

# Cinétique chimique

→ réactions rapides ex : combustion, flammes ...

→ réactions lentes ex : formation du pétrole



nombre stoechiométrique  $\nu_i$   $+$  → produit,  $-$  → réactif

avancement (mol)  $\xi = \frac{(n_i - n_{i(0)})}{\nu_i}$

concentration molaire (mol/L)  $[X] = \frac{n_X}{V}$

avancement volumique (mol/L)  $x = \frac{\xi}{V} = \frac{1}{\nu_i} (n_i - n_{i(0)})$

vitesse spécifique / globale de la réaction (mol · L<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>)

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$$

vitesse moyenne  $v_{\text{moy}} = \frac{-\Delta[A]}{a \Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$

vitesse de l'apparition de B  $v_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$

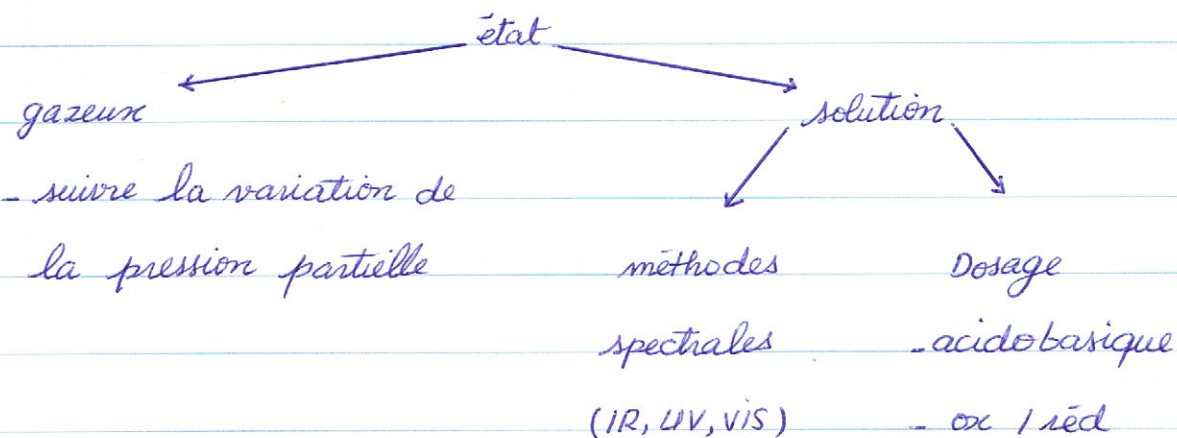
vitesse de la disparition de A  $v_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$

facteurs qui influencent la vitesse de la réaction :

- la température - quantités des réactifs présents - pression -

présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur - la lumière ou UV

Comment déterminer la vitesse expérimentalement ?



## loi de vitesse et ordre de la réaction

$$v = k [X_1]^{r_1} \times [X_2]^{r_2} \times [X_3]^{r_3} \dots \times [X_n]^{r_n}$$

$r_i$  : ordre partiel du réactifs  $X_i$

$r = r_1 + r_2 + \dots + r_n$  ordre global de la réaction

⚠ l'unité de  $k$  varie

$r_i$  ne sont pas nécessairement entiers, ni positifs

$k$  : coefficient de proportionnalité, dépend de la température  
son unité dépend de  $r$ .

## Réactions d'ordre simple

### Ordre 0 :

la vitesse ne dépend pas de la concentration des réactifs

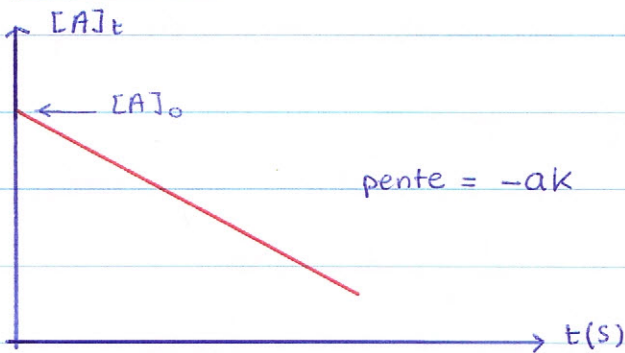
→ vitesse constante  $aA \rightarrow bB$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k$$

$$v = k$$

$$d[A] = -ak dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -ak \int_{t=0}^t dt$$

