

Chapitre IV: Cinétique chimique

I- Introduction

La thermodynamique ne s'intéresse qu'à des états d'équilibres (états initiaux et états finaux) et au sens probable d'une réaction. Par contre la cinétique se base sur l'évolution chronologique d'une réaction chimique (variation dans le temps de composition du mélange réactionnel et de degré de l'avancement) et au chemin suivi par celle-ci (son mécanisme).

II- Définitions:

La cinétique chimique est une partie de la chimie qui traite la vitesse des réactions chimiques

II- 1- Types de réactions

II- 1- a Réaction homogène :

Une réaction chimique est dite homogène si:

- Toutes les substances mises en jeu se présentent sous un même état physique (solide, liquide ou gazeux).
- Le mélange réactionnel n'est constitué que d'une seule phase homogène.
- Les parois du récipient (ou du réacteur) n'intervienne pas dans la réaction.

II- 1- b Réaction élémentaire :

Une réaction qui se déroule en une étape unique porte le nom de réaction élémentaire.

Elles peuvent être classées en :

- Réactions élémentaires monomoléculaires : de type $A \rightarrow \text{Produits}$;
- Réactions élémentaires bimoléculaires : de type $2A \rightarrow \text{Produits}$ ou $A+B \rightarrow \text{Produits}$;
- Réactions élémentaires trimoléculaires : de type $2A+B \rightarrow \text{Produits}$ ou $A+B+C \rightarrow \text{Produits}$.

II- 1- c Réaction non élémentaire :

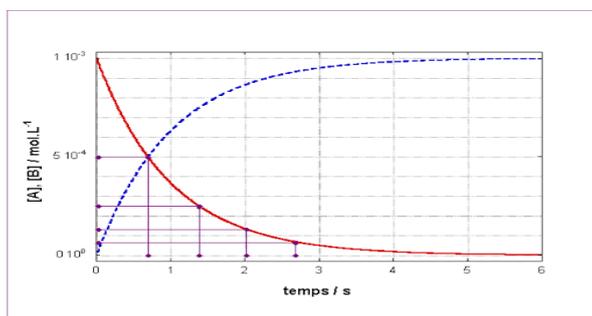
Une réaction qui se déroule en plusieurs étapes et qui représente la somme de ces étapes porte le nom de réaction non élémentaire.

II-2 Vitesse d'une réaction :

On définit la vitesse de formation (disparition) d'un constituant par la variation de la concentration de ce constituant en fonction du temps.

Soit la réaction: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Au cours du temps ; les quantités des réactifs diminues et les quantités des produits augmentes(comme le montre le diagramma ci-dessout)



II-2-1 Vitesse instantanée

Soit une réaction chimique d'un réactif A se transformant en un produit B : $A \longrightarrow B$

Au cours du temps ; la quantité de A diminue et la quantité de B augmente.

La vitesse v_{dA} de disparition de A est négative $v_{dA} = -\frac{dn_A}{dt}$

La vitesse v_{fB} de formation de B est positive $v_{fB} = \frac{dn_B}{dt}$

Remarque :

- Habituellement les réactions se déroulent dans une enceinte de volume constant, les vitesses sont alors exprimées en fonction des concentrations : $v_{dA} = -\frac{d[A]}{dt}$ et $v_{fB} = +\frac{d[B]}{dt}$.
- La vitesse est une grandeur positive.
- Les vitesses s'expriment alors en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou $\text{mol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

II-2-2 Vitesse moyenne

Soit la réaction : $aA \rightarrow bB$

La vitesse moyenne de la formation du produit B entre t_1 et t_2

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

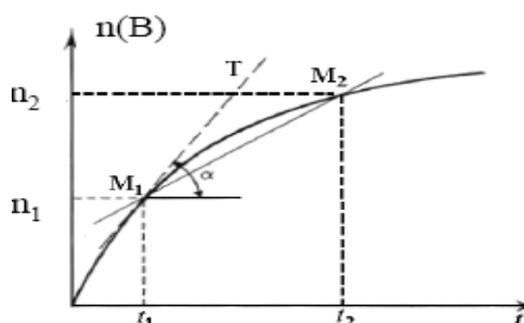


Figure 1: Evolution de la vitesse de formation et/ou de disparition de produit

On appelle vitesse moyenne une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné. Cette vitesse est égale à la quantité de matière en produit formé entre t_1 et t_2 divisée par l'écart entre ces deux temps.

