

La cinétique chimique

Objet de la cinétique :

L'étude de la thermodynamique nous renseigne sur la possibilité (ou l'impossibilité) de telle ou telle réaction de se produire à une température donnée.

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

On peut diviser les réactions chimiques en deux catégories :

-Celles qui sont instantanées : les réactifs sont consommés très rapidement (acido-basiques, les Rx de précipitations).

-Celles dont l'évolution est lente : Les réactifs ne sont consommés qu'au bout d'un certain temps (de l'ordre de la seconde, m, h) (Synthèse d'eau, la Rx d'estérification).

Les facteurs de la cinétique :

Ce sont les paramètres dont dépend la loi d'évolution du système réactionnel ;

-concentration C (la loi de Van't Hoff) $v = K [A]^a [B]^b$

-température : T (loi d'Arrhénius)

-catalyseur.

Notions de vitesse de réaction :

Une réaction n'est pas un phénomène instantané. C'est un processus qui se déroule dans le temps, et qui a une durée. A tout moment de son déroulement, des molécules de réactifs disparaissent et des molécules de produits se forment.

Vitesse moyenne- vitesse instantanée :

Pour étudier l'évolution d'un système chimique au cours du temps, il faut pouvoir mesurer la quantité du produit **P** formé pendant un intervalle de temps donné :

-Si la quantité de **P** produite est n_1 à l'instant t_1 et n_2 à l'instant t_2 , la vitesse moyenne v_m définie par :

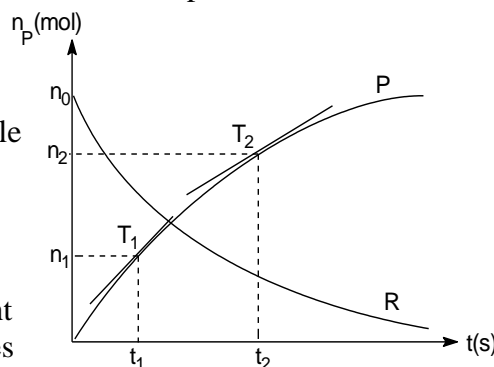
$$v_m = (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

La vitesse instantanée v_i , à un instant t est égale lorsque $(t_2 - t_1) \rightarrow 0$:

$$v_i = \frac{dn}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

v_i et v_m expriment en mol/s ou mol /min, h etc

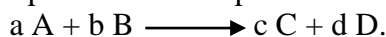
Les vitesses instantanées à l'instant t_1 et t_2 sont définies respectivement par la pente des deux tangentes à la courbe T_1 et T_2 .



(Fig-1) : variation en fonction du t de la quantité d'un produit **P** formé ou de la quantité non consommée d'un réactif **R**

Vitesse de variation de la concentration d'une espèce chimique :

On appelle vitesse d'une réaction la variation de concentration des réactifs ou des produits par unité de temps. On a la réaction chimique :



Les réactifs sont les corps du premier membre A et B. Les produits sont les corps C et D.

Les quantités des réactifs diminuent au cours de temps, au contraire pour les produits.

a, b, c et d : sont les coefficients stœchiométriques.

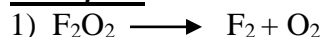
La stœchiométrie de la Rx montre que s'il disparaît « a » mol de A et « b » mol de B, il apparaît « c » mol de C et « d » mol de D donc la variation de concentration est proportionnelle au coefficient stœchiométrique.

-On définit la vitesse d'une réaction par la variation de concentration molaires on (mol/l) en fonction des « t ».

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

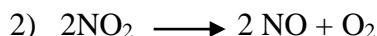
On peut dire que $v(A)$ et $v(B)$ sont des vitesses de transformation et $v(C)$ et $v(D)$, des vitesses de formation.

Exemple :



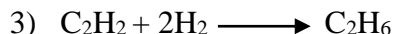
Le réactif disparaît à la même vitesse que se forme les produits

$$v = -d [F_2O_2] / dt = d [F_2] / dt = d [O_2] / dt$$



$$v = -d [NO_2] / 2dt = d [NO] / 2dt = d [O_2] / dt$$

$$d [NO_2] / dt = d [NO] / dt = 2d [O_2] / dt$$



Le dihydrogène est consommé deux fois plus rapidement que l'acétylène :

$$v = d [C_2H_6] / dt = -d [C_2H_2] / dt = -d [H_2] / 2 dt$$

Dans le cas où le mélange réactionnel est gazeux ou constitué d'une seule phase liquide parfaitement agitée : On parle de réactions homogènes.

Cinétique formelle

L'objet de cette partie est l'étude mathématique des relations entre les concentrations et le temps t .

