



# 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 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

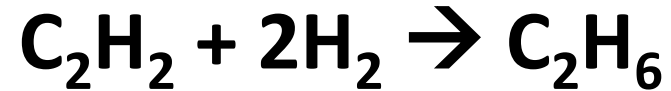
*Réaction d'estérification*

*Synthèse de l'eau, formation du pétrole*

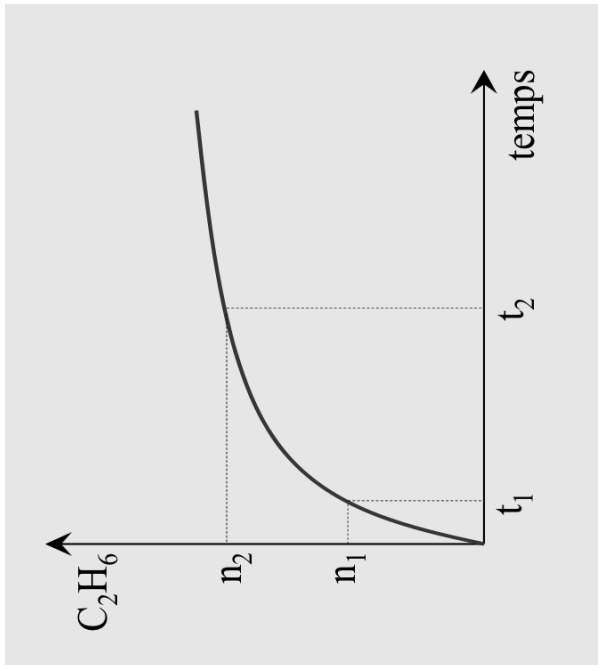


- La cinétique chimique des réactions ou vitesse de déroulement de réaction dépend de facteurs déterminants:
  - **Température**
  - **Concentration des réactifs**
  - **Catalyseurs**
  - **Lumière**

## II) Vitesse de réaction



But : Savoir le temps nécessaire pour l'obtention d'une quantité donnée de produit.  
En étudiant la quantité d'éthane formé au cours du temps.

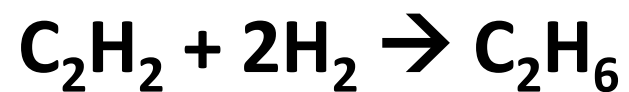


$$\text{Vitesse moyenne : } v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$$

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

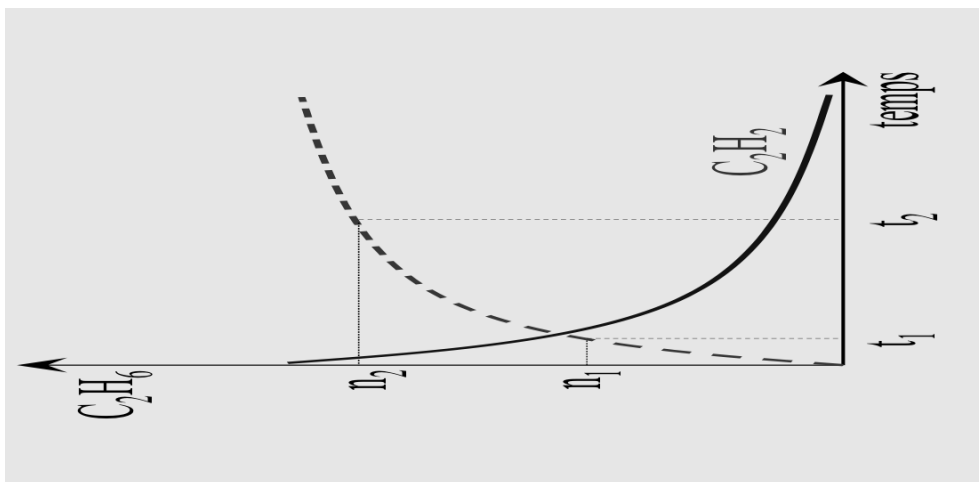
La vitesse dépend aussi de la concentration des réactifs

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



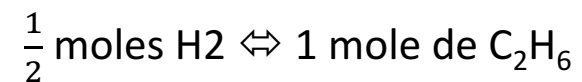
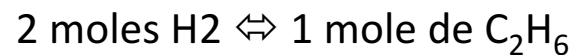
- Par rapport à la disparition des réactifs

