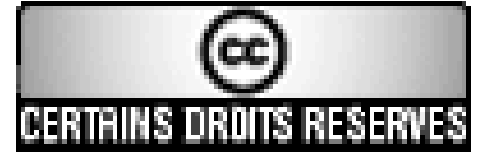


Cours de Thierry BRIERE



CINETIQUE CHIMIQUE

Notions de base



Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

P.C.E.M

Physico-chimie des Solutions Aqueuses

Cours de Thierry Briere

QUELQUES NOTIONS DE BASE de

CINETIQUE CHIMIQUE

Site Internet : www2.univ-reunion.fr/~briere

Cinétique Chimique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'aspect cinétique des réactions chimiques.

Si la thermodynamique permet de prévoir si une réaction chimique se fera ou non de manière spontanée et vers quel état d'équilibre évoluera un mélange réactionnel, elle ne donne aucune indication sur la vitesse avec laquelle se fera cette évolution.

Si certaines réactions se produisent instantanément

Réactions acide/base par exemple

D'autres bien que thermodynamiquement favorisée ne se font que très lentement voire avec une vitesse nulle (et ne se produisent donc pas de façon appréciable)

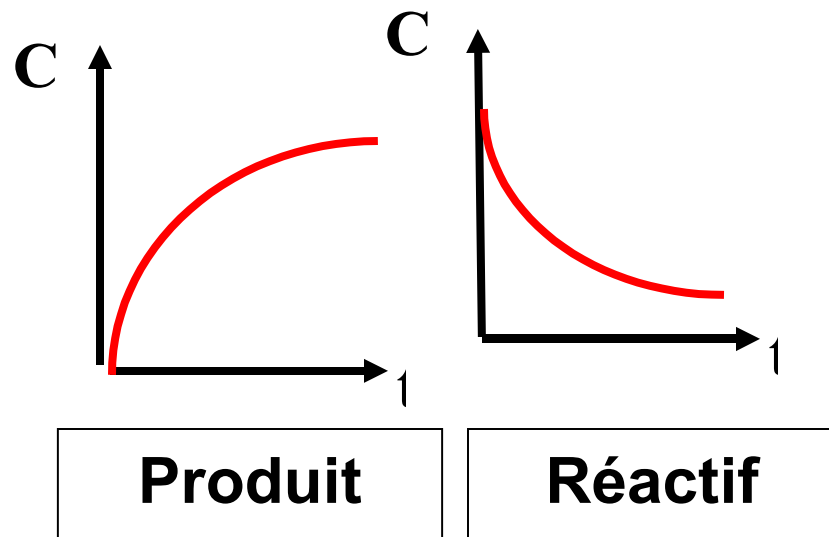
Enfin, certaines réactions ne se produisent de façon appréciable qu'en présence de catalyseur.

Ce sont ces aspects que nous allons aborder maintenant.

