

Chapitre 1

Les outils de la cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude des vitesses des transformations chimiques. Elle repose avant tout sur l'étude expérimentale de celles-ci, car il est impossible de prévoir *a priori* la vitesse d'un phénomène chimique. Ce n'est qu'à l'issue de cette étude que les théoriciens fournissent des modèles qui permettent de rationaliser les résultats expérimentaux.

Conformément aux instructions du programme, sauf dans la dernière partie de cet ensemble, nous nous limitons à l'étude cinétique des transformations en réacteur fermé uniformément agité, où les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point. Ce modèle de réacteur chimique correspond assez bien au réacteur utilisé en synthèse organique au laboratoire.

Il est possible d'étendre le modèle au réacteur « semi-fermé » où l'un des produits de départ est introduit à l'instant initial et l'autre ajouté progressivement de façon discontinue, par exemple lors du titrage d'une solution oxydante par une solution réductrice.

C'est pourquoi nous proposons dans ce chapitre des définitions **opérationnelles** des outils essentiels de la cinétique, notamment des vitesses de réaction. Ce n'est que dans le dernier chapitre que nous reviendrons sur les définitions les plus générales.

Dans la pratique industrielle, rares sont les transformations qui se déroulent dans de tels types de réacteurs. C'est néanmoins le cas de l'élaboration industrielle du titane, obtenu par réduction du tétrachlorure de titane TiCl_4 (gaz) par le magnésium Mg (gaz) à haute température. La majorité des transformations ont lieu en réacteur ouvert, alimenté en continu par les produits de départ, d'où les produits obtenus sont soutirés en permanence. Ainsi est réalisée l'élaboration industrielle de l'ammoniac ou le vapocraquage des alcanes conduisant à l'éthène.

Dans ce chapitre préliminaire, nous ne nous intéressons pas à la mécanique réactionnelle, qui fera l'objet du troisième chapitre (R11). En particulier, nous ne cherchons pas à comprendre pourquoi telle réaction est lente ou rapide, à une échelle temporelle donnée.

Voici page suivante les notions et contenus du programme (rappel : 2013 et 2014), ainsi que les capacités exigibles pour toute la partie « cinétique chimique ». Elles sont complétées en seconde année par une étude de la cinétique des réactions d'oxydoréduction et une étude quantique de la réactivité en chimie organique ou organométallique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Évolution temporelle d'un système chimique en réacteur fermé de composition uniforme	
Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif. Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique. Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit. 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 la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement. Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.
Mécanismes réactionnels	
Actes élémentaires, molécularité, intermédiaire réactionnel, état de transition. Mécanismes limites des substitutions nucléophiles aliphatiques. Interprétation du rôle du catalyseur. Étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).	Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire. Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé (état de transition). Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire. Tracer un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs. Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel. Approche numérique : utiliser les résultats d'une méthode numérique pour mettre en évidence les approximations de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'état quasi-stationnaire. Reconnaître les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'état quasi-stationnaire. Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple en utilisant éventuellement les approximations classiques.
Approche de la cinétique en réacteur ouvert	
Réacteur ouvert parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent, dans le cas où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux. Temps de passage.	Exprimer la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à l'aide d'un bilan de matière instantané. Établir la loi de vitesse à partir de mesures fournies.

Sommaire

1.1	Description d'une transformation chimique complexe	1
1.2	Vitesse d'une réaction chimique	1
1.2.1	Expression de la vitesse volumique d'une réaction chimique	2
1.2.2	Vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif	2
1.3	Ordre d'une réaction chimique	3
1.3.1	Définitions	3
1.3.2	Ordre initial – ordre courant	4
1.3.3	Dégénérescence de l'ordre	4
1.3.4	Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction	5
1.3.5	Influence de la température sur la constante de vitesse	6
1.3.6	Acte élémentaire : loi de VAN'T HOFF	7

