



# *Éléments de cinétique chimique*



Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente est interdite.

# I) Généralité

Lorsqu'une réaction a lieu, le phénomène n'est pas instantané, il y a une durée. La vitesse de déroulement d'une réaction est variable.

## Réactions quasi-instantanées

- Les réactifs sont très rapidement consommés

*Réactions acido-basiques*

*Réactions de précipitation*

## Réactions lentes

- Les réactifs sont lentement consommés

*Réaction d'estérification*

*Synthèse de l'eau, formation du pétrole*



L'objet de la cinétique chimique est donc l'étude de l'évolution d'une réaction au cours du temps.

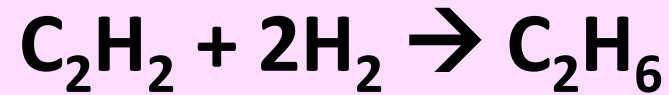


- La cinétique chimique des réactions ou vitesse de déroulement de réaction dépend de facteurs déterminants:

- **Température**
- **Concentration des réactifs**
- **Catalyse**
- **Lumière**



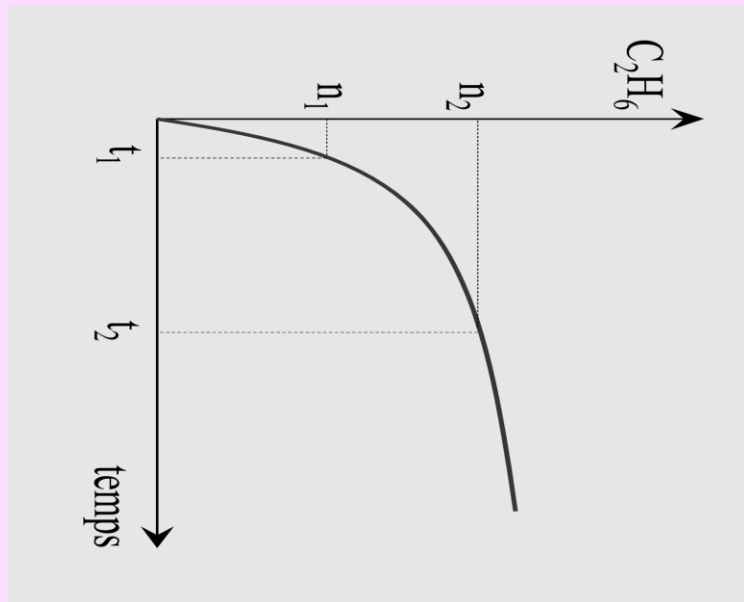
## II) Vitesse de réaction



But : Savoir le temps nécessaire pour l'obtention d'une quantité donnée d'éthane

Comment : En étudiant la vitesse de éthane formé au cours du temps

- Par rapport au produit formé :

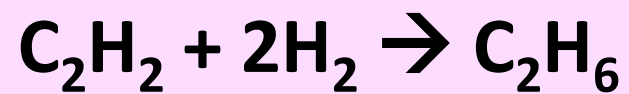


$$\text{Vitesse moyenne : } v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \text{ (moles.t}^{-1}\text{)}$$

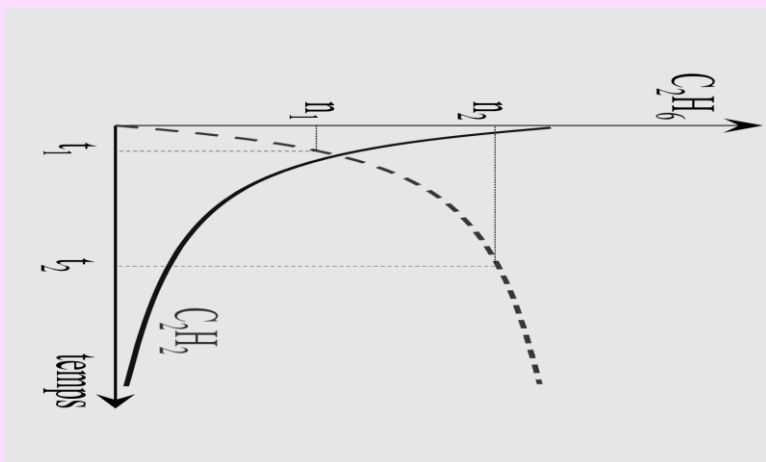
$$\text{Vitesse instantanée : } v = \frac{dn}{dt} \text{ (moles.t}^{-1}\text{)}$$

