

Partie Cinétique Chimique

Introduction

Description d'une transformation



l'aspect quantitatif et l'aspect thermodynamique



ne dépendent que des états **initial** et **final**



l'aspect dynamique ou cinétique



nécessite la connaissance du mécanisme réactionnel,

Cinétique chimique : étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des événements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

Qualitativement, on remarque qu'il existe :

- ❑ des réactions « **rapides** » : par exemple les réactions de dosage
- ❑ et des réactions très « **lentes** » : oxydation de la plupart des métaux à l'air,

Vitesse et lois de Vitesse

I. Vitesse de réaction

Vitesse : variation d'une grandeur par une unité de temps.

La vitesse d'une réaction chimique est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif R (V_R), soit par rapport à l'apparition d'un produit P (V_P).

$$\text{Vitesse} = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

Variation de concentration du **réactif est négative** (le réactif disparaît)

Variation de concentration du **produit est positive** (le produit apparaît).

1. Equations cinétiques



phase liq. : $v = -(1/\nu_A) \cdot (d[A]/dt) = -(1/\nu_B) \cdot (d[B]/dt) = (1/\nu_C) \cdot (d[C]/dt) = (1/\nu_D) \cdot (d[D]/dt)$

ν_A ν_B ν_C ν_D
= vitesse de disparition et d'apparition ou de formation du constituant i.

phase gaz: $v = - (1/\nu_A) \cdot (dp_A / dt) \dots p_i =$ pressions partielles des constituants i

réaction homogène (1 seule phase): $v = (1/\nu_i) \cdot (d[I]/dt) \quad \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

réaction hétérogène: (plusieurs phases): on divise par la surface occupée par le constituant i

$v = (1/\nu_i) \cdot (dn_i/S) \cdot (1/dt) = (1/\nu_i) \cdot (d\sigma_i/dt) \quad \text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ $\sigma_i =$ concentration surfacique

2 Loi de vitesse ou loi cinétique

pour les réactions en système fermé, isochore et homogène.

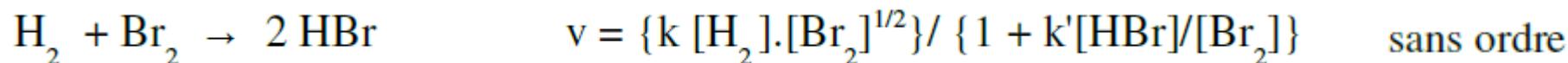
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \qquad v = k \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta$$

k = constante de vitesse de la réaction

$\alpha, \beta =$ ordres partiels / réactifs A et B **$\alpha + \beta =$ ordre global** de la réaction

α, β peuvent être entiers, fractionnaires ou nuls.

Ex:	Réactions	loi de vitesse	
	$3\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$v = k [\text{NO}]^2$	ordre 2



Réaction d'ordre 0 : La réaction d'ordre **zéro** est celle dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

$$v = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \quad v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0 = k$$

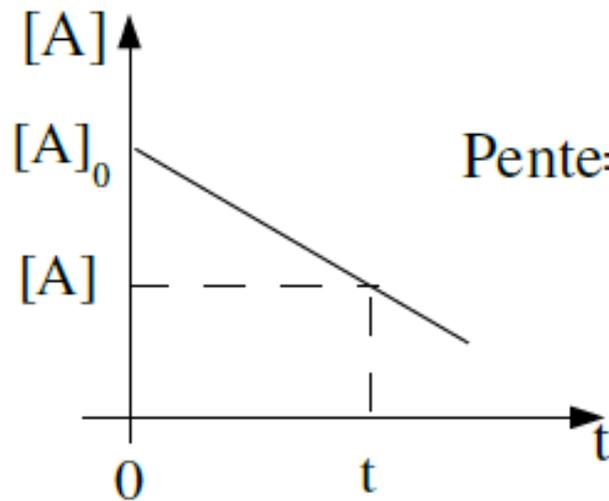
$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k$$

$$d[\text{A}] = -k dt$$

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

$$[\text{A}] - [\text{A}]_0 = -k(t - 0) \quad \longrightarrow \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

L'équation d'une droite dont la pente est $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$. La constante k est mesurée en $[\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$.



$$\text{Pente} = ([A]_0 - [A]) / 0 - t = -k$$

fig: Cinétique d'ordre 0

$$t_{1/2} = [A]_0 / (2k)$$

Réaction d'ordre 1 : la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

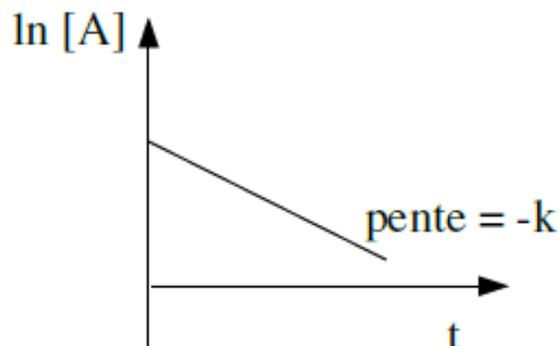
$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - 0)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Ou
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$



$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k \quad \text{unités de } k = s^{-1}$$

Réaction d'ordre 2 :

