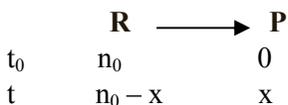


## La cinétique chimique

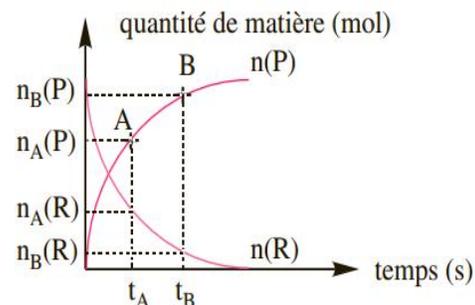
### Introduction

La cinétique chimique est le domaine qui s'intéresse à l'évolution temporelle des réactions. Pour certaines réactions l'état d'équilibre est atteint quasiment instantanément; pour d'autres cela nécessite un temps plus ou moins long. La vitesse de réaction est une grandeur permettant de mesurer la vitesse à laquelle les réactifs se transforment en produits.



On peut représenter la quantité de matière de produit P formé au cours du temps ainsi que la quantité de réactif R restant.

La **cinétique chimique** est l'étude de la **vitesse** des réactions chimiques.

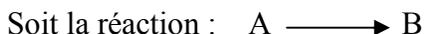


### II-Facteurs cinétiques

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres (facteurs) on peut citer :

- Concentration des réactifs C: (selon la loi de Van't Hoff)  $v = K [A]^\alpha [B]^\beta$
- température T : D'après la théorie d'Arrhénius, la température influence la constante de vitesse :  $K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ .
- la présence d'un catalyseur qui peut accélérer la réaction ou d'un inhibiteur qui peut la ralentir.

### Vitesse moyenne et Vitesse instantanée :



On suit l'évolution, à  $T = \text{cte}$  dans un système fermé de volume  $V$ , de la formation du produit B au cours du temps :  $n(B) = f(t)$ .

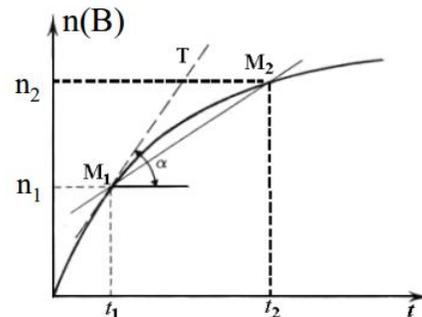
Si la quantité de B produite est  $n_1$  à l'instant  $t_1$  et  $n_2$  à l'instant  $t_2$  :

- la vitesse moyenne de la réaction entre  $t_1$  et  $t_2$  :

$$V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \text{pente de la droite } M_1M_2.$$

- la vitesse instantanée  $V_i$ , à un instant  $t$  est égal lorsque  $(t_2 - t_1) \rightarrow 0$ :

$$v_i = \frac{dn_B}{dt} = \lim_{t_2 - t_1 \rightarrow 0} \left( \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \right)$$



### Notion de vitesse et l'ordre d'une réaction : (Effet de la concentration)

Toute réaction chimique évolue dans le temps à une certaine vitesse et l'étude de la vitesse d'une réaction constitue le domaine de la cinétique chimique. Ainsi, la vitesse d'une réaction est définie comme étant la variation des concentrations des réactifs (ou des produits) par rapport au temps.

Donc, pour une réaction toute à fait générale :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \sigma D$

La vitesse de réaction est définie comme suit :

$$\boxed{
 \begin{array}{c}
 v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d[D]}{dt} \\
 \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\
 \text{disparition des réactifs} \quad \text{apparition des produits}
 \end{array}
 }$$

Expérimentalement, l'étude de la variation des concentrations a permis d'établir une dépendance simple entre la vitesse et les concentrations des réactifs explicitée par l'équation cinétique de Van't Hoff :

$$V = k.[A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$$

avec : k la constante de vitesse,  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels de la réaction par rapport au réactif A et B respectivement. L'ordre global de la réaction correspond à la somme des ordres partiels ( $\alpha + \beta$ ).