Loi de vitesse et l'ordre d'une réaction :

L'expérience montre que l'on peut souvent représenter la vitesse v par l'expression :

$$v = K [A]^\alpha [B]^\beta \dots \dots \dots (*)$$

Suivant la Rx : $aA + bB + \dots \longrightarrow cC + dD$

La relation (*) appelée loi de vitesse qui traduit la décroissance de la vitesse avec la concentration des réactifs. Parfois on observe une influence de la concentration des produits sur la vitesse de réaction.

K : Coefficient de vitesse (dépend de la température, caractéristique de chaque Rx).

$-\alpha, \beta$ etc ... : Ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à chaque réactif A, B, etc ... Ils peuvent être entières ou fractionnés, positifs, nuls ou négatifs.

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

1-Réaction d'ordre 0 :

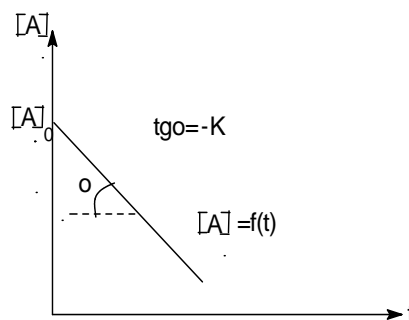
Soit la réaction : $A \longrightarrow B$

$$v = -d[A] / dt = d[B] / dt = K[A]^0 = K$$

v est constante et K s'exprime en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$$d[A] = -K dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -K \int_0^t dt$$

$$[A] = [A]_0 - Kt$$



Temps de demi-réaction :

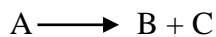
$$t = T_{1/2} \rightarrow [A] = [A]_0 / 2$$

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 - K T_{1/2} \rightarrow T_{1/2} = [A]_0 / 2K$$

$K \equiv \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $T_{1/2}$ est proportionnel avec $[A]_0$

2-Réaction d'ordre 1 (un) :

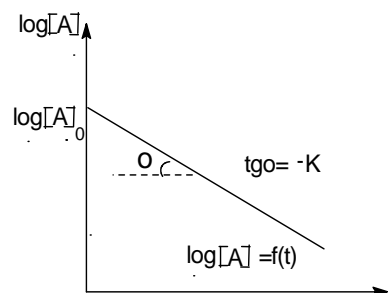
Ecrivons une réaction d'ordre 1 sous la forme :



$$v = K [A] = -d [A] / dt$$

en séparant les variables, il vient :

$$d [A] / [A] = -K dt$$

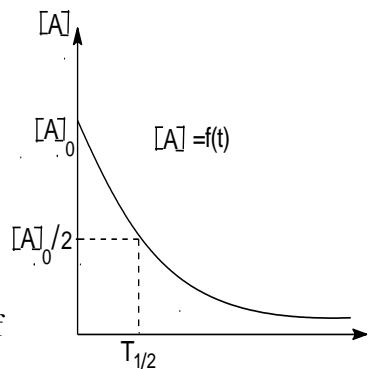


$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -K \int_0^t dt$$

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -Kt \dots (*)$$

$[A]_0$: concentration initiale en A

$$(*) \rightarrow [A] = [A]_0 e^{-Kt}$$



$K \equiv S^{-1}$ (s'exprime en S^{-1})

Temps de demi-Réaction :

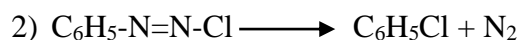
Est le temps au bout duquel a disparu la moitié du réactif

$$t = T_{1/2} \rightarrow [A] = [A]_0 / 2$$

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 e^{-KT_{1/2}} \rightarrow T_{1/2} = \ln 2 / K$$

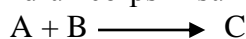
$T_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$ c'est une propriété caractéristique d'une cinétique du premier ordre.

Exemple :



3-Réaction d'ordre 2 :

L'action d'un corps A sur un corps B est souvent une réaction d'ordre 2 :



$$v = -d[A] / dt = -d[B] / dt = K [A] [B]$$

Nous supposons, pour simplifier qu'à $t = 0$: $[A]_0 = [B]_0$

et à t_{qlq} : $[A] = [B]$

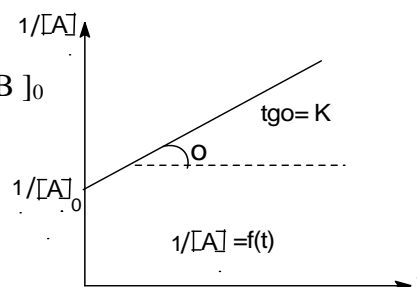
Puisque $\alpha = \beta$ donc :