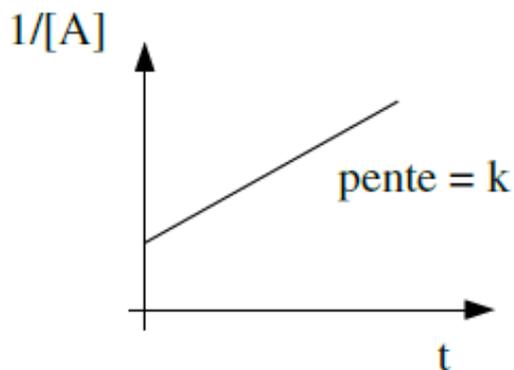
$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

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

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

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$t_{1/2} = 1 / (k \cdot [A]_0) \quad \text{unités de } k = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Tableau récapitulatif

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
0	Vitesse = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de t	-pente	mol/L·s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A]$ fonction de t	-pente	s ⁻¹	$\frac{0,693}{k}$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A]$ fonction de t	pente	L/mol·s	$\frac{1}{k[A]_0}$

Comment trouver l'ordre d'une réaction?

Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre *zéro* si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
- d'ordre *un* si la vitesse double;
- d'ordre *deux* si la vitesse quadruple;
- d'ordre *trois* si la vitesse augmente d'un facteur 8.

- Si le graphique de $[A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre zéro**.
- Si le graphique de $\ln [A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre 1**.
- Si le graphique de $1/[A]$ en fonction de t donne une droite, la réaction est d'**ordre 2**.

● Facteurs cinétiques

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

- Les concentrations des réactifs
- La température du milieu
- La présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs)

● ** Influence de la température

Dans l'expression de la vitesse : $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$

k est indépendant des concentrations et du temps

k dépend de la réaction étudiée et de la température

L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction.

● Loi d'Arrhenius

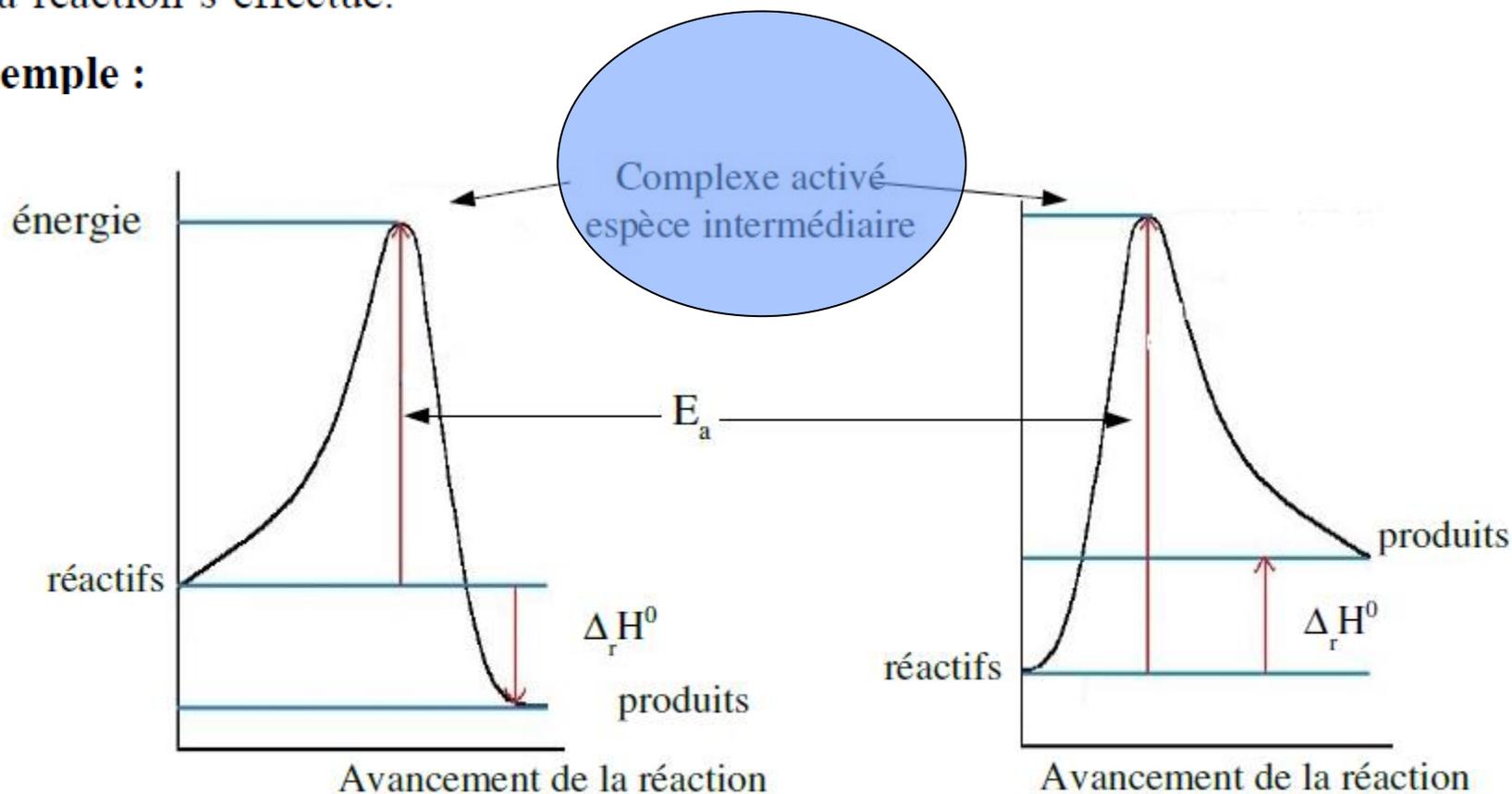
l'expression de k selon la *loi d'Arrhenius*: $k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$

E_a : énergie d'activation de la réaction en kJ.mol⁻¹

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou le facteur de fréquence

L'énergie d'activation (E_a), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue.

