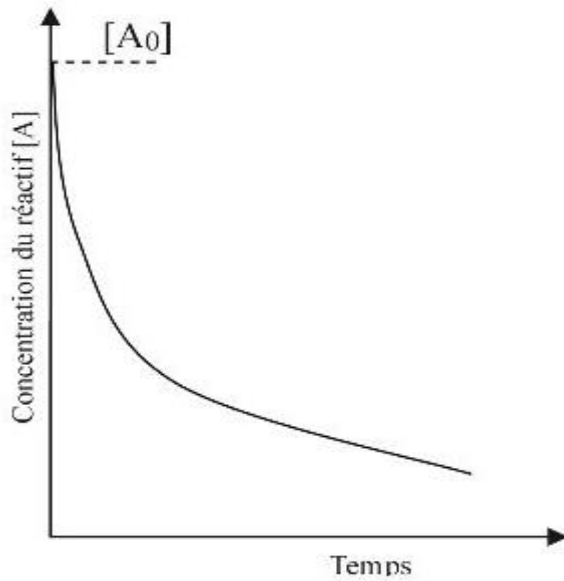


Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

La Cinétique Chimique



Cours pour les étudiants de 2ème année Licence

Génie des Procédés

Réalisé par : Dr. DJEBABRA. Sihem

2020/2021

Semestre : 4

Unité d'enseignement : UEF 2.2.3

Matière1 : Cinétique chimique VHS: 22h30 (Cours: 1h30)

Crédits : 2

Coefficient : 1

Objectifs de la matière :

Fournir l'étudiant les bases indispensables { toute étude cinétique d'un processus chimique et touche aussi bien les notions élémentaires de la cinétique formelle et les bases mathématiques concernant la notion de vitesse d'une réaction chimique et son évolution au cours du temps, les paramètres influençant sur la vitesse d'une réaction, la détermination de l'ordre d'une réaction par les méthodes physico-chimiques, la constante de vitesse et l'énergie d'activation.

Connaissances préalables recommandées:

Mathématiques (dérivée, intégrale), savoir exprimer la concentration d'une solution, maîtriser les systèmes d'unité, savoir tracer et exploiter les graphiques.

Contenu de la matière :

Chapitre I. Réactions chimiques homogènes (1 semaine)

- I. Vitesse de réaction (Vitesse absolue, vitesse spécifique)
- II. Etude cinétique expérimentale d'une réaction (Méthodes chimiques et physiques)
- III. Facteurs expérimentaux influençant la vitesse

Chapitre II. Influence des concentrations et de la température sur la vitesse (2 semaine)

- I. Influence de la concentration (Ordre d'une réaction, Molécularité et Stœchiométrie d'une réaction, Règle de VANT'HOFF)
- II. Influence de la température

Chapitre III. Cinétique formelle, réaction simple (6 semaines)

I, Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné (Ordre 0,1,2 ,3et n)

II. Détermination des ordres de réactions

-Méthodes de détermination de l'ordre par Intégration (variation des concentrations en fonction du temps, méthodes des temps de réaction partiels), exemple de calcul

- Méthode différentielle, exemple de calcul
- Méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre, exemple de calcul
- Méthode utilisant les paramètres sans dimension, exemple de calcul

Chapitre IV. Réactions composées (6 semaines)

1. Réactions opposées ou équilibrées

-Généralités

- Exemples de réactions opposées (les deux réactions opposées sont d'ordre 1, d'ordre 2, réactions d'ordre 2 opposée { réaction d'ordre 1, réactions d'ordre 1 opposée { réaction d'ordre 2)

-Equilibre et vitesse de réactions

-Principe de microréversibilité

2. Réactions parallèles : généralités, réactions jumelles, réactions concurrentes, exemple,

3. Réactions successives : détermination des constantes de vitesse, équilibre radioactif, exemple de calcul.

Mode d'évaluation : Examen final : 100%.

AVANT - PROPOS

Ce polycopié de cours comporte les éléments essentiels en cinétique chimique. Ce document est destiné en particulier aux étudiants du cycle de formation des licences (deuxième et troisième année licences) et masters en Génie des procédés de l'université de Biskra. Il est fortement conseillé aux étudiants de maîtriser l'outil mathématiques et surtout les équations différentiels ainsi que les intégrales afin de maîtriser ce cours.

Le but de ce polycopié est de fournir à l'étudiant les bases indispensables à toute étude cinétique d'un processus chimique et touche aussi bien les notions élémentaires de la cinétique formelle et les bases mathématiques concernant la notion de vitesse d'une réaction chimique et son évolution au cours du temps, les paramètres influençant sur la vitesse d'une réaction, la détermination de l'ordre d'une réaction par les méthodes physico-chimiques et aussi les réactions complexes enfin des exercices corrigés.

