

La Cinétique Chimique

Définition : Elle s'intéresse à l'évolution dans le temps des systèmes réactionnels. Elle a pour but :

- La détermination et l'étude de la vitesse des réactions et des lois qui régissent ces réactions.
- La détermination du mécanisme réactionnel.

La **cinétique formelle** est la mise en forme des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions rigoureusement contrôlées. Elle conduit à l'établissement des lois de vitesse.

Vitesse de réaction : La vitesse de la réaction, dans un intervalle de temps donné, à une température déterminée, est égale à la variation de la concentration par rapport au temps. Elle peut être exprimée en fonction de la concentration des réactifs ou de la concentration des produits.

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

La vitesse de la réaction, à tout instant, est :

$V = (-1/a) d[A] / dt = (-1/b) d[B] / dt$; vitesse de disparition.

$V = (1/c) d[C] / dt = (1/d) d[D] / dt$; vitesse d'apparition.

Les vitesses de disparition et d'apparition sont égales en valeurs absolues, au temps t.

Ordre de la réaction : En général, la vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des espèces réagissantes : $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$

où : k = constante cinétique spécifique d'un système en évolution, à une certaine température.

α = ordre partiel par rapport à l'espèce A.

β = ordre partiel par rapport à l'espèce B.

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

Molécularité : Elle correspond au nombre de particules qui participent effectivement à la réaction chimique. Elle est indiquée par l'équation stœchiométrique.

Remarque : Il ne faut pas confondre la molécularité avec l'ordre de la réaction. Ils ne sont égaux que si les réactions sont élémentaires (simples).

Exemple : $C_4H_8 \rightarrow 2 C_2H_4$: molécularité = 1 (mono-moléculaire)

Réactions d'ordre simple :

α- Réaction d'ordre zéro :

Dans une réaction de type $A \rightarrow$ Produits,

la vitesse est exprimée par : $v = - d[A] / dt = k[A]^0 = k$.

Donc : $[A] = -kt + \text{constante}$.

Madame TAYER
BENMACHICHE Abdel
C H I M I E

à $t = 0$ $[A] = [A_0] = \text{constante}$. La loi de la variation de la concentration est donc, en fonction du temps :

$$[A] - [A_0] = -kt \rightarrow [A_0] - [A] = kt.$$

La constante $k = ([A_0] - [A]) / t$ s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}\text{tps}^{-1}$.

En théorie, le réactif n'est consommé totalement qu'au bout d'un temps infini. C'est pourquoi, on définit habituellement le **temps de demi-vie** $t_{1/2}$ d'un réactif par le temps nécessaire pour consommer la moitié de la concentration utilisable de ce réactif.

La concentration est alors : $[A] = [A_0] / 2$. Il résulte que : $t_{1/2} = [A_0] / 2k$.

Remarque : La représentation graphique de la concentration en fonction du temps est une droite dont la pente est égale à $-k$.

b- Réaction d'ordre 1 :

Dans une réaction de type $A \rightarrow \text{Produits}$,

La vitesse est exprimée par : $V = -d[A] / dt = k[A]$

Donc : $\text{Ln}[A] = -kt + \text{constante}$.

à $t = 0$; $[A] = [A_0] \rightarrow \text{Ln}[A] = -kt + \text{Ln}[A_0]$. La loi de la variation de la concentration est donc, en fonction du temps :

$\text{Ln}([A]/[A_0]) = -kt \rightarrow [A] = [A_0]e^{-kt}$. La constante de la vitesse $k = (1/t) \text{Ln}([A]/[A_0])$ s'exprime en tps^{-1} .

Le temps de demi réaction, pour lequel $[A] = [A_0] / 2$, est alors égal à :

$$t_{1/2} = \text{Ln}2 / k = 0,693/k.$$

Remarque : La représentation graphique du logarithme de la concentration en fonction du temps est une droite de pente négative $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}[A_0]$.

c- Réaction d'ordre 2 :

Dans une réaction de type $A + A \rightarrow \text{Produits}$,

la vitesse est exprimée par : $V = -d[A] / dt = k[A]^2$

Donc : $d[A] / [A]^2 = -kdt \rightarrow 1/[A] - 1/[A_0] = kt$.

à $t = 0$ $[A] = [A_0] \rightarrow k = (1/t)(1/[A] - 1/[A_0])$ s'exprime en $\text{mol}^{-1}\text{Ltps}^{-1}$.

En remplaçant la valeur de la concentration $[A] = [A_0] / 2$ dans l'équation de la vitesse, on obtient : $t_{1/2} = (1/k)(1/[A_0])$.

Remarque : La représentation graphique de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente $+k$ et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]$.

Détermination de l'ordre d'une réaction : Pour établir l'ordre d'une réaction, on dispose de deux moyens.

1- Calcul de la constante de vitesse k pour vérifier l'équation correspondante :

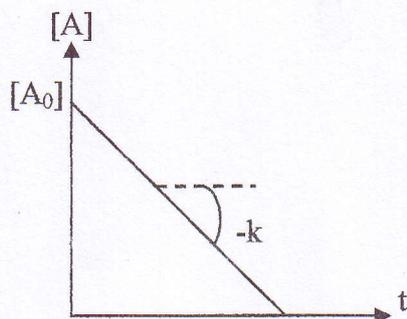
Si k est exprimée en $\text{mol.L}^{-1}\text{tps}^{-1}$, la réaction est d'ordre zéro.

Si k est exprimée en tps^{-1} , la réaction est d'ordre 1.

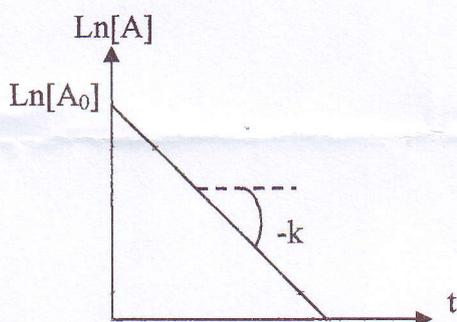
Si k est exprimée en $\text{mol}^{-1}\text{Ltps}^{-1}$, la réaction est d'ordre 2.

2- Représentation graphique :

- Pour une réaction d'ordre zéro, le tracer de la concentration en fonction du temps donne une droite de pente négative $-k$ et d'ordonnée à l'origine $[A_0]$



- Pour une réaction d'ordre 1, le tracer de $\text{Ln}[A]$ en fonction du temps est une droite de pente négative $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}[A_0]$.



Madame TAYEB
BENMACHICHE Akela
C H I M I E

- Pour une réaction d'ordre 2, le tracer de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente positive $+k$ et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]$.

