriques, *négatifs pour les réactifs*), on définit, à volume constant :

$$\text{vitesse de consommation d'un réactif A : } v_c(\text{A}) = -\frac{d[\text{A}]}{dt} ; \quad \text{vitesse de formation d'un produit P : } v_f(\text{P}) = +\frac{d[\text{P}]}{dt}.$$

Ces deux grandeurs sont *positives* et s'expriment en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Définition. La **vitesse de réaction** (volumique) est

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt} \quad \text{pour tout } i$$

Elle est *unique* pour la réaction : c'est tout l'intérêt de la division par ν_i . Pour $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt} \quad \text{soit} \quad v_c(\text{A}) = a v, \quad v_f(\text{C}) = c v.$$

✖ ATTENTION

Une vitesse de réaction, plusieurs vitesses de consommation. Écrire « la réaction est d'ordre 1, $v = k[\text{A}]$ » et « $-d[\text{A}]/dt = k[\text{A}]$ » n'est *pas* la même chose dès que $|\nu_{\text{A}}| \neq 1$. Pour $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$: si $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ alors $-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = 2k[\text{H}_2\text{O}_2]$, et le temps de demi-réaction vaut $\ln 2/(2k)$, non $\ln 2/k$. **Préciser toujours de quelle vitesse on écrit la loi.**

Propriété — quand v existe-t-elle ? La vitesse de réaction n'est définie que si le système est *effectivement* décrit par une seule équation de réaction : c'est exactement à cette condition que tous les quotients $\frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$ sont égaux. Si plusieurs transformations se déroulent simultanément, on ne parle plus que de vitesses de consommation et de formation, espèce par espèce.

Définition. Les **facteurs cinétiques** sont les grandeurs dont la modification change la vitesse : **concentrations** des réactifs (ou pressions partielles), **température**, présence d'un **catalyseur**, et, selon les cas, **surface de contact** (systèmes hétérogènes) ou **éclairage** (réactions photochimiques). Un catalyseur accélère la transformation sans figurer dans l'équation ni être consommé : il modifie k , jamais K° — donc jamais l'état final.

3 LOI DE VITESSE ET ORDRE

Définition. On dit que la réaction **admet un ordre** s'il existe une constante $k > 0$ et des réels $p, q, \dots$ tels que, à température fixée,

$$v = k [\text{A}]^p [\text{B}]^q \dots$$

k est la **constante cinétique** (ou constante de vitesse), p et q les **ordres partiels** par rapport à A et à B, et $n = p + q + \dots$ l'**ordre global**.

✖ ATTENTION

Les ordres partiels *ne se lisent pas* sur les nombres stœchiométriques : ce sont des grandeurs **expérimentales**. Ils peuvent être entiers, fractionnaires, nuls ou négatifs. Une réaction peut très bien **n'admettre aucun ordre** : c'est le cas dès que la loi de vitesse n'est pas de la forme ci-dessus.

Propriété — unité de k . L'homogénéité de $v = k c^n$ impose, avec $[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$k \text{ s'exprime en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$$

soit $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'ordre 0, s^{-1} à l'ordre 1, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'ordre 2, $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'ordre 3.

Méthode — contrôler un résultat. L'unité de k est l'ordre global : annoncer « ordre 2, $k = 3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ » est une contradiction immédiatement repérable.

Définition. Un **ordre apparent** (ou **ordre courant**) est un ordre observé dans des conditions expérimentales particulières — typiquement lorsqu'un réactif est en large excès. L'**ordre initial** est l'ordre déduit des seules *vitesse initiales* v_0 , mesurées à $t = 0$ pour différentes compositions initiales : il ne préjuge pas du comportement ultérieur.

Remarque. La distinction est utile : une réaction peut admettre un ordre initial 1 et cesser d'obéir à cette loi dès que les produits s'accumulent (ordre 0 apparent par saturation d'un catalyseur, ralentissement par un produit...).