$$\rightarrow [A]_t = -akt + [A]_0$$



unité de  $k$  :  $\text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

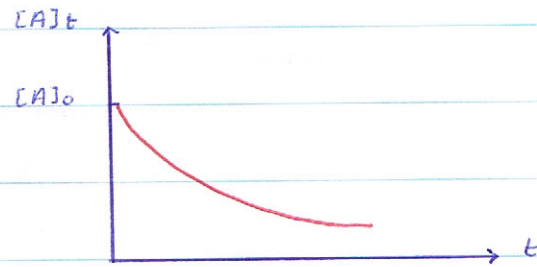
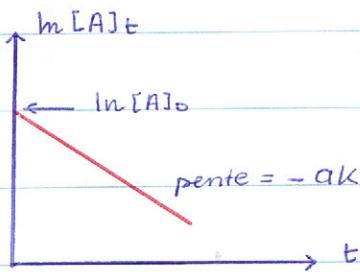
temps de demi-vie  $t_{1/2}$   $\frac{[A]_0}{2} = -akt_{1/2} + [A]_0 \rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$

dépend de  $[A]_0$ .

## Ordre 2 :

la vitesse est proportionnelle à  $[A]^2$ .

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_{t=0}^t dt$$
$$\rightarrow \ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt \rightarrow \boxed{\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt}$$
$$\rightarrow [A]_t = [A]_0 + e^{-kt}$$



temps de demi-vie  $t_{1/2}$

$$\ln \frac{[A]_{t_{1/2}}}{[A]_0} = -k t_{1/2} \rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2} \rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

indépendant de  $[A]_0$

unité de  $k$  :  $s^{-1}$

## Ordre 2 :

Ordre 2 par rapport à un seul réactif :  $2A \rightarrow B$

par définition, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{1}{\nu_A} \times \frac{d[A]}{dt}$$

pour une réaction de type  $2A = P$ ,  $\nu_A = -2$

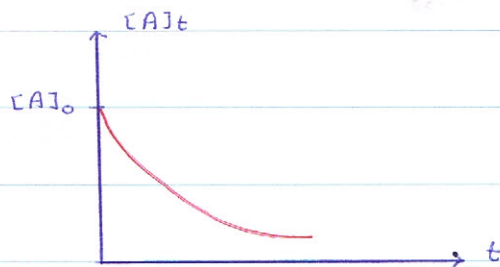
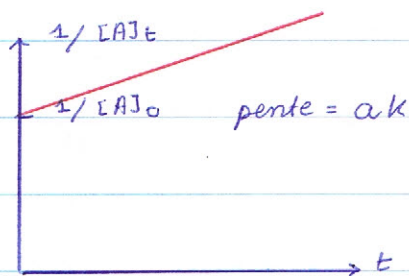
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k \int_{t=0}^t dt$$

$$\rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = +2kt$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]_t} = 2kt + \frac{1}{[A]_0}}$$

unité de  $k$  :  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$



temps de demi-vie  $t_{1/2}$  :

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = ak t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

inversement proportionnel à  $[A]_0$ .

Ordre partiel un (1) par rapport à deux réactifs :



On distingue deux cas : celui pour lequel les concentrations initiales sont différentes et le cas particulier simple, concentrations égales  $[A]_0 = [B]_0$

\* Concentrations égales :

$[A]$  et  $[B]$  resteront égales, la vitesse est la même que la précédente :  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

$$\rightarrow \frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0} \quad k \text{ en } L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

\* Concentrations initiales différentes :



en posant  $x$  la concentration transformée à un instant  $t$ , les concentrations courantes s'écrivent en fonction des concentrations initiales :

$$[A] = [A]_0 - x \quad \text{et} \quad [B] = [B]_0 - x$$

la vitesse de réaction :  $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{[B]}{dt} = \frac{dx}{dt}$

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

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \times \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

$$\rightarrow \frac{1}{b-a} \times \left( \frac{dx}{a-x} - \frac{dx}{b-x} \right) = k dt \rightarrow \frac{1}{b-a} (\ln(b-x) - \ln(a-x)) = kt + C$$

$$\rightarrow \frac{1}{b-a} \times \ln \frac{b-x}{a-x} = k.t + C^{te}$$

en posant  $t=0$ ,  $x=0$  d'où  $C^{te} = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b}{a}$

$$\rightarrow \frac{1}{b-a} \times \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$$