II-2-3 Vitesse volumique (Vitesse spécifique instantanée par unité de volume)

Pour un constituant A_i de concentration $[A_i]$, on définit

- La vitesse de disparition d'un réactif A_i s'écrit : $v_d(t_i) = \frac{v_d(A_i)}{Vol} = -\frac{1}{Vol} \frac{d(n_{A_i})}{dt} = -\frac{d(n_{A_i})/Vol}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt}$
- La vitesse de formation d'un produit B_i s'écrit : $v_f(t_i) = \frac{d[B_i]}{dt}$

II-2-4 Vitesse globale

Soit la réaction: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Si les coefficients stœchiométriques a, b, c et d sont différents les vitesses v_A , v_B , v_C et v_D sont différentes ; on définit alors une vitesse de réaction globale comme suit :

$$v(t) = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d} \implies v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Le signe (-) désigne la vitesse de disparition.

Le signe (+) désigne la vitesse de formation.

II-3 Avancement de la réaction :

L'avancement d'une réaction est noté par la lettre grecque ξ (ksi) est défini par :

$$\xi \text{ (mole)} = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{v_i}$$

$n_i(t=0)$ est la quantité initiale de l'espèce i.

$n_i(t)$ étant sa quantité dans l'état d'avancement considéré.

v_i est la valeur algébrique du coefficient stœchiométrique (son nombre stœchiométrique dont le signe est négatif si le constituant est un réactif de départ et positif si c'est un produit de la réaction).

Considérons la réaction suivante : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\xi \text{ (mole)} = -\frac{n_A(t) - n_A(t=0)}{a} = -\frac{n_B(t) - n_B(t=0)}{b} = +\frac{n_C(t) - n_C(t=0)}{c} = +\frac{n_D(t) - n_D(t=0)}{d}$$

L'avancement d'une réaction, permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction).

on peut donc définir la vitesse spécifique associée a l'expression générale d'une réaction chimique

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \text{ exprimée en mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (concentration. Temp}^{-1}\text{)}$$

Appliquée à notre réaction :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

IV- Les principaux facteurs cinétiques

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

- La concentration des réactifs.
- La température du milieu.
- La présence d'un catalyseur.

IV - 1 Concentration

IV - 1-1 Loi de vitesse :

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La vitesse de formation des produits augmente si l'on fait croître la concentration des réactifs A et B. En effet, si la concentration initiale de A ou de B augmente, la probabilité de chocs efficaces entre ces réactifs augmente aussi.

De façon générale, la vitesse d'une réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations des réactifs selon la loi de vitesse :

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

k : constante de vitesse de elle est indépendante des concentrations ; elle dépend uniquement de la température ;

α : ordre partiel par rapport à A ;

β : ordre partiel par rapport à B ;

$\alpha + \beta$: ordre global ou total de la réaction.

Remarque : les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

IV - 1-2 Equation cinétique et ordre de réaction

Les équations cinétiques seront établies pour les ordres 0,1 et 2 en se limitant aux système comportant un seul réactif (réactions élémentaires monomoléculaires) , c-à-d des réactions de type $A \rightarrow$ Produits, la vitesse de la réaction s'écrit dans ce cas comme suit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \dots \dots \dots (1)$$

IV - 1-2- a- Réaction d'ordre 0 ($\alpha=0$)

Pour $\alpha=0$ la relation (1) devient $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$

la réaction d'ordre zéro est celle dont la vitesse ne dépend pas de la concentration des réactifs.

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

Après intégration on obtient : $[A]_t = [A]_0 - akt \dots \dots \dots (2)$ (équation cinétique)

$$\Rightarrow k = \frac{[A]_0 - [A]_t}{at} \text{ en mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$[A]_0$: est la concentration initiale en A.

$[A]_t$: est la concentration en A au bout du temps t.

$[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :

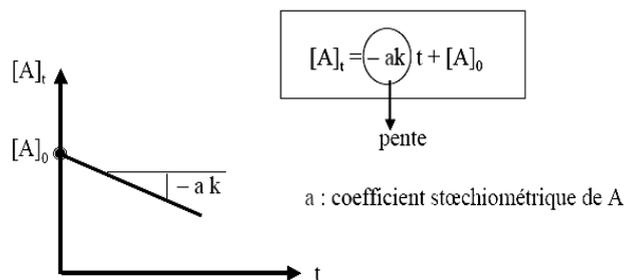


Figure 2: Variation de concentration A en fonction du temps.

-Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

$t_{1/2}$: c'est le temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif ?

à $t = t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = [A]_0/2$, en remplaçant dans l'équation cinétique (2), on obtient :

$$[A]_0/2 = [A]_0 - a k t_{1/2} \Rightarrow a k t_{1/2} = [A]_0 - [A]_0/2 = [A]_0/2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a k} \frac{[A]_0}{2}$$

Ordre 0 $\Rightarrow t_{1/2}$ est proportionnel de $[A]_0$

IV - 1-2- b- Réaction d'ordre 1 ($\alpha=1$)

Pour $\alpha=1$ la relation (1) devient $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -a k dt$

On intègre : $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_0^t dt$

Après intégration on obtient : $\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -a k t \dots\dots(3)$ (équation cinétique)

D'où : $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -a k t$

$\ln[A]$ varie linéairement en fonction de t :

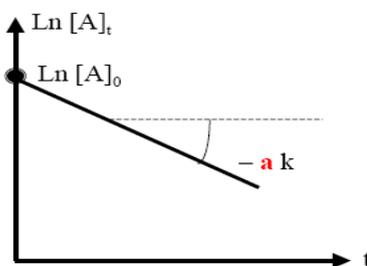


Figure 3: Variation de $\ln[A]$ en fonction du temps.

$$\Rightarrow k = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]_t}{a t} = \frac{1}{a t} \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) \Rightarrow k = -\frac{1}{a t} \ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) \text{ en } (\text{temps})^{-1}.$$

-Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

à $t = t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = [A]_0/2$, en remplaçant dans l'équation cinétique (3), on obtient :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \ln \frac{[A]_0 / [A]_0}{2} = -akt_{1/2} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -ak t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$$

Ordre 1 $\Rightarrow t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$

III- 1-2- c- Réaction d'ordre 2 ($\alpha=2$)

Pour $\alpha=2$ la relation (1) devient $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt$

On intègre : $\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = ak \int_{t=0}^t dt$

D'où : $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = akt \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + akt \dots \dots \dots (4)$ (équation cinétique)

ou : $[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + a[A]_0 kt}$

Ordre 2 $\Rightarrow k$: en mol⁻¹.L.s⁻¹

$\frac{1}{[A]_t}$ varie linéairement en fonction de t :

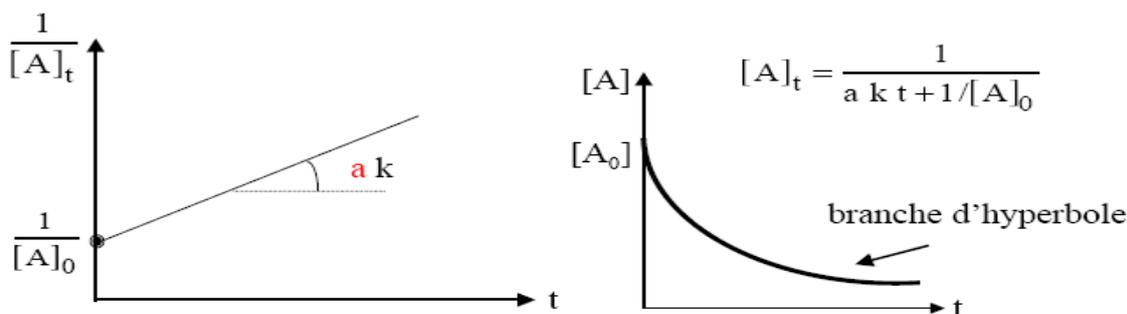


Figure 4 : Variation de $\frac{1}{[A]_t}$ en fonction du temps.

Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

à $t = t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = [A]_0/2$, en remplaçant dans l'équation cinétique (4), on obtient :

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + akt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Ordre 2 $\Rightarrow t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$

Cas général:

Généralement le temps de réaction t_x , correspond au temps écoulé depuis le début de la réaction jusqu'à ce que la quantité x du réactif ait été consommée.