4 INTÉGRATION DES LOIS DE VITESSE D'UN UNIQUE RÉACTIF

Notation. On considère $A \longrightarrow$ produits (donc $\nu_A = -1$ et $v = -d[A]/dt$), avec $[A]_0 = a_0$ et $[A](t) = a$. **Toutes les intégrations du programme se ramènent à ce cas** : soit directement, soit par *dégénérescence de l'ordre*, soit par *conditions initiales stœchiométriques*.

Théorème — les trois lois intégrées. Idée de la démonstration : l'équation $-da/dt = k a^p$ est à variables séparables ; on écrit $-da/a^p = k dt$ et l'on intègre entre 0 et t .

Ordre p	0	1	2
équation	$-\frac{da}{dt} = k$	$-\frac{da}{dt} = k a$	$-\frac{da}{dt} = k a^2$
forme intégrée	$a = a_0 - k t$	$\ln a = \ln a_0 - k t$	$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k t$
loi explicite	$a = a_0 - k t$	$a = a_0 e^{-k t}$	$a = \frac{a_0}{1 + k a_0 t}$
tracé linéaire	$a = f(t)$	$\ln a = f(t)$	$1/a = f(t)$
pente	$-k$	$-k$	$+k$
$t_{1/2}$	$\frac{a_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k a_0}$
unité de k	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Définition. Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité initiale du réactif limitant a été consommée : $[A](t_{1/2}) = a_0/2$.

Propriété — la signature de l'ordre 1. Seul l'ordre 1 donne un temps de demi-réaction **indépendant de la concentration initiale**. À l'ordre 0, $t_{1/2}$ est *proportionnel* à a_0 ; à l'ordre 2, *inversement proportionnel* à a_0 . Plus généralement, pour un ordre $p \neq 1$,

$$t_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{(p-1) k a_0^{p-1}} \quad \text{donc} \quad \ln t_{1/2} = \text{cte} + (1-p) \ln a_0$$

Remarque. À l'ordre 0 le réactif disparaît *complètement* à la date finie $t = a_0/k$: au-delà, la loi $a = a_0 - k t$ n'a plus de sens et la vitesse devient nulle. Aux ordres 1 et 2, a ne s'annule qu'asymptotiquement.

★ EXEMPLE — lecture d'un tableau de mesures

Pour $A \longrightarrow$ produits, on relève t (en min) et $[A]$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $(0 ; 5,00 \times 10^{-2})$, $(10 ; 4,00 \times 10^{-2})$, $(20 ; 3,33 \times 10^{-2})$, $(40 ; 2,50 \times 10^{-2})$, $(60 ; 2,00 \times 10^{-2})$. Le tracé de $\ln[A]$ n'est pas rectiligne, celui de $1/[A]$ l'est : $1/[A] = 20,0 + 0,500 t$. Donc **ordre 2**, $k = 0,500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, et $t_{1/2} = 1/(k a_0) = 40 \text{ min}$, valeur bien cohérente avec le tableau (a vaut $2,50 \times 10^{-2}$ à $t = 40 \text{ min}$).

5 SE RAMENER À UN UNIQUE RÉACTIF

Propriété — conditions initiales stœchiométriques. Pour $A + B \longrightarrow$ produits d'ordres partiels 1 et 1, si l'on part de $[A]_0 = [B]_0 = a_0$, alors $[A] = [B]$ à tout instant et

$$-\frac{da}{dt} = k a^2 \quad \implies \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k t.$$

Plus généralement, pour $aA + bB \longrightarrow$ produits, les proportions stœchiométriques $[A]_0/a = [B]_0/b$ sont conservées au cours du temps, ce qui permet d'exprimer $[B]$ en fonction de $[A]$.

Définition. Dégénérescence de l'ordre. Si B est introduit en **large excès** ($[B]_0 \gg [A]_0$, en pratique un facteur 10 à 100), sa concentration varie relativement très peu : $[B] \simeq [B]_0$. La loi $v = k[A]^p[B]^q$ devient

$$v = k_{\text{app}} [A]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [B]_0^q$$

p est l'**ordre apparent** et k_{app} la **constante apparente**. On dit que l'ordre par rapport à B est **dégénéré**.

