

La loi de vitesse

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 décembre 2020

Support rédigé dans le cadre d'un cours particulier (1^{re} année de Polytech Lyon).

Mots-clés : loi de vitesse, acte élémentaire, ordres d'une réaction, temps de demi-vie.

Pré-requis :

- Avancement [secondaire]
- Résolution d'équations différentielles [L1]

Objectifs :

- Définir et donner l'expression de la vitesse d'une réaction chimique ;
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique ;
- Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée ;
- Déterminer ou confirmer un ordre de réaction à l'aide de différentes méthodes.

Bibliographie :

- *Physique-Chimie Terminale*, Lelivrescolaire, chap. 5 [Niveau : ★]
- Dumas, *L'indispensable en cinétique chimique* [Niveau : ★★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 4 [Niveau : ★★]
- *Chimie PCSI 1^{re} période*, éd. Nathan, chap. 3 [Niveau : ★★]
- Cours de "Cinétique chimique" de M.-P. Bassez, Univ. de Strasbourg [Niveau : ★]
- "Processus élémentaire", *Wikipédia* [Niveau : ★]
- Programme officiel de la classe de PCSI

Plan

I - Expressions de la loi de vitesse d'une réaction chimique	1
A/ Vitesse d'une réaction chimique	1
B/ Actes élémentaires	2
C/ Loi de vitesse d'une réaction chimique	3
II - Détermination de l'ordre d'une réaction en solution aqueuse	4
A/ Méthode intégrale	4
B/ Exploitation du temps de demi-réaction	6
C/ Méthode différentielle	7
D/ Méthode des vitesses initiales	8
E/ Dégénérescence de l'ordre	8

Introduction à la cinétique chimique

Définition – Cinétique chimique : étude d'une réaction chimique d'un point de vue dynamique, à travers sa loi de vitesse.

La cinétique permet ainsi d'avoir accès à l'évolution temporelle de la réaction avant qu'elle n'atteigne son état d'équilibre, et peut conduire à la détermination de son mécanisme.

On parle de cinétique **homogène** lorsque le système étudié n'est composé que d'une seule phase. On parle de cinétique **hétérogène** lorsqu'il en présente au moins deux. Dans ce cours, on se focalise sur les systèmes **fermés** (il n'y a pas d'échange de quantité de matière avec l'extérieur), **isothermes** (la température du système est maintenue constante) et **homogènes**.

On oppose souvent la cinétique à la **thermodynamique**. Cette dernière nous indique si une réaction chimique est possible et nous donne son état d'équilibre. Elle est régie non pas par une dynamique moléculaire mais par des énergies - ou potentiels chimiques - que le système tend à minimiser.

I - Expressions de la loi de vitesse d'une réaction chimique

A/ Vitesse d'une réaction chimique

Considérons une réaction simple :



Définition – Vitesse de formation d'un produit : variation de la quantité de matière du produit par unité de volume et de temps :

$$v_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \quad (1)$$

avec V le volume du système chimique considéré et n_C la quantité de matière de C.

On remarque que cette vitesse s'exprime en mol/L/s ou mol/L/min en fonction des problèmes.

De même, la **vitesse de disparition d'un réactif** est définie ainsi :

$$v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} ; v_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad (2)$$

Remarque Les vitesses de formation ou de disparition sont toujours positives !

On peut relier ces expressions en utilisant la notion d'**avancement** ξ , telle que la

variation de quantité de matière de l'espèce i s'exprime : $dn_i = \nu_i d\xi$ (où ν_i est le coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i , compté positivement si i est un produit et négativement si il s'agit d'un réactif).

Définition – Vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right) \quad (3)$$

Pour un système **isochore** (dont le volume reste constant au cours de la réaction), on trouve une expression simplifiée :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (4)$$

avec c_i la concentration de l'espèce i .

Remarque Toutes ces vitesses sont volumiques. Pour des systèmes ouverts, on utilise plutôt la **vitesse molaire** :

$$v_m = \frac{d\xi}{dt}$$

Exemple – Considérons la réaction chimique suivante, dans un système isochore : $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. La vitesse de cette réaction s'exprime :

$$v = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

B/ Actes élémentaires

Pour déterminer une autre expression de la vitesse d'une réaction chimique, il est nécessaire de définir la notion d'**acte élémentaire**, également appelé **processus élémentaire**.

Définition – Acte élémentaire : réaction chimique traduisant une **réalité microscopique**. Il décrit les collisions qui ont lieu entre molécules conduisant à des produits, **sans étape intermédiaire**.