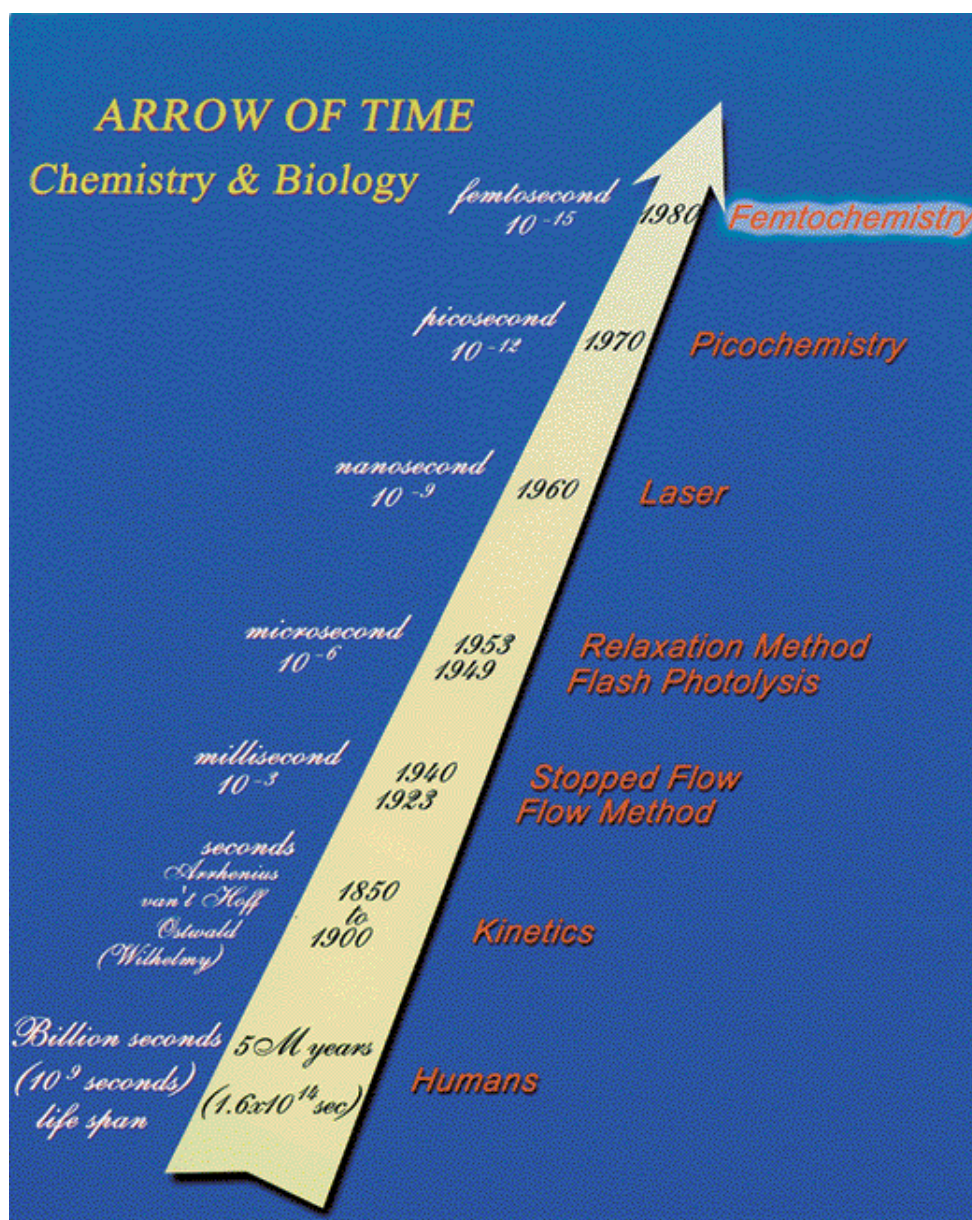


FIGURE 1.1 – Échelles de temps vs méthodes en cinétique chimique

1.1 Description d'une transformation chimique complexe

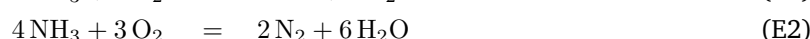
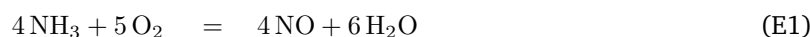
REMARQUE – Se reporter au premier chapitre de thermodynamique des systèmes en transformation chimique pour l'introduction de la notion de réaction chimique et de son avancement.

La modélisation des systèmes dont l'évolution peut se modéliser par une seule réaction chimique a été faite dans ce premier chapitre de thermodynamique. Nous allons seulement détailler le cas plus complexes des systèmes où plusieurs réactions indépendantes sont nécessaires pour traduire les bilans de matière. Dans cette situation, les quantités de matière des différents constituants, produits et réactifs, s'expriment à l'aide des quantités initiales et des différents avancements des réactions.

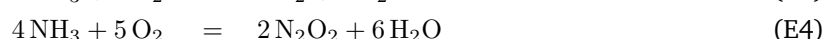
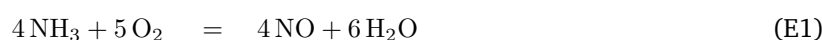
Considérons par exemple l'oxydation, réalisée en phase gazeuse, de l'ammoniac par le dioxygène, première étape du procédé industriel de synthèse de l'acide nitrique. L'analyse du milieu réactionnel fait apparaître la présence de monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$, de diazote $\text{N}_2(\text{g})$ et de vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, ainsi que de dioxyde de diazote $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ résultant de la dimérisation du monoxyde d'azote. Dans une situation plus complexe, il pourrait aussi être nécessaire d'envisager la formation du dioxyde d'azote $\text{NO}_2(\text{g})$ mais, ici, compte tenu de la haute température où se déroule la transformation et du très faible temps de contact entre les réactifs (inférieur au dixième de seconde), cela est inutile.

Tous les constituants étant à l'état gazeux, nous omettons l'indice (g).