Méthode — exploiter la dégénérescence. On mesure k_{app} pour plusieurs valeurs de $[B]_0$; comme $\ln k_{\text{app}} = \ln k + q \ln [B]_0$, la pente de $\ln k_{\text{app}} = f(\ln [B]_0)$ donne q et l'ordonnée à l'origine donne k . C'est la seule façon d'accéder séparément à p et à q avec des intégrations d'un unique réactif.

✗ ATTENTION

La dégénérescence n'est légitime que si l'excès est **réellement** grand : si $[B]_0 = 3[A]_0$, $[B]$ varie de 33 % et k_{app} n'est pas constante. Vérifier systématiquement la variation relative de $[B]$ sur la durée du suivi.

6 DÉTERMINER UN ORDRE EXPÉRIMENTALEMENT

Méthode — méthode intégrale — confirmer un ordre. On postule un ordre $p \in \{0, 1, 2\}$, on trace la grandeur correspondante (a , $\ln a$ ou $1/a$) en fonction de t et l'on retient l'ordre pour lequel les points sont *alignés*. La pente donne k . C'est une méthode de *confirmation* : elle exige un ordre entier et un unique réactif (éventuellement après dégénérescence ou conditions stœchiométriques).

Méthode — méthode différentielle — déterminer un ordre. On part de $v = k a^p$, d'où

$$\ln v = \ln k + p \ln a$$

On mesure v pour plusieurs valeurs de a (par des tangentes à la courbe $a(t)$, ou par des vitesses initiales à différentes a_0) et l'on trace $\ln v = f(\ln a)$: la pente est p , l'ordonnée à l'origine $\ln k$. Cette méthode ne présuppose *rien* : elle donne aussi les ordres fractionnaires.

Méthode — temps de demi-réaction et temps fractionnaires. On mesure $t_{1/2}$ pour plusieurs a_0 et l'on trace $\ln t_{1/2} = f(\ln a_0)$: la pente vaut $1-p$ ($t_{1/2}$ constant $\Rightarrow$ ordre 1 ; doublé quand a_0 double $\Rightarrow$ ordre 0 ; divisé par deux $\Rightarrow$ ordre 2). Une seule expérience suffit même si l'on mesure aussi $t_{3/4}$: le rapport $t_{3/4}/t_{1/2}$ ne dépend que de p et vaut $3/2, 2, 3$ pour $p = 0, 1, 2$.

Méthode — vitesses initiales et ordres partiels. Pour obtenir p et q séparément sans dégénérescence : on mesure v_0 pour plusieurs couples $([A]_0, [B]_0)$. En *doublant* $[A]_0$ à $[B]_0$ fixée, le rapport des vitesses vaut 2^p ; d'où $p = \ln(v'_0/v_0)/\ln 2$.

7 SUIVRE UNE TRANSFORMATION : LES GRANDEURS PHYSIQUES

Propriété — suivi spectrophotométrique. Si une seule espèce absorbe à la longueur d'onde λ choisie, la **loi de Beer-Lambert** donne $A = \varepsilon \ell c$: l'absorbance est *proportionnelle* à la concentration de cette espèce. On peut donc travailler directement sur A : un tracé de $\ln A = f(t)$ rectiligne prouve l'ordre 1, et sa pente donne k *sans même connaître* $\varepsilon \ell$.

Propriété — suivi conductimétrique. La conductivité d'une solution diluée est $\sigma = \sum_i \Lambda_i^\circ c_i$ (somme sur les *ions*) : c'est une fonction *affine* de l'avancement volumique x . Avec σ_0 et σ_∞ les conductivités initiale et finale (transformation totale, avancement x_{max}) :

$$\frac{x}{x_{\text{max}}} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

Encore faut-il que les ions échangés aient des conductivités molaires ioniques nettement différentes.

