



Chapitre VI : La cinétique chimique

La cinétique chimique : résumé

Pourquoi ?

Étude thermodynamique :

étude de la faisabilité des réactions

Étude cinétique : étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

Intérêt ?

Pratique : optimisation des conditions de synthèse

Théorique : détermination des mécanismes réactionnels.

Cours TCsnv L1 : Thermodynamique et chimie des solutions minérales

Dr : ZAABAT. Nabila

Année universitaire :2023-2024

Université constantine 1



Chapitre VI : Cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du temps (l'étude de la vitesse) d'une réaction chimique (transformation de la matière).

Il existe deux types de réactions chimiques :

Réactions rapides : les réactifs sont consommés rapidement comme les réactions de dosage et de précipitation

Réactions lentes les réactifs ne sont consommés qu'au bout d'un certain temps comme les réactions d'oxydoréduction

1-Définition de la vitesse de la réaction

C'est la variation d'une grandeur par une unité de temps. La vitesse d'une réaction chimique v est le rapport entre la variation de la concentration et le temps

Soit une réaction d'un réactif A se transformant en un produit B



Au cours du temps, la quantité de A diminue alors que celle de B augmente. La vitesse alors est exprimée en fonction des concentrations. La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par rapport à la disparition d'un réactif ou bien par rapport à l'apparition d'un produit par unité de temps :

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

La vitesse v_A de disparition du réactif A est négative

La vitesse v_B de formation du produit B est positive

Les vitesses v_A et v_B s'expriment en mol / L. unité de temps (par exemple mol.L⁻¹.s⁻¹ ou mol. L⁻¹.min⁻¹)

La vitesse de la réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

Cette vitesse peut également exprimer pour chaque composé d'une réaction en tenant compte des coefficients stœchiométriques.

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

a,b,c, et d sont des coefficients stœchiométriques

Si a,b,c, et d sont différents, les vitesses v_A , v_B , v_C et v_D sont différents. On définit une vitesse de réaction v ou **vitesse globale** :

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

D'où :

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d}$$

v_A et v_B sont des vitesses de transformation, v_C et v_D sont des vitesses de formation

La variation de la concentration est proportionnelle aux coefficients stœchiométriques.

Exemple :



Les réactifs disparaissent à la même vitesse que se forment les produits.

$$v = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

$$v_{\text{HI}} = 2v_{\text{I}_2} = 2v_{\text{H}_2}$$

La vitesse de disparition de H_2 et I_2 sont équivalentes mais de moitié plus petite que celle de l'apparition de HI (HI apparaît plus rapidement que H_2 et I_2 disparaissent)

Dans le cas où le mélange réactionnel est gazeux constitué d'une seule phase on parle de réaction homogène.

2-Expression de la loi de vitesse et ordre d'une réaction

L'objet de cette partie est d'étudier mathématiquement les relations entre les concentrations et le temps :

Soit la réaction : $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ dont la vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = K [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots\dots(1)$$

α , β sont appelés ordre partiels de la réaction. α est l'ordre partiel par rapport au réactif A et β l'ordre partiel par rapport au réactif B.

La somme des ordres partiels correspond à l'ordre global n de la réaction qui vaut $\alpha + \beta = n$.



K est appelée constante de vitesse. Cette constante est indépendante des concentrations, elle dépend uniquement de la température.

La relation (1) appelée loi de vitesse qui traduit la décroissance de la vitesse avec la concentration des réactifs.

L'équation générale s'écrit : $v = K [\text{réactifs}]^\alpha$

Les ordres de la réaction ne sont pas les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique.

Remarque :

Si les réactifs sont des gaz, on peut exprimer la vitesse de la réaction par les pressions

$$v = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b$$

3-Vitesse moyenne de réaction

Soit la réaction : $A \rightarrow B$, et soient $[B]_1$ et $[B]_2$ les concentrations du produit B aux instants t_1 et t_2 .