Une analyse mathématique détaillée, dont nous avons posé les bases au chapitre CG01 de thermodynamique, montre que trois réactions indépendantes permettent de décrire l'évolution de la composition du système. Leurs équations peuvent par exemple s'écrire :



Bien entendu, tout autre jeu de trois équations linéairement indépendantes, donc qui ne sont pas combinaisons linéaires les unes des autres, est aussi envisageable, par exemple :



Notons ξ_1 , ξ_2 et ξ_3 les avancements des trois réactions d'équations (E1), (E2) et (E3). Pendant un laps de temps δt , les variations des quantités des divers constituants peuvent être exprimées à l'aide des variations des différents avancements :

$$\begin{aligned} \delta n(\text{H}_2\text{O}) &= 6\delta\xi_1 + 6\delta\xi_2 & \delta n(\text{O}_2) &= -5\delta\xi_1 - 3\delta\xi_2 & \delta n(\text{N}_2\text{O}_2) &= \delta\xi_3 \\ \delta n(\text{NO}) &= 4\delta\xi_1 - 2\delta\xi_3 & \delta n(\text{NH}_3) &= -4\delta\xi_1 - 4\delta\xi_2 & \delta n(\text{N}_2) &= +2\delta\xi_2 \end{aligned}$$

Dans le procédé, seuls sont apportés de l'air (assimilé à un mélange de dioxygène et de diazote) et de l'ammoniac gazeux. Il s'ensuit les quantités suivantes pour les différents constituants :

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}) &= 6\xi_1 + 6\xi_2 & n(\text{O}_2) &= n(\text{O}_2)_0 - 5\xi_1 - 3\xi_2 & n(\text{N}_2\text{O}_2) &= \xi_3 \\ n(\text{NO}) &= 4\xi_1 - 2\xi_3 & n(\text{NH}_3) &= n(\text{NH}_3)_0 - 4\xi_1 - 4\xi_2 & n(\text{N}_2) &= n(\text{N}_2)_0 + 2\xi_2 \end{aligned}$$

Signalons que, du point de vue industriel, il est indispensable de minimiser l'avancement de la réaction d'équation (E2) puisque l'ammoniac est préparé par réduction du diazote par le dihydrogène et que le composé cible de la synthèse est le monoxyde d'azote, précurseur de l'acide nitrique (qui est le composé de base dans l'industrie des engrais azotés). La cinétique chimique joue ici un rôle essentiel puisque seul le choix d'un catalyseur très sélectif de la formation du monoxyde d'azote permet de minimiser la formation de diazote : le monoxyde d'azote est ici le composé majoritairement formé car il est obtenu par la réaction la plus rapide. Nous disons que l'évolution du système est sous contrôle cinétique.

1.2 Vitesse d'une réaction chimique

Comme nous l'avons indiqué en préambule, nous ne donnons ici que des expressions opérationnelles de la vitesse des réactions chimiques, en réacteur fermé uniformément agité (réacteur bac agité idéal). Les définitions générales ne sont données qu'au chapitre 4 consacré à l'étude de la cinétique chimique en réacteur ouvert.

1.2.1 Expression de la vitesse volumique d'une réaction chimique

Plaçons-nous en réacteur fermé, de volume éventuellement variable noté $V(t)$. Considérons une réaction chimique modélisant la transformation de produits apportés en produits obtenus, d'avancement noté $\xi(t)$. Le milieu est supposé uniformément agité, de sorte que les variables sont uniformes dans le réacteur (pression, température, concentrations molaires).

DÉFINITION

En réacteur fermé de volume $V(t)$, uniformément agité, la vitesse $r(t)$ de la réaction d'équation (E), d'avancement $\xi(t)$, a pour **expression opérationnelle** :

$$r(t) = \frac{1}{V(t)} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

NOTE – La vitesse est souvent notée r au lieu de v pour éviter la confusion de notation avec le volume V (r comme *rate* en anglais).

Dans la suite de ce cours, le volume du réacteur est supposé indépendant du temps, égal à V . On introduit alors l'**avancement volumique** χ défini par $\chi(t) = \xi(t)/V$ et homogène à une concentration molaire.

1.2.2 Vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif

REMARQUE – On appelle classiquement « produit » un constituant chimique obtenu lors de la transformation et « réactif » un constituant apporté dans le réacteur. Nous nous conformons à cet usage.

Pour simplifier, considérons un système dont l'évolution est modélisable par une seule réaction chimique d'équation (E), d'avancement ξ . Le réacteur est de volume constant V , uniformément agité et l'avancement volumique est noté χ . Pour un constituant quelconque B_k , pour lequel le nombre stœchiométrique est ν_k , la dérivée temporelle de la concentration molaire c_k a pour expression :

$$\frac{dc_k}{dt} = \nu_k \frac{1}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

ce qui permet d'exprimer la vitesse de la réaction sous la forme :

$$r = \frac{1}{\nu_k} \frac{dc_k}{dt}$$

La concentration molaire apparaît comme la variable de choix pour étudier la cinétique chimique en réacteur isochore, **quelle que soit la nature du milieu réactionnel, liquide, solide ou gazeux**.