Les actes élémentaires sont toujours représentés par des flèches simples \longrightarrow . Par exemple, $A + B \longrightarrow C$.

Généralement, un acte élémentaire satisfait à certaines de ces conditions :

— Il présente une **faible molécularité** (nombre de molécules entrant en collision lors de la réaction). Usuellement, elle est inférieure à 3.

Exemple : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}^-$ a une faible molécularité, mais pas $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;

— Il y a **peu de réarrangement** des molécules lors de la réaction élémentaire. Un très faible nombre de liaisons est créé ou rompu par exemple.

Exemple : dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}^-$ une liaison C–O est

créée et une liaison C–I est rompue, tandis que dans $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ il y a beaucoup plus de liaisons créées et rompues ;

- Les coefficients stœchiométriques des molécules intervenant au cours de l'acte élémentaire sont **entiers** pour traduire une réalité microscopique.

Exemple : dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}^-$, tous les coefficients stœchiométriques sont entiers mais pas dans $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

On en déduit que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}^-$ est bien un acte élémentaire.

C/ Loi de vitesse d'une réaction chimique

Définition – Loi de vitesse : expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces en solution.

Pour la plupart des réactions chimiques, la vitesse de la réaction s'exprime comme un monôme des concentrations des réactifs. Si on réutilise les notations de la sous-partie I -A/, on a :

$$v = k [\text{A}]^n [\text{B}]^m \quad (5)$$

avec k la **constante de vitesse de la réaction**, dont l'unité est fonction de n et m . Elle ne dépend que de la température et du milieu.

n et m sont appelés **ordres partiels** par rapport à A et B respectivement. Ils n'ont *a priori* rien à voir avec les coefficients stœchiométriques de A et B. On peut également définir l'**ordre global** de la réaction comme la somme de ses ordres partiels : $p = n + m$.

Une réaction chimique peut voir son ordre varier au cours du temps. On appelle alors **ordre initial** l'ordre de la réaction au temps $t = 0$, et **ordre courant** celui à un temps $t > 0$.

Définition – Loi de Van't Hoff : Pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction.

On peut ainsi déterminer des expressions simples de la concentration d'une espèce au cours du temps à partir de l'équation différentielle donnée par la vitesse de la réaction.



La réciproque de la loi de Van't Hoff n'est pas vraie.

Exemple – Dissociation du dibrome : $\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{Br}^\bullet$

On peut écrire la loi de vitesse de cet acte élémentaire à l'aide de la loi de van't Hoff :

$$v = k[\text{Br}_2] \quad (6)$$

La vitesse de la réaction s'exprime également comme la vitesse de disparition du dibrome :

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} \quad (7)$$

En identifiant ces deux équations, on obtient une équation différentielle sur $[\text{Br}_2]$:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{Br}_2] \quad (8)$$

On résout cette équation différentielle pour déterminer la concentration en dibrome :

$$[\text{Br}_2] = [\text{Br}_2]_0 e^{-kt} \quad (9)$$

II - Détermination de l'ordre d'une réaction en solution aqueuse

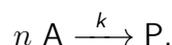
Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'ordre d'une réaction, dépendant du système chimique étudié et de la méthode d'analyse employée.

On se place dans le cadre des réactions en solution aqueuse. On fait l'hypothèse que l'on peut écrire la loi de vitesse :

$$v = k [A]^n [B]^m \quad (10)$$

A/ Méthode intégrale

Dans cette partie, on considère un acte élémentaire monomoléculaire :



On fait l'hypothèse de l'ordre pour l'unique réactif et on voit si l'allure de la vitesse de la réaction en fonction du temps correspond à cet ordre.

Ordre 0 L'équation différentielle vérifiée par la concentration en A est :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \quad (11)$$

On intègre cette équation :

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (12)$$

Ainsi, si on trace le graphe $[A] = f(t)$ et que l'on obtient une fonction affine, l'hypothèse d'ordre 0 est vérifiée et la constante de vitesse est l'opposée de la pente de la courbe tracée. Sinon, on fait l'hypothèse d'un ordre supérieur.