1) Disparition de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$



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

2) Disparition du dihydrogène  $\text{H}_2$



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

En généralisant à toutes les réactions 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



### III. Facteurs déterminants

- La cinétique chimique des réactions ou vitesse de déroulement de réaction dépend de facteurs déterminants:
  1. Température
  2. Lumière
  3. Catalyseurs
  4. Concentration

# 1. Température

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

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

$A$  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 ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

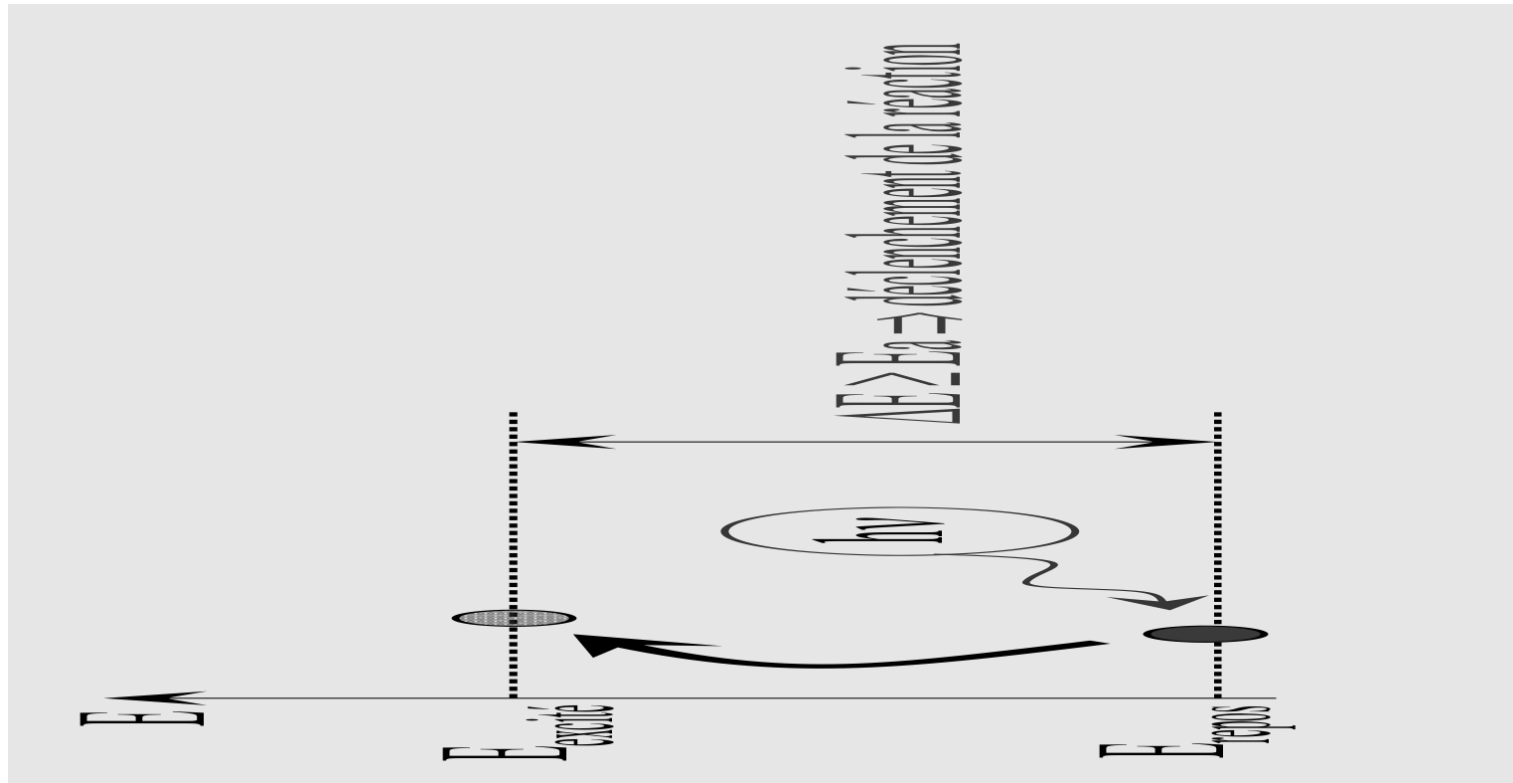
# Calcul de l'énergie d'activation

- 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>**

$$\begin{array}{ccc}
 \boxed{k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} & & \boxed{k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} & \longleftrightarrow & \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \ln \frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\
 \downarrow \\
 \boxed{E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot R \cdot \left( \frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \right)}
 \end{array}$$