Expérimentalement, nous mesurons la variation des quantités (ou des concentrations) de l'un ou de plusieurs réactifs par différentes méthodes : suivi en continu (mesure en continu de l'absorbance ou de la conductance du milieu, titrage d'un constituant dans des prélèvements du milieu réactionnel réalisés à des instants bien choisis) . Il est alors utile de définir :

- la **vitesse d'apparition d'un produit obtenu** noté D_j par la relation : $r_j = \frac{dc_j}{dt}$
- la **vitesse de disparition d'un produit apporté** noté G_i par la relation : $r_i = -\frac{dc_i}{dt}$

le signe $(-)$ étant introduit pour que la vitesse soit une grandeur toujours positive. Si l'on note d_j le nombre stœchiométrique du produit D_j et g_i celui du réactif G_i , les différentes vitesses sont reliées par les relations suivantes, traduisant la conservation de la matière :

$$r = \frac{r_j}{d_j} = \frac{r_i}{g_i}$$

La situation se complique lorsque l'évolution du système doit se modéliser par plusieurs réactions chimiques indépendantes, comme dans l'exemple que nous avons étudié dans la section précédente. La seule grandeur accessible est la **vitesse globale de disparition** (ou d'apparition) d'un constituant dc_k/dt

et, si des constituants interviennent dans plusieurs de ces réactions, les vitesses individuelles de celles-ci ne sont plus mesurables.

Ainsi, la vitesse de disparition de l'ammoniac prend l'expression suivante :

$$r(\text{NH}_3) = -\frac{dc(\text{NH}_3)}{dt} = 4r_1 + 4r_2$$

De la même manière, la vitesse **globale** d'apparition du monoxyde d'azote, constituant qui apparaît par la réaction d'équation (E1) et disparaît par la réaction d'équation (E3), a pour expression :

$$r(\text{NO}) = \frac{dc(\text{NO})}{dt} = 4r_1 - 2r_3$$

Le signe de cette grandeur n'est plus défini et la vitesse globale d'apparition de NO peut même s'annuler par instants.

ATTENTION ! Notons bien que les deux vitesses définies ici (disparition de l'ammoniac et apparition du monoxyde d'azote) ne sont pas liées par une relation simple. **Il n'est donc plus possible de parler de « vitesse de réaction »**, ce qui est logique puisque l'évolution du système n'est pas descriptible par une seule réaction !

1.3 Ordre d'une réaction chimique

ATTENTION ! L'ordre d'une réaction chimique, s'il est défini, est une grandeur qui dépend autant des conditions expérimentales que de la « mécanique réactionnelle » proprement dite. Par ailleurs, il existe plus de réactions sans ordre que de réactions avec ordre !

1.3.1 Définitions

Nous nous plaçons toujours dans le modèle simple où l'évolution du système, constitué des espèces B_k , peut se modéliser par une seule réaction chimique d'équation (E). Le nombre stœchiométrique du constituant B_k est noté ν_k .

Ordre partiel, ordre total

Si à une température donnée, dans des conditions expérimentales déterminées, la vitesse de la réaction s'exprime sous la forme d'un monôme des concentrations des différents constituants :

$$r = k \cdot \prod_k (c_k)^{\alpha_k}$$

certaines exposants pouvant parfaitement être nuls, nous disons que la réaction admet :

- un ordre partiel α_k par rapport au constituant B_k ;
- un ordre total α égal à la somme des ordres partiels.

La constante k est la « constante de vitesse de la réaction ». Sa valeur dépend considérablement de la température puisque, fréquemment, le doublement de sa valeur se produit avec une augmentation de seulement 10 °C de la température.

REMARQUE – 1) Si la transformation est réalisée en solution, la valeur de la constante de vitesse dépend aussi de la force ionique du milieu, donc des concentrations de toutes les espèces chargées présentes, actives comme inertes.

2) Les ordres partiels, s'ils sont définis, n'ont souvent rien à voir avec les nombres stœchiométriques des constituants chimiques. On peut même observer des ordres partiels par rapport à des catalyseurs – qui ne figurent pas dans l'équation de réaction – et des ordres nuls par rapport à certains constituants dits actifs. Dans ce cas, on en déduit que le mécanisme microscopique de la réaction est complexe...

3) Souvent, si des ordres partiels sont définis par rapport à certains constituants, c'est par rapport aux produits apportés. Ce sont souvent des entiers naturels, mais pas toujours, et leur valeur est

souvent strictement inférieure à trois. L'ordre global, dans ce cas, est souvent inférieur ou égal à trois.

Les réactions qui admettent un ordre sont plus rares que celles qui n'en admettent pas, même si les études qui vont suivre peuvent laisser croire le contraire. . . En particulier, si l'évolution du système est régie par plusieurs réactions indépendantes, il y a peu de chances que la vitesse de la réaction s'exprime simplement en fonction des concentrations des produits apportés.

