

## Cour 4 : La cinétique chimique

### Introduction :

Dans tout ce qu'on a étudié au chapitre précédent (les équilibres chimiques) nous n'avons pas tenu compte du temps. Le présent chapitre concerne l'aspect cinétique des réactions chimiques c'est-à-dire l'évolution des systèmes chimiques au cours du temps.

Nous allons interpréter cette évolution à l'échelle moléculaire.

L'objet de ce cours est l'étude des vitesses des réactions chimiques.

### 1. Réactions lentes et réactions rapides

- Si on mélange, à température ordinaire, deux solutions aqueuses incolores de  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{NaCl}$ , on obtient immédiatement un précipité blanc de chlorure d'Argent  $\text{AgCl}$ .



Une telle réaction est instantanée.

- Par contre, si on mélange à température ordinaire, une solution d'iodure de potassium et de l'eau oxygénée en présence d'acide, la coloration brune de l'iode apparaît progressivement.



La réaction est lente.

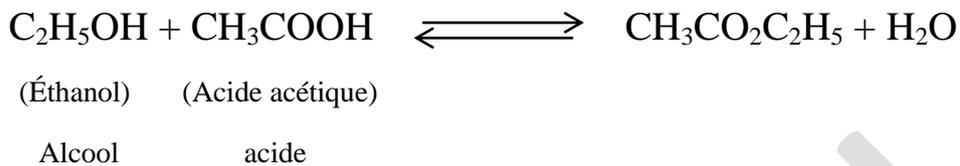
- Même au bout d'un siècle, un mélange d'oxygène et d'hydrogène, pris à température ordinaire n'aura pas donné de quantités d'eau appréciable.



Une telle réaction est extrêmement lente

Cependant les vitesses de réaction varient beaucoup avec les conditions.

Ainsi, la réaction :



est sans vitesse appréciable à température ordinaire, s'accélère si on chauffe le mélange .

## 2. Vitesse de réaction :

Soit la réaction chimique :

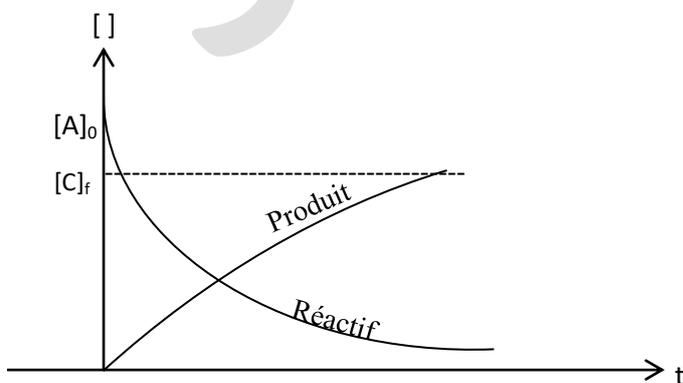


A,B : réactifs

C,D : produits

Au cours de l'évolution de la réaction précédente les quantités de réactifs diminuent au cours du temps par contre celles des produits augmentent.

Nous pouvons représenter ces variations en utilisant les concentrations molaires ou nombre de moles (fig1)



**Fig1** : évolution des quantité de réactifs et de produits.

## • Définition de la vitesse de réaction

La vitesse de réaction est une grandeur expérimentale du nombre de moles qui réagissent dans l'unité de temps. A une température déterminée, cette vitesse est égale à la variation de la concentration d'une espèce par rapport au temps (réactifs ou produits)

Pour la réaction :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

Le signe – signifie la disparition des réactifs et le signe + signifie l'apparition des produits.

V est exprimé en mole/l . temps

## 3. Facteurs cinétique :

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres appelés facteurs cinétique

- la concentration des réactifs
- la température
- la présence éventuelle d'un catalyseur

## 4. Influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction.

### Notion d'ordre d'une réaction :

La vitesse dépend des concentrations des espèces réagissant :

$$V = K[A]^\alpha [B]^\beta$$

K: constant de vitesse

$\alpha$ : ordre partiel par rapport à A

$\beta$ : ordre partiel par rapport à B

et  $\alpha + \beta =$  ordre globale de la réaction .