Soit la réaction : $a A + b B \rightarrow d D + e E$

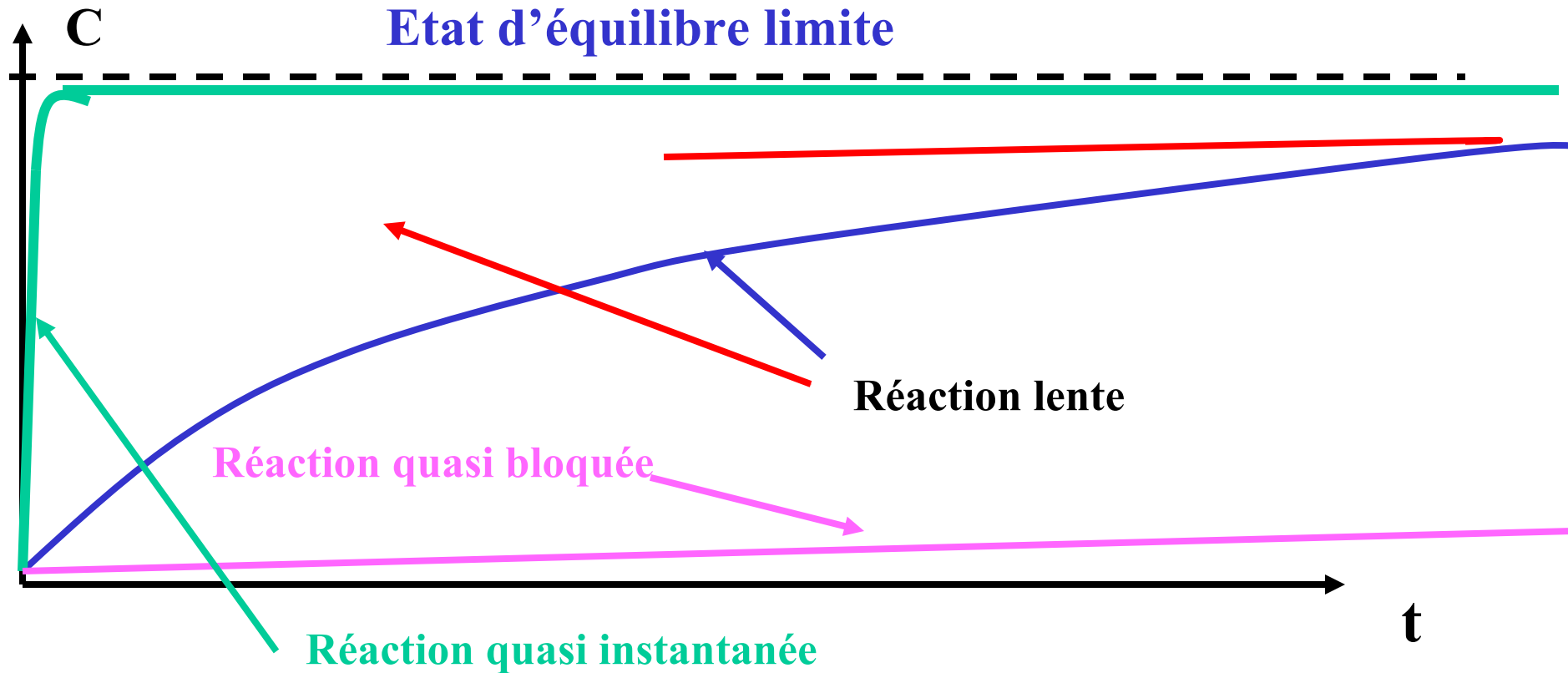
Expérimentalement on peut suivre l'évolution des concentrations des réactifs (A et B) ou des produits (D et E) en fonction du temps.

On obtient alors des courbes ayant généralement l'allure suivante :



Ce sont ces courbes expérimentales qui décrivent la vitesse avec laquelle se produit la réaction chimique étudiée.

La cinétique chimique est avant tout une science expérimentale !



Toutes les courbes tendent vers une même concentration finale correspondant à la composition à l'équilibre prévue par la thermodynamique.

Selon les conditions opératoires cet état d'équilibre est atteint plus ou moins rapidement.

Vitesse de réaction

La définition officielle de la vitesse de réaction fait intervenir la variation au cours du temps du degré d'avancement ξ de celle-ci.

$$\mathbf{v = d\xi / dt} \quad n = n_0 + \nu_i \xi \quad dn = \nu_i d\xi \quad d\xi = (1/\nu_i) dn$$

$$\mathbf{v = d\xi / dt = (1/\nu_i) dn / dt}$$

Cette définition rigoureuse est toutefois peu pratique et nous allons donc utiliser une définition plus simple pour ce qui nous intéresse ici.

Vitesse de réaction (définition simple)

On définit la vitesse de la réaction comme la dérivée (ou la tangente) des courbes de variation des concentrations en fonction du temps.