$$-d[A] / dt = K [A]^2 \rightarrow -d[A] / [A]^2 = K dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] / [A]^2 = K \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = Kt$$

$$[A] = [A]_0 / (1 + [A]_0 Kt)$$



$K \equiv mol^{-1}.l.S^{-1}$

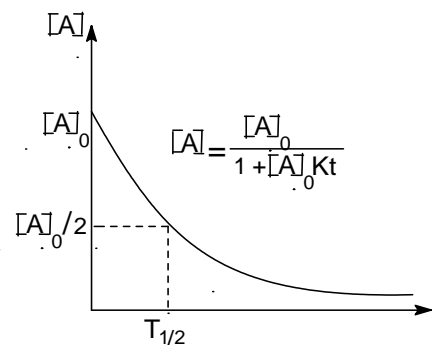
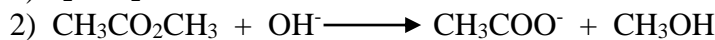
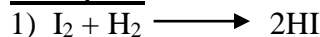
Temps de demi-réaction :

$$t = T_{1/2} \rightarrow [A] = [A]_0 / 2$$

$$T_{1/2} = 1 / K[A]_0$$

$T_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$

Exemple :



4-Cas général, Réaction d'ordre n :

Une Rx du $n^{ième}$ ordre par rapport à l'un des réactifs A obéit à la loi de vitesse :

$$v = -d[A] / dt = K [A]^n$$

$$d[A] / [A]^n = -K dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = -K \int_0^t dt$$

$$(-1 / (n-1)) \cdot [A]^{1-n} - [A]_0^{1-n} = -Kt$$

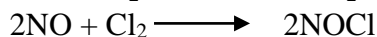
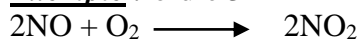
$$\boxed{(1/n-1) \cdot ([A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}) = Kt} \text{ avec } n \neq 1$$

$$T_{1/2} = 1 / K(n-1) \cdot (1/2^{1-n} - 1) [A]_0^{1-n}$$

$$K \equiv mol^{1-n} \cdot l^{n-1} \cdot S^{-1}$$

$$T_{1/2} [A]_0^{n-1} = 1 / K(n-1) (1/2^{1-n} - 1) \text{ est une constante}$$

Exemple : ordre 3



Cinétique expérimentale

Détermination de l'ordre :

1- Méthode analytique :

Des essais successifs à température constante permettent d'obtenir différentes valeurs de $[A]$ pour différents temps t :

t	t_0
$[A]$	$[A]_0$

La courbe $[A] = f(t)$: est une droite ou bien hyperbole ?

2- Méthode des temps de demi-réaction :

La fonction $T_{1/2} = f([A])$ permet de conclure rapidement « n » :

$[A]_0$
$T_{1/2}$

- $T_{1/2}$ ne varie pas avec $[A]_0$: ordre 1

- $[A]_0 T_{1/2} = \text{constante}$: ordre 2

- $[A]_0^{n-1} T_{1/2} = \text{constante}$: ordre n ($n \geq 3$)

- $T_{1/2}$ proportionnel avec $[A]_0$: ordre 0

3- Méthode graphique :

On cherche la fonction de $[A]$ qui varie linéairement avec le temps.

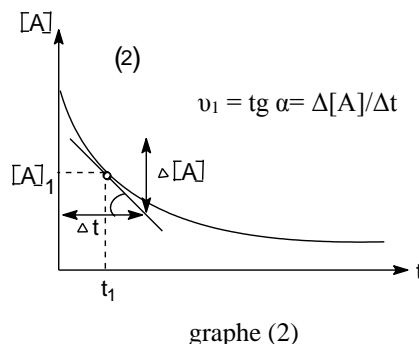
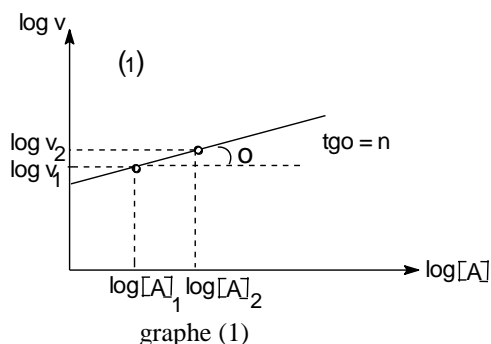
Equation de la droite	Ordre de la réaction
$[A] = f(t)$	0
$\text{Log } [A] = f(t)$	1
$1/[A] = f(t)$	2
⋮	⋮
⋮	⋮

4- Utilisation de la loi de vitesse différentielle : (Von't Hoff)

$v = K [A]^n \rightarrow$ On peut aussi écrire : $\log[v] = \log[K] + n \log[A]$

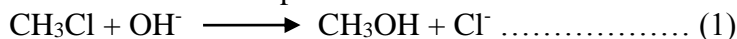
En traçant le graphe (1) : $\text{Log } [v] = f(\log [A])$ l'ordre « n » est la pente de cette droite.