La vitesse moyenne de formation d'un produit B entre les instants t_1 et t_2 est donnée par l'expression

$$v_{\text{moyenne}} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

4-Le temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) correspond au bout duquel la concentration des réactifs a diminué de moitié.

$$t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

5-Equation cinétique :

Est une équation mathématique qui décrit la vitesse à laquelle une réaction chimique se produit en fonction de la concentration des réactifs.

L'équation cinétique d'une réaction chimique peut être utilisée pour déterminer l'ordre de cette réaction. En générale pour une réaction d'ordre n , sa vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif à la puissance n .

Donc en connaissant la dépendance de la vitesse sur la concentration de chaque réactif, nous pouvons déterminer l'ordre de cette réaction.

Il existe trois types d'ordre de la réaction :

a-Réaction d'ordre zéro (0):

Dans une réaction d'ordre 0, l'ordre globale $\alpha = 0$ la relation devient



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

Dans les réactions d'ordre zéro, la vitesse ne dépend pas de la concentration

Par intégration on obtient

$$-\frac{d[A]}{dt} = a K \Rightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = -a K \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A_0] = -a k t$$

La variation de la concentration du réactif A en fonction du temps est exprimée par la relation : $[A] = [A_0] - a k t$

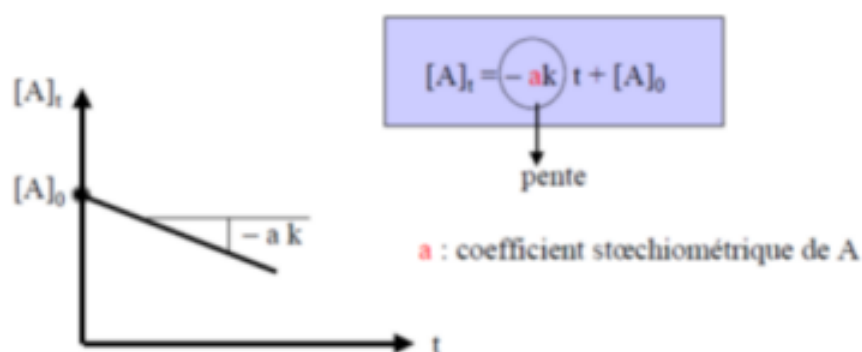
$[A_0]$: concentration initiale du réactif A

$[A]$: concentration du réactif A

K : constante de vitesse s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

a : coefficient stœchiométrique de A

[A] varie linéairement en fonction de t :



Le tracé de l'équation $[A] = [A_0] - a k t$ est linéaire qui donne une droite de pente $-ak$.

D'autres paramètres sont caractéristiques de la réaction d'ordre 0 notamment le temps de demi-réaction et l'unité de la constante k.

Lorsque $t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A_0]}{2}$ (3)

On remplace (3) dans l'équation $[A] = [A_0] - a k t \Rightarrow \frac{[A_0]}{2} = [A_0] - a k t_{1/2}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k} \quad \text{l'unité de } k \text{ pour une réaction d'ordre zéro : mol/L.s}$$

Remarque : le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale des réactifs, c'est une propriété caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

b-Réaction d'ordre 1

Dans une réaction d'ordre 1, l'ordre globale $\alpha = 1$:



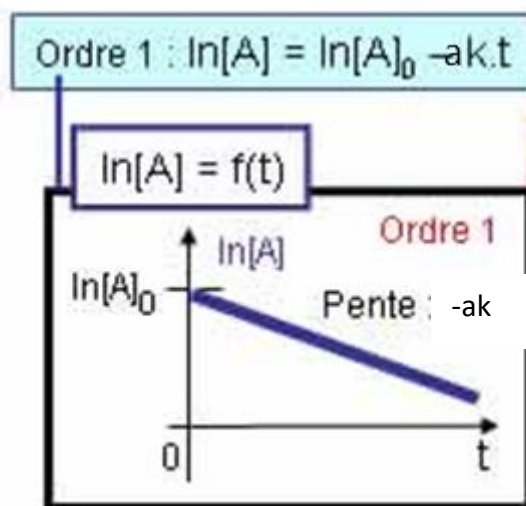
L'équation de vitesse est alors :