1.3.2 Ordre initial – ordre courant

L'étude cinétique d'un système en transformation chimique est très complexe car les produits formés jouent souvent un rôle dans le mécanisme. Il est donc malaisé d'exprimer à tout instant, de façon générale, la vitesse de la réaction (quand elle est définie) ou la vitesse de disparition ou de formation d'un constituant.

En revanche, en tout début d'évolution, les concentrations en produits formés sont très faibles et peuvent être considérées comme négligeables (à moins que l'un de ceux-ci ait été ajouté dans le milieu). Dans ces conditions, il est souvent possible de négliger les vitesses des réactions qui les consomment et la vitesse de la réaction globale, si elle est définie, s'exprime souvent uniquement à l'aide des concentrations des espèces apportées. Le mécanisme de la transformation est aussi souvent nettement plus simple et l'expression de la vitesse fait souvent apparaître des ordres partiels par rapport aux constituants apportés, ce que l'on appelle des « ordres initiaux ».

Si, au début de l'évolution du système, l'expression de la vitesse volumique de la réaction se met sous la forme d'un monôme des concentrations des réactants, nous dirons que la réaction admet des « ordres initiaux partiels » et un « ordre initial total ».

Dans certains cas, lorsque l'avancement atteint des valeurs plus importantes, les produits formés participent aux mécanismes réactionnels, notamment s'il existe des réactions inverses aux réactions de leur formation, et l'expression de la vitesse se complique. Il peut néanmoins subsister un « ordre partiel courant » par rapport aux constituants apportés et/ou aux produits formés. **Mais rien ne permet d'affirmer que l'ordre courant est égal à l'ordre initial, quand ils sont définis tous les deux.** Prenons ainsi l'exemple de la formation du bromure d'hydrogène §. Au tout début de l'évolution d'un système constitué de dibrome et de dihydrogène, l'expression de la vitesse de réaction est donnée par la relation suivante :

$$r_0 = k(T) [H_2]_0 \cdot \sqrt{[Br_2]_0}$$

faisant apparaître un ordre initial un pour le dihydrogène et un ordre initial 1/2 pour le dibrome.

Quand la réaction avance suffisamment, l'expérience met en évidence un rôle inhibiteur pour le bromure d'hydrogène formé et l'expression de la vitesse volumique prend la forme suivante :

$$r = k(T) \frac{[H_2] \cdot \sqrt{[Br_2]}}{1 + k_1(T) \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

L'ordre courant reste égal à un pour le dihydrogène, mais aucun ordre courant n'apparaît pour le dibrome ou le bromure d'hydrogène.

1.3.3 Dégénérescence de l'ordre

Considérons l'évolution d'un système chimique, modélisée par une réaction unique d'équation :

$$\sum_j g_j G_j = \sum_k d_k D_k$$

pour laquelle on observe un ordre α_j par rapport aux réactifs G_j . La vitesse volumique de la réaction a donc pour expression :

$$r = k(T) \cdot \prod_j [G_j]^{\alpha_j}$$

Considérons la situation où l'un des réactifs, par exemple G_1 , est introduit à raison d'une concentration cent fois plus grande que toutes les autres, donc en grand excès par rapport à ceux-ci. On peut alors

§ Cette réaction a été étudiée par BODENSTEIN et LIND [Z. Physik. Chem. **1906**, 57, 168]

considérer que la concentration en G_1 est pratiquement constante sur toute la durée de l'étude, égale à la concentration apportée notée $(c_1)_0$, ce qui donne pour l'expression de la vitesse volumique :

$$r = k_{\text{app}} \prod_{j>2} [G_j]^{\alpha_j} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k(T) \cdot ((c_1)_0)^{\alpha_1}$$

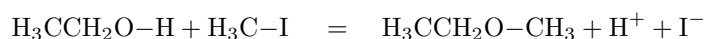
L'ordre total de la réaction n'est donc plus $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots$ mais $\alpha_{\text{app}} = \alpha_2 + \alpha_3 + \dots$.

Nous dirons qu'il y a dégénérescence de l'ordre total et que l'ordre apparent vaut $\alpha_{\text{app}} = \alpha - \alpha_1$.

Cette situation est notamment observée lorsque l'un des produits apportés est le solvant. Il est donc impossible de tirer de l'étude expérimentale une quelconque information concernant l'intervention de celui-ci dans la mécanique réactionnelle. En revanche, l'étude de la variation de la constante de vitesse avec le solvant peut renseigner sur l'influence de celui-ci.

Prenons l'exemple des substitutions nucléophiles, étudiées dans le cours de chimie organique. Ainsi, dissolvons de l'iodométhane dans de l'éthanol. On observe la formation d'un éther-oxyde, le méthoxyéthane $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OCH}_3$, d'ions hydrogène et d'ions iodure. La transformation peut être suivie par titrage des ions iodure ou des ions hydrogène formés, ou par conductimétrie avec une cellule adaptée.