Propriété — suivi manométrique. Pour une réaction en phase gazeuse à V et T constants, $P_{\text{tot}} = (\sum_i n_i) RT/V$ est une fonction affine de ξ : si $\Delta\nu = \sum_i \nu_i \neq 0$,

$$P_{\text{tot}}(t) = P_0 + \Delta\nu \frac{\xi(t)RT}{V}, \quad \text{et} \quad P_A(t) = P_{A,0} + \nu_A \frac{\xi RT}{V}.$$

On élimine ξ entre ces deux relations pour exprimer P_A en fonction de P_{tot} mesurée, puis l'on travaille sur P_A (proportionnelle à $[A]$ à T et V fixés). Si $\Delta\nu = 0$, le suivi manométrique est *inopérant*.

Remarque. Autres suivis usuels : pH, volume de gaz dégagé à pression constante, pouvoir rotatoire, indice de réfraction, ou *trempe* (prélèvements brutalement refroidis ou dilués, puis titrés).

8 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE : LA LOI D'ARRHENIUS

Théorème — loi d'Arrhenius (1889), admise. Pour la très grande majorité des réactions, la constante cinétique dépend de la température selon

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{soit} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

A est le **facteur préexponentiel** (même unité que k), $E_a > 0$ l'**énergie d'activation** (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, usuellement 40 à 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Méthode — déterminer E_a . Tracer $\ln k$ en fonction de $1/T$ (et non de T), avec T en **kelvins** : la pente vaut $-E_a/R$. Avec deux

mesures seulement, la soustraction des deux formes logarithmiques donne

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Propriété — dérivée logarithmique. $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} > 0$: la vitesse croît *toujours* avec T , d'autant plus vite que E_a est grande.

À T ambiante, +10 K multiplie k par $\exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308}\right)\right)$, soit 2,2 pour $E_a = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 2,7 pour $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: c'est la règle « **la vitesse double ou triple tous les 10 K** ».

✖ ATTENTION

E_a n'est **pas** une énergie de réaction : c'est un paramètre de la *cinétique*, sans lien avec K° ni avec le caractère favorisé de la transformation. Et E_a est une énergie *molaire* : la convertir en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ avant tout calcul.

9 CAPACITÉS NUMÉRIQUES

Méthode — résoudre numériquement l'équation différentielle. Le schéma d'**Euler explicite** appliqué à $da/dt = -k a^p$ s'écrit $a_{n+1} = a_n - h k a_n^p$ avec h le pas de temps. Il est d'ordre 1 : l'erreur est proportionnelle à h . À l'ordre 1 chimique, il n'est stable que si $h < 2/k$ — sinon la solution numérique oscille et peut devenir négative, ce qui est physiquement absurde.

Méthode — régression linéaire pour déterminer un ordre. On linéarise les trois hypothèses, on ajuste chacune par `numpy.polyfit` et l'on retient celle dont le coefficient de détermination R^2 est le plus proche de 1 ; la pente donne alors k .

```
1 import numpy as np
2
3 def euler(k, p, a0, tf, h):
4     n = int(round(tf / h))
5     t, a = [0.0], [a0]
6     for _ in range(n):
7         a.append(max(a[-1] - h * k * a[-1]**p, 0.0)); t.append(t[-1] + h)
8     return np.array(t), np.array(a)
9
10 print(euler(0.500, 2, 5.00e-2, 100.0, 0.10)[1][-1], # -> 1.4273e-2
11       1 / (1 / 5.00e-2 + 0.500 * 100)) # -> 1.4286e-2 (exact)
12
13 t = np.array([0, 10, 20, 40, 60, 80, 100]) # min
14 A = np.array([5.00e-2, 4.00e-2, 3.33e-2, 2.50e-2, 2.00e-2, 1.67e-2, 1.43e-2])
15 for nom, y in [("ordre 0", A), ("ordre 1", np.log(A)), ("ordre 2", 1 / A)]:
16     a, b = np.polyfit(t, y, 1)
17     R2 = 1 - np.sum((y - a * t - b) ** 2) / np.sum((y - y.mean()) ** 2)
18     print(nom, "pente = %.4g R2 = %.6f" % (a, R2)) # ordre 2 : R2 = 0.999997
```