Exemple :

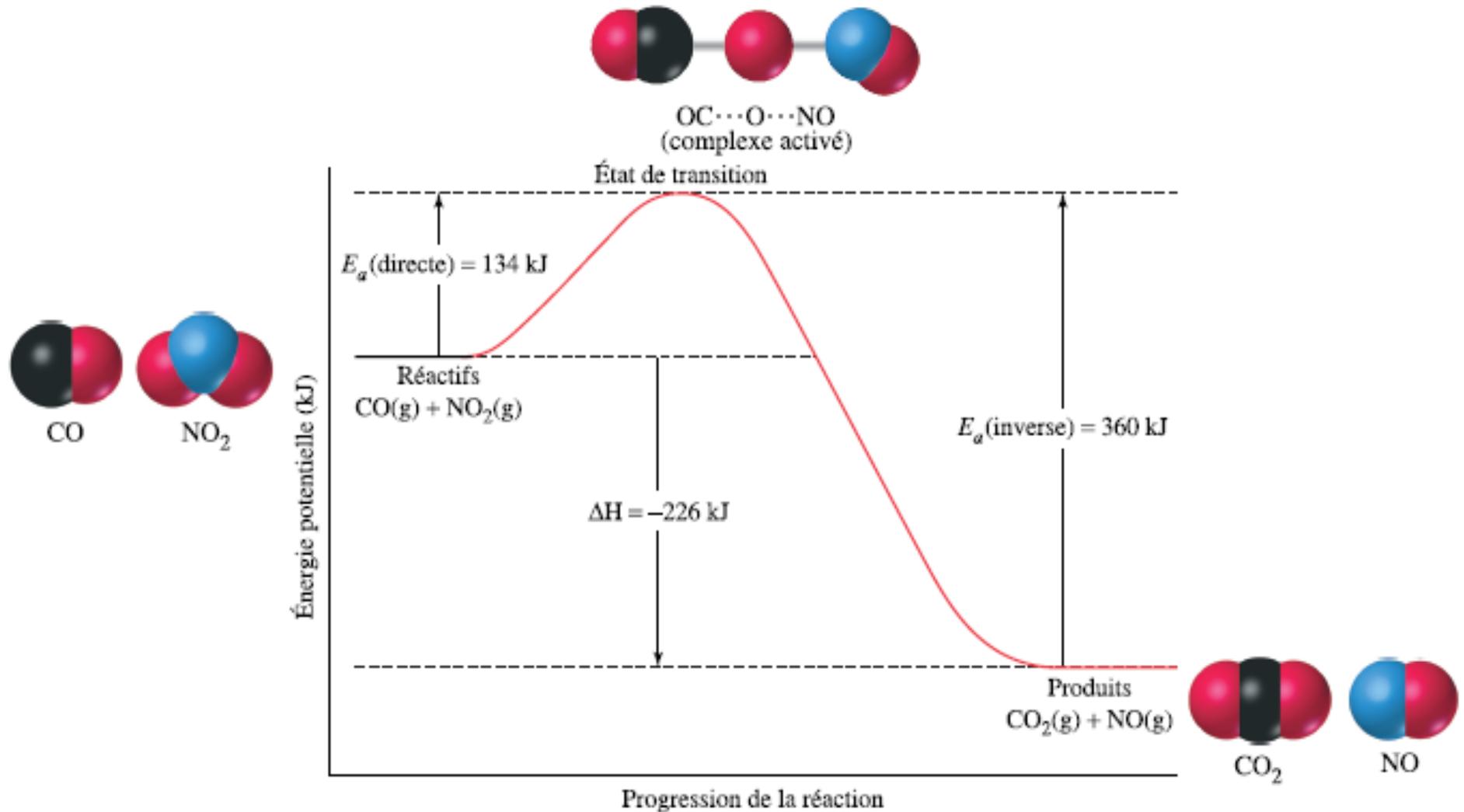


$\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0 < 0$
réaction exothermique

$\Delta_r H^0$ ou $\Delta_r U^0 > 0$
réaction endothermique

L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé complexe activé. C'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

Exemple



Et en prenant le log. Népérien:

$$\ln k = -(E_a/RT) + \ln A$$

Par conséquent, si k est déterminée expérimentalement à plusieurs températures et $\ln k$ vs $1/T$ est tracée E_a peut être calculée à partir de la pente de la courbe.