Exemple: A $t_{1/4}$: $\frac{1}{4}$ du réactif a réagi \Rightarrow reste $\frac{3}{4} \Rightarrow [A]_t = \frac{3}{4}[A]_0$.

$$\text{Donc pour : } \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -akt \Rightarrow t = \frac{1}{ak} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{ak} \ln \frac{[A]_0}{\frac{3}{4}[A]_0} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{ak} \ln \frac{4}{3}$$

Tableau récapitulatif

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Equation cinétique	$[A] = [A]_0 - akt$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$ ou $[A] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{1}{ak} \frac{[A]_0}{2}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$
Constante de vitesse	$\frac{[A]_0}{2at_{1/2}}$	$\frac{\ln 2}{at_{1/2}}$	$\frac{1}{at_{1/2}[A]_0}$
Unité de k	Concentration. temps ⁻¹	temps ⁻¹	Concentration ⁻¹ . temps ⁻¹
La vitesse v	$k \cdot [A]^0$	$k \cdot [A]^1$	$k \cdot [A]^2$

III- 1-3 Détermination de l'ordre global d'une réaction par l'équation cinétique

a- Méthode numérique :

On calcule la constante de vitesse pour différent couples (t, [A]_t) ; (donné par l'expérience) pour chaque ordre (0,1 et 2).

L'ordre est déterminé lorsque k est constante.

b- Méthode graphique

On trace les graphes pour chaque ordre [A]=f(t), ln[A]=f(t) et 1/[A] = f(t) celui donnant une droite permet de conclure sur l'ordre de la réaction.

III- 1-4 Loi des vitesses en fonction des pressions partielles

La vitesse peut être exprimée en fonction des pressions partielles :

$$v = - \frac{dP_A}{dt} = ak(P_A)^\alpha$$

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Equation cinétique	$(P_A)_t = (P_A)_0 - akt$	$\ln(P_A)_t = \ln(P_A)_0 - akt$	$\frac{1}{(P_A)_t} = \frac{1}{(P_A)_0} + akt$
Constante de vitesse	$\frac{(P_A)_0 - (P_A)_t}{at}$	$\frac{1}{at} \ln \frac{(P_A)_0}{(P_A)_t}$	$\frac{1}{at} \left(\frac{1}{(P_A)_t} - \frac{1}{(P_A)_0} \right)$
Unité de k	pression. temps ⁻¹	temps ⁻¹	pression ⁻¹ . temps ⁻¹

III- 1-5 Dégénérescence de l'ordre d'une réaction :

D'une manière générale, lorsqu'une réaction chimique qui met en jeu plusieurs réactifs est effectuée avec un grand excès initial de l'un des réactifs, il ya dégenérescence de l'ordre de réaction.

Pour la réaction :



Si $[B]_0 \gg [A]_0$: (le réactif B est en grand excès par rapport à A) $\Rightarrow [B]_t = [B]_0 = \text{const.}$ d'où :
 $v = k'[A]_t^\alpha$ $k' = \text{constante de vitesse apparente} = k[B]_0^\beta$

k : constante de vitesse réelle, dépend uniquement de T.

k' : constante de vitesse apparente, dépend de la concentration initiale de B.

L'ordre apparent de la réaction chimique est α mais l'ordre réelle est $\alpha + \beta \Rightarrow$ donc il ya Dégénérescence de l'ordre. Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné. Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.

Exemple : $[A]_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[B]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Lorsque la réaction est complètement terminée, il ne reste plus de A, mais la concentration restante de B est de $[B] = [B]_0 - [A]_0 = 1,0 - 2,0 \cdot 10^{-2} = 0,98 \text{ mol.L}^{-1}$.

On voit donc que la concentration de B n'a varié que de 2% et peut donc être considérée comme constante. $[B]_t \approx [B]_0$.

La loi de vitesse peut donc s'écrire : $v = k[A]_t^\alpha [B]_t^\beta$

La réaction qui est du second ordre apparaît donc comme étant du premier ordre avec une constante de vitesse $v = k'[A]_t^\alpha$

III- 1 Influence de la température : Loi d'Arrhenius

Plus la température du milieu réactionnel augmente, plus la durée de la transformation diminue. De manière générale, plus la température est élevée, plus les réactions chimiques sont rapides. La dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température trouve dans l'expression de k selon la loi d'Arrhenius.

$$k = A e^{-(E_a/RT)} \quad \text{ou encore} \quad \ln k = \ln(A) - E_a/RT$$

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

E_a : énergie d'activation de la réaction : c'est l'énergie minimal requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision (en Kj.mol^{-1}) ;

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ j.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T : température absolue à laquelle se déroule la réaction (K)

A : facteur de fréquence de la réaction, il est indépendant de la température et il à la même unité que k .