10 SAVOIR-FAIRE, FORMULAIRE ET PIÈGES

► SAVOIR-FAIRE

- Relier vitesse de réaction, vitesse de consommation d'un réactif et vitesse de formation d'un produit ; dire quand v est définie.
- Écrire une loi de vitesse, nommer les ordres partiels et l'ordre global, donner l'unité de k par homogénéité.
- Intégrer les lois d'ordre 0, 1 et 2 d'un unique réactif ; établir les trois expressions de $t_{1/2}$.
- Se ramener à un unique réactif par dégénérescence de l'ordre ou par conditions initiales stœchiométriques, en justifiant l'approximation.
- Déterminer un ordre par méthode différentielle, le confirmer par méthode intégrale, le retrouver par les temps de demi-réaction ou fractionnaires.
- Exploiter un suivi spectrophotométrique, conductimétrique ou manométrique : relier la grandeur mesurée à l'avancement, puis à la concentration du réactif suivi.
- Déterminer E_a et A par régression de $\ln k = f(1/T)$, prévoir l'effet d'une variation de température, résoudre numériquement l'équation différentielle cinétique (Euler) et mener une régression pour déterminer un ordre.

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$; $v_c(A) = |\nu_A| v$; $v_f(P) = \nu_P v$.
- $v = k[A]^p[B]^q$; ordre global $n = p + q$; k en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$.
- Ordre 0 : $a = a_0 - kt$, $t_{1/2} = \frac{a_0}{2k}$. Ordre 1 : $a = a_0 e^{-kt}$, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (indépendant de a_0).
- Ordre 2 : $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + kt$, $t_{1/2} = \frac{1}{ka_0}$. Ordre $p \neq 1$: $\ln t_{1/2} = \text{cte} + (1-p) \ln a_0$.
- Dégénérescence : $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow v = k_{\text{app}}[A]^p$, $k_{\text{app}} = k[B]_0^q$.
- Méthode différentielle : $\ln v = \ln k + p \ln a$. Temps fractionnaires : $t_{3/4}/t_{1/2} = 3/2$, 2, 3 pour $p = 0, 1, 2$.
- Arrhenius : $k = Ae^{-E_a/(RT)}$; $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$; $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.
- Beer-Lambert : $A = \varepsilon \ell c$. Conductimétrie : $\sigma = \sum_i \Lambda_i^\circ c_i$, affine en ξ . Manométrie : P_{tot} affine en ξ si $\Delta\nu \neq 0$.
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_a usuelle : 40 à 100 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

✗ PIÈGES

- Confondre vitesse de réaction et vitesse de consommation d'un réactif : pour $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $v_c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2v$, et « ordre 1 » ne dit pas laquelle des deux obéit à la loi. *Toujours préciser la grandeur dont on écrit la loi.*
- Lire les ordres partiels sur les nombres stœchiométriques, ou parler d'ordre pour une réaction qui n'en admet pas.
- Oublier l'unité de k , ou la conserver en changeant d'ordre : c'est le contrôle le plus rapide d'une réponse.
- Utiliser $t_{1/2} = \ln 2/k$ à l'ordre 2 : cette formule est la *signature* de l'ordre 1 et d'aucun autre.
- Conclure à l'alignement de points mal alignés : sur un intervalle court, une décroissance d'ordre 1 ou 2 « ressemble » à une droite. Suivre la réaction sur deux ou trois $t_{1/2}$. Invoquer la dégénérescence sans large excès, ou oublier que k_{app} dépend de $[B]_0$.
- Tracer $\ln k = f(T)$ au lieu de $\ln k = f(1/T)$, ou travailler en degrés Celsius dans la loi d'Arrhenius.
- Confondre E_a et une enthalpie de réaction, ou croire qu'un catalyseur modifie K° et donc l'état final : il ne modifie que k .
- Employer un suivi manométrique pour une réaction sans variation du nombre de moles de gaz ($\Delta\nu = 0$) : la pression totale reste constante et ne renseigne sur rien.