Pour que les vitesses d'apparition (ou de disparition) soient les mêmes pour tous les composés, on divise par le coefficient stœchiométrique de chacun.

On obtient ainsi une vitesse unique pour la réaction.

$$\mathbf{v = (1/v_i) dC_i / dt} \quad \mathbf{C_i = Molarité du composé i = [i]}$$

v_i = coefficient stœchiométrique (positif pour les produits et négatif pour les réactifs).



$$\mathbf{v = (-1/a) d[A]/dt = (-1/b) d[B]/dt = (1/d) d[D]/dt = (1/e) d[E]/dt}$$

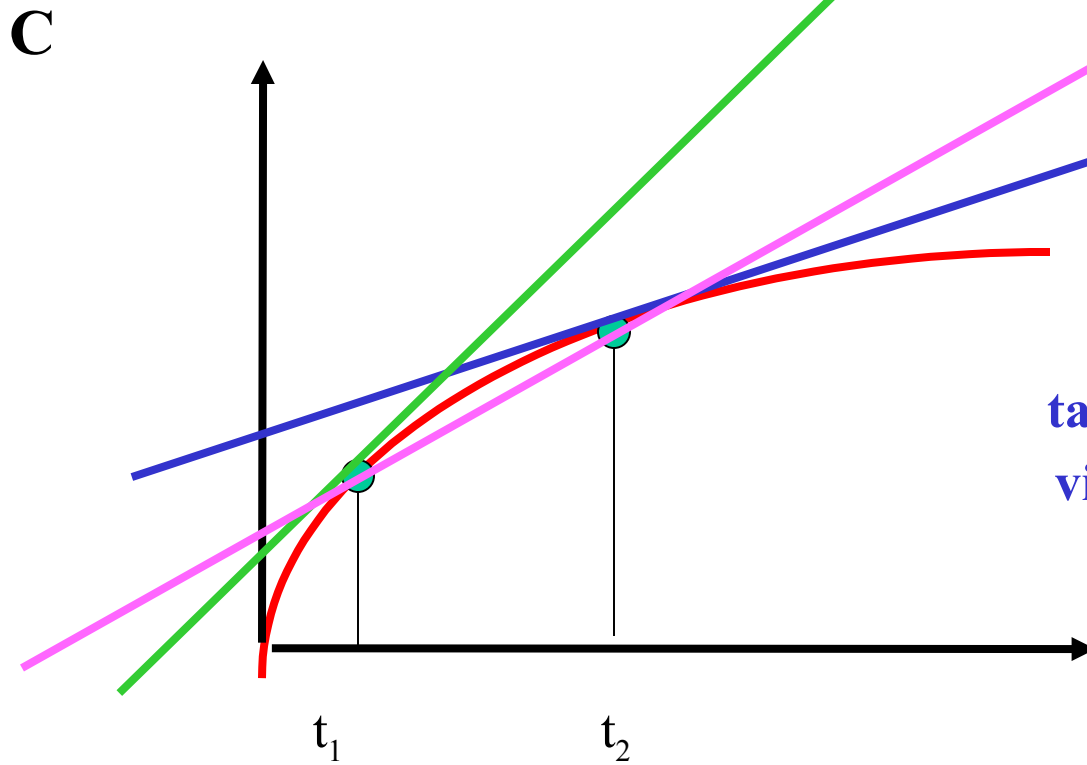
Pour que cette définition simple soit valable il faut que l'on soit dans un milieu homogène et que le volume soit constant.

D'autre part, la vitesse ainsi définie dépend des coefficients stœchiométriques adoptés et on devra donc préciser l'équation bilan adoptée.