Si nous connaissons la constante k à deux températures T_1 et T_2 la constante de vitesse est k_1 et k_2 :

$$\ln k_1 = -(E_a/RT_1) + \ln A$$

$$\ln k_2 = -(E_a/RT_2) + \ln A$$



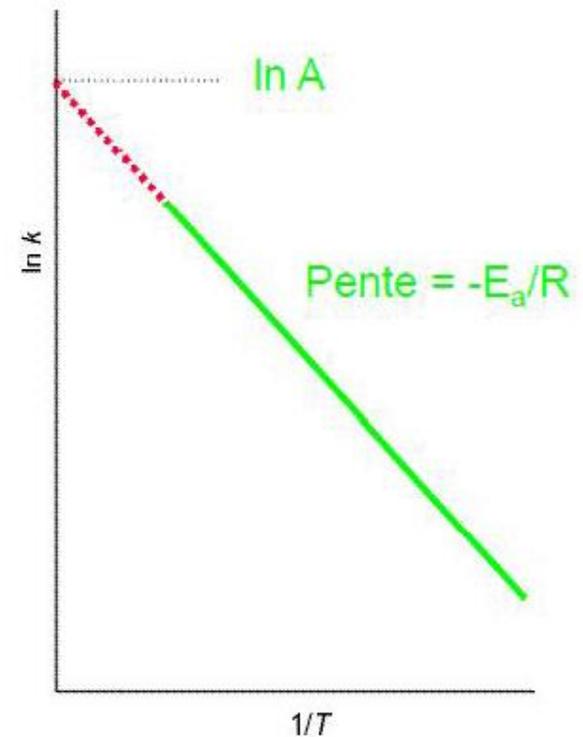
$$\ln k_1 - \ln k_2 = [-E_a/RT_1 + \ln A] - [-E_a/RT_2 + \ln A]$$



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



E_a



II. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

II.1. Définition :

On peut évaluer l'ordre partiel par rapport à un réactif par la méthode d'isolement.

Soit une réaction $aA + bB \rightarrow cC$ admettant un ordre avec : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Pour déterminer l'ordre partiel α , on part d'un large excès de réactif B.

Sa concentration [B] peut donc être considéré comme constante au cours du temps.

$$v = k_{obs} [A]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{obs} = k [B]_0^\beta$$

La réaction apparaît donc comme étant d'ordre α alors qu'elle est en réalité d'ordre $\alpha + \beta$. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre.

α est appelé ordre observé ou ordre apparent. De même le coefficient de vitesse k_{obs} est dit coefficient de vitesse observé ou apparent.

La dégénérescence de l'ordre d'une réaction peut être voulue pour simplifier la loi de vitesse

Les mécanismes de réaction

I. Les mécanismes de réaction

Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits.

II. Les réactions élémentaires

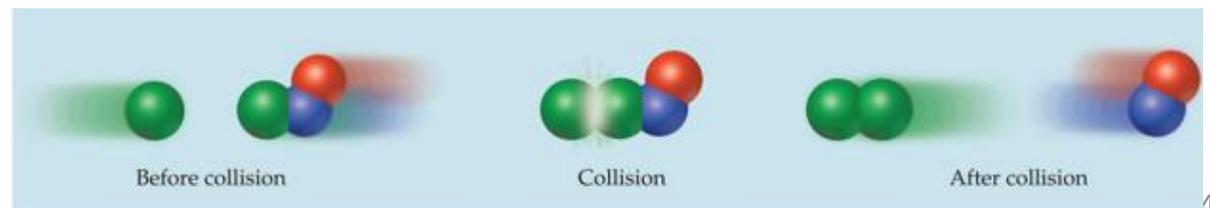
Définition : Un acte (ou processus) élémentaire est une réaction se déroulant au niveau moléculaire en **une seule étape**, c'est-à-dire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires et qui ne met en jeu **qu'une, deux ou plus rarement trois molécules**.



Conditions de bases pour qu'un acte élémentaire puisse avoir lieu (la théorie des collisions)

a) Critère 1 : Les molécules doivent entrer en collision

Pour que des molécules puissent réagir, il faut qu'elles se rencontrent. Il faut donc que leur concentration soit suffisante. L'augmentation de la concentration des réactifs va augmenter la vitesse de l'acte élémentaire.



b) Critère 2 : Les molécules se heurtant doivent posséder une énergie minimale

Les réactifs ont à passer une barrière énergétique pour que la réaction se produise.

LOI DE VAN'T HOFF POUR LES ACTES ELEMENTAIRES

Molécularité d'un acte élémentaire

La **molécularité** est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire.

Un acte élémentaire met en jeu 1, 2 et plus rarement 3 réactifs en jeu.

- Une réaction élémentaire est dite **monomoléculaire** si elle consiste en la décomposition spontanée d'une seule molécule ; elle est décrite par une loi de vitesse d'ordre 1.

Exemple : La décomposition du cyclobutane en phase gazeuse en éthylène



- Si elle implique une collision entre 2 espèces, elle est dite **bimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 2.

Réaction bimoléculaire : molécularité = 2 (plus fréquentes)



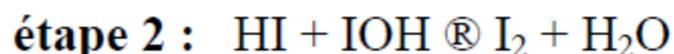
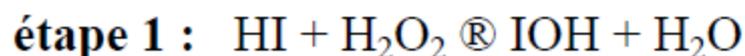
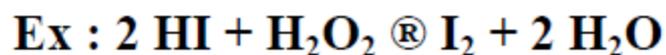
- Si elle implique une collision entre 3 espèces, elle est dite **trimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 3.

Réaction	Vitesse	Ordre	Molécularité
$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}^\bullet$	$v = k [\text{Br}_2]$ mise en jeu d'une molécule	1	1
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	$v = k [\text{H}_2][\text{F}_2]$ le choc de deux molécules provoque la réaction	2	2
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$v = k [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ la réaction implique le choc entre trois molécules	3	3

Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stoechiométriques (**Règle de VAN'T HOFF**) , ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.