$a = [A]_0$ ,  $a-x = [A]$ ,  $b = [B]_0$ ,  $b-x = [B]$

$$\ln \frac{[A]_0 \times [B]}{[B]_0 \times [A]} = ([B]_0 - [A]_0) \times kt$$

Si l'un des réactifs est en excès,

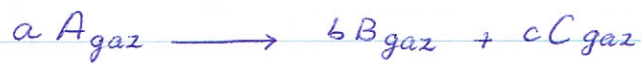
ex :  $[A]_0 \gg [B]_0$  on considère  $[A] = C^{te}$

$$v = k [A]^a [B]^b = k [A]_0^a [B]^b = k' [B]^b$$

Ordre global :  $a+b$

ordre apparent ou pseudo-ordre :  $b$

Dans le cas de réactifs à l'état gazeux, on remplace  $[X_i]$  par  $P_i$  (pression partielle) :



a) Ordre 0 :  $v = -\frac{1}{a} \frac{dPA}{dt} = k PA^0 = k$

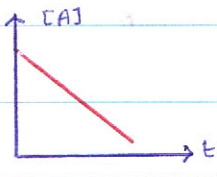
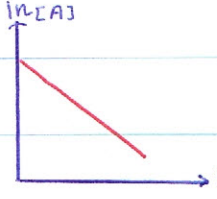
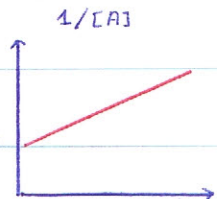
$$(PA)_t = (PA)_0 - akt \quad k \text{ en pression} \cdot \text{temps}^{-1}$$

b) Ordre 1 :  $v = \frac{dPA}{dt} = -akt$

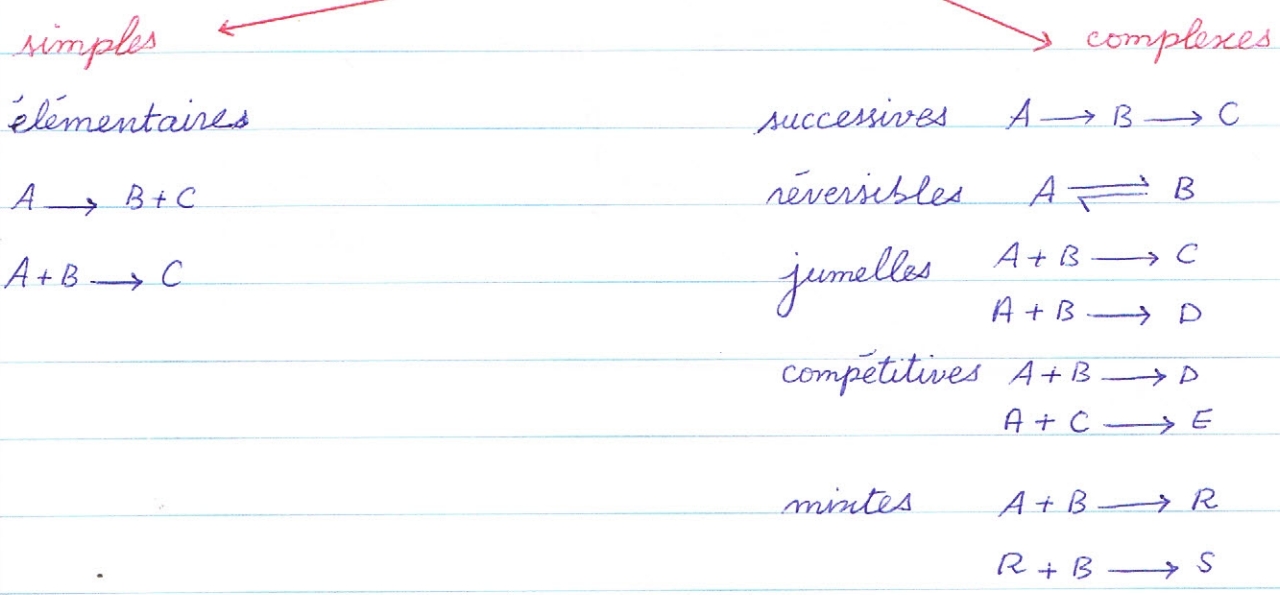
$$\rightarrow \ln \frac{PA}{PA_0} = -akt \quad k \text{ en temps}^{-1}$$

c) Ordre 2 :  $\frac{1}{PA_t} - \frac{1}{PA_0} = akt \quad k \text{ en pression}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$