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

$$\Rightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_{t=0}^t dt \quad \text{après intégration : } \ln [A] = \ln [A_0] - a k t \dots\dots(4)$$

Ou bien : $[A] = [A_0] e^{-a k t}$

L'expression $\ln[A]$ prend la forme d'une droite ($y = b + mx$) où $-ak$ est la pente, t est le temps en secondes, et $\ln[A]_0$ est l'ordonnée à l'origine.



Le temps de demi-réaction de la réaction d'ordre 1

En remplaçant $[A] = \frac{[A_0]}{2}$ Lorsque $t = t_{1/2}$ dans l'équation (4) qui aboutit à :

$$\Rightarrow \ln \frac{[A_0]}{2} - \ln [A_0] = -akt_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}}$$

Cette expression montre que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans le cas de l'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale $[A_0]$. L'unité de k est s^{-1}

c-Réaction d'ordre 2

Dans une réaction d'ordre 2, l'ordre globale $\alpha = 2$

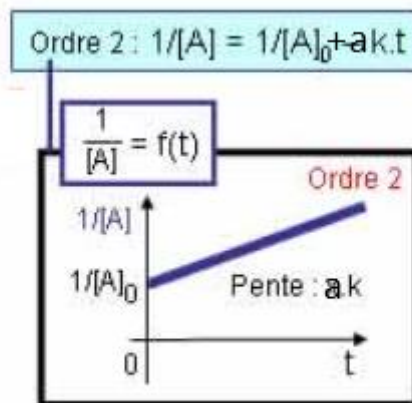


L'équation cinétique s'écrit : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt$

$$\Rightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = a k \int_{t=0}^t dt$$

En intégrant l'équation on obtient : $\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + akt}$

L'exploitation graphique de cette équation qui a la forme d'une droite ($y=ax+b$), la pente est égale à (ak) et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{[A_0]}$ permet d'obtenir le graphe suivant:



L'unité de k est : $\text{mol}^{-1} \text{L.s}^{-1}$

Le temps de demi-réaction :

$$\left. \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + akt \right\} \frac{2}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + akt_{1/2} \Rightarrow \frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = akt_{1/2}$$

$$\text{Si } t=t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A_0]}{2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{[A_0] \cdot k}}$$



Remarque : le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A_0]$

Remarque2

Si dans une réaction les coefficients stœchiométriques des réactifs =1:



La vitesse de la réaction s'écrit : $v = K [A]^\alpha$

Ordre 0

Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps:

$$[A] = [A_0] - kt$$

Variation de **A** : Droite de pente $-k$

Ordre 1

Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps:

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

Variation de **ln[A]** : Droite de pente $-k$

Ordre 2

Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps:

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

Variation de **1/[A]** : Droite de pente k

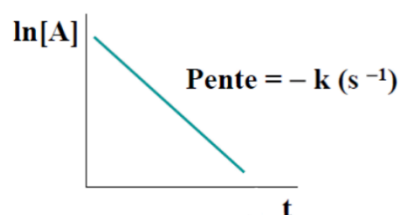
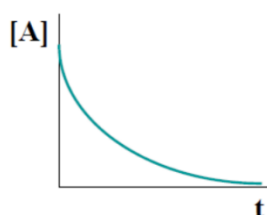
6-Méthodes de détermination de l'ordre

a-Méthode graphique :

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales pour déterminer l'ordre de la réaction :

On trace d'abord le graphe de la concentration du réactif en fonction du temps t , si la courbe $[\text{réactif}] = f(t)$ est linéaire (une droite) alors l'ordre de la réaction par rapport à ce réactif est d'ordre zéro.

