
NOTIONS DE CINETIQUE CHIMIQUE

INTRODUCTION

La cinétique chimique est le domaine de la chimie qui étudie la vitesse avec laquelle les transformations chimiques se produisent et les paramètres l'influençant. Elle introduit la notion du *temps* en chimie. Il existe les réactions rapides et les réactions lentes pour lesquelles on utilise des catalyseurs pour amorcer la réaction.

I. VITESSE DE REACTION

Faisons l'analogie avec la mécanique : La vitesse moyenne d'un mobile est la variation de l'espace parcouru pendant un intervalle de temps :

$$V = \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (\text{en m.s}^{-1})$$

Dans une réaction chimique, la vitesse moyenne est la variation de la quantité de matière transformée pendant un intervalle de temps :

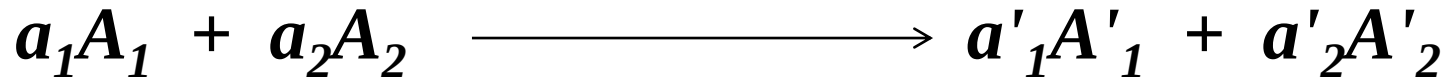
$$V = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \quad (\text{en mol.s}^{-1})$$

Il existe plusieurs définitions équivalentes :

I. VITESSE DE REACTION

1. Vitesse globale de la réaction

Soit une réaction de stœchiométrie bien connue :



Si dn_i désigne la variation infinitésimale du nombre de moles d'un constituant (A_i) pendant un temps dt alors :

$$v = \frac{1}{a_i} \frac{dn_i}{dt} = \text{vitesse de la réaction}$$

avec V = volume

Unité = mole (temps)⁻¹ (volume)⁻¹

α_i négativement quand il s'agit d'un réactif A_i

α_i positivement quand il s'agit d'un produit A'_i

I. VITESSE DE REACTION

1. Vitesse globale de la réaction

↳ si V est constant on aura :

$$v = -\frac{1}{a_i} \frac{dC_i}{dt} \quad \text{ou} \quad v = \frac{1}{a_i} \frac{dC'_i}{dt}$$

$C_i = \frac{n_i}{V}$ = concentration du constituant A_i et $C'_i = \frac{n'_i}{V}$ = concentration du constituant A'_i

↳ Si V n'est pas constant on aura :

$$v = \frac{1}{a_i V} \frac{dn_i}{dt} - \frac{n_i}{a_i V^2} \frac{dV}{dt}$$

↳ Si le système est constitué de gaz parfaits :

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \Rightarrow C_i = \frac{P_i}{RT}$$

I. VITESSE DE REACTION

1. Vitesse globale de la réaction

à volume et température constants la vitesse est donc :

$$v = \frac{1}{a_i RT} \frac{dP_i}{dt}$$

P_i étant la pression partielle du constituant (i) dans le mélange de gaz parfaits.

↳ Remarque :

La définition précédente de la vitesse découle de la définition du degrés d'avancement de la réaction :

Σ

$$d\xi(t) = -\frac{dn_{A_i}}{a_i} = +\frac{dn_{A'_i}}{a'_i}$$

$$\Rightarrow v = -\frac{1}{a_i} \frac{dn_{A_i}}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

I. VITESSE DE REACTION

2. Vitesse par rapport à un constituant donné

La notion de vitesse de réaction doit caractériser la quantité d'un corps entrant en réaction (ou en résultant) par unité de temps. D'une façon générale, on parle de vitesse de réaction rapportée à un certain réactif (ou produit) déterminé que de vitesse de réaction globale.

$$v_{A_1} = -\frac{dn_{A_1}}{dt} \quad \text{et} \quad v_{A_2} = -\frac{dn_{A_2}}{dt} \quad \text{c'est la vitesse de disparition des réactifs.}$$

$$v_{A'_1} = +\frac{dn_{A'_1}}{dt} \quad \text{et} \quad v_{A'_2} = +\frac{dn_{A'_2}}{dt} \quad \text{c'est la vitesse d'apparition des produits.}$$

I. VITESSE DE REACTION

3. Influence de la concentration sur la vitesse

Expérimentalement, on constate que la vitesse de la réaction dépend de plusieurs facteurs (température, pression, concentration). Si on se place dans des conditions telles que la température est constante, la vitesse de la réaction se met sous la forme suivante :



$$v = k[A_1]^p[A_2]^q[A_3]^r \dots$$

Si la réaction admet un ordre

k = constante cinétique qui dépend de la nature du système et de la température.