La vitesse dépend aussi de la concentration des réactifs

$$v = \frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} \text{ (mole. V.t}^{-1}\text{)}$$

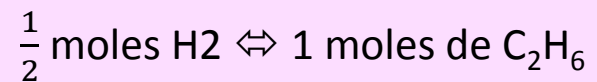
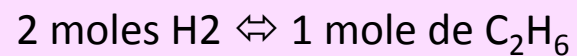


- Par rapport à la disparition des réactifs

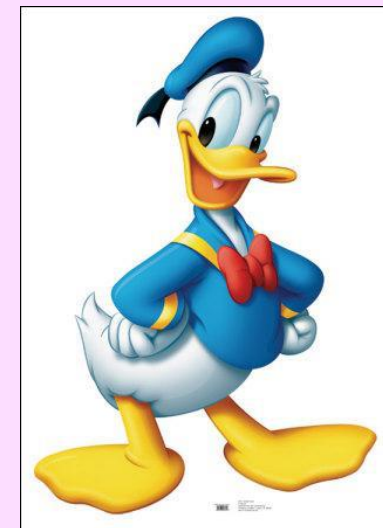


$$v = \frac{d(\text{C}_2\text{H}_2)}{dt} \text{ (mole. V.t}^{-1}\text{)}$$

2) Disparition du dihydrogène H<sub>2</sub>



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d(\text{H}_2)}{dt} \text{ (mole. V.t}^{-1}\text{)}$$



En généralisant à toute réaction bilan de la forme:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt}$$

La vitesse de réaction est ainsi définie comme la vitesse de variation d'une concentration.  
Mais elle n'est valable que si :

- La température est constante
- Le milieu réactionnel est homogène
- Le volume réactionnel est constant
- L'échange de matière avec l'extérieur est nul

# Rappels

- La cinétique chimique des réactions ou vitesse de déroulement de réaction dépend de facteurs déterminants:

**III. Température**

**IV. Concentration des réactifs**

**V. Catalyse**

**VI. Lumière**



# III) Température

- Facteur déterminant
- Augmentation température → augmentation vitesse
- Via k car  $v = k (A) (B)$
- Relation d'Arrhénius :

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

A est un terme constant spécifique d'une réaction donnée

R est la constante des gaz parfaits ( $8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

T est la température (K)

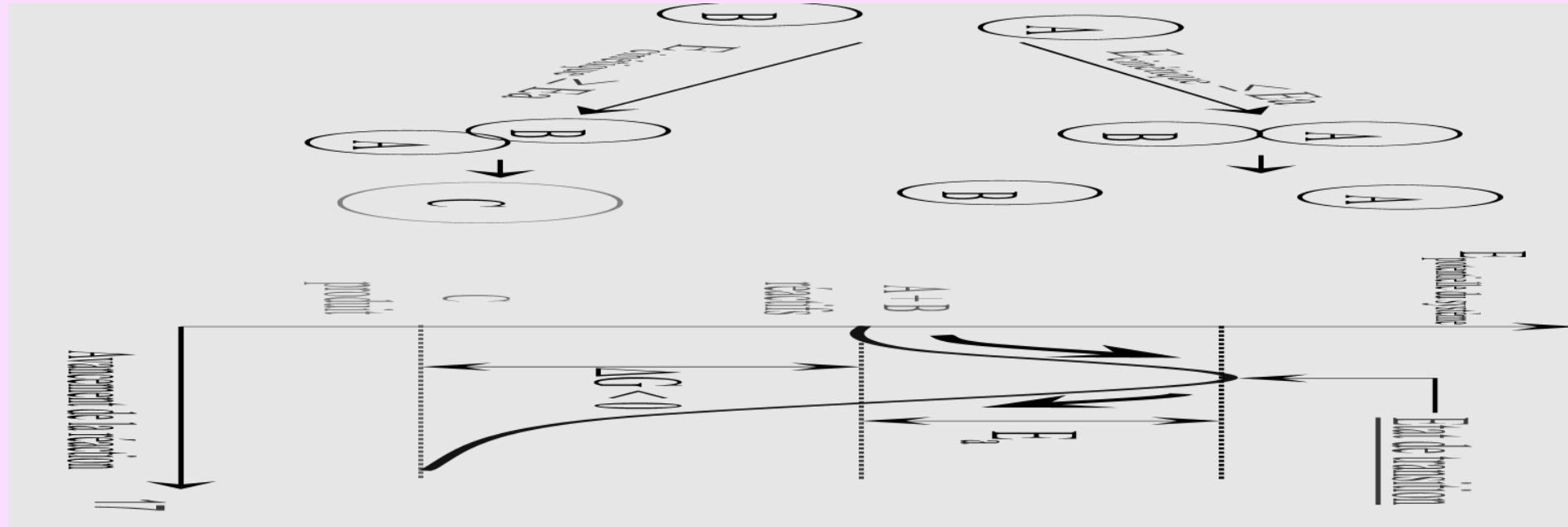
$E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