Si la courbe ($[\text{réactif}] = f(t)$) est exponentielle décroissante, on trace $\ln [\text{Réactif}]$ en fonction du temps, s'il en résulte une droite la réaction est d'ordre 1



Si la courbe est une exponentielle décroissante de deuxième ordre, on trace $(1/[\text{réactif}])$ en fonction du temps, s'il en résulte une droite alors la réaction est d'ordre 2.

b-A partir des temps de demi-réaction

A étant le réactif, la manière dont $t_{1/2}$ dépend de $[A]_0$ est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

Si $t_{1/2}$ proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$ ordre = 0 $\Rightarrow t_{1/2} = [A]_0 / (2k)$

Si $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$ ordre = 1 $\Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k$

Si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$ ordre = 2 \Rightarrow

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

c-Méthode d'isolation

On peut déterminer l'ordre de la réaction par rapport à chaque réactif en analysant les données expérimentales.

On réalise plusieurs expériences en faisant varier la concentration d'un réactif tout en maintenant les autres constantes. On mesure ensuite la vitesse de réaction dans chaque cas. Une fois que l'ordre par rapport à ce réactif a été déterminé ; la procédure est répétée pour le deuxième réactif et ainsi de suite

<u>Ordre</u>	<u>Loi de vitesse</u> A \longrightarrow B	<u>Loi de vitesse</u> <u>intégrée</u>	<u>Graphe</u> <u>d'une</u> <u>droite</u>	<u>pende</u>	<u>unité de k</u>	<u>$t_{1/2}$</u>
<u>0</u>	$v = K$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = f(t)$	<u>-k</u>	<u>mol / L.s</u>	$\frac{[A]_0}{2k}$
<u>1</u>	$v = K[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\ln [A] = f(t)$	<u>-k</u>	<u>s⁻¹</u>	$\frac{\ln 2}{k}$
<u>2</u>	$v = K[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	<u>k</u>	<u>mol⁻¹ L.s⁻¹</u>	$\frac{1}{k[A]_0}$

7-Facteurs influençant la vitesse de la réaction :

L'équation d'Arrhenius met en évidence les facteurs pouvant influencer sur la constante de vitesse k , indirectement sur la vitesse de la réaction. Quand la vitesse de la réaction augmente la vitesse augmente.

Il s'agit de **l'effet de la température et de l'effet de la catalyse**.

L'action d'un des 2 paramètres sur une réaction permet d'accélérer l'obtention des produits, leur action est généralement indépendante.

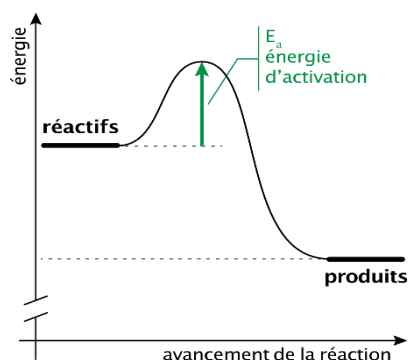
◆ Théorie de collision

La théorie de collision est une théorie de la chimie qui explique comment les réactions se produisent. Elle postule que les molécules, les atomes ou les ions doivent entrer en collision pour réagir et former des produits.

Si la température augmente, les molécules se déplacent plus rapidement, ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.

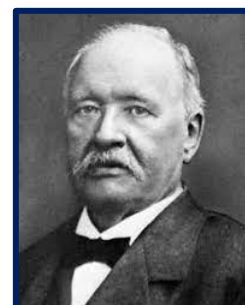
◆ L'énergie d'activation (notée E_a)

E_a représente l'énergie minimale que les réactifs doivent impérativement avoir, pour que la réaction chimique puisse avoir lieu. L'énergie d'activation est une grandeur toujours positive. Elle s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une réaction possible d'un point de vue thermodynamique, ne peut pas avoir lieu si on ne lui fournit pas, ce minimum d'énergie E_a (chaleur, radiation UV, ...) absolument nécessaire pour que la réaction ait lieu.



a-Influence de la température :**L'équation d'Arrhenius**

La loi de vitesse s'écrit : $v = k [\text{Réactifs}]^\alpha$ où k est la constante de vitesse
Quantitativement, il a été démontré que la constante de vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température suivant la relation d'Arrhenius.