## Récapitulatif

Ordre	loi de vitesse	$t_{1/2}$	$[k]$	graph
0	$V = k$ $[A] = -akt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$k = -\text{pente}$ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
1	$V = k[A]^1$ $\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$	$\frac{\ln 2}{k}$	$k = -\text{pente}$ $(\text{s}^{-1})$	
2	<p>2 p-r-ă A</p> $V = k[A]^2$ $\frac{1}{[A]} = 2kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{2k[A]_0}$	$k = \frac{\text{pente}}{2}$ $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
	<p>1 p-r-ă A et B</p> <p><math>[A]_0 = [B]_0</math>     "     "     "     "</p> <p><math>[A]_0 \neq [B]_0</math></p> $V = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$ $\ln \frac{[A]_0 \times [B]}{[B]_0 \times [A]} = ([B]_0 - [A]_0)kt$			

### types de réactions



## Cinétique des réactions élémentaires :

- réaction élémentaire  $\rightarrow$  les réactifs réagissent simultanément en un même point pour donner directement les produits sans former d'espèces intermédiaires (en un seul choc efficace)

**molarité** : le nombre d'entités (molécules, ions) qui entrent simultanément en contact lors d'une réaction élémentaire.

les réactions élémentaires sont dites **monomoléculaires**, **bi** ou **tri-moléculaires** selon leur valeur de molarité (1, 2 ou 3)

« Pour une réaction élémentaire, son ordre est égal à sa molarité » loi de Van't Hoff

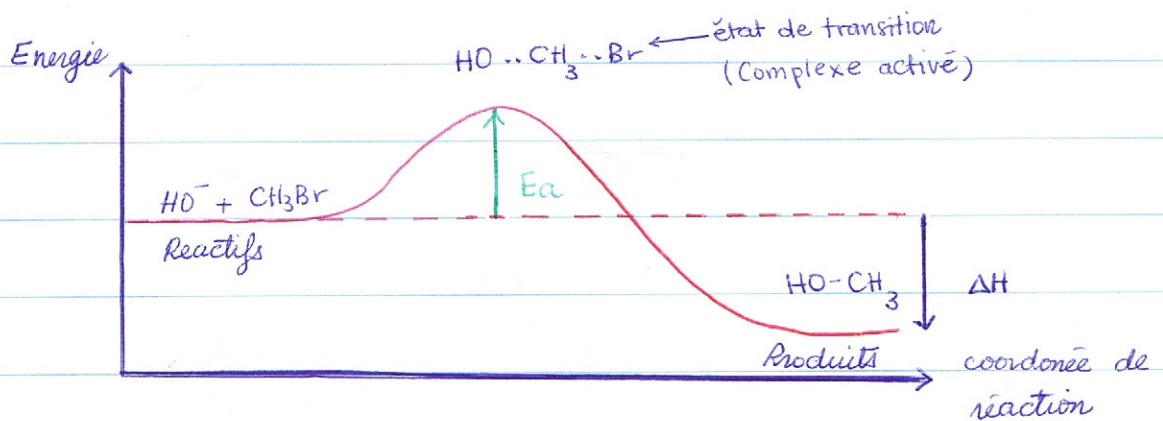
exemple : réaction bimoléculaire  $A + B \rightarrow C$

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

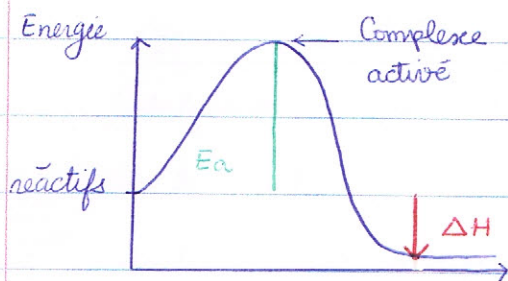
Ordre global = 2

**état de transition**

C'est une configuration particulière le long d'une coordonnée de réaction, défini comme un état correspondant à une énergie maximale.