## a) Calcul de l'énergie d'activation

- Le calcul de **E<sub>a</sub>** nécessite simplement de déterminer la constante de vitesse **k** à 2 températures différentes **T<sub>1</sub>** et **T<sub>2</sub>**

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

## b) Signification de l'énergie d'activation



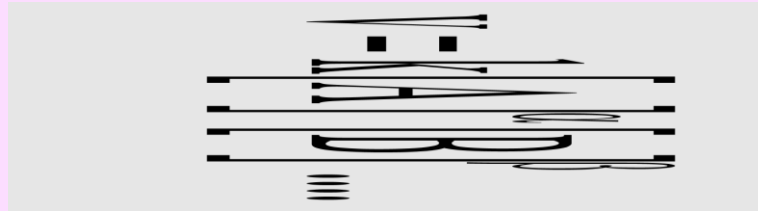
## IV) Concentration

- Facteur déterminant
- Diminution de  $C \rightarrow$  diminution de la vitesse
- Il y a donc une relation entre la vitesse et la concentration



Mais la vitesse est établie expérimentalement

La loi de vitesse est souvent de la forme:



**v**: vitesse de la réaction

**k**: constante de vitesse, spécifique de chaque réaction, température dépendante

**[A], [B], ...** : concentrations des réactifs

**$\alpha$ ,  $\beta$ , ...** : ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs

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

## a) Ordres partielles

$\alpha, \beta, \rightarrow$  Désigne l'ordre partiel de chacun des réactifs

Il peut s'agir d'un

- ✓ Entier
- ✓ Fractionnaire
- ✓ Nul



# 1) Réaction élémentaire => réaction simple



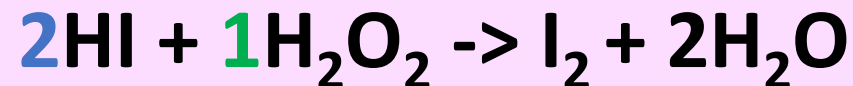
- $\alpha, \beta, c$  => coefficient stœchiométrique
  - => ordre global = moléularité de la réaction
  - => suit la loi de Van't Hoff