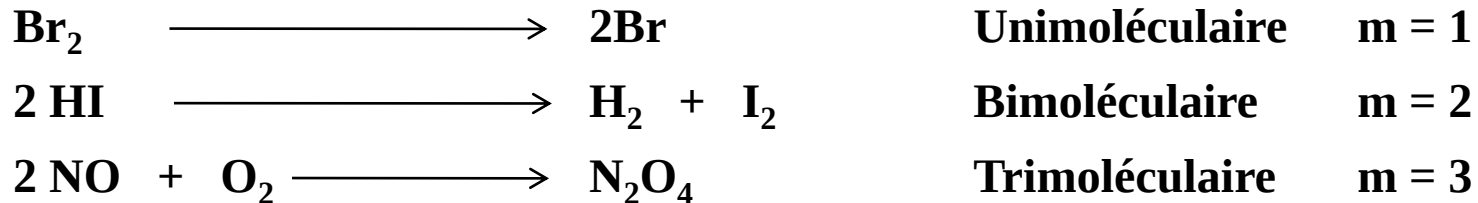
p, q, r , sont les ordres partiels par rapport à A_1, A_2, A_3 , respectivement.

$(p + q + r + \dots) =$ ordre global de la réaction.

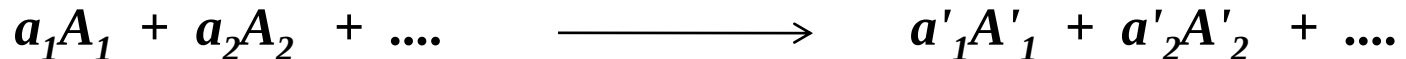
I. VITESSE DE REACTION

4. Molécularité

La molécularité est le nombre d'espèces chimiques participant à la réaction.



En générale, pour les réactions simples on a :



la molécularité est $m = \sum a_i$

↳ Remarque :

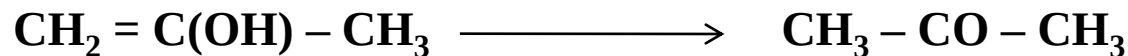
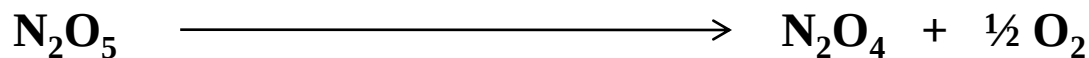
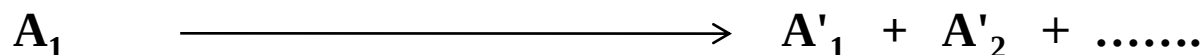
La molécularité n'a pas de sens dans le cas des réactions complexes car chaque étape possède sa propre molécularité.

II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

Les réactions de dissociations, d'isomérisations et de désintégrations radioactives sont des réactions de 1^{er} ordre.

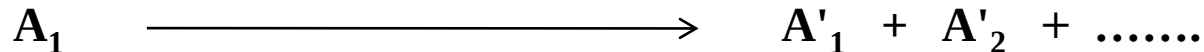
↳ **Exemple :**



II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

a. Equation de vitesse



$$v = k[A_1] = -\frac{d[A_1]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A_1]}{[A_1]} = -kdt$$

$$\int \frac{d[A_1]}{[A_1]} = \int -kdt \quad \text{d'où :}$$

$$\ln \frac{[A_1]}{[A_1]_0} = -kt \quad \text{et} \quad [A_1] = [A_1]_0 e^{-kt}$$