III. Les réactions complexes

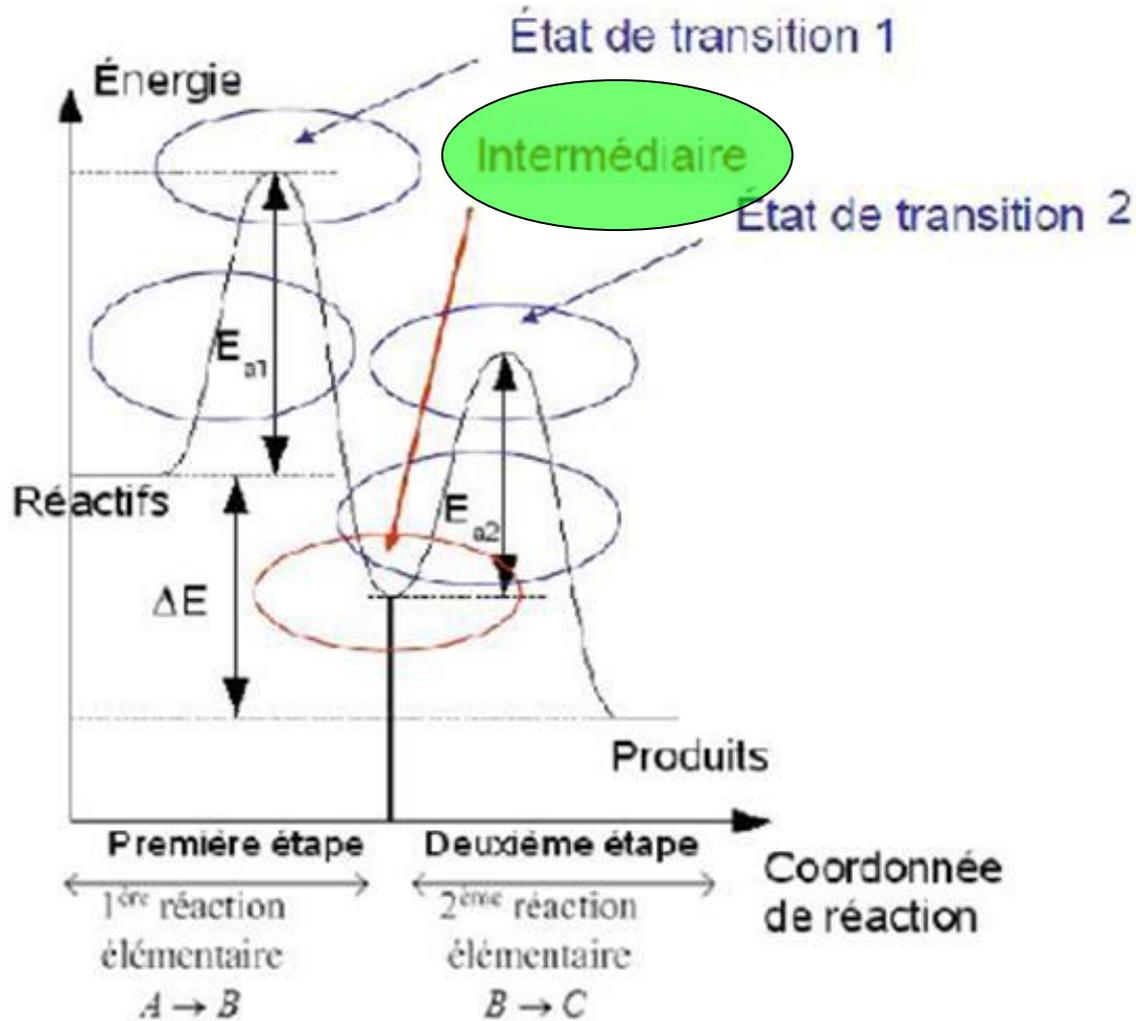
III.1. Définition : Ce sont des réactions composées de plusieurs réactions élémentaires s'effectuant successivement ou simultanément.



IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

intermédiaire réactionnel: lors d'une réaction complexe, les intermédiaires réactionnels (IR) disparaissent une fois la réaction terminée.

Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction complexe** :
2 états de transition ou plus

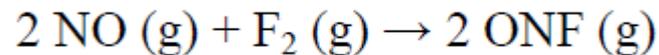


III.2. Etape cinétiquement déterminante (étape limitante)

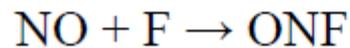
Définition :

La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape *la plus lente* (l'étape limitante). Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

Exemple



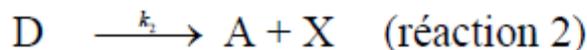
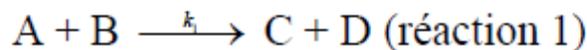
Mécanisme : cette réaction se produit en deux étapes :



- La somme des étapes donne bien la réaction globale.
- La loi de vitesse de l'étape lente est : $v = k [\text{NO}][\text{F}_2]$
- Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente \Rightarrow la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

OBTENTION GÉNÉRALE DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE

un exemple comment exprimer $\frac{d[A]}{dt}$. On a trois réactions simultanées :



Si la réaction (1) a lieu toute seule, on peut écrire : $v_1 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta$

Si la réaction (2) a lieu toute seule, on peut écrire : $v_2 = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = k_2 [D]^\gamma$