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

- Ordre global =  $\alpha + \beta$
- Moléularité =  $\alpha + \beta$

## 2 ) Réaction complexe

- Plusieurs étapes simples



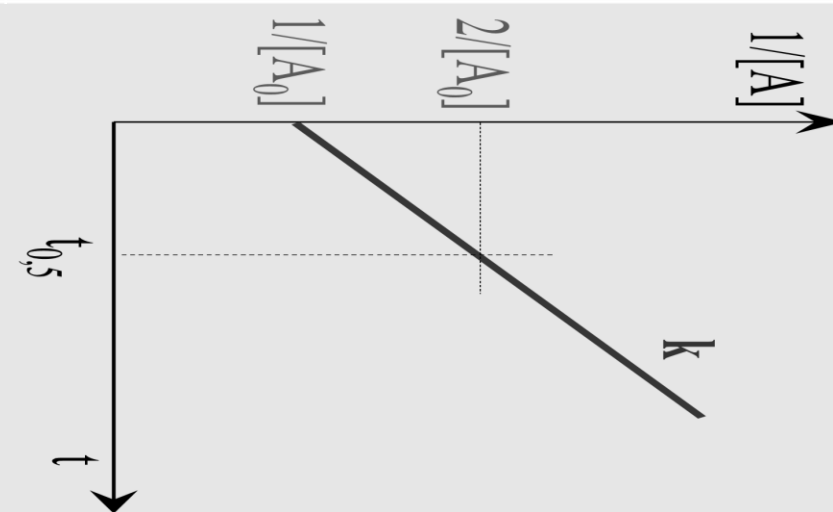
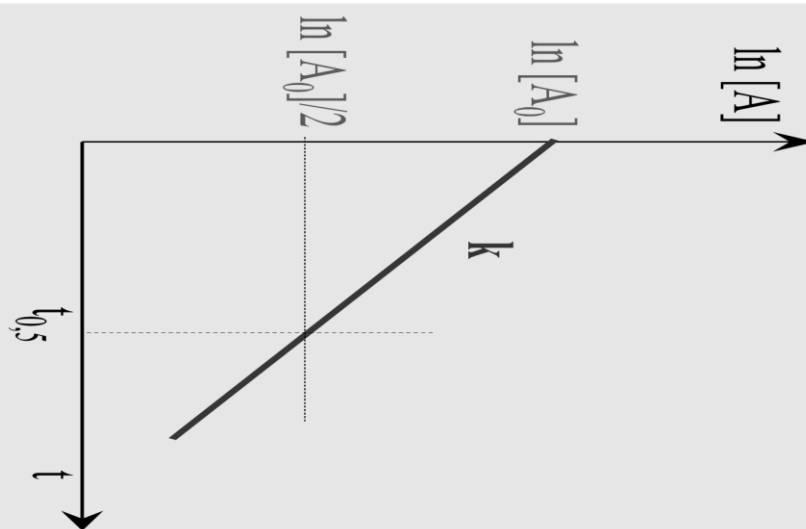
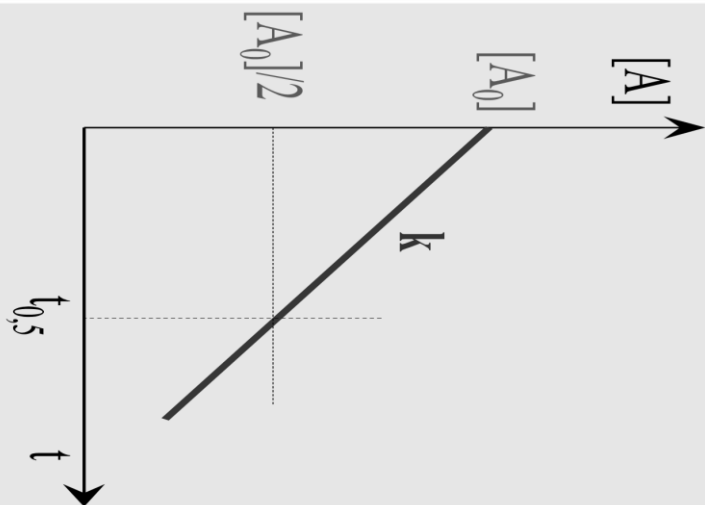
- Molécularité ( $2+1$ ) = 3
- $v = k [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2]$  ordre global 2