avec $[A_1]_0$ = concentration de A_1 à l'instant $t = 0$

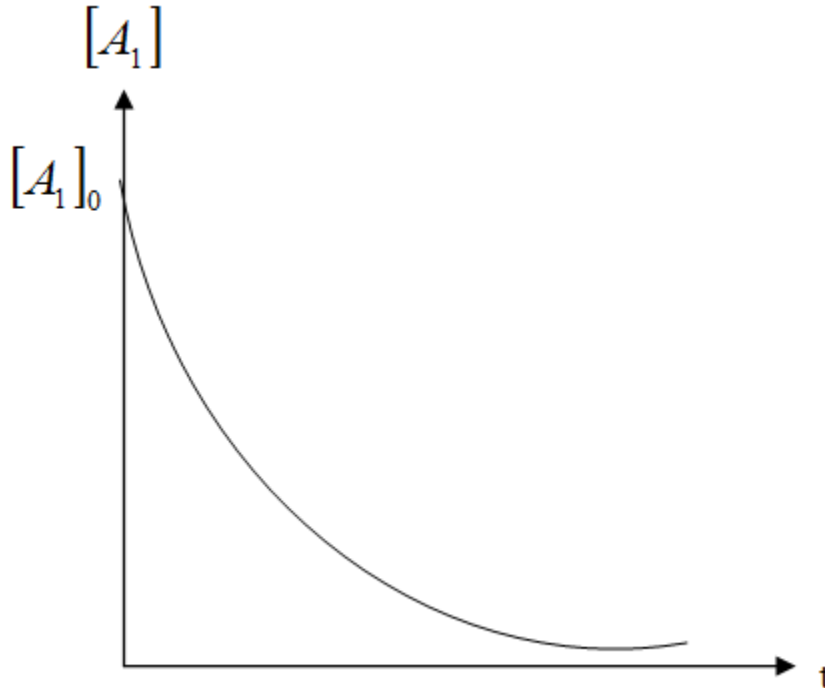
et $[A_1]$ = concentration de A_1 à l'instant t .

II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

a. Equation de vitesse

Si la réaction est du 1^{er} ordre la fonction $\ln \frac{[A_1]}{[A_1]_0} = f(t)$ est une droite de pente $p = -k$. La variation de la concentration de A_1 aura l'allure suivante :



II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

a. Equation de vitesse

Les notations précédentes ne sont pas commodes à utiliser, on définit donc x comme étant la concentration de A_1 ayant réagi à l'instant t et $[A_1]_0 = a$, la concentration initiale de A_1 .



à $t = 0$ $[A_1]_0 = a$ et à t $[A_1] = a-x$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{a-x} = kdt \Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$\text{et } x = a(1 - e^{-kt})$$

II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

a. Equation de vitesse

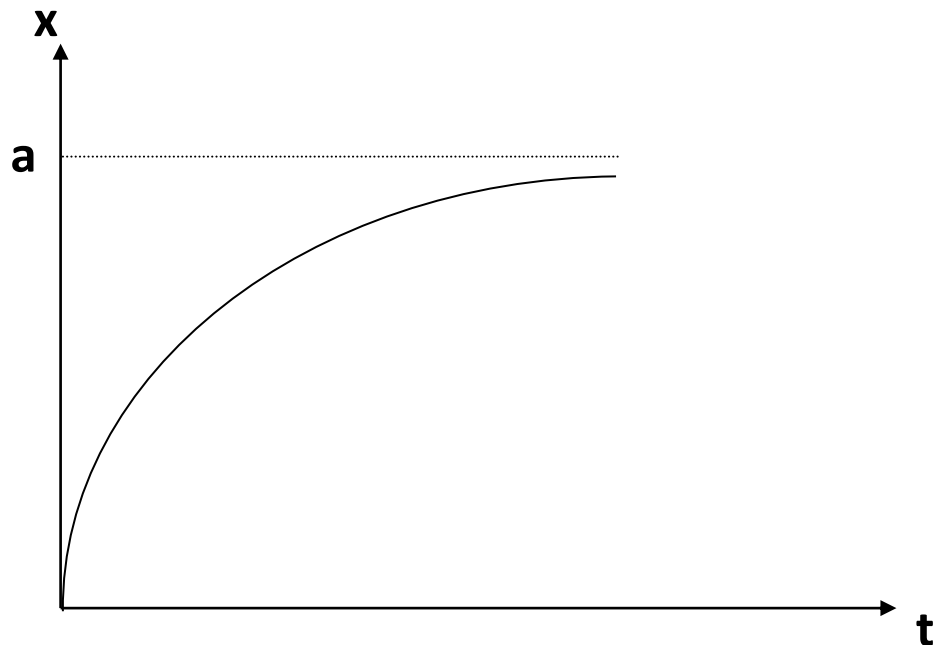
et si on utilise comme variable, la fraction de A transformée $\alpha = \frac{x}{a}$ on aura :