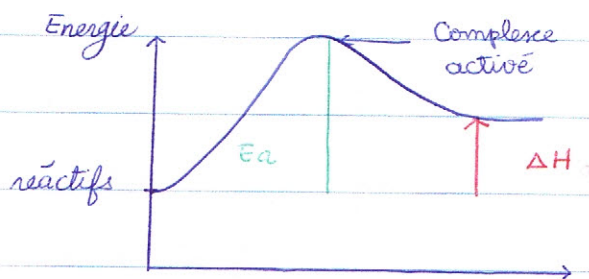




avancement

$$\Delta H < 0$$

réaction exothermique



avancement

$$\Delta H > 0$$

réaction endothermique

### loi d'Arrhénius :

influence de la température sur la vitesse d'une réaction

$$v = k [A]^a [B]^b$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k$  : coefficient de vitesse

$A$  : facteur pré-exponentiel / facteur de fréquence de collision

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température en Kelvin

$A$  est indépendant de  $T$ , même unité que  $k$

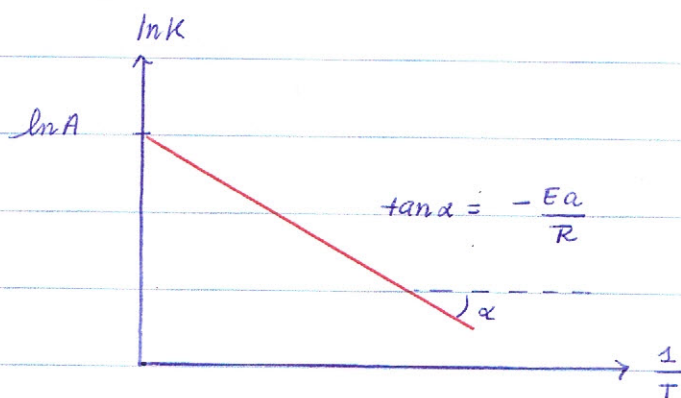
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \rightarrow \quad T \uparrow \Rightarrow \text{le nombre de chocs} \uparrow$$

$$\Rightarrow v \uparrow \Rightarrow k \uparrow$$

$$\begin{cases} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

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

$$\rightarrow E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \times \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

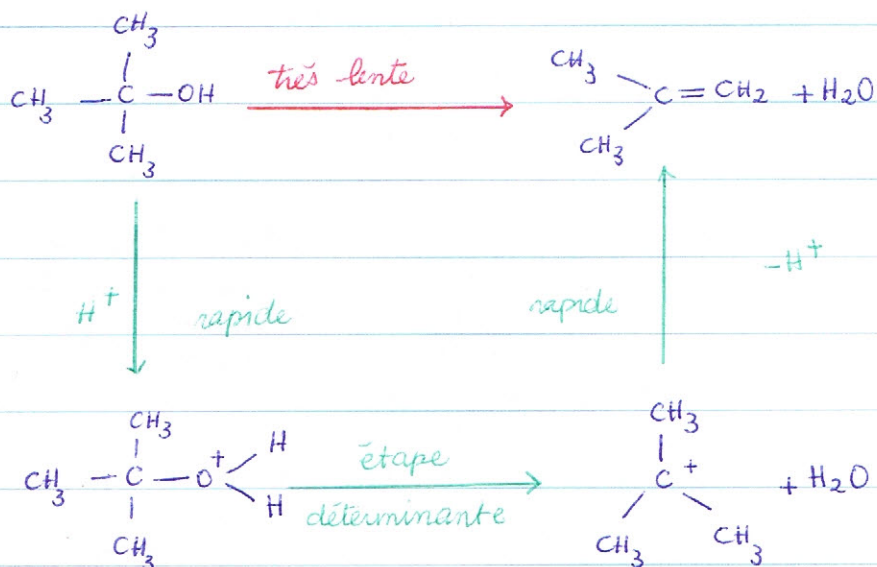


## types de catalyse :

- Catalyseur : espèce chimique qui diminue l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction, accélère la réaction, ne modifie pas le bilan réactionnel et se trouve intact à la fin.

\* Catalyse homogène : (une seule phase)

Exemple 1 :  $H^+$  (catalyse homogène acido-basique)



Exemple 2 : Catalyse homogène redox

La réaction d'oxydation des ions d'iode  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  pour obtenir du diiode  $I_2$  et des ions sulfate  $SO_4^{2-}$  est catalysée par les ions ferreux  $Fe^{2+}$

\* Catalyse hétérogène : (plusieurs phases)

Exemple : hydrogénation catalytique sur platine



note :

nombre de C > 6  $\rightarrow$  liquide