Ordre 1 On a vu dans la sous-partie I-C/ que la concentration en A vérifiait :

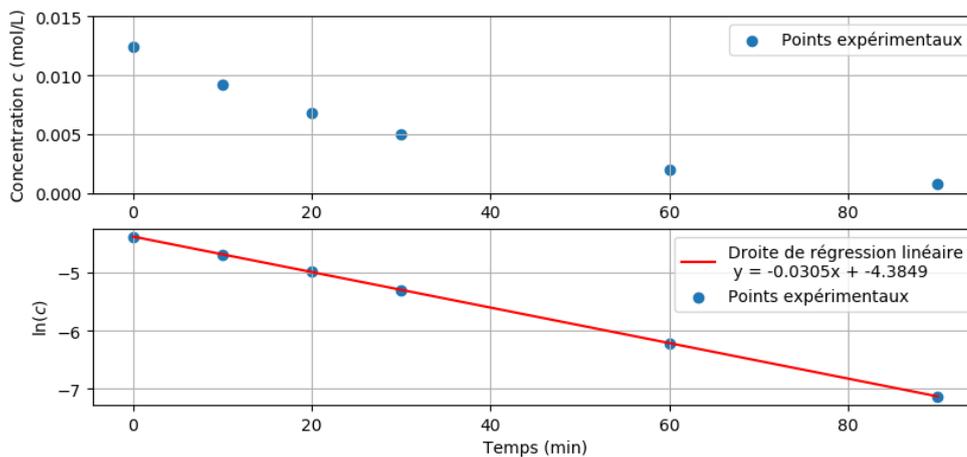
$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \text{ (équation 9).}$$

Si le tracé de $\ln[A] = f(t)$ est une fonction affine, alors l'hypothèse d'ordre 1 est vérifiée et la constante de vitesse est l'opposée de la pente de la courbe tracée. Sinon, on fait l'hypothèse d'un ordre supérieur.

Exemple – Décomposition du pentaoxyde d'azote : $N_2O_{5(g)} = 2 NO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$

Temps t [min]	0	10	20	30	60	90
Concentration $c \times 10^2$ [mol/L]	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Décomposition du pentaoxyde d'azote



Ordre 2 L'équation différentielle vérifiée par la concentration en A est :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \tag{13}$$

Alors,

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

On intègre entre l'instant initial et un temps t quelconque :

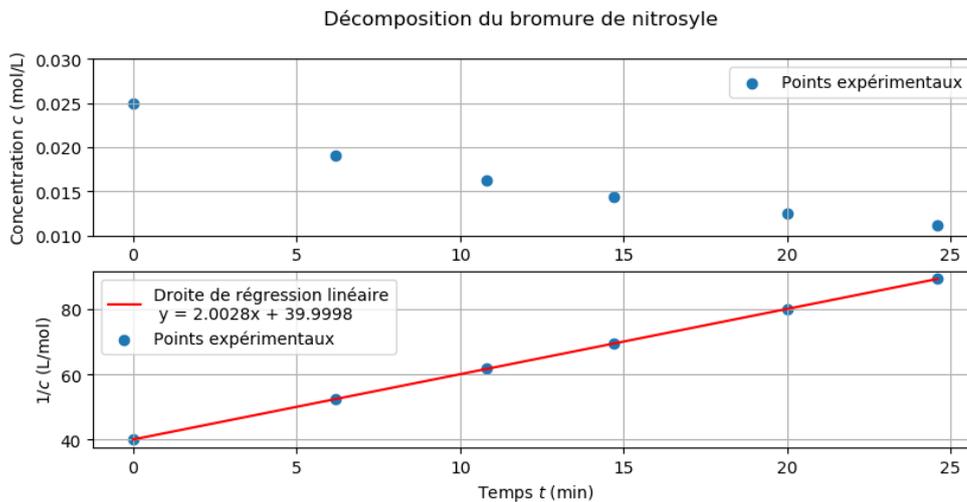
$$\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) = k t$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t \tag{14}$$

Il faut cette fois tracer $\frac{1}{[A]} = f(t)$, et ainsi de suite.

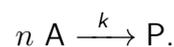
Exemple – Décomposition du bromure de nitrosyle : $2 NOBr_{(g)} = NO_{(g)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)}$

Temps t [min]	0	6,2	10,8	14,7	20	24,6
Concentration c [mol/L]	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112



B/ Exploitation du temps de demi-réaction

Dans cette partie, on considère un acte élémentaire monomoléculaire :



Définition – Temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$: temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

Il s'agit donc d'un point particulier de la courbe représentant l'évolution de la concentration du réactif limitant en fonction du temps.

Ordre 0 Au temps de demi-réaction,

$$[A](t = \tau_{1/2}) = [A]_0 - k\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

Donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (15)$$

On mesure donc $\tau_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A. Si le temps de demi-réaction est proportionnel à $[A]_0$, la réaction est d'ordre 0 et on peut accéder à la valeur de sa constante de vitesse.