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt$$

$\alpha = \frac{x}{a}$ = coefficient de dissociation.

Unité de la constante
cinétique k : (temps)⁻¹.

Le tracé de $x = f(t)$ donne :

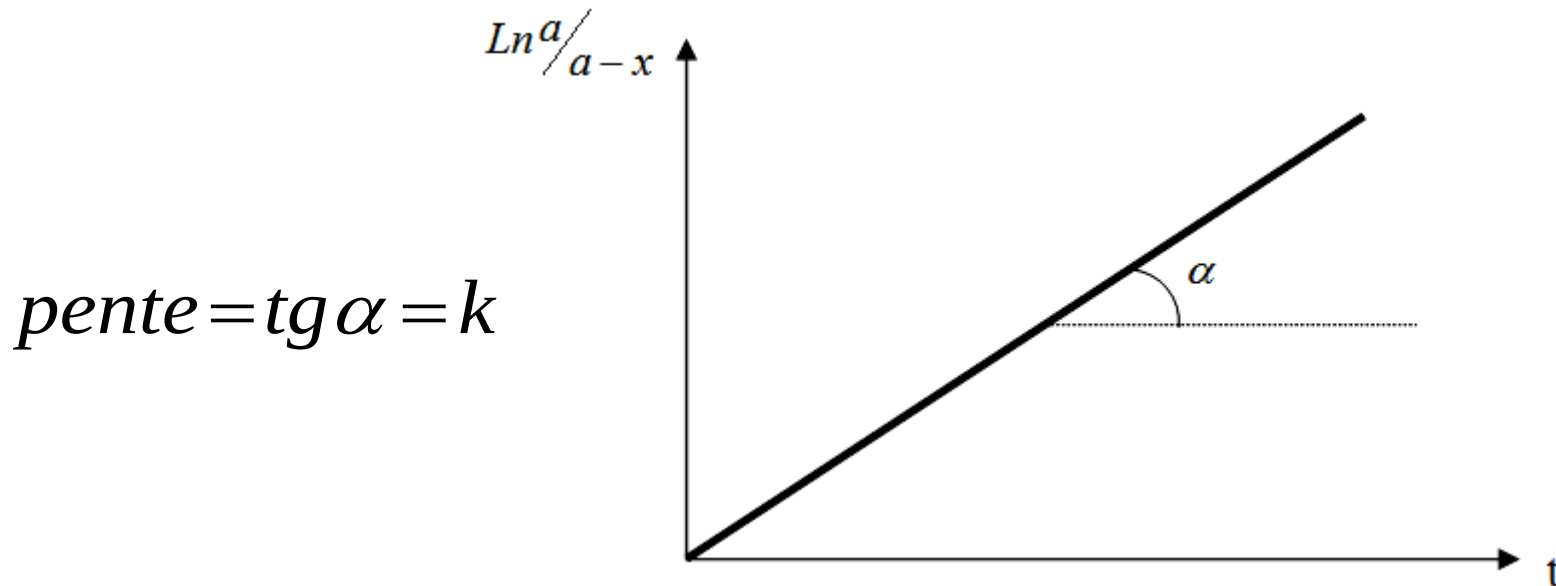


II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

a. Equation de vitesse

Pour déterminer la constante cinétique k à partir des résultats expérimentaux, il suffit de porter $\ln a/(a-x) = f(t)$, de la droite obtenue, on tire la valeur de k .