La détermination graphique des vitesses v_1, v_2, \dots, v_n aux instants t_1, t_2, \dots, t_n est fait par la pente de la tangente à la courbe (2) : $[A] = f(t)$ (vitesse instantanée)



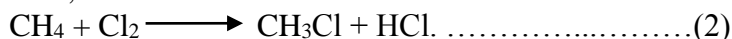
Réaction élémentaire, Réaction complexe

La formation du méthanol à partir du chlorométhane :

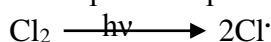


Résulte simplement de la collision entre une molécule de chlorométhane et d'un ion OH^- , la Rx (1) est élémentaire.

Au contraire, la réaction de substitution :



C'est une Rx plus complexe consiste en une succession d'étapes :



.

.

.



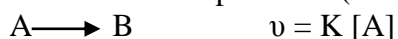
On dira que la réaction (2) est complexe.

1) Les réactions élémentaires :

Se classent suivant leur molécularité c-à-d suivant le nombre de particules qui entrent en collision : On distingue les Rx.

1-Monomoléculaires :

Les réactions de décompositions (ou dissociation) et les transpositions :



On observe dans ces réactions la rupture d'une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une molécule.

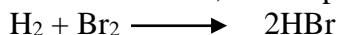
Seul la $[\text{A}]$ a une influence sur la vitesse de réaction.

2-Dimoléculaires :



La vitesse de la Rx est proportionnelle aux concentrations $[\text{Br}]$ et $[\text{H}_2]$: $v = K [\text{Br}] [\text{H}_2]$

(*) réaction élémentaire, une étape du mécanisme compliqué :



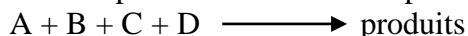
3-Trimoléculaires :

Ces processus sont beaucoup plus rares, car la probabilité pour qu'en un point trois particules se rencontrent est faible.



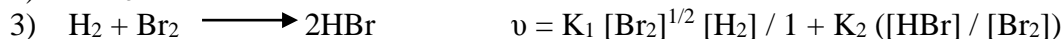
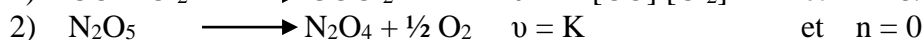
2) Les réactions complexes :

Ne sont pas élémentaires mais procèdent en plusieurs étapes élémentaires.



Cette réaction est la résultante de plusieurs réactions élémentaires. Seule l'expérience permet d'obtenir la loi de vitesse de cette réaction.

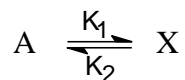
Exemple :



On dit que la réaction n'a pas d'ordre.

Réactions réversibles (incomplètes) : $A \xrightleftharpoons[2]{1} X$

La réaction directe (1) et la Rx inverse (2) sont du premier ordre.



à $t = 0$: a_0 0

t : $a_0 - x$ x

v (de transformation de A en x) = v (de transformation de A dans la Rx1) – v (réformation a partir de la Rx2)

$$v = dx / dt = K_1 (a_0 - x) - K_2 x \dots\dots\dots (1)$$

A l'équilibre : $v = 0 \rightarrow K_1 (a_0 - x_e) = K_2 x_e \dots\dots\dots (2)$

$$(1) \text{ et } (2) \rightarrow dx / dt = [K_1 (a_0 - x) - K_1 (a_0 - x_e)] - [K_2 x + K_2 x_e]$$

$$\rightarrow dx / dt = (K_1 + K_2) (x_e - x)$$

Posons : $Y = x_e - x$ ($x_e = \text{constant}$)

$$dy / dt = - (K_1 + K_2) y \dots\dots\dots (3)$$

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{y} = - (K_1 + K_2) \int_0^t dt \rightarrow \log y - \log y_0 = - (K_1 + K_2) t$$

$$K_1 + K_2 = 1/t \log x_e / (x_e - x) \text{ avec } y_0 = x_e$$

On voit que la réaction réversible comme une réaction complète d'ordre 1.

La constante d'équilibre K : $(2) \rightarrow K = K_1 / K_2 = x_e / a_0 - x_e = [x]_e / [A]_e$