La transformation peut se modéliser par l'unique réaction d'équation :



Ici, l'éthanol, introduit en très large excès, joue à la fois le rôle de réactif et de solvant. L'analyse des résultats expérimentaux montre que la vitesse de la réaction, définie comme la vitesse d'apparition des ions hydrogène ou des ions iodure, a pour expression :

$$r = k(T) \cdot [\text{ICH}_3]$$

Nos connaissances de chimie organique nous font dire que le mécanisme de la réaction est celui d'une substitution nucléophile bimoléculaire (une S_N2) suivie de la déprotonation de l'ion dialkyloxonium formé. La mécanique réactionnelle fait donc intervenir, pour la première étape, des chocs inélastiques entre une molécule d'éthanol et une molécule d'iodométhane mais, du fait du grand excès d'éthanol, la concentration de celui-ci n'intervient pas de manière observable dans l'expression de la vitesse et la réaction est d'ordre un.

En revanche, si nous dissolvons des quantités comparables d'éthanol et d'iodométhane dans de la propanone, la vitesse de la réaction s'écrit :

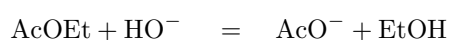
$$r = k'(T) \cdot [\text{ICH}_3] \cdot [\text{EtOH}]$$

et la réaction est alors d'ordre total deux, chacun des ordres partiels étant égal à un. Bien entendu, les conditions opératoires étant totalement différentes, il n'y a aucune raison que la constante de vitesse soit la même. En revanche, mis à part l'évidente intervention du solvant dans les processus microscopiques de solvation et de désolvation, la mécanique réactionnelle est restée la même.

Il faut donc, avant toute conclusion sur le mécanisme réactionnel issue d'une analyse de la vitesse de la réaction, bien vérifier dans quelles conditions ont été effectuées les études cinétiques !

1.3.4 Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction

Plaçons nous dans le cas où le solvant n'est pas l'un des réactifs participant à la transformation. Étudions par exemple le cas de la saponification de l'éthanoate d'éthyle, réalisée en milieu aqueux, dans des conditions de dilution suffisante pour que l'éthanoate d'éthyle soit soluble dans le milieu. Avec des notations usuelles simplifiées, l'équation de la réaction unique modélisant la transformation s'écrit :



L'étude cinétique est classiquement menée par conductimétrie, les ions hydroxyde disparaissant au profit d'ions éthanoate, moins mobiles.

On note α et β les éventuels ordres partiels par rapport respectivement à l'éthanoate d'éthyle et aux ions hydroxyde, de sorte que la vitesse de la réaction s'écrive :

$$r = k(T) \cdot [\text{AcOEt}]^\alpha \cdot [\text{HO}^-]^\beta$$

1.3.4.1 Ordre total

Dans un premier temps, introduisons les deux réactifs en proportions stœchiométriques. Leurs concentrations sont donc égales à tout instant et l'expression de la vitesse prend la forme suivante :

$$r = k(T) \cdot [\text{HO}^-]^{(\alpha+\beta)}$$

Un calcul simple laissé au soin du lecteur montre que, si Γ désigne la conductance de la solution à la date t , la concentration en ions hydroxyde a pour expression :

$$[\text{HO}^-] = a \frac{\Gamma - \Gamma_\infty}{\Gamma_0 - \Gamma_\infty}$$

Il est donc possible de tracer la courbe $[\text{HO}^-]/\text{u.a.} = f(t/\text{u.a.})$, de dériver celle-ci et de tracer la courbe $\ln(r/\text{u.a.}) = f(\ln([\text{HO}^-]/\text{u.a.}))$. Si les points s'alignent approximativement sur une droite, la réaction possède un ordre total dont la valeur est donnée par le coefficient directeur de la droite en question : c'est le principe de la « méthode différentielle ». Ensuite, l'intégration de l'équation différentielle donnant la variation de la concentration en ions hydroxyde en fonction du temps permet, par une régression linéaire appropriée, de vérifier le résultat et d'obtenir une valeur convenable de la constante de vitesse (la littérature indique un ordre total égal à deux et, à $T = 298 \text{ K}$: $k = 0,11 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

1.3.4.2 Ordres partiels

Si les constituants apportés ne sont que deux, et si l'on ne suspecte pas l'intervention d'un quelconque catalyseur ni des produits formés dans le mécanisme réactionnel, il suffit de déterminer un seul des ordres partiels. Pour cela, on procède selon la méthode dite « d'isolement d'OSTWALD », qui consiste à introduire l'un des réactifs en très grand excès.

Ici il est très simple de travailler en grand excès de soude (dix équivalents suffisent mais il est préférable de travailler avec au moins vingt). Dans ces conditions, la vitesse de la réaction a pour expression :

$$r = k_{\text{app}}(T) \cdot [\text{AcOEt}]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}}(T) = k(T) \cdot ([\text{HO}^-]_0)^\beta$$

en espérant que la modification des proportions ne change pas le mécanisme de la réaction !

On met en œuvre la même méthode d'analyse des données que précédemment pour déterminer β , la valeur de α s'en déduisant par différence d'avec l'ordre total. On trouve $\alpha = \beta = 1$.