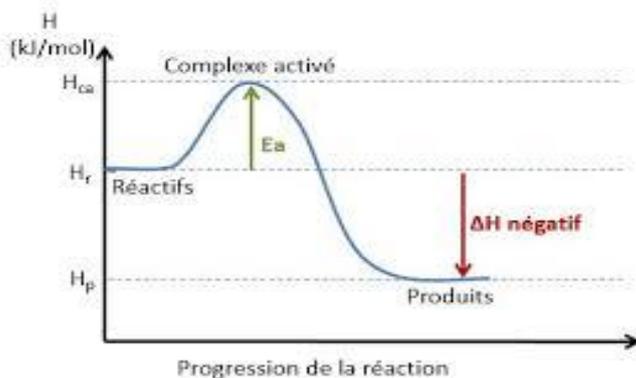


Figure 5 : Progression de la réaction.

La différence d'énergie entre les molécules qui réagissent et le complexe activé représente **l'énergie d'activation**.

III-3 Présence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans intervenir dans l'équation bilan ni modifier l'état d'équilibre et qu'on retrouve intégralement à la fin de réaction. Certaines réactions ne peuvent pas avoir sans catalyseur.

L'énergie d'activation d'une réaction dont on trouve un catalyseur est plus basse que l'énergie d'activation d'une réaction non catalysée.

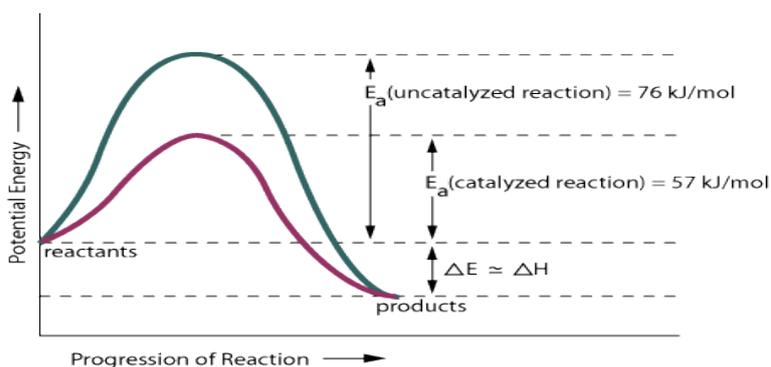


Figure 6 : Progression d'une réaction catalysée et non catalysée.

Remarque

Un corps qui ralentit une réaction est appelé **inhibiteur**.

III-3-1 Type de catalyseur

On classe en général les catalyseurs en trois grandes catégories :

- a- Catalyseur homogène :** lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase (liquide ou gazeuse) la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système (vitesse augmente \Rightarrow concentration augmente).
- b- Catalyseur hétérogène :** lorsque le catalyseur appartient à une autre phase que celle des réactifs, la réaction se déroule à l'interface entre le catalyseur et la phase qui contient les réactifs (vitesse augmente \Rightarrow Interface augmente).
- c- Catalyseur enzymatique :** le catalyseur est une protéine appelée enzyme. La quasi-totalité des réactions chimiques qui se déroulent dans les êtres vivants sont catalysées par des protéines qui possèdent une activité catalytique.
Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment.

Université Badji Mokhtar Annaba
 Faculté des sciences
 Département des sciences de la matière

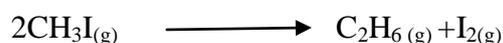
2019/2020

Série de TD N°4

La cinétique chimique

Exercice 01 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition de l'iodure de méthyle, CH₃I, dont l'équation chimique s'écrit :



Pour cela, on a suivi à 25°C, la concentration de CH₃I en fonction du temps. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-après :

t ,min	0	30	60	100	150
(CH₃I), M	0,10	7,75 . 10 ⁻²	6,00 . 10 ⁻²	4,25 . 10 ⁻²	2,79 . 10 ⁻²

A partir de ces résultats,

- Montrer, par calcul, que la cinétique de la réaction est de 1^{er} ordre.
- Quelle est la valeur de la constante de vitesse, k ?
- Calculer le temps de demi-vie.

Exercice 02 :

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de l'anion complexe Ag(OH)₄⁻_(aq) avec l'eau oxygénée. A 25°C, l'énergie d'activation est égale à 40KJ/mol et la constante de vitesse de cette réaction est de 196 s⁻¹. A quelle température la vitesse de la réaction est-elle multipliée par un facteur deux ?