Ordre 1 Au temps de demi-réaction,

$$[A](t = \tau_{1/2}) = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

Donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (16)$$

On mesure donc $\tau_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A. Si le temps de demi-réaction est indépendant de $[A]_0$, la réaction est d'ordre 1 et on peut accéder à la valeur de sa constante de vitesse.

Les réactions de désintégration nucléaire sont toutes d'ordre 1. A partir du temps de demi-vie (ou **période radioactive**) des isotopes radioactif, on peut remonter à leur constante de vitesse de désintégration, notée λ . Ensuite, en mesurant la concentration en un isotope radioactif d'un objet ancien par exemple, on peut remonter à son âge.

Exemple – Détermination de l'âge d'une roche.

Lors de sa formation, une roche contient initialement $7,22 \times 10^{18}$ noyaux de potassium 40 et n'en possède plus que $7,60 \times 10^{17}$. On sait que la demi-vie du potassium 40 vaut : $\tau_{1/2} = 1,25 \times 10^9$ ans. Quel est l'âge de cette roche ? (d'après *Lelivrescolaire, Terminale, Spécialité Physique-Chimie*)

Solution : Le nombre de noyau radioactifs décroît de manière exponentielle :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

où $\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}} = 5,55 \times 10^{-10} \text{ ans}^{-1}$.

Alors,

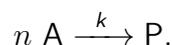
$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N(t)}{N_0} \right) = 4,06 \times 10^9 \text{ ans}$$

Ordre 2 On suit le même raisonnement pour une réaction d'ordre 2, sachant que le temps de demi-réaction s'exprime :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (17)$$

C/ Méthode différentielle

Dans cette partie, on considère un acte élémentaire monomoléculaire :



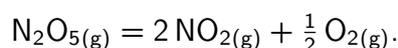
On considère le logarithme de la loi de vitesse :

$$\ln v = \ln k + n \ln[A] \quad (18)$$

La vitesse v de la réaction peut être obtenue à partir de la courbe $[A] = f(t)$: il s'agit de l'opposé de la tangente à la courbe en chaque point.

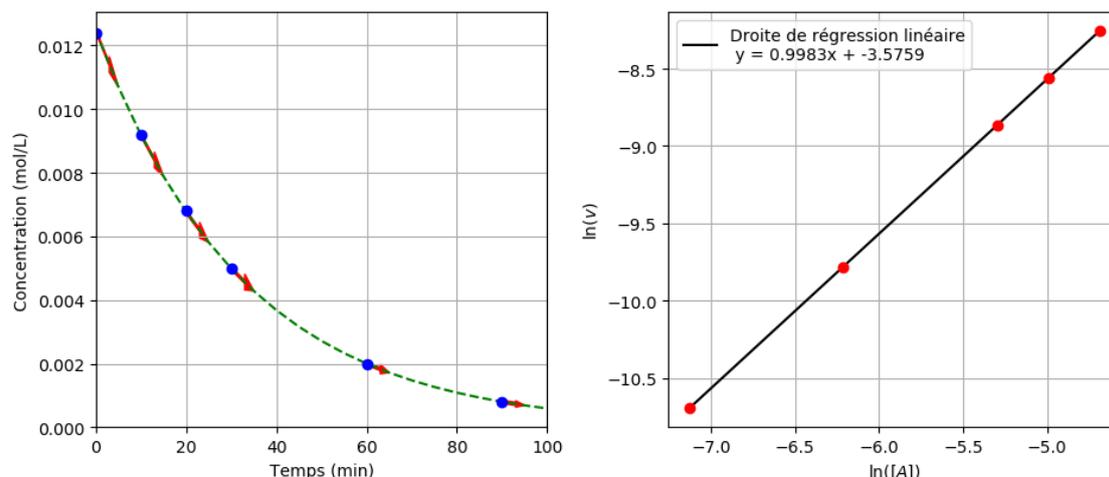
Il suffit de tracer $\ln v = f(\ln[A])$ pour trouver l'ordre de la réaction : il s'agit du coefficient directeur de la courbe. On peut également déterminer la constante de vitesse k par cette méthode.

Exemple – Détermination de l'ordre de la décomposition du pentaoxyde d'azote :



Le coefficient directeur de la régression linéaire de $\ln v = f(\ln c)$, où c est la concentration

en pentaoxyde d'azote vaut environ 1. Cette réaction est donc d'ordre 1 en N_2O_5 .