✎ REMARQUE – Une autre méthode de détermination de α , en l'absence de détermination de l'ordre total par la première méthode, consiste à étudier la variation de la constante de vitesse avec la concentration initiale du réactif en excès. Le tracé de la courbe $\ln(k_{\text{app}}/\text{u.a.}) = f(\ln([\text{HO}^-]_0/\text{u.a.}))$ donne aussi la valeur de α si un ordre est défini par rapport aux ions hydroxyde.

1.3.5 Influence de la température sur la constante de vitesse

La constante de vitesse augmente en général de façon très importante avec la température puisque, nous l'avons indiqué, la vitesse d'une réaction double souvent quand on augmente de dix degrés la température à laquelle elle est réalisée. Il est donc indispensable de réaliser les études cinétiques « à température constante ».

Dès la fin du XIX^e siècle, les scientifiques ont essayé de relier la constante de vitesse d'une réaction chimique à la valeur de la température du système. De nombreuses formules ont été testées, avec plus ou moins de bonheur et l'histoire a retenu la relation empirique d'ARRHENIUS ☞ sous la forme :

$$k = A \exp - \frac{E_{\text{Am}}}{RT} \quad (1.1)$$

où A est le facteur pré-exponentiel et E_{Am} l'énergie molaire d'activation. Bien noter les points suivants :

- pour un acte élémentaire, l'énergie molaire d'activation est une grandeur positive, dont l'ordre de grandeur est de quelques dizaines à une centaine de kilojoules par mole ;
- il peut arriver que la constante de vitesse diminue avec la température : dans ce cas, c'est en général le facteur pré-exponentiel qui dépend de la température et l'énergie molaire d'activation qui est très faible ;

☞ Svante August
ARRHENIUS
1859 – 1927
Prix NOBEL de
chimie en 1903



- la formule d'ARRHENIUS, comme d'ailleurs beaucoup d'autres formules analogues, n'est valide que sur un intervalle restreint de variation de la température, quelques dizaines de degrés au maximum, à condition que le mécanisme de la transformation y reste le même bien entendu ;
- cette relation, comme encore d'autres formules analogues, est totalement empirique et ne repose sur aucun support théorique. Son seul fondement est la ressemblance formelle avec la relation intégrée de VAN'T HOFF relative à la variation de la constante thermodynamique d'équilibre avec la température !

Voici Figure 1.2 un exemple de transformation chimique – une transposition « oxy-COPE » – pour laquelle la relation d'ARRHENIUS s'applique parfaitement sur un intervalle de température d'environ cinquante degrés. Entre $T = 427,7$ K et $T = 473,8$ K, la constante de vitesse varie de $0,12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $3,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (elle est donc en gros multipliée par un facteur trente pour une variation de cinquante degrés).

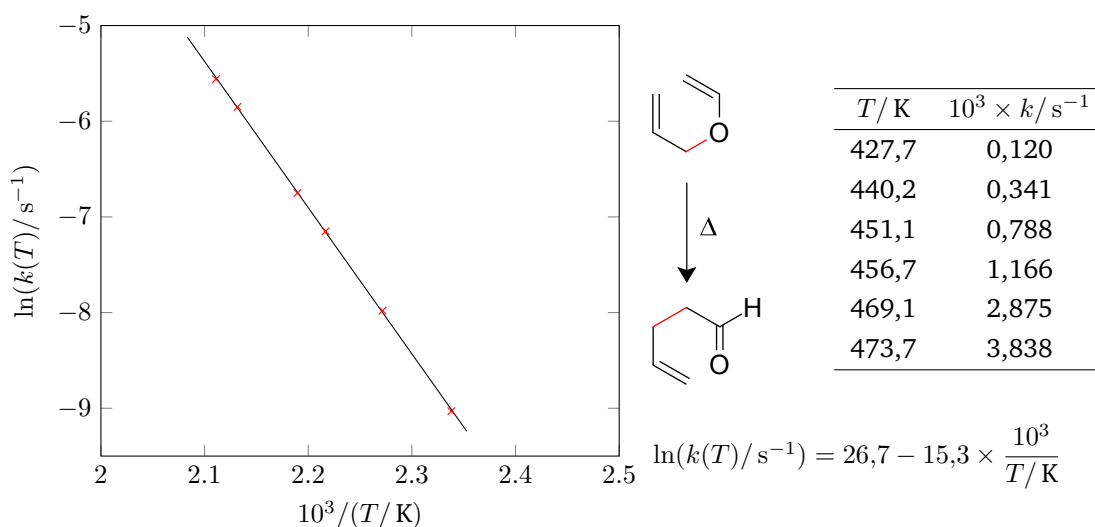


FIGURE 1.2 – Vérification expérimentale de la relation d'ARRHENIUS (transposition dite « oxy-COPE »)

Le graphe de la fonction $\ln(k/\text{s}^{-1}) = f(10^3/[T/\text{K}])$ est donné figure 1.2. Nous observons que les points expérimentaux s'alignent parfaitement sur la droite d'équation $Y = 26,7 - (1,53 \times 10^4) \times X$, ce qui nous donne $E_{\text{Am}} = 126 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $A = 3,75 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Toutes les formules empiriques qui fournissent la dépendance de la constante de vitesse d'un acte élémentaire avec la température font apparaître le produit d'un polynôme en T par un terme en $\exp(-B/T)$. Il est possible de retrouver ce type d'expression par deux types d'approches :

- en physique moléculaire, par la « théorie des collisions » établie indépendamment par Max TRAUTZ en 1916 et William LEWIS en 1918 ;
- en physique statistique, dans le cadre de la « théorie de l'état de transition » développée entre autres par Henry EYRING et Michael POLANYI.

Nous reviendrons sur l'interprétation théorique de ces notions dans le cours de deuxième année. Nous retiendrons est que l'acte réactionnel proprement dit – le choc inélastique entre deux particules, conduisant des molécules de départ aux molécules finales – est pratiquement instantané, mais que **ce qui fait la lenteur ou la rapidité d'une réaction est le nombre de chocs efficaces par unité de temps**, grandeur qui dépend d'une barrière énergétique que doivent franchir les molécules pour pouvoir réagir et de la température (plus la température est élevée, plus le nombre de couples de molécules qui disposent de l'énergie suffisante pour réagir est important).

1.3.6 Acte élémentaire : loi de VAN'T HOFF

1.3.6.1 Définitions

Un **acte élémentaire** est un processus à l'échelle particulaire au cours duquel, suite à un choc inélastique entre plusieurs molécules, on observe une importante réorganisation structurale des atomes conduisant à la formation de nouvelles molécules.

Le nombre de particules participant au choc est appelé **molécularité du processus élémentaire**.

Il semble assez évident qu'un processus **strictement monomoléculaire** est *a priori* inenvisageable, sauf pour des espèces totalement instables. De tels actes ne sont observés que lors des décompositions

radioactives spontanées ou dans l'évolution de constituants amenés dans un état de haute énergie, par excitation photochimique par exemple.

Les processus **pseudo-monomoléculaires** ne font intervenir qu'en apparence une seule molécule, mais le solvant joue un rôle essentiel dans ce type d'actes (il en est ainsi dans la première étape du mécanisme de substitution nucléophile dit S_N1 opérant sur les composés halogénés tertiaires ou, plus généralement, les composés saturés où un atome porte un bon groupe partant et où il peut se former un ion carbénium assez stable, souvent à charge délocalisée).

Inversement, un acte **strictement trimoléculaire** ou plus semble très peu probable, sauf lorsque l'un des partenaires est immobile (quand il appartient à la paroi du récipient, par exemple).

L'acte élémentaire typique est donc un choc inélastique bimoléculaire.

DÉFINITION

Les réactions chimiques qui se réduisent (en première approximation, sans tenir compte du rôle du solvant) à un seul acte élémentaire sont appelées « réactions élémentaires ». Elles sont relativement peu fréquentes. En pratique, elles se déroulent « comme sont écrites leurs équations de réaction ».

Inversement, une réaction qui ne se réduit pas à un seul acte élémentaire est appelée « réaction complexe ». Son « mécanisme » est alors une suite d'actes élémentaires qui font intervenir des composés qui ne figurent pas dans l'équation (ou les équations) de réaction : ce sont des intermédiaires réactionnels.

ATTENTION ! Tous les intermédiaires réactionnels ne sont pas des composés instables, à courte durée de vie (intermédiaires de haute énergie). Certains sont des composés ordinaires et peuvent transitoirement s'accumuler dans le milieu.

1.3.6.2 Loi de VAN'T HOFF

On démontre, et nous l'admettons volontiers, qu'un acte élémentaire (en général bimoléculaire) suit la loi de VAN'T HOFF, à condition que les proportions des réactifs soient voisines des proportions stœchiométriques (dans le cas inverse, il peut y avoir dégénérescence de l'ordre) :

Loi cinétique de VAN'T HOFF

Si une réaction chimique est une étape élémentaire, elle admet un ordre total qui est égal à la molécularité du choc correspondant. L'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal au nombre stœchiométrique correspondant dans l'équation (à condition qu'elle soit écrite avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles!).

De cette règle nous pouvons tirer quelques conséquences immédiates :

- si une réaction ne possède pas d'ordre par rapport à l'un des réactifs, elle n'est pas un acte élémentaire ;
- une réaction qui possède un ordre partiel par rapport à un « produit » ne peut être une étape élémentaire ;
- une réaction pour laquelle la valeur de la somme des nombres stœchiométriques des réactifs dans l'équation est supérieure à trois ne peut être une étape élémentaire. Elle impliquerait sinon un choc au moins trimoléculaire, extrêmement improbable.

Bien entendu, ce n'est pas parce que l'ordre d'une réaction vaut deux que celle-ci est un acte élémentaire bimoléculaire !

*
* *