**La définition précédente correspond à la vitesse instantanée de la réaction.
Cette vitesse instantanée est la pente de la tangente à la courbe au temps t
On peut aussi définir une vitesse moyenne entre deux instants.**

tangente en t_1 : Pente = vitesse instantanée à t_1

Corde en t_1 et t_2 : Pente = vitesse moyenne entre t_1 et t_2



tangente en t_2 : Pente = vitesse instantanée à t_2

Ordre d'une réaction – Equation de vitesse :



Expérimentalement on trouve que pour la plupart des réactions la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k \prod [\text{réactifs}]^{\alpha_i}$$

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

Cette écriture est appelée équation de vitesse de la réaction avec

k = constante de vitesse de la réaction

α = ordre partiel par rapport à A

β = ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta + \dots$ = ordre global de la réaction.

Seuls les réactifs interviennent les ordres partiels $\alpha, \beta \dots$

Ce sont en général des entiers différents des coefficients stoechiométriques $a, b \dots$

Cas des réactions à un seul réactif :



Définition de la vitesse : $v = -d[A]/dt = d[B]/dt = \frac{1}{2} d[C]/dt$

Equation de vitesse : $v = k [A]^\alpha = k [A]$

Selon la valeur de α on va distinguer trois cas principaux :

Réaction d'ordre 0 : $\alpha = 0$

Equation de vitesse : $v = k [A]^\alpha = k [A]^0 = k$

$$v = -d[A]/dt = k \quad -d[A]/dt = k \quad -d[A] = k dt$$

$$\int d[A] = - \int k dt = - k \int dt$$

$$[A] = - k t + Cte \quad \text{à } t=0 : [A] = [A]_0 = C_0 \quad Cte = C_0$$

$$[A] = - k t + C_0 \quad \boxed{C = - k t + C_0} \quad \text{Equation caractéristique : Ordre 0}$$

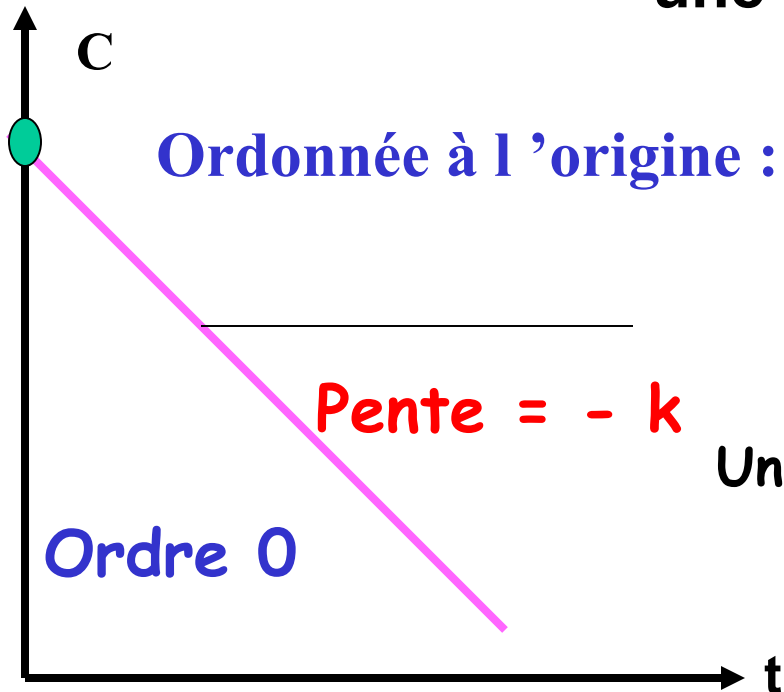
$$C = -k t + C_0$$

Equation caractéristique : Ordre 0

C'est l'équation d'une droite

$$k = (C_0 - C) / t$$

Si on calcule $(C_0 - C) / t$ on obtient une valeur sensiblement constante



Unité de k : selon l'unité de temps choisie

$\text{mol.L}^{-1} \text{s}^{-1}$ $\text{mol.L}^{-1} \text{s}^{-1}$ $\text{mol.L}^{-1} \text{h}^{-1}$

Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

Equation de vitesse : $v = k [A]^\alpha = k [A]^1 = k [A]$

$$v = -d[A]/dt = k [A] \quad d[A] / [A] = - k dt$$

$$\int d[A] / [A] = - \int k dt$$

$$\ln [A] = - k t + Cte$$

$$\text{à } t = 0 : [A] = [A]_0 = C_0 \quad Cte = \ln C_0$$

$$\ln [A] = - k t + \ln C_0$$

$$\ln C = - k t + \ln C_0$$

$$C = C_0 \exp (- k t)$$

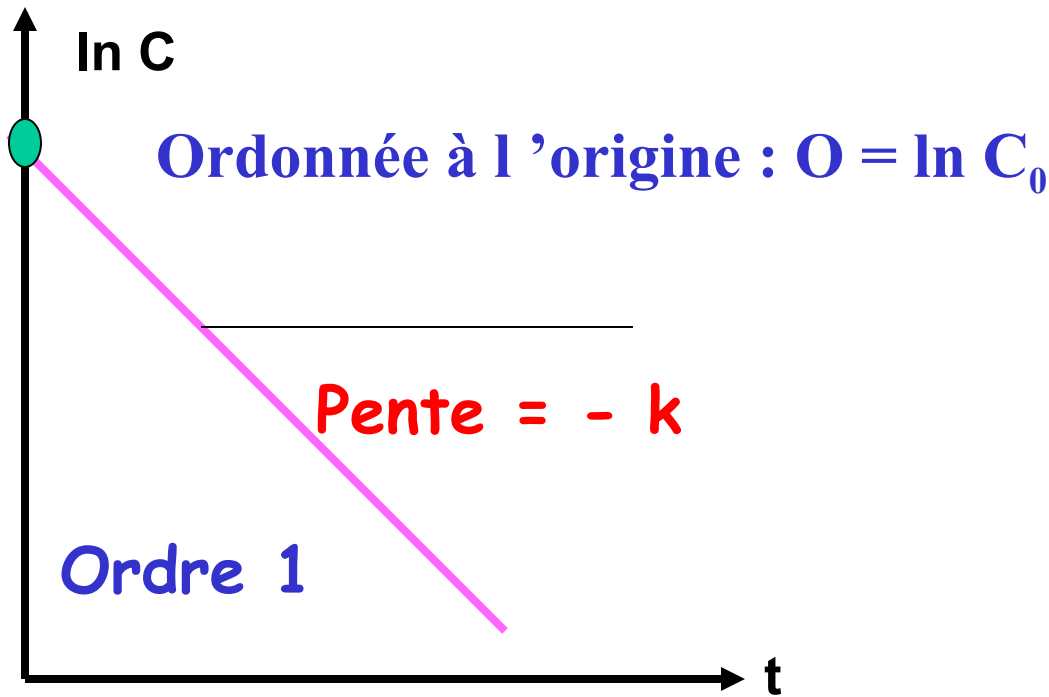
Equation caractéristique : Ordre 1

$$\ln C - \ln C_0 = - k t$$

$$k = \ln (C_0 / C) / t$$

Unité de k : selon l'unité de temps choisie

$$s^{-1} \quad \text{min}^{-1} \quad \text{h}^{-1}$$



$$k = \text{Ln} (C_0 / C) / t$$

Si on calcule $(C_0 - C) / t$ on obtient une valeur sensiblement constante

Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

Equation de vitesse : $v = k [A]^\alpha = k [A]^2$

$$v = -d[A]/dt = k [A]^2 \quad d[A] / [A]^2 = - k dt$$

$$\int d[A] / [A]^2 = - \int k dt$$

$$- 1 / [A] = - k t + Cte$$

$$\text{à } t=0 : [A] = [A]_0 = C_0 \quad Cte = - 1 / C_0$$

$$- 1 / [A] = - k t - 1 / C_0 \quad 1 / [A] - 1 / C_0 = k t$$

$$1 / C - 1 / C_0 = k t$$