D/ Méthode des vitesses initiales

On considère cette fois une réaction faisant intervenir plusieurs réactifs, par exemple $n A + m B \xrightarrow{k} C$. La vitesse initiale de cette réaction élémentaire s'exprime :

$$v_0 = k [A]_0^n [B]_0^m \quad (19)$$

On mesure les vitesses initiales de la réaction (tangentes à la courbe $[C] = f(t)$ en $t = 0$) pour une même concentration initiale $[A]_0$ mais pour des concentrations initiales $[B]_1$ et $[B]_2$ différentes. Alors,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]_0^n [B]_1^m}{k [A]_0^n [B]_2^m} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2} \right)^m \quad (20)$$

On peut ainsi facilement obtenir l'ordre partiel m à partir du logarithme de $\frac{v_1}{v_2}$.

On fait varier de même la concentration initiale en A sans changer celle en B pour obtenir l'ordre partiel n .

E/ Dégénérescence de l'ordre

Si la loi de vitesse de la réaction considérée dépend de deux réactifs, il peut être astucieux de placer l'un des deux en **large excès**. On peut alors considérer sa concentration comme **constante** au cours du temps, ce qui simplifie alors la loi de vitesse :

$$v = k [A]^n [B]^m \simeq k_{app} [A]^n \quad (21)$$

avec $k_{app} = k [B]^m$ la **constante de vitesse apparente** de la réaction.

Il suffit alors de déterminer l'ordre partiel n et la constante de vitesse apparente à l'aide d'une méthode décrite ci-dessus. Puis, en faisant varier la concentration de l'espèce B et en traçant $\ln k_{app} = f(\ln[B])$, on trouve une fonction affine de coefficient directeur égal à m et d'ordonnée à l'origine égale au logarithme de la constante de vitesse de la réaction.

Exemple – Décoloration de l'érythrosine B.

L'érythrosine B est un colorant rose (E127) qui se décolore en présence d'eau de Javel (principalement composée d'ions hypochlorites ClO^-). On suppose que la loi de vitesse s'exprime :

$$v = k [\text{E127}]^n [\text{ClO}^-]^m$$

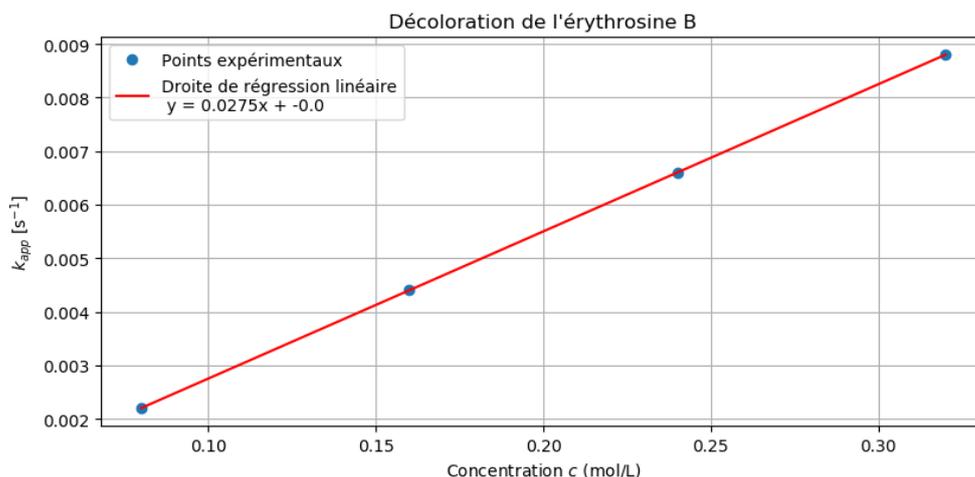
On choisit de verser l'eau de Javel en large excès. On peut donc appliquer la dégénérescence de l'ordre :

$$v = k_{app} [\text{E127}]^n$$

Après avoir déterminé que l'ordre partiel en E127 est égal à 1, on mesure k_{app} pour différentes concentrations en ClO^- :

$[\text{ClO}^-] \text{ [mol/L]}$	0,08	0,16	0,24	0,32
$k_{app} \times 10^3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2,20	4,40	6,60	8,80

On voit bien que k_{app} est proportionnelle à $[\text{ClO}^-]$. Donc la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions hypochlorites et on peut dire que $k = 0,0275 \text{ L/mol/s}$.



Conclusion

Dans ce cours ont été introduites les notions de loi de vitesse et d'acte élémentaire. La première est caractérisée par la constante de réaction k et les ordres partiels en chacun des réactifs.

La cinétique d'une réaction chimique permet de comprendre les actes moléculaires ayant lieu avant l'obtention d'un état d'équilibre. L'ensemble de ces actes moléculaires constitue le **mécanisme** de la réaction. Il peut être déterminé en utilisant différentes techniques, comme par exemple le marquage isotopique.