II. ORDRE DE LA REACTION

1. Réaction d'ordre 1 (1er ordre)

b. Temps de demi réaction

Le temps de demi réaction est le temps au bout duquel la moitié de la concentration initiale a d'un réactif a disparu.

$$\text{à } t = t_{1/2}, \quad x = a/2 \quad \text{d'où} \quad \ln \frac{a}{a - a/2} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale (réaction de 1^{er} ordre). Il permet de déterminer la constante cinétique k.

II. ORDRE DE LA REACTION

2. Réaction d'ordre 2 (second ordre)

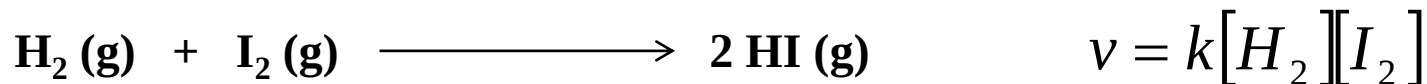
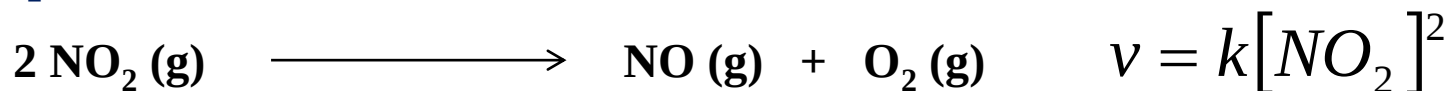
a. Equation de vitesse



La loi de vitesse est : $v = k[A_1]^1[A_2]^1$ Avec $p = q = 1$ et $p + q = 2$

Unité de la constante k : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

↳ Exemples :

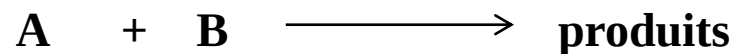


II. ORDRE DE LA REACTION

2. Réaction d'ordre 2 (second ordre)

a. Equation de vitesse

Un autre moyen de calcul nous donne :



à $t = 0$

a b

à t

a-x b-x

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

Deux cas peuvent se présenter

II. ORDRE DE LA REACTION

2. Réaction d'ordre 2 (second ordre)

a. Equation de vitesse

1^{er} cas : $a = b$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt \Rightarrow \frac{1}{a-x} = kt + Cte$$

à $t = 0, x = 0$ donc $Cte = \frac{1}{a} \Rightarrow \frac{x}{a(a-x)} = kt$

Si on trace la fonction $\frac{x}{a(a-x)} = f(t)$, on aura une droite de pente k .

II. ORDRE DE LA REACTION

2. Réaction d'ordre 2 (second ordre)

a. Equation de vitesse

2^{ème} cas : $a \neq b$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right] \text{ par décomposition en élément simple.}$$

$$\text{D'où : } \left(\frac{1}{b-a} \right) \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right] dx = kdt \text{ dont l'intégration donne :}$$

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} + Cte = kt$$

$$\text{à } t = 0 \text{ on a } x = 0 \text{ d'où } Cte = - \left(\frac{1}{b-a} \right) \ln \frac{b}{a}$$

$$\text{D'où : } kt = \frac{1}{b-a} \ln \left(\frac{a}{b} \cdot \frac{b-x}{a-x} \right)$$

II. ORDRE DE LA REACTION

2. Réaction d'ordre 2 (second ordre)

b. Temps de demi réaction

✚ Cas où $a = b$

$$\text{à } t_{1/2}, x = \frac{a}{2} \quad \text{d'où : } t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{\frac{a}{2}}{a(a - \frac{a}{2})} \right) = \frac{1}{ka} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