L'ordre de la réaction est déterminé expérimentalement. L'ordre n'est pas le coefficient stœchiométrique sauf dans le cas d'une réaction élémentaire.

Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :

**Ordre zéro :**  $V = k$  (constante indépendante de la concentration)

**Premier ordre globale :**  $V = k[A]$  ou  $k[B]$

**Deuxième ordre globale :**  $V = k[A].[B]$  ou  $k[A]^2$  ou  $k[B]^2$

**Troisième ordre globale:**  $V = k[A].[B].[C]$  ou  $k[A]^2.k[B]$  ... etc.

#### a. Réaction d'ordre zéro : $A \rightarrow C$

Une réaction d'ordre zéro est une réaction telle que le nombre de moles (ou de grammes) de produit initial est consommé de manière constante au cours du temps. (Une bougie qui brûle à l'air est un bon exemple de réaction d'ordre zéro).

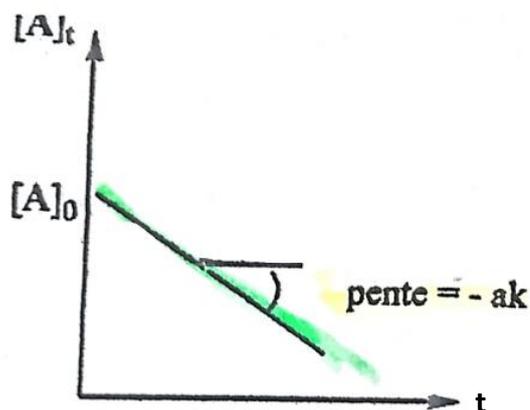
Si la vitesse de réaction s'exprime par la relation :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^0 = K \rightarrow + \int_{t=0}^t d[A] = -ka \int_{t=0}^t dt$$

La réaction est dite alors d'ordre zéro, la vitesse est constante en fonction du temps. Pour connaître l'évolution de la concentration en fonction du temps, il faut intégrer cette équation différentielle :

La loi de variation de la concentration est :

$$[A]_t - [A]_0 = -aKt \quad \text{D'où : } [A]_t = -aKt + [A]_0 \quad (\text{fig2})$$



**Fig2 : variation de la concentration du réactif d'une réaction d'ordre zéro**

La concentration de A diminue linéairement et atteint une valeur nulle au bout d'un temps limité.

La constante  $k = \frac{([A]_0 - [A])}{at}$  s'exprime en mole/l.s

Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif A en produit. La concentration est alors :  $A = \frac{[A]_0}{2}$ , Il en résulte que  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ka}$  est proportionnelle à la concentration initiale.

**b. Réaction d'ordre un :** si la vitesse s'exprime par la relation :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A] \rightarrow + \frac{d[A]}{[A]} = -Ka dt$$

La vitesse est dite d'ordre un par rapport au réactif A. Par intégration :

$$\int_0^t \frac{d[A]}{[A]} = -aK \int_0^t dt \rightarrow \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -aKt$$

La loi de variation de la concentration est en fonction du temps :

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -aKt \quad (\text{fig3.a}) \quad \text{ou} \quad [A]_t = [A]_0 e^{-aKt} \quad (\text{fig3.b})$$