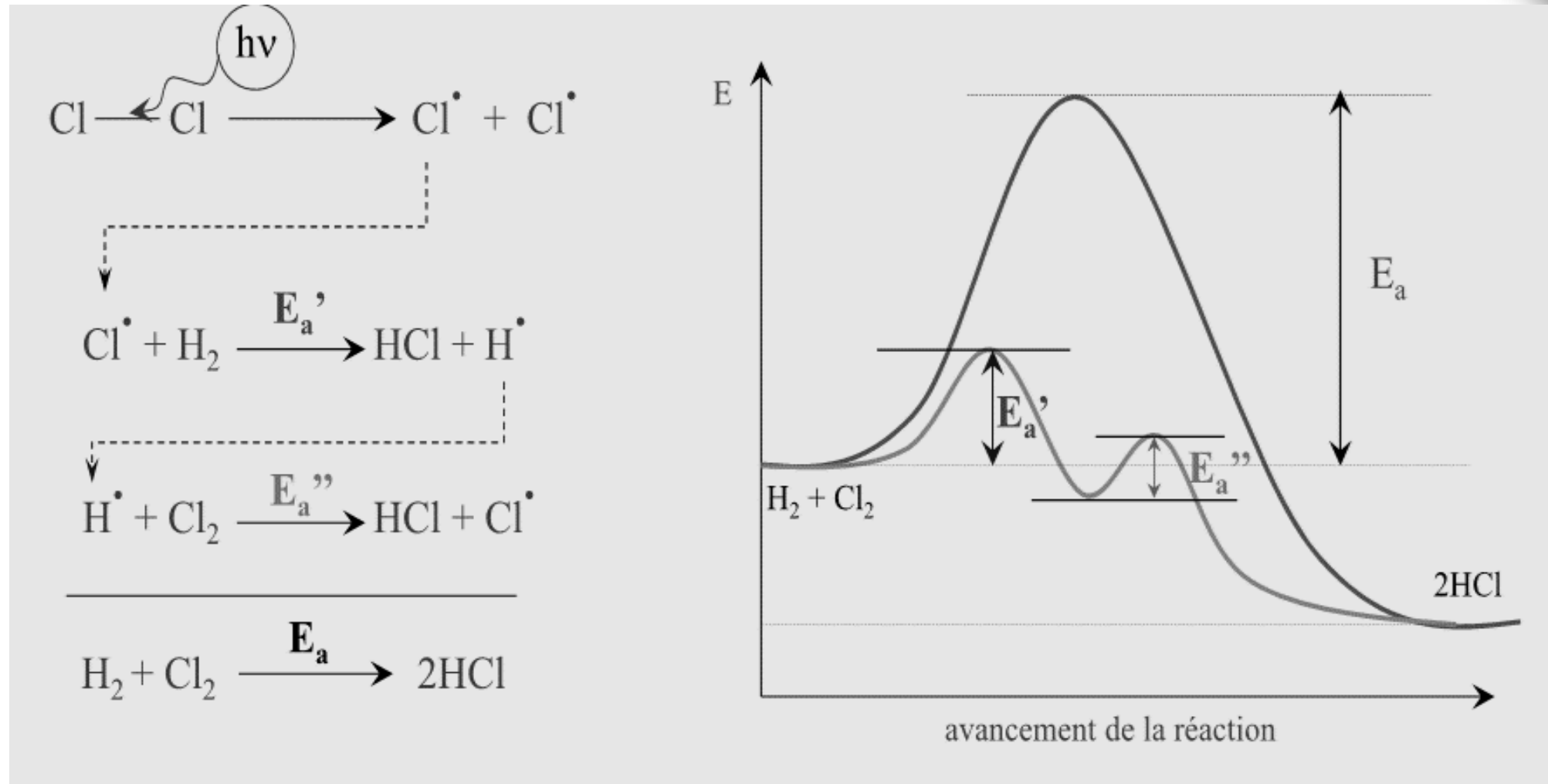
## 2. Lumière

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



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

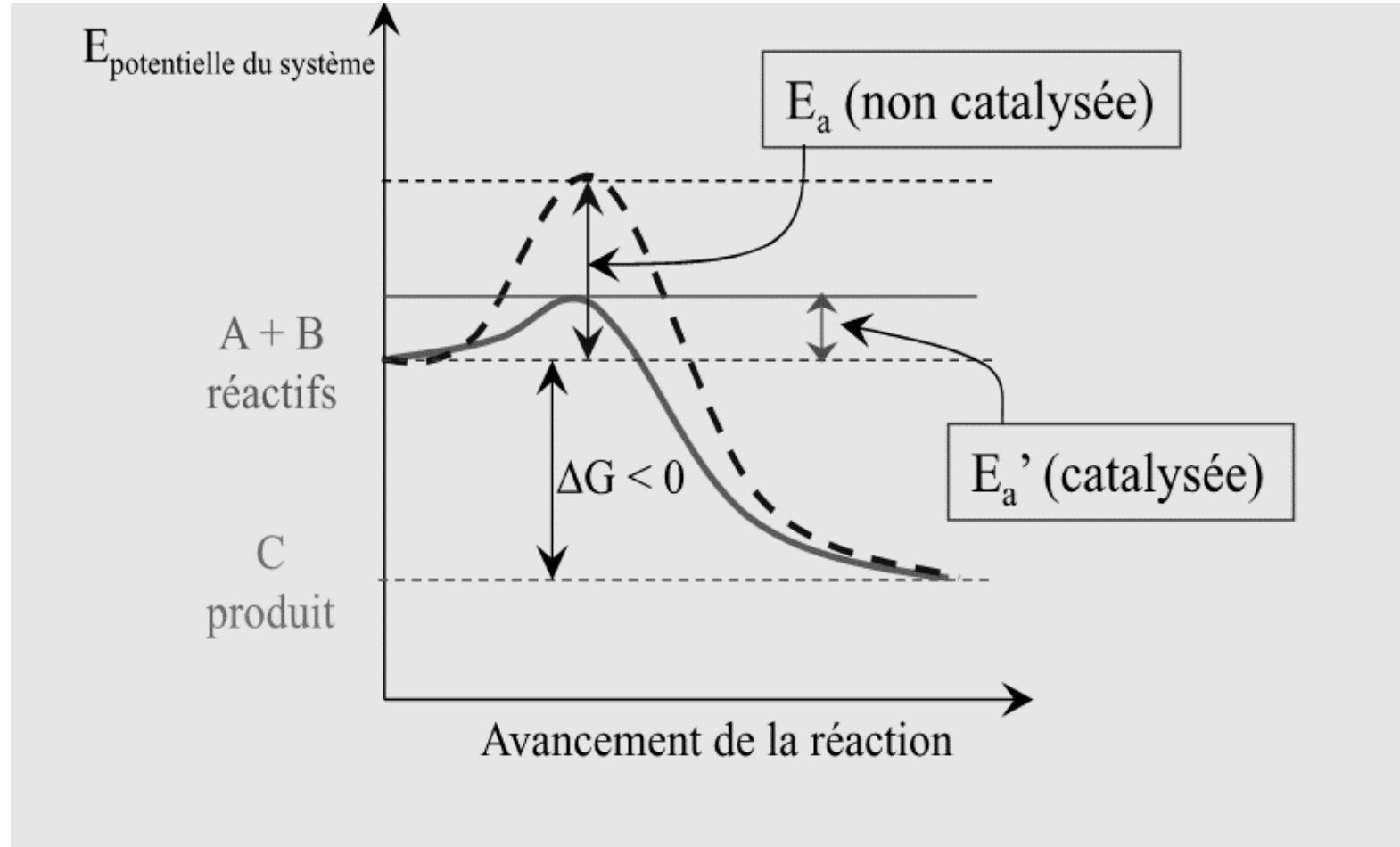
# Photolyse



### 3. Catalyseur



- Augmentation de vitesse  $\rightarrow$  augmentation de  $k$
- Corps étranger : son seul effet est l'augmentation de la vitesse
- Non consommé dans la réaction
- Diminue l' $E_a$  sans modifier l'état initial et l'état final