$$C = C_0 / \{ 1 + k t C_0 \}$$

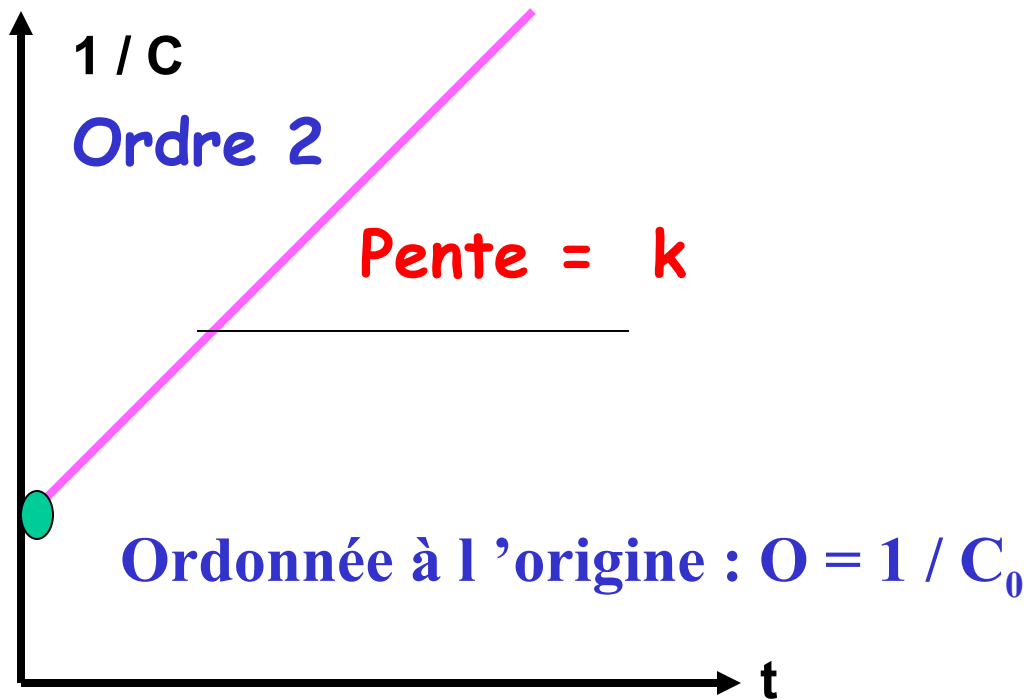
Equation caractéristique : Ordre 2

$$1 / C - 1 / C_0 = k t$$

$$k = \{ 1 / C - 1 / C_0 \} / t$$

Unité de k : selon l'unité de temps choisie

$$L.mol^{-1}.s^{-1} \quad L.mol^{-1}.min^{-1} \quad L.mol^{-1}.h^{-1}$$



$$k = \{ 1 / C - 1 / C_0 \} / t$$

Si on calcule $\{ 1 / C - 1 / C_0 \} / t$ on obtient une valeur sensiblement constante

Temps de demi-vie : $t_{1/2}$

C'est le temps pour lequel la concentration du réactif a été divisée par deux.

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$C = -k t + C_0$	$\ln C - \ln C_0 = -k t$	$1 / C - 1 / C_0 = k t$
$k = (C_0 - C) / t$	$k = \ln (C_0 / C) / t$	$k = \{ 1 / C - 1 / C_0 \} / t$
$t = (C_0 - C) / k$	$t_{1/2} = \ln (C_0 / C) / k$	$t = \{ 1 / C - 1 / C_0 \} / k$
$t_{1/2} = (C_0 - C_0/2) / k$	$t = \ln (C_0 / (C_0/2)) / k$	$t_{1/2} = \{ 1 / (C_0/2) - 1 / C_0 \} / k$
$t_{1/2} = C_0 / (2 k)$	$t_{1/2} = \ln 2 / k$	$t_{1/2} = 1 / \{ k C_0 \}$

Cas des réactions à plusieurs réactifs :



Le problème est évidemment beaucoup plus complexe à résoudre.

