

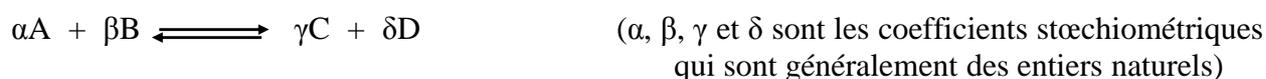
Cinétique chimique

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse à laquelle une réaction chimique se déroule en utilisant le temps comme variable. Il faut savoir que certaines réactions sont totales et très rapides voire violentes (comme les [explosions](#)). D'autres sont tellement lentes qu'elles durent plusieurs années (comme la formation de la rouille), voire plusieurs siècles (comme la formation du charbon ou du pétrole). Certaines sont même tellement lentes que les réactifs de départ sont considérés comme stables, par exemple la transformation du [diamant](#) en [carbone graphite](#). On parle alors d'états « [métastables](#) ».

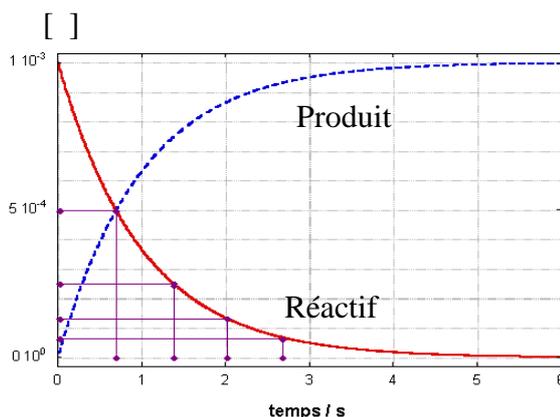
I. Vitesse de réaction

Connaître la vitesse des réactions chimiques est de toute première importance dans toutes les applications de la chimie.

Considérons une réaction dont l'équation bilan s'écrit :



Expérimentalement on peut suivre l'évolution des concentrations des réactifs (A et B) ou des produits (C et D) en fonction du temps. On obtient alors des courbes ayant l'allure suivante :



Cette évolution définit la vitesse de la réaction comme la dérivée (ou la tangente) de ces courbes. A noter, qu'elle est négative (vitesse de disparition) si elle est prise par rapport aux réactifs, sinon positive (vitesse d'apparition) si elle est considérée par rapport aux produits. De plus, pour que les vitesses d'apparitions (ou de disparitions) soient les mêmes on doit diviser par les coefficients stœchiométriques.

Donc :

$$V = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial B}{\partial t} = +\frac{1}{\gamma} \frac{\partial C}{\partial t} = +\frac{1}{\delta} \frac{\partial D}{\partial t}$$

Expérimentalement, on trouve aussi que la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

$$V = k [A]^a [B]^b \quad (\text{équation de vitesse de réaction})$$

avec : k : constante de vitesse de la réaction.

a et b : ordre partielle par rapport à A et B respectivement.

$a + b = n$: ordre global de la réaction.

Important et à retenir :

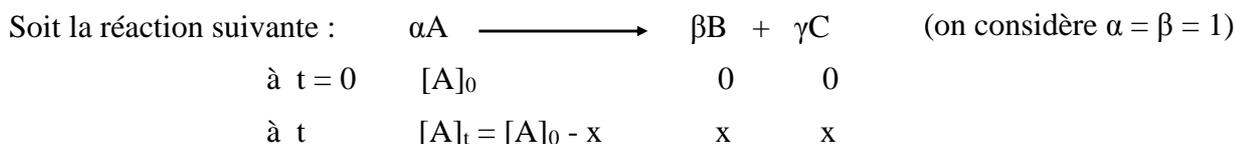
- ☞ La constante de vitesse est indépendante de la concentration et ne dépend que de la température.
- ☞ L'ordre global « n » de la réaction n'est pas forcément un nombre entier, il peut être fractionnaire. Ce n'est pas non plus le coefficient stoechiométrique du réactif (ex : $\alpha \neq a$ dans le cas du réactif A)

II. Expression de la loi de vitesse et ordre d'une réaction

On appelle loi de vitesse toute expression de la vitesse de réaction en fonction des paramètres en présence (concentrations, températures, pression,...).

On retiendra dans ce cours les expressions de la loi et l'ordre d'une réaction sont explicités dans le cas de la présence d'un seul réactif.

1. Réaction d'ordre zéro (0)

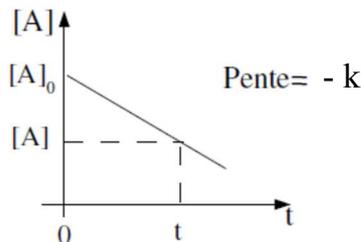


- selon la définition de la vitesse : $V = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = +\frac{\partial[B]}{\partial t} = +\frac{\partial[C]}{\partial t}$ 1)

- selon l'équation de vitesse : $V = k [A]^0 = k$ 2)

1) = 2) $\Rightarrow -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \partial[A] = -k \int_0^t \partial t \Rightarrow$ **[A]_t = [A]₀ - kt**

- Si on porte [A] en fonction du temps on obtient une droite d'ordonnée à l'origine [A]₀ et de pente - k.