L'auteur remercie à l'avance les lecteurs et souhaite que ce polycopié puisse fournir à l'étudiant les informations nécessaires à la compréhension de certains aspects de la chimie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	04
---------------------	----

CHAPITRE I

Réactions chimiques homogènes

I-1. Définition de la vitesse d'une réaction	05
I-2. Vitesse instantané	05
I-3. Vitesse moyenne d'une réaction	06
I-4. Vitesse globale d'une réaction	07
I-5. Etude cinétique expérimentale d'une réaction	08
I-5-1. Les méthodes chimiques	08
I-5-2. Les méthodes physiques	08
I-6. <i>Facteurs expérimentaux influençant la vitesse</i>	10

CHAPITRE II

Influence des concentrations, de température et de la pression sur la vitesse

II-1. Influence de la concentration	11
II-1-1. Ordre d'une réaction	11
II-1-2. Réactions élémentaires	12
II-1-3. Molécularité et stœchiométrie d'une réaction	12

II-2. Influence de la température	14
II -3. Influence de la pression	16
Exercices Corrigé	18

CHAPITRE III

Cinétique Formelle, Réaction simple

III-1. Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné	21
III-1-1. Réaction d'ordre 0	21
III-1-2. Réaction d'ordre 1	22
III-1-3. Réaction d'ordre 2	23
III-1-4. Réaction d'ordre n	24
III-2. Comment trouver l'ordre d'une réaction ?	25
III-2-1. Méthode intégré	25
III-2-2. Méthode des temps de demi-réaction	26
III.2.3. Méthode utilisant les temps partiels	26
III-2-4. Méthode différentielle de VAN'T HOFF	27
III-2-5. Méthode d'isolement d'Oswald (ou de dégénérescence de l'ordre)	29
Exercices Corrigé	

CHAPITRE IV

Réactions composées

IV-1. Généralité	35
IV-2. Type des reactions complexes	35
IV-2-1. Réactions réversibles ou réactions inverses (opposées)	35
IV-2-2. Réaction parallèle	39
IV-2-3. Réactions concurrentes	41
IV-2-4. Réactions successives	42
Exercices	45

INTRODUCTION

Une réaction chimique est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de réactifs pour conduire à de nouvelles molécules produits. Etudier une réaction consiste à envisager deux problèmes dont elle dépend :

- **La thermodynamique** : étudie l'énergie de l'état initial
- **La cinétique** : met en évidence les intermédiaires

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur.
- Relier la vitesse au mécanisme : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.

Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite.

Ce polycopié représente un cours destiné aux étudiants de deuxième année préparant une licence en génie des procédés. L'outil mathématique nécessaire pour la compréhension des phénomènes physicochimiques ainsi que la maîtrise des systèmes d'unités. Nous avons essayé alors de ne présenter que des démonstrations intuitives. Nous avons tenu à rédiger un chapitre sur les réactions chimiques homogènes pour que l'étudiant puisse cerner par la suite les connaissances de base sur la vitesse d'une réaction chimique, méthodes physicochimiques de détermination de vitesse et aussi les facteurs expérimentaux influençant cette dernière. Un deuxième chapitre sur l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse, un troisième chapitre sur la cinétique formelle de réaction simple et le dernier chapitre est consacré pour les réactions composées.

A la fin de ce cours, l'étudiant devrait être capable de faire une étude cinétique d'un processus chimique et touche aussi bien les notions élémentaires de la cinétique formelle et les bases mathématiques concernant la notion de vitesse d'une réaction chimique et son évolution au cours du temps, ainsi que la connaissance des paramètres influençant sur la vitesse d'une réaction, la détermination de l'ordre d'une réaction par les méthodes physico-chimiques, la constante de vitesse et l'énergie d'activation.

I-1. Introduction

La connaissance de la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction nous permet de dire si la réaction est favorable ou non au point de vue thermodynamique. La constante d'équilibre cependant ne nous fournit aucune information sur la vitesse à laquelle la réaction aura lieu. Si certaines réactions, comme les réactions acide-base, sont très rapides d'autres sont très lentes. La réaction des minéraux d'une roche avec l'eau, souvent favorable du point de vue thermodynamique, se fait pendant des milliers d'années. La combustion de la matière organique, thermodynamiquement favorable, ne réagit avec l'oxygène qu'à une vitesse imperceptible. Les systèmes vivants doivent également leur existence à leur capacité de pouvoir régler la vitesse des réactions chimiques se déroulant dans l'organisme. L'étude de la vitesse d'une réaction chimique se fait par **la cinétique chimique**.

I-2. Définition de la vitesse d'une réaction

On définit la vitesse d'une réaction par la variation de la concentration d'un constituant en fonction du temps.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Dans une réaction :

- La variation de concentration du réactif, $\Delta[\text{réactif}]$, est négative (le réactif disparaît)
- La variation de concentration du produit, $\Delta[\text{produit}]$, est positive (le produit apparaît)