Si la réaction (3) a lieu toute seule, on peut écrire : $v_3 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_3 = k_3 [A]^\delta$

La variation globale de A est due à la variation de A due à la réaction (1) + variation de A due à la réaction (2) + variation de A due à la réaction (3). Soit $d[A] = (d[A])_1 + (d[A])_2 + (d[A])_3$. On obtient :

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_3. \text{ On en déduit : } \frac{d[A]}{dt} = -v_1 + v_2 - 2v_3$$

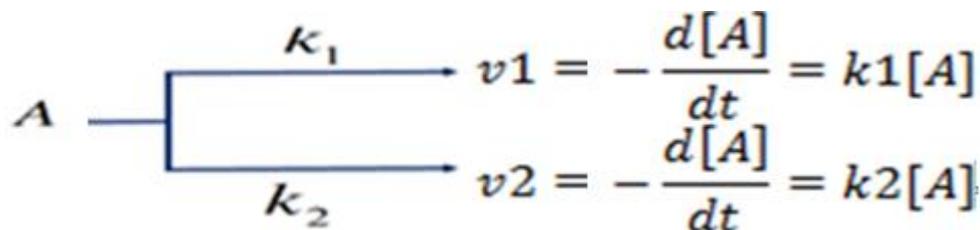
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A]^\alpha [B]^\beta + k_2 [D]^\gamma - 2k_3 [A]^\delta$$

Moyen mnémotechnique : si A est un réactif : signe (-). Si A est un produit : signe (+). On met devant le signe (+) ou (-) le coefficient stœchiométrique devant A.

III. 3. Types de de réactions complexes

III. 3. 1. réactions compétitives dites aussi réactions parallèles

Elles sont constituées de réactif commun c'est-à-dire deux réactions ayant les même réactifs mais formant des produits différent. On peut les schematiser par :



1) Lois de vitesse

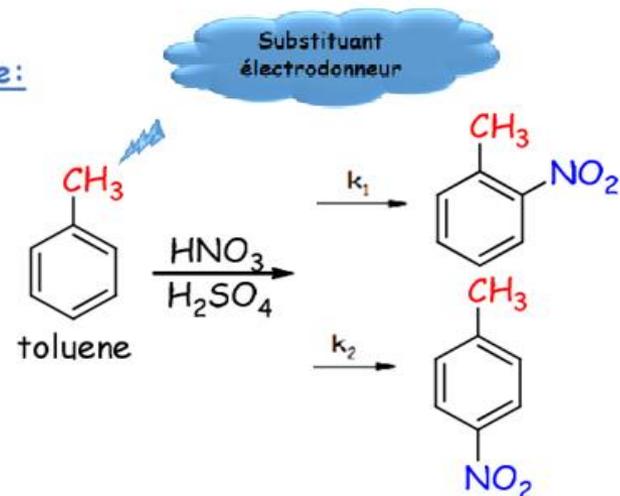
$$v_A = d[A] / dt = -v_1 - v_2 = -(k_1+k_2)[A]$$

$$v_B = d[B] / dt = v_1 = k_1[A]$$

$$v_C = d[C] / dt = v_2 = k_2[A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1[A] + k_2[A] = [A](k_1 + k_2) = k'[A]$$

Exemple:



2) Calculs des concentrations en fonction du temps

A → B

A → C

→ On intègre les équations de vitesse des constituants, et on trouve :

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -(k_1 + k_2)t \Leftrightarrow [A] = [A]_0 \times e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 \times e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\Rightarrow [B] - [B]_0 = -\frac{k_1}{k_1 + k_2}[A]_0 \times e^{-(k_1 + k_2)t} + \frac{k_1}{k_1 + k_2}[A]_0$$

$$\Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2}[A]_0 \times (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \text{ si } [B]_0 = 0$$

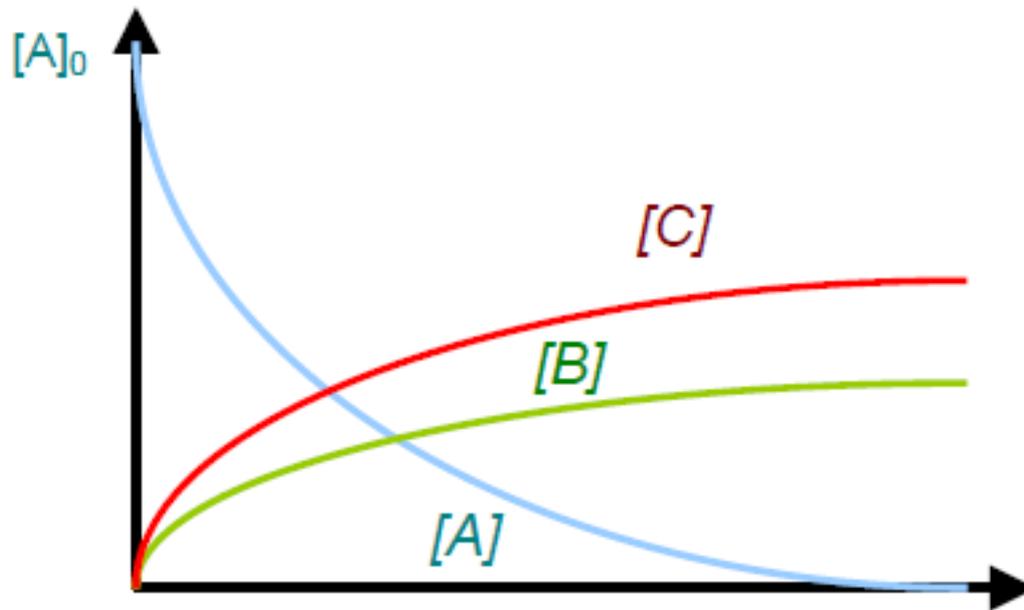
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 \times e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\Rightarrow [C] - [C]_0 = -\frac{k_2}{k_1 + k_2}[A]_0 \times e^{-(k_1 + k_2)t} + \frac{k_2}{k_1 + k_2}[A]_0$$

$$\Leftrightarrow [C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2}[A]_0 \times (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \text{ si } [C]_0 = 0$$