Les relations entre les concentrations des réactif peuvent être obtenues a partir des coefficients stoechiométriques. L 'intégration de l 'équation de vitesse est possible mais bien entendu plus délicate.

On préfère souvent simplifier le problème en se ramenant au cas d 'une réaction à un seul réactif que nous venons d 'étudier.

Méthode d'isolement d'Ostwald :

On met un des réactifs en quantité beaucoup plus faible que les autres..

Dans ces conditions les concentrations des réactifs en grand excès varient très peu et on peut donc les considérer comme constantes. Les réactifs en excès n'apparaissent plus dans la loi de vitesse.

Exemple : $A + B \rightarrow B + 2 C$

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

On se ramène au cas précédents en utilisant un des réactifs en grand excès par rapport à l'autre.

Dans ces conditions la concentration du réactif en excès peut être considérée comme constante.

Il y a dégénérescence de l'ordre.

A en excès $[A]^\alpha = \text{cte}$ $v = k' [B]^\beta$ avec $k' = k [A]_0^\alpha$

B en excès $[B]^\beta = \text{cte}$ $v = k'' [A]^\alpha$ avec $k'' = k [B]_0^\beta$

On procède a deux expériences différentes dans lesquelles on détermine successivement α et k' puis β et k'' .

On peut ensuite déduire l'ordre global et la constante de vitesse vraie k .

Facteurs influençant la vitesse des réactions :

Les concentrations des réactifs influencent fortement la vitesse : plus les concentrations sont élevées et plus la vitesse est grande.

La température est aussi un facteur important, en général une augmentation de T augmente la vitesse de réaction.

Variation de k avec la température

Loi empirique d'Arrhenius :

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

A = facteur de fréquence de la réaction

E_a = Energie d'activation de la réaction

R = Cte des gaz parfait (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = température absolue en Kelvins

Mécanismes réactionnels

Les réactions chimiques ne se font que rarement en une seule étape.

L'enchaînement de plusieurs étapes successives conduisant des réactifs aux produits est appelé le mécanisme réactionnel.

L'étude cinétique des réactions permet souvent de déterminer ce mécanisme.

Nous n'entreront pas ici dans des détails.

Profil énergétique des réactions

Retenons simplement que pour passer des réactifs aux produits, on passe souvent par un état particulier appelé Etat de Transition (ou aussi complexe activé) d'énergie plus élevée que celle des produits ou des réactifs.