NB : - Si le coefficient stoechiométrique de A est $\alpha \neq 1$, l'équation devient : $[A]_t = [A]_0 - \alpha kt$

- L'unité de la constante k correspond à l'unité de la concentration multipliée par l'inverse du temps. Selon l'unité du temps utilisée, on aura k en mol.L⁻¹.temps⁻¹ (ex mol.L⁻¹.s⁻¹,.....)

2. Réaction d'ordre un (1)

On reprend la même équation donnée ci-dessus. On obtient :

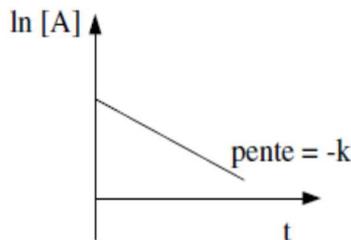
$V = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = +\frac{\partial[B]}{\partial t} = +\frac{\partial[C]}{\partial t}$ 1)

$V = k [A]^1$ 2)

1) = 2) $\Rightarrow -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k [A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{\partial[A]}{[A]} = -k \int_0^t \partial t \Rightarrow$ **ln[A]_t = ln[A]₀ - kt**

Sinon, on peut développer encore cette équation pour aboutir à $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

- Si on porte $\ln[A]$ en fonction du temps on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$ et de pente $-k$. de même on peut porter $\ln([A]/[A]_0)$ en fonction du temps et on obtient une droite passant par l'origine et de pente $-k$.



NB : - Si le coefficient stœchiométrique de A est $\alpha \neq 1$, l'équation devient : $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha kt$
ou encore $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-\alpha kt}$

- L'unité de la constante de vitesse k est l'inverse du temps. C'est-à-dire : s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} ,

3. Réaction d'ordre deux (2)

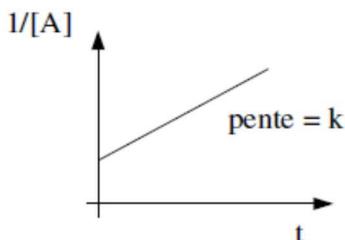
De même on obtient :

$$V = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = +\frac{\partial[B]}{\partial t} = +\frac{\partial[C]}{\partial t} \dots\dots\dots 1)$$

$$V = k [A]^2 \dots\dots\dots 2)$$

$$1) = 2) \Rightarrow -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k [A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{\partial[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t \partial t \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt}$$

- Si on porte $1/[A]$ en fonction du temps on obtient une droite d'ordonnée à l'origine ($1/[A]_0$) et de pente k . de même si on porte $((1/[A]) - (1/[A]_0))$ en fonction du temps on obtient une droite passant par l'origine et de pente k .



NB : Si le coefficient stœchiométrique de A est $\alpha \neq 1$, l'équation devient : $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$

- L'unité de la constante de vitesse k correspond à l'inverse du temps et de la concentration. $temps^{-1} concentration^{-1}$, c'est-à-dire $(mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1})$.

III. Temps de demi-vie

A fin de caractériser la rapidité d'un processus réactionnel, les chimistes utilisent le plus souvent le concept de demi-vie (durée de vie moyenne d'une réaction). Il est défini comme étant le temps pour lequel la concentration du réactif est divisée par deux.

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

- Pour une réaction d'ordre zéro

$$\text{on a : } \left. \begin{array}{l} [A] - [A]_0 = -k.t \\ [A] = [A]_0 / 2 \end{array} \right\} \Rightarrow [A]_0 / 2 = k.t_{1/2} \quad \text{donc : } \boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}}$$

- Pour une réaction d'ordre un

$$\text{on a : } \left. \begin{array}{l} \ln [A] - \ln [A]_0 = -k.t \\ \ln [A]_0 / 2 = \ln [A]_0 - k.t_{1/2} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

NB / On constate que pour une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$, elle ne dépend que de la constante de vitesse k . cette constatation s'applique exactement au cas de la désintégration radioactive.

- Pour une réaction d'ordre deux

$$\text{on a : } \left. \begin{array}{l} \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \\ \frac{1}{[A]_0/2} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k}}$$

Récapitulatif

Ordre de la réaction	Loi de vitesse	Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$)
0	$[A]_t = [A]_0 - kt \quad ([A]_t = f(t))$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$; $t_{1/2}$ proportionnel à $[A]_0$)
1	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (\ln[A]_t = f(t))$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$; ($t_{1/2} \neq f([A]_0)$)
2	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (1/[A]_t = f(t))$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k}$; $t_{1/2}$ inversement proportionnel à $[A]_0$)

IV. 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, en général une augmentation de la température T entraîne une augmentation de la vitesse de réaction.

La loi empirique d'Arrhenius donne une expression analytique pour cette variation

Loi d'Arrhenius : Cette loi exprime la variation de k avec la température

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

A : facteur de fréquence de la réaction

E_a : Energie d'activation de la réaction

R : Constante des gaz parfait (8,31 j.mol⁻¹.K⁻¹)

T : Température absolue en Kelvins

Expérimentalement, on traçant la courbe $\ln k = f(1/T)$, on obtient une droite dont la pente est égale à $-E_a/RT$. ainsi on déduit facilement **E_a**.