3) Comparaison des vitesses

Si l'on trace la courbe des concentrations en fonction du temps, on obtient :



Ici, on voit que $[C]_f > [B]_f$, on en conclut que la deuxième réaction est la plus rapide, ou $k_2 > k_1$.

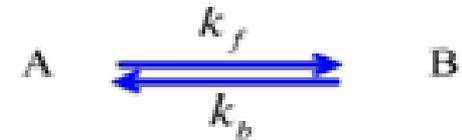
III. 3. 2. réactions réversibles ou réactions inverses

Une réaction réversible survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs.

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_f[A] - k_b[B]$$

$$[A]_t = [A]_o - x$$

$$[B] = x$$



Initial Concentration: $[A]_o$ 0

Concentration after time t: $[A]$ $[B]$

$$\frac{dx}{dt} = k_f([A]_o - x) - k_b x$$

b) cas A + B <-> C + D

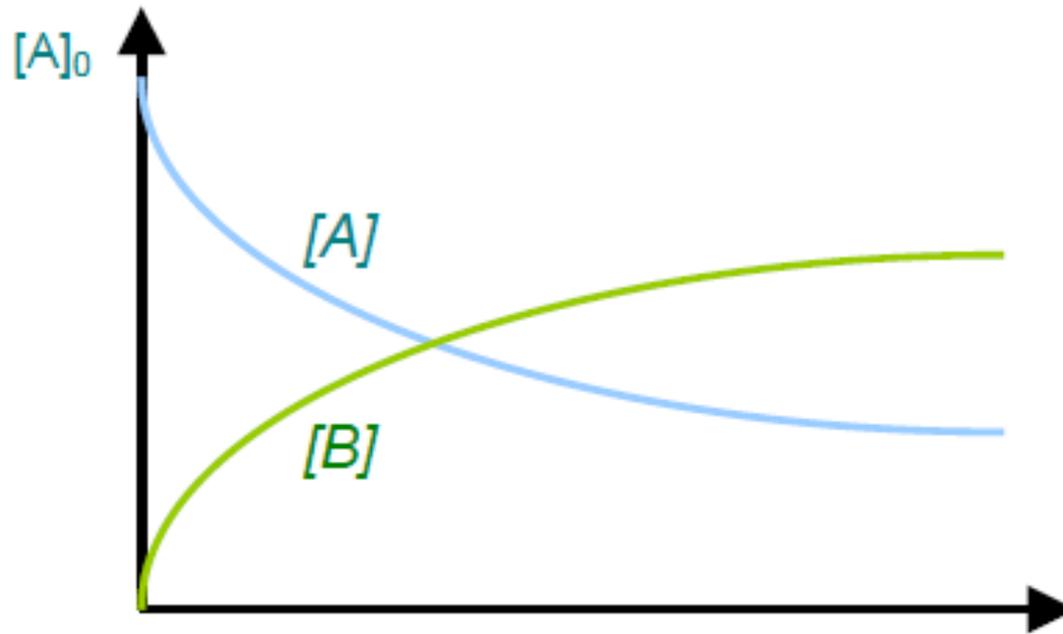
On aura : $v = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A].[B] - k_{-1}[C].[D]$. En posant $[C]=x, [A]_0=a$ et $[B]_0=b$, on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_{-1}x^2$$

et

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

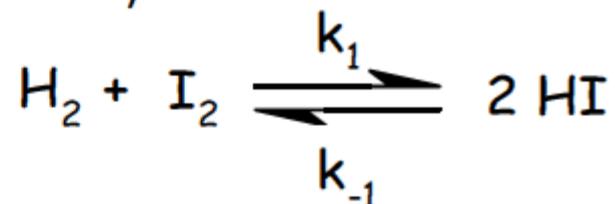
3) Comparaison des vitesses



La réaction finit par atteindre un équilibre, qui dépend des constantes de vitesses des réactions opposées. Plus les réactions sont rapides, plus l'équilibre est rapidement atteint.