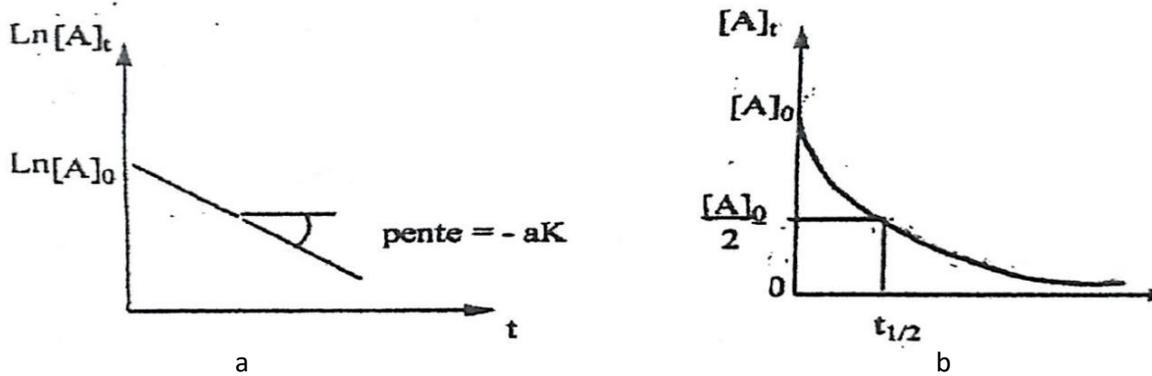


fig 3 : variation de la concentration du réactif d'une réaction d'ordre un

La concentration de A diminue de façon exponentielle. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ , nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif. à  $t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$  Le  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$ , est indépendant de la concentration initiale.

### c. Réaction d'ordre deux :

Dans le cas d'une réaction de type  $A+B \rightarrow$  produits

La vitesse s'exprime par :  $V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$

Si  $[A] = [B] \Rightarrow V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ , après intégration :

$$\int_0^t \frac{d[A]}{[A]^2} = -ak \int_0^t dt \Rightarrow -\frac{1}{[A]_t} - \left(-\frac{1}{[A]_0}\right) = -akt$$

On obtient :  $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = akt$  et la loi de la variation de la concentration

du réactif est en fonction du temps :  $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + akt$  (fig 4a)

$$\text{ou } [A]_t = \frac{[A]_0}{1+a[A]_0kt} \text{ (fig 4b)}$$

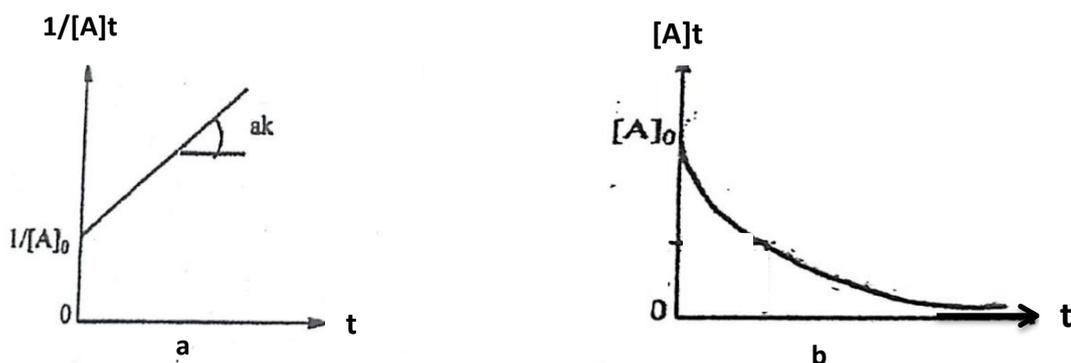


Fig 4 : variation de la concentration du réactif d'une réaction d'ordre deux

Le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$ , est inversement proportionnel à la concentration initiale.

#### d. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction : $A + B \rightarrow C$

Si par exemple le réactif B est en grand excès par rapport à

$A \Rightarrow [B]_0 \gg [A]_0$  alors on pose  $[B] = [B]_0$  constante  $V = K[A]^\alpha [B]_0^\beta$  avec  $k =$  constante de vitesse réelle  $\Rightarrow V = K'[A]^\alpha$  ou  $k'$  est une constante de vitesse apparente  $\Rightarrow k' = k [B]_0^\beta$

La constante de vitesse réelle  $k$  dépend de la concentration initiale de B .

L'ordre globale est  $\alpha + \beta \Rightarrow$  l'ordre apparent est  $\alpha \Rightarrow$  Dégénérescence de l'ordre

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.