Ne respecte pas la loi de Van't Hoff car il y a plusieurs étapes =

1 rapide

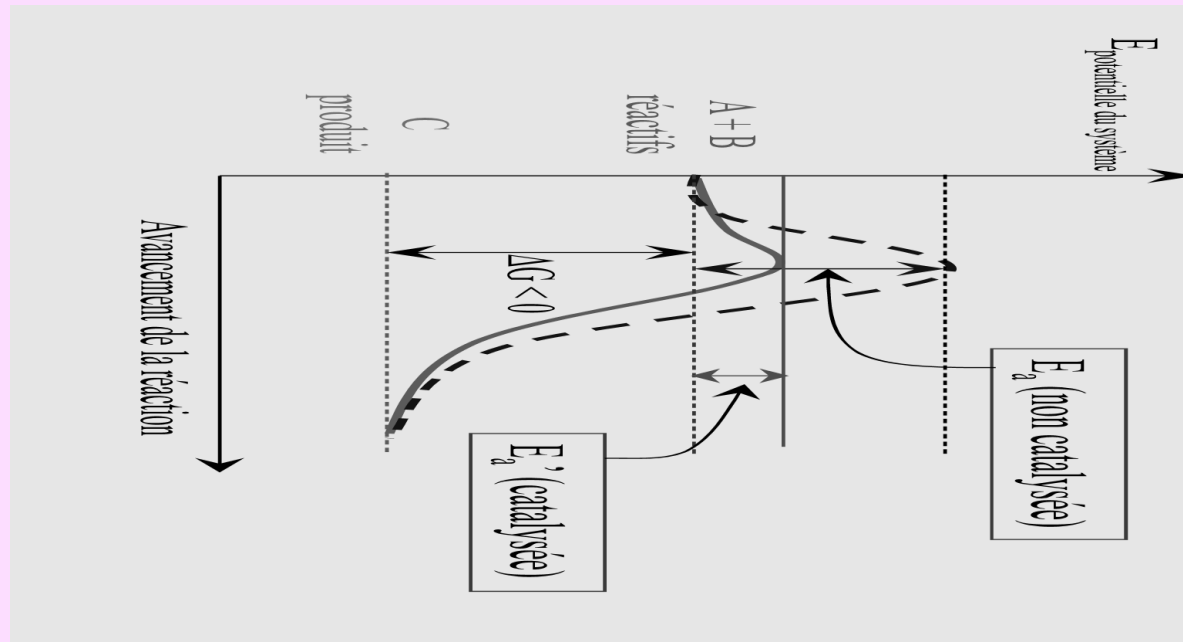
1 lente => seul accessible

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Diminution <u>linéaire</u> des réactifs	Diminution <u>exponentielle</u> des réactifs	Diminution <u>hyperbolique</u> des réactifs
$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$
Dépend de k et [A0]	Dépend que de k	Dépend de k et [A0]



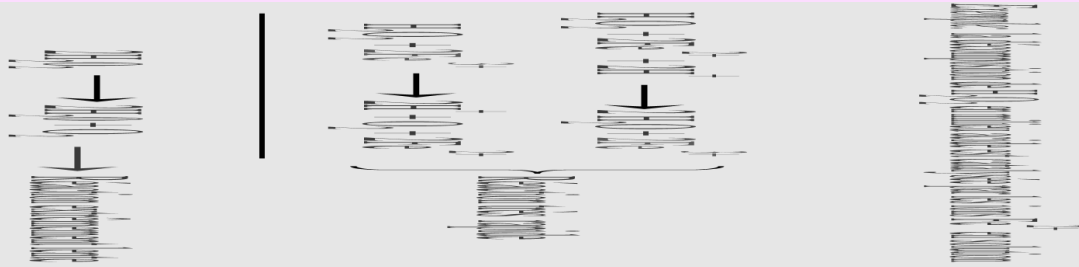
# IV) Catalyseur

- Facteur déterminant
- Augmentation de vitesse  $\rightarrow$  augmentation de  $k$
- Corps étranger : son seul effet est l'augmentation de la vitesse
- Non consommé dans la réaction
- Un catalyseur en permettant le remplacement d'une réaction par une autre accélère une réaction en diminuant l' $E_a$  sans modifier l'état initial et l'état final