✚ Cas où $a \neq b$ avec $a < b$

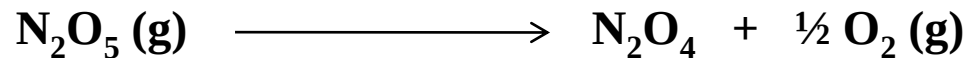
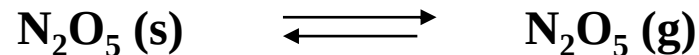
$$\begin{aligned} \text{à } t_{1/2}, x = \frac{a}{2} \quad \text{d'où : } t_{1/2} &= \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{b-a} \ln \frac{a}{b} \cdot \frac{b - \frac{a}{2}}{a - \frac{a}{2}} \\ &\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{b-a} \ln \frac{2b-a}{b} \end{aligned}$$

II. ORDRE DE LA REACTION

3. Réaction d'ordre zéro

Les réactions d'ordre zéro sont des réactions pour lesquelles la vitesse ne dépend pas de la concentration des réactifs de départ.

$$\frac{dx}{dt} = k \quad \text{ou bien} \quad x = kt$$



$$\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = k \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

$$\text{or} \quad P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \text{Cte} \quad \text{d'où :} \quad v = \frac{dP_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = k'$$

$$\text{ou bien :} \quad v = k' [\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$\text{avec} \quad P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \text{pression partielle de } \text{N}_2\text{O}_5.$$

III. METHODES DE DETERMINATION DE L'ORDRE

Dans la pratique, on connaît l'évolution de la concentration en fonction du temps, donc on peut connaître l'ordre et la constante cinétique.

III. METHODES DE DETERMINATION DE L'ORDRE

1. Méthode d'intégration

Cette méthode consiste à essayer toutes les lois de vitesse sous leur forme intégrée, on retiendra celle qui conduit à une valeur de k constante quand le temps varie. Ou bien, on cherche parmi toutes les lois, celle qui donne une droite quand on la prend en fonction du temps.

Par exemple, une réaction est d'ordre 1 si :

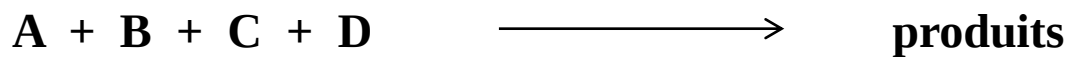
$$k = \frac{1}{t_1} \operatorname{Ln} \frac{a}{a-x_1} = \frac{1}{t_2} \operatorname{Ln} \frac{a}{a-x_2} = \frac{1}{t_3} \operatorname{Ln} \frac{a}{a-x_3} = \dots = \frac{1}{t_i} \operatorname{Ln} \frac{a}{a-x_i} = \text{Cte}$$

Ou bien $\operatorname{Ln} \frac{a}{a-x} = f(t)$ est une droite.

III. METHODES DE DETERMINATION DE L'ORDRE

2. Méthode d'isolement d'OSTWALD

Lorsqu'il s'agit d'une réaction mettant en jeu plusieurs réactifs, la vitesse pourrait s'écrire :



$$v = k[A]^p[B]^q[C]^r[D]^s$$

L'ordre global de la réaction est $p + q + r + s$.

Si l'on veut déterminer l'ordre par rapport au réactif A, on opérera en présence d'un large excès de B, C et D de façon à pouvoir considérer leurs concentrations constantes au cours de la réaction.

$$[B] = Cte, \quad [C] = Cte, \quad [D] = Cte \quad \text{d'où :}$$

$$v = k'[A]^p \quad \text{avec} \quad k' = k[B]^q[C]^r[D]^s$$

et en appliquant les méthodes précédentes, on peut calculer l'ordre partiel p par rapport à A et de la même façon on détermine q, r et s.