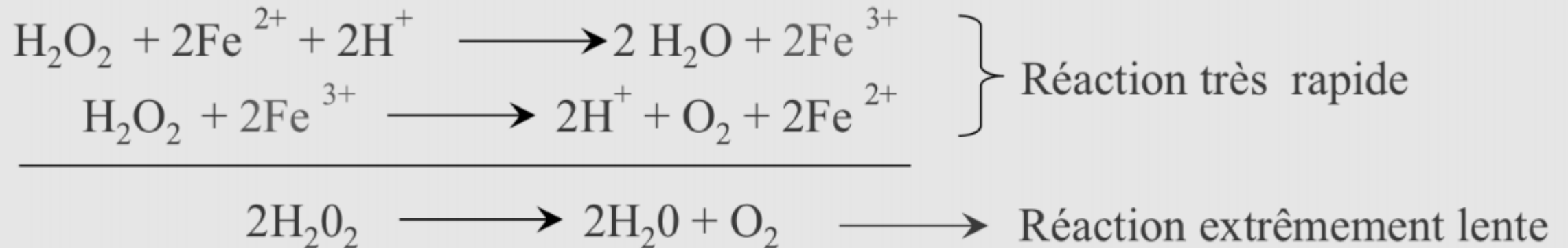


## Homogène

- Mélange homogène
- Gaz / gaz
- Liquide / liquide

## Hétérogène

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





# Enzymes

- Concerne la plupart des réactions qui se produisent chez les entres 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



## 4. Concentration

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

La vitesse est établie expérimentalement

La loi de vitesse est souvent de la forme:

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

**v**: vitesse de la réaction

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

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

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

**$\alpha + \beta + \dots$**  : 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



# Réaction élémentaire => réaction simple



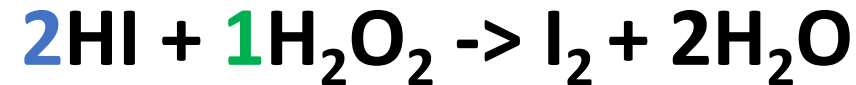
- a,b,c => coefficient stœchiométrique
  - => ordre global = moléularité de la réaction
  - => suit la loi de Van't Hoff

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

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

# Réaction complexe

- Plusieurs étapes simples



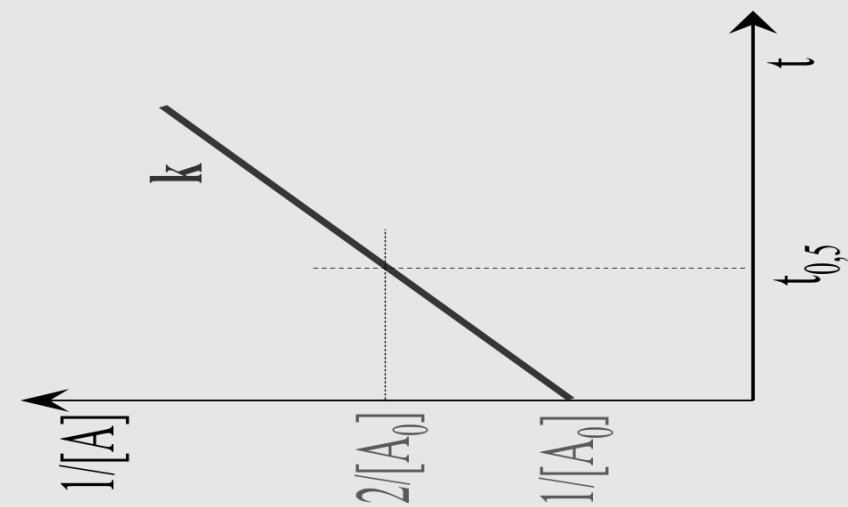
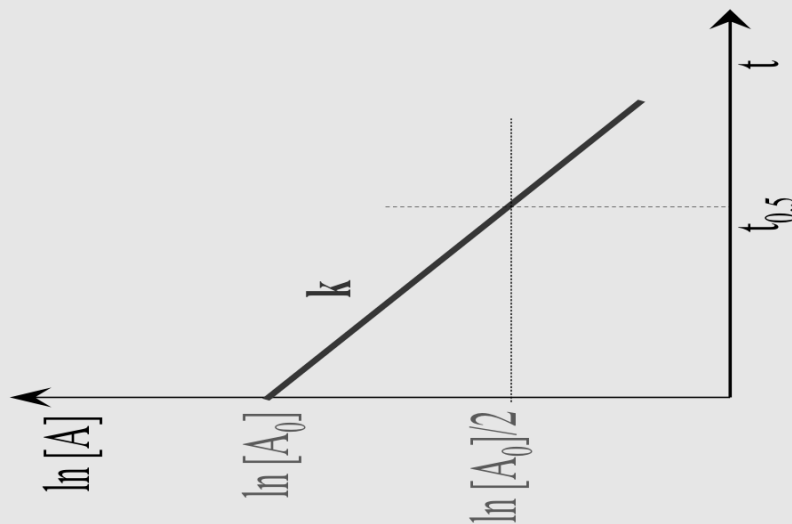
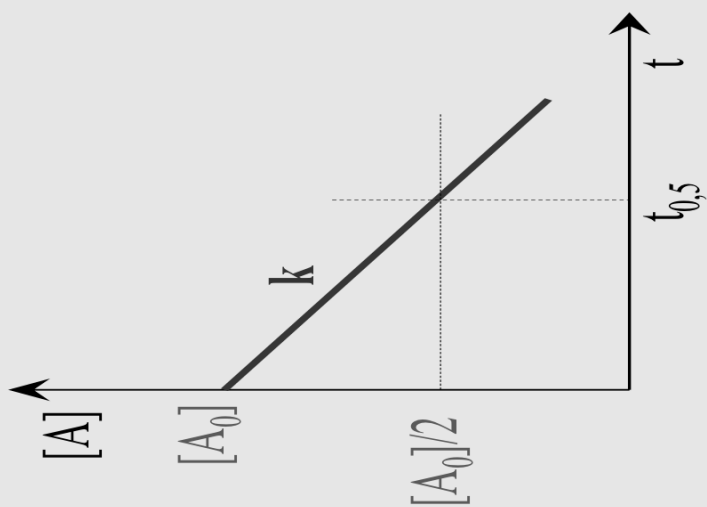
- Molécularité ( $2+1$ ) = 3
- $v = k [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2]$  ordre global 2