## Homogène

- Mélange homogène
- Gaz / gaz
- Liquide / liquide



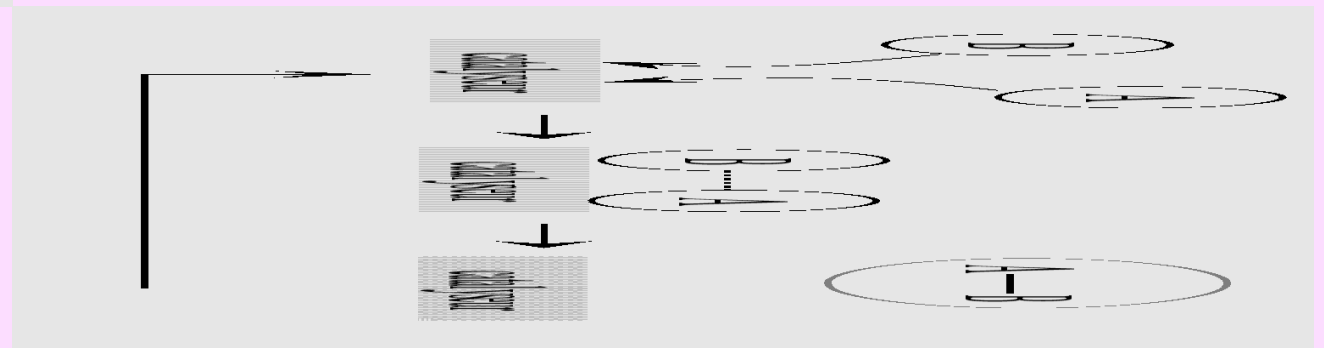
$\text{Fe}^{2+}$ : ions ferreux

$\text{Fe}^{3+}$ : ions ferriques

- L'ion ferreux est le catalyseur

## Hétérogène

- 2 phases
- Solide / gaz
- Solide / liquide
- Effet lié surface de contact
- L'action se fait par adsorption