Svante Arrhenius

E_a : l'énergie d'activation

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ou $R=2 \text{ cal .mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (constante des gaz parfait)

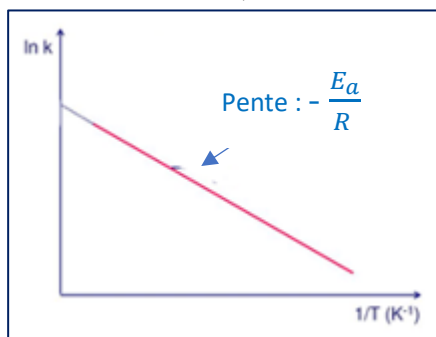
T : la température en kelvins

A : le facteur de fréquence (fréquence des collisions ou facteur préexponentiel d'Arrhenius))

On obtient en prenant les logarithmes népériens :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

En portant en graphique $\ln k$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$.



Si nous avons les valeurs des constantes de vitesse mesurées : k_1 à T_1 et k_2 à T_2 , nous pouvons écrire :

$$K_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}} \dots (1)$$

$$K_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}} \dots (2)$$

On divise (1) sur (2) on aura :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}}}{Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}} \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}$$

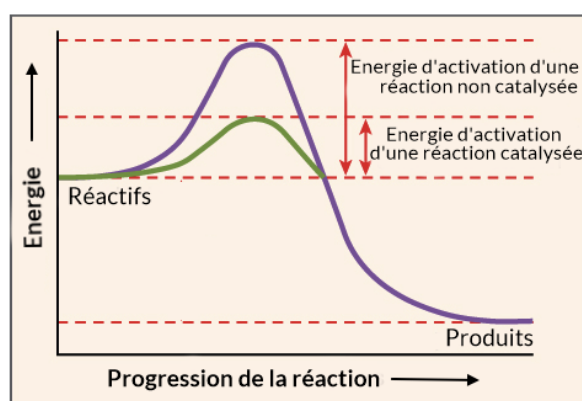
Donc on peut calculer l'énergie d'activation : $E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$

b-La catalyse :

La catalyse est classée parmi les facteurs cinétiques influant sur la vitesse d'une transformation chimique. On peut accélérer la vitesse d'une réaction en utilisant une substance appelée catalyseur.



Il agit en permettant d'abaisser l'énergie d'activation en fournissant un chemin alternatif pour faire réagir les réactifs plus rapidement.



D'après la figure, il apparaît clairement que la réaction réalisée avec catalyseur se fait plus rapidement vu que l'énergie d'activation est plus faible.

Exercice :

Soit la réaction de décomposition de l'éthanal en méthane et en monoxyde de carbone.



A une température de 500°C, la constante de vitesse de cette réaction vaut $1,06 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

1-Déterminer la concentration restante après 6 minutes de réaction sachant que la concentration initiale est de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2-En déduire le temps de demi-réaction

Correction :

1-La concentration restante après 6 min peut être obtenue en utilisant l'équation cinétique. Celle-ci est d'ordre 2 puisque l'unité donnée pour la constante de vitesse $k : \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ est caractéristique d'ordre 2.

$$\frac{1}{[CH_3OH]} = \frac{1}{[CH_3OH]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[CH_3OH]} = \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-2}} + 1,06 (6 \times 60) \Rightarrow [CH_3OH] = 0,0025M$$

2- Le temps de demi-réaction est $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [CH_3OH]_0} = 62,89\text{sec}$$