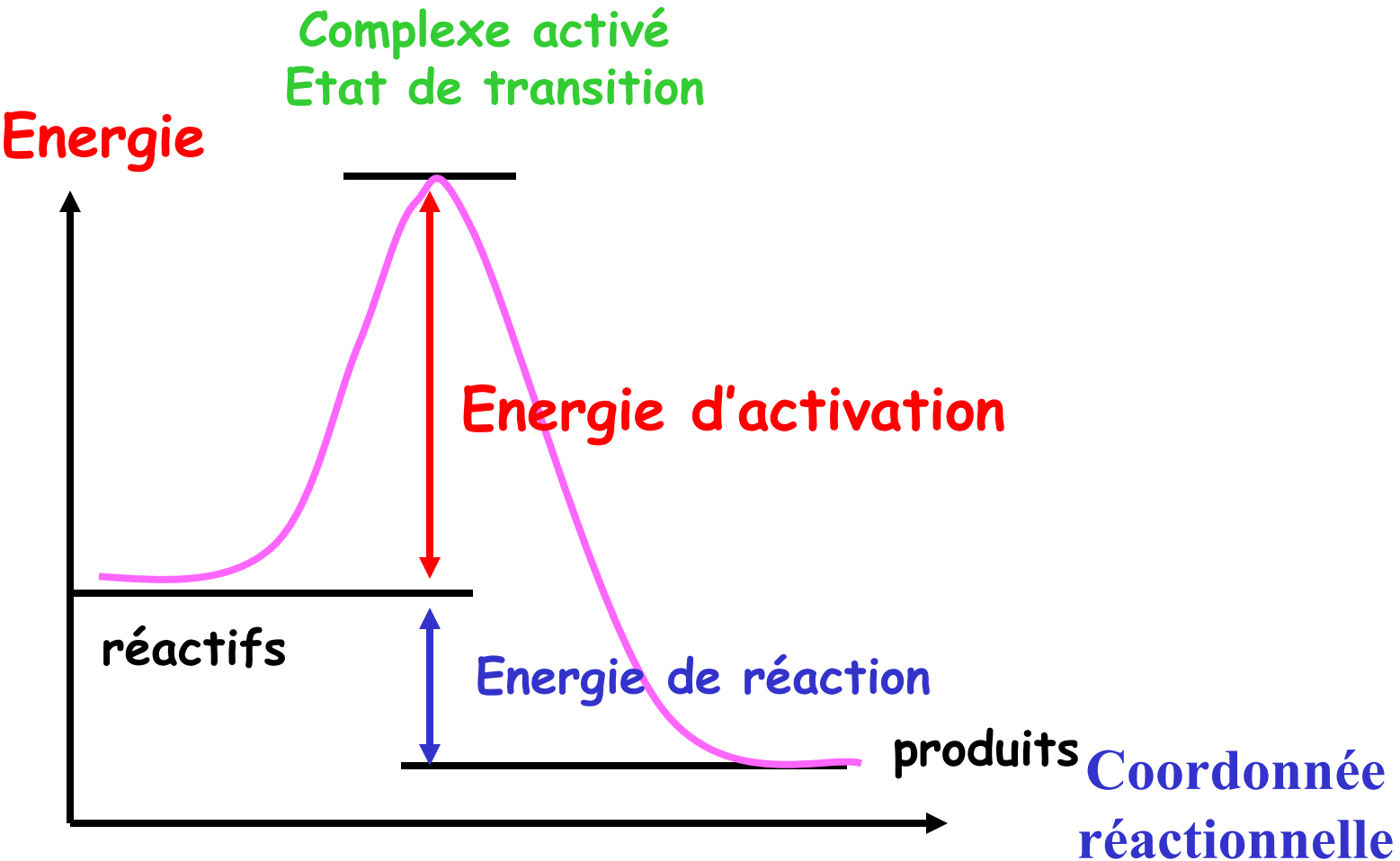
On passe donc par un sommet énergétique.

C'est la hauteur de ce sommet qui va fixer la vitesse à laquelle s'effectuera la réaction.

Cela correspond à l'énergie d'activation de la loi d'Arrhénius.

Une énergie d'activation élevée correspond à une réaction lente..

Une énergie d'activation faible correspond à une réaction rapide



Catalyse

Un catalyseur permet d'augmenter sensiblement la vitesse d'une réaction chimique.

Le catalyseur n'apparaît jamais dans l'équation bilan de la réaction. S'il est consommé au cours d'une étape de la réaction il est ensuite régénéré au cours d'une étape ultérieure.

Le catalyseur peut agir de deux manières principales :
Soit en stabilisant l'état de transition en abaissant son énergie et donc l'énergie d'activation

Soit en remplaçant une réaction lente par deux réactions plus rapides

Le catalyseur ne modifie que le mécanisme réactionnel et la vitesse de la réaction. Les grandeurs thermodynamiques de celle-ci ne sont pas modifiée !

Dans le cas d'un équilibre le catalyseur accélère aussi bien la réaction dans un sens que dans l'autre

Une réaction thermodynamiquement défavorisée le reste même en présence de catalyseur !

L'énergie de réaction RESTE INCHANGÉE

Energie

Réaction non catalysée

Catalyse par stabilisation de l'état de transition

Catalyse par remplacement d'une réaction lente par deux plus rapides

réactifs

énergie de réaction

produits

Coordonnée réactionnelle