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

1 rapide

1 lente => seule 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
$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$
$V=k$	$V=k*[A]$	$V=k*[A]^2$



### III. 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 :  $|v_1| = |v_2|$

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

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



# Qcms

I. A propos de la cinétique:

- a) La vitesse dépend de la température.
- b) La vitesse de réaction est définie pour des milieux ouverts.
- c) La qualité d'un solvant influe sur la cinétique.
- d) La loi de vitesse est établie de manière théorique.
- e) Toutes les proposition sont fausses



I. A propos de la cinétique:

a) La vitesse dépend de la température.

b) La vitesse de réaction est définie pour des milieux ouverts.

c) La qualité d'un solvant influe sur la cinétique.

d) La loi de vitesse est établie de manière théorique.

e) Toutes les proposition sont fausses.

# Qcms

## II. Donnez les vraies

- a) La loi d'Arrhenius est :  $k = A. e^{\frac{Ea}{RT}}$
- b) L'énergie cinétique est liée à la température.
- c) L'énergie d'activation d'une réaction dépend de la température.
- d) La loi d'Arrhenius explique l'influence de la lumière
- e) Toutes les propositions sont fausses.

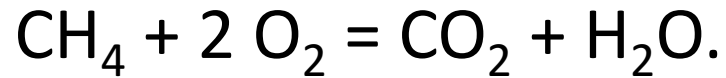
## II. Donnez les vraies

- a) La loi d'Arrhenius est :  $k = A. e^{\frac{Ea}{RT}}$
- b) L'énergie cinétique est liée à la température.
- c) L'énergie d'activation d'une réaction dépend de la température.
- d) La loi d'Arrhenius explique l'influence de la lumière
- e) Toutes les propositions sont fausses.



# Qcms

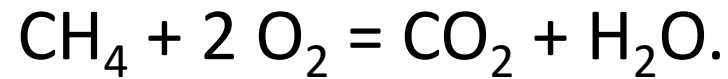
III. A propos des ordres partiels dans la réaction suivante:



- a) L'équation de la réaction nous renseigne sur l'ordre global de la réaction.
- b) La molarité est de 3.
- c) Dans une réaction d'ordre 1,  $v = K$
- d) Dans une réaction d'ordre 2 les réactifs diminuent de manière hyperbolique et  $t_{0,5} = \frac{\ln 2}{K}$ .



III. A propos des ordres partiels dans la réaction suivante:



a) L'équation de la réaction nous renseigne sur l'ordre global de la réaction.

b) La molarité est de 3.

c) Dans une réaction d'ordre 1,  $v = K$

d) Dans une réaction d'ordre 2 les réactifs diminuent de manière hyperbolique et  $t_{0,5} = \frac{\ln 2}{K}$ .