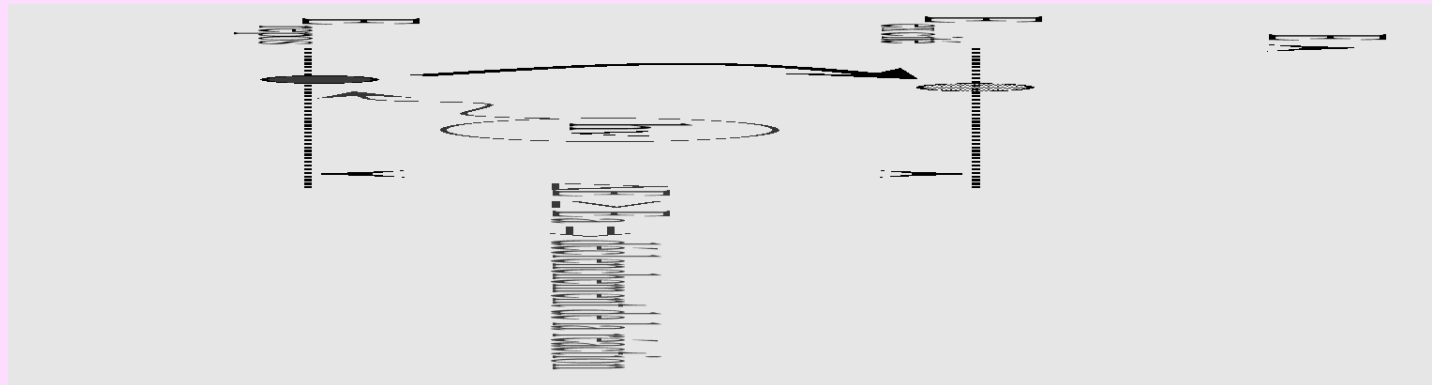


# Enzyme

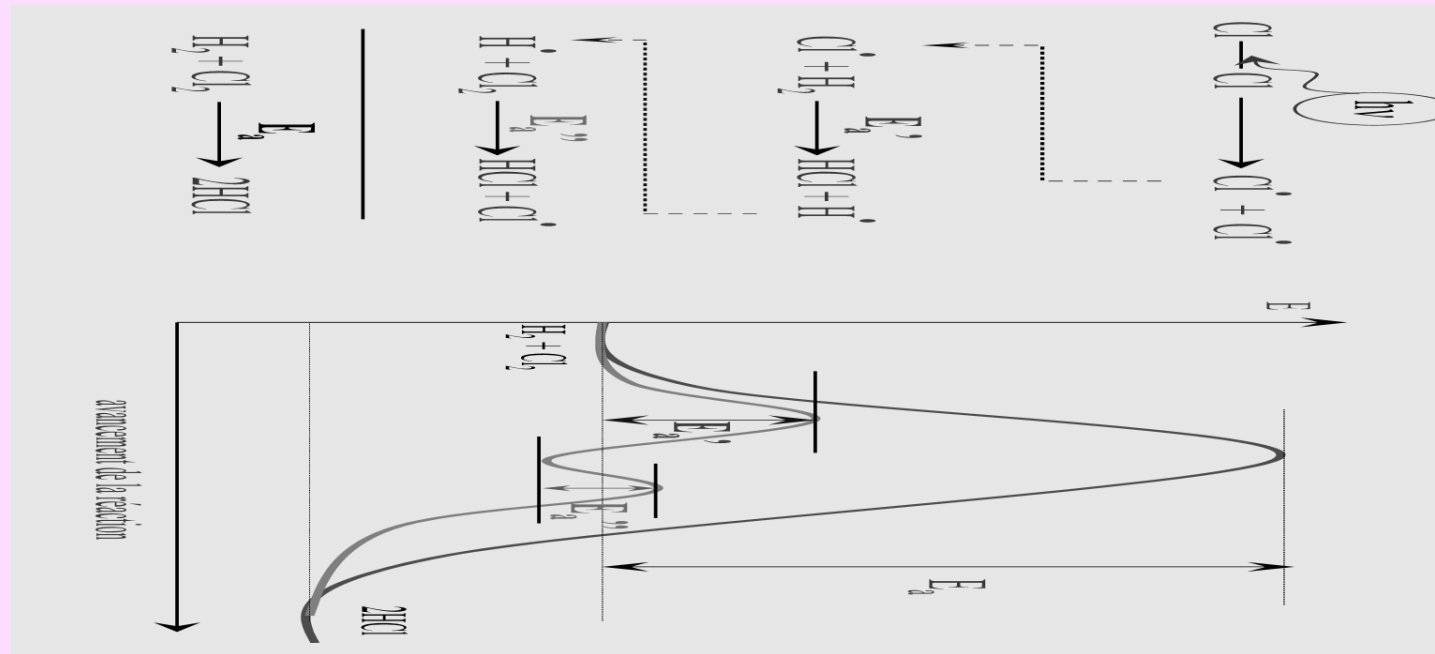
- Concerne la plupart des réactions qui se produisent chez les êtres vivants
- Les catalyseurs sont des protéines (enzymes) de masse molaire élevée
- Remarquable efficacité: vitesse multipliée par un facteur  $10^{10}$
- Remarquable spécificité: catalyse un type de réaction pour un type de molécule

## V) Lumière

- Facteur déterminant
- La vitesse augmente via l'activation photochimique



- Les molécules excitées peuvent aussi se casser en 2 fragments produisant des radicaux libres très réactifs: c'est la **photolyse**
- Dans ce cas, la réaction se fait par étapes successives d' $E_a <$  à l' $E_a$  de la réaction globale



## VI) Cinétique et Thermodynamique



➤ Dans le sens 1 :  $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$

➤ Dans le sens 2 :  $v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$

À l'équilibre, comme celui-ci est dynamique :  $|v_1| = |v_2|$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

K étant la constante d'équilibre thermodynamique du système réactionnel la thermodynamique est un cas limite de la cinétique chimique

# QCM ?

- À propos de l'influence de la température dans une réaction :
- A) L'influence de la température sur la vitesse de réaction est donné par la loi d'Arrhénius  $k = A \times e^{\frac{Ea}{RT}}$
- B) Pour une réaction de type  $A + B \rightarrow C$  si  $\Delta G < 0$  et  $E_{\text{cinétique}} < E_a$  alors la réaction ne peut pas se dérouler
- C) L'énergie d'activation correspond à l'énergie que doit acquérir le système en supplément de son énergie initiale
- D) L'énergie d'activation est indépendante de la température

Réponse : BC



# QCM

• À propos des ordres de la réaction :

A) Pour une réaction d'ordre 1,  $t_{1/2}$  dépend seulement de  $k$

B) Pour une réaction d'ordre 2 du type  $A \rightarrow B$ , le graphique  $\ln(A) = f(t)$  expérimentalement est une droite

C) Pour une réaction d'ordre 1,  $t_{1/2}$  dépend de la concentration initiale en réactif

D) Pour une réaction d'ordre 0,  $t_{1/2}$  ne dépend pas de  $k$

Réponse : A