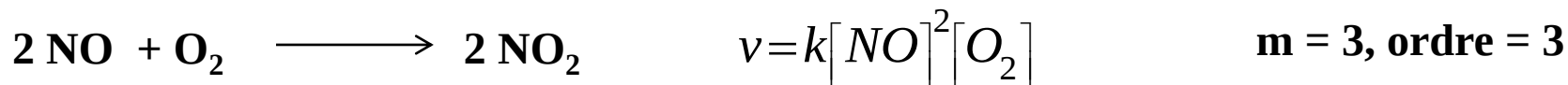
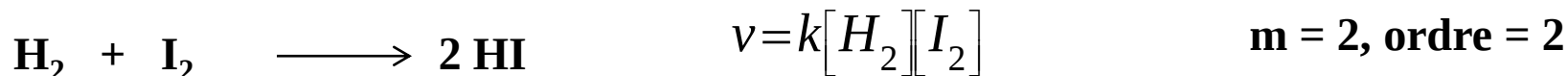
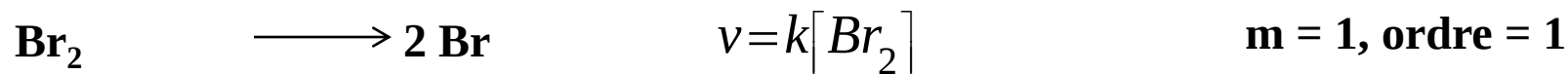
III. METHODES DE DETERMINATION DE L'ORDRE

2. Méthode d'isolement d'OSTWALD

↪ Remarque :

Il ne faut pas confondre ordre et molécularité :

☞ *Réactions simples ou élémentaires*



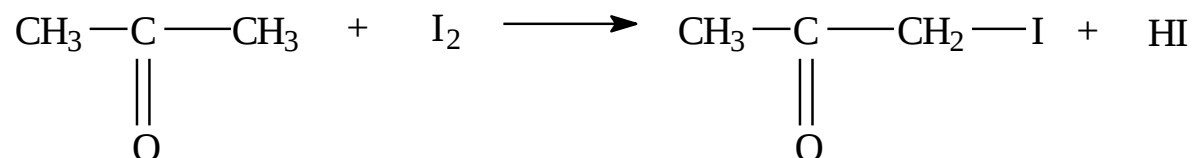
dans le cas de ces réactions élémentaires que l'ordre = molécularité.

Loi de Van't Hoff : l'ordre partiel de l'acte élémentaire par rapport au réactif A est égal à son nombre stœchiométrique.

III. METHODES DE DETERMINATION DE L'ORDRE

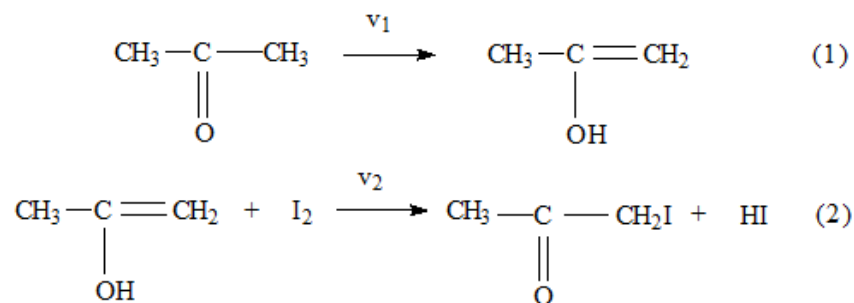
2. Méthode d'isolement d'OSTWALD

☞ Réactions complexes



La vitesse de la réaction s'exprime : $v = k [I_2]^\alpha [H^+]^\beta [CH_3COCH_3]^\delta$

Avec un excès de l'acétone et des ions H^+ on montre que l'ordre partiel de cette réaction par rapport à I_2 est égale à 1 (la molécularité $m = 2$). En effet le mécanisme de cette réaction est :



La réaction (1) est très lente par rapport à la réaction (2), donc la vitesse globale de la réaction est imposée par la réaction (1).

Pour déterminer les ordres partiels : on opère chaque fois avec un excès de deux réactifs

The end

Bon courage