Exemple

Réactions réversibles : à l'équilibre et inverses



vitesse de disparition des réactifs : $-\frac{dx}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$
(sens direct de la réaction)

vitesse d'apparition des réactifs : $\frac{dx'}{dt} = k_{-1}[\text{HI}]^2$
(sens inverse de la réaction)

Équilibre thermodynamique :
(Van't Hoff, loi action de masse)

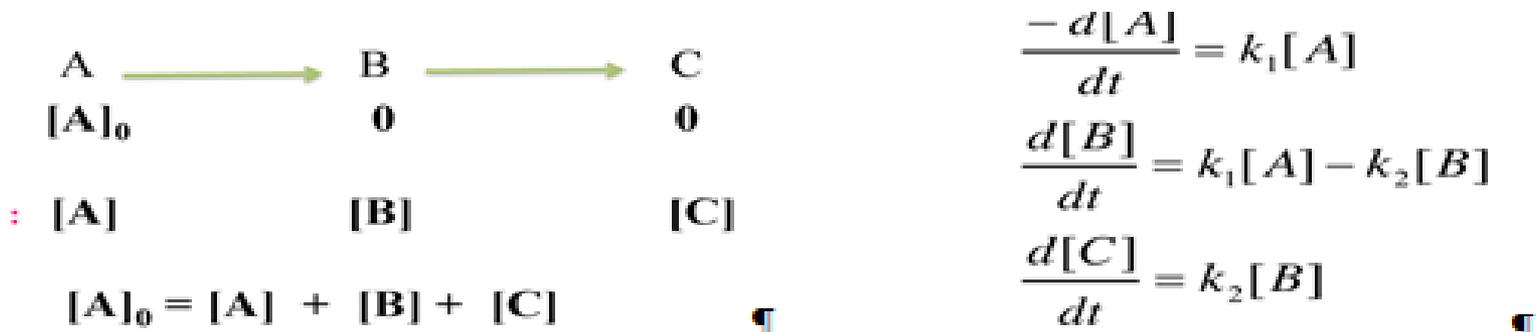
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Équilibre cinétique :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

III. 3. 3. réactions successives ou consécutives



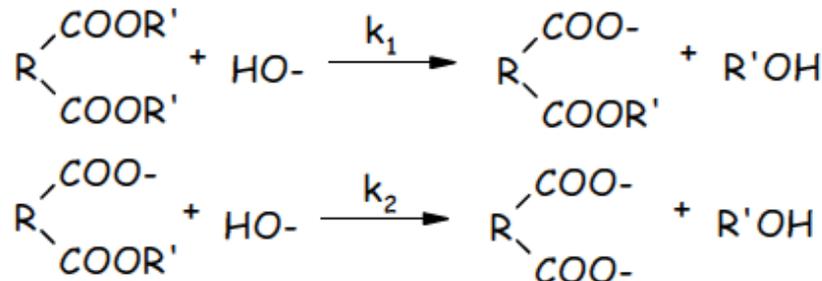
2) Calculs des concentrations en fonction du temps

On trouve comme résultats de ces équations :

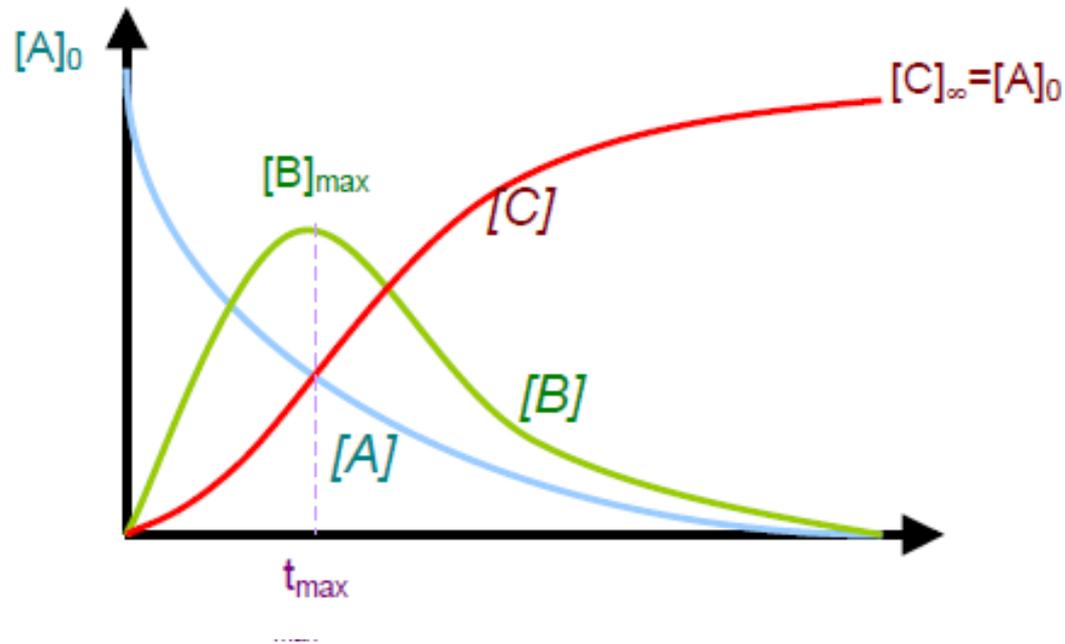
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \qquad [B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

Exemple



3) Comparaison des vitesses



Cette fois-ci on observe des allures particulières pour chaque réactant. On remarque qu'au bout d'un certain temps t_{\max} , dit **temps d'induction**, la concentration en B est maximale.

$$\text{à } t_{\max} \longrightarrow \frac{d[B]}{dt_{\max}} = k_1[A]_{\max} - k_2[B]_{\max} = 0 \longrightarrow \frac{[A]_{t_{\max}}}{[B]_{t_{\max}}} = \frac{k_2}{k_1}$$

Si la deuxième réaction est la plus rapide, alors on observe que la réaction tend vers $A \rightarrow C$, et qu'on n'observe presque pas de B.