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse. Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :

**Réaction d'ordre 0 :  $\alpha = 0$**

Soit la réaction :  $A \longrightarrow B$

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

v est constante et K s'exprime en mol. l<sup>-1</sup>. S<sup>-1</sup>

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

$$[A] = [A]_0 - Kt$$

**Ordre 0 :  $v = K = \text{constant et } K \equiv \text{mol. l}^{-1}.\text{S}^{-1}$ .**

**Temps de demi-réaction :**

T<sub>1/2</sub> : temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif.

dans ce cas : à  $t = T_{1/2} \longrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - K T_{1/2} \longrightarrow T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2K}$$

T<sub>1/2</sub> est proportionnel avec [A]<sub>0</sub>



**Réaction d'ordre 1 :  $\alpha = 1$**

Ecrivons une réaction d'ordre 1 sous :



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

$$\log [A] - \log [A]_0 = -Kt$$

$K \equiv S^{-1}$

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

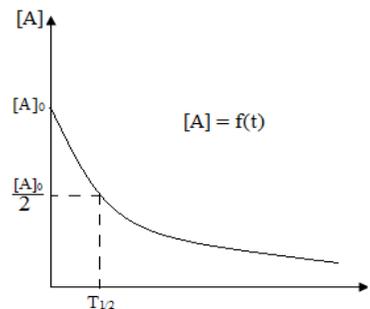
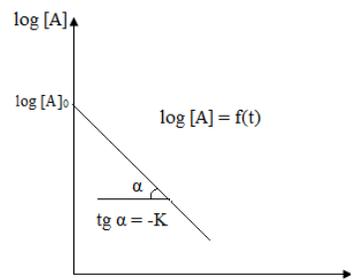
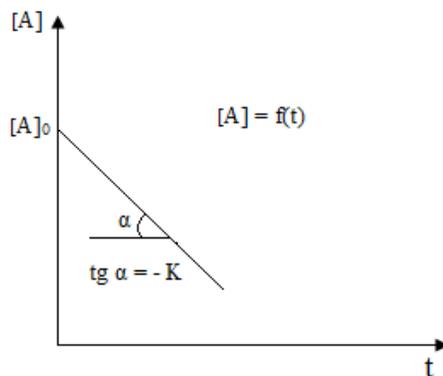
**Temps de demi-réaction :**

$t = T_{1/2} \longrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-K T_{1/2}} \longrightarrow T_{1/2} = \frac{\log 2}{K}$$

T<sub>1/2</sub> est indépendant de [A]<sub>0</sub> c'est une propriété caractéristique d'une cinétique du premier ordre.

**Exemple :**



**Réaction d'ordre 2 :**

*Cas : [A]<sub>t</sub> = [B]<sub>t</sub> ; (α = 1 ; β = 1)*

Considérons la réaction, effectuée à volume constant, d'ordre deux du type : A + B → C

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

Nous supposons, pour simplifier qu'à t = 0: [A]<sub>0</sub> = [B]<sub>0</sub> et à t<sub>qlq</sub>: [A]<sub>t</sub> = [B]<sub>t</sub>

Puisque α = β donc :  $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \longrightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$

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

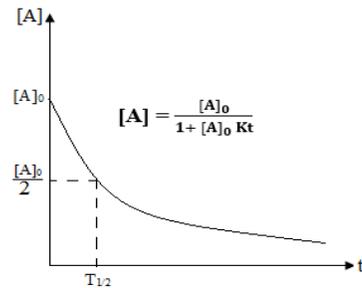
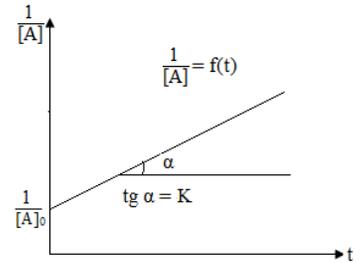
$$\boxed{[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 Kt}}$$

$K \equiv \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{S}^{-1}$

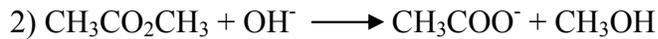
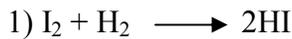
**Temps de demi-réaction :**

$t = T_{1/2} \longrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$  donc  $T_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0}$

$T_{1/2}$  est inversement proportionnel avec  $[A]_0$



**Exemple :**



**4- Cas général, Réaction d'ordre n :**

Une réaction du n<sup>ième</sup> ordre par rapport à l'un des réactifs A obéit à la loi de vitesse :

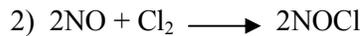
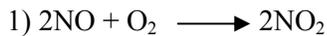
$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \longrightarrow - \frac{d[A]}{[A]^n} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = k \int_0^t dt \longrightarrow \boxed{- \frac{1}{1-n} ([A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}) = Kt} \quad \text{avec } n \neq 1$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{K(n-1) \cdot (1/2^{1-n} - 1) [A]_0^{1-n}} \longrightarrow T_{1/2} [A]_0^{n-1} = \frac{1}{K(n-1) \cdot (1/2^{1-n} - 1)} \text{ est une constante}$$

$K \equiv \text{mol}^{1-n} \cdot \text{l}^{n-1} \cdot \text{S}^{-1}$

**Exemple : ordre 3**



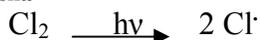
**Réaction élémentaire et réaction complexe :**

Des réactions sont élémentaires lorsqu'elles s'effectuent sans étapes intermédiaires. L'ordre par rapport à chaque réactif est alors égal au coefficient stœchiométrique.

**Ex :** La formation du méthanol à partir du chlorométhane :  $CH_3Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^- \dots\dots(1)$  Résulte simplement de la collision entre une molécule de chlorométhane et d'un ion OH<sup>-</sup>, la réaction (1) est élémentaire.

Au contraire, la réaction de substitution :  $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl \dots\dots(2)$

C'est une réaction plus complexe consiste en une succession d'étapes :



·  
·  
·



On dira que la réaction (2) est complexe.

**1- Les réactions élémentaires :** Se classent suivant leur molécularité c-à-d suivant le nombre de particules qui entrent en collision : on distingue les réactions :

**a- Monomoléculaires:** Les réactions de décompositions (ou dissociation) et les transpositions :



On observe dans ces réactions la rupture d'une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une molécule. Seul la [A] a une influence sur la vitesse de réaction.

**b- Dimoléculaires :**



**Ex:**  $\text{H}_2 + \text{Br} \longrightarrow \text{HBr} + \text{H} \dots\dots\dots(\text{x})$

La vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations [Br] et [H<sub>2</sub>] :  $v = K [\text{Br}].[\text{H}_2]$

(x) réaction élémentaire, une étape du mécanisme compliqué :  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$

**c- Trimoléculaires :**

Ces processus sont beaucoup plus rares, car la probabilité pour qu'en un point trois particules se rencontre est faible.



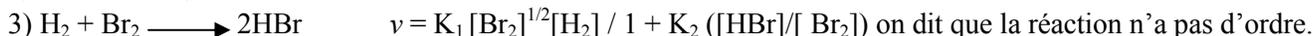
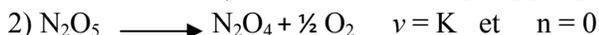
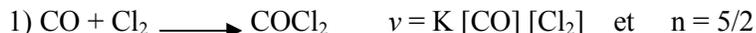
**2- Les réactions complexes :**

Ne sont pas élémentaires mais procèdent en plusieurs étapes élémentaires.



Cette réaction est la résultante de plusieurs réactions élémentaires. Seule l'expérience permet d'obtenir la loi de vitesse de cette réaction.

Exemples :



**En résumé :**

On rappelle les fonctions affines correspondantes, qu'il faut redémontrer dans chaque cas selon l'ordre global de la réaction, les expressions des temps de demi réaction, qui ne dépend que de la concentration en A et la constante de vitesse *k*, qui est une grandeur dimensionnée positive: sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global	0	1	2	n
Fonction	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - Kt$	$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = - Kt$	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + Kt$	$\frac{1}{1-n} ([\text{A}]^{1-n} - [\text{A}]_0^{1-n}) = - Kt$
T <sub>1/2</sub>	$T_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{2K}$	$T_{1/2} = \frac{\log 2}{K}$	$T_{1/2} = \frac{1}{K[\text{A}]_0}$	$T_{1/2} = \frac{1}{K(n-1).(1/2^{1-n} - 1)[\text{A}]_0^{1-n}}$
Unité de K	<b>mol. l<sup>-1</sup>. S<sup>-1</sup>.</b>	<b>S<sup>-1</sup></b>	<b>mol<sup>-1</sup>. l. S<sup>-1</sup></b>	<b>Mol<sup>(1-n)</sup>. l<sup>(n-1)</sup>. S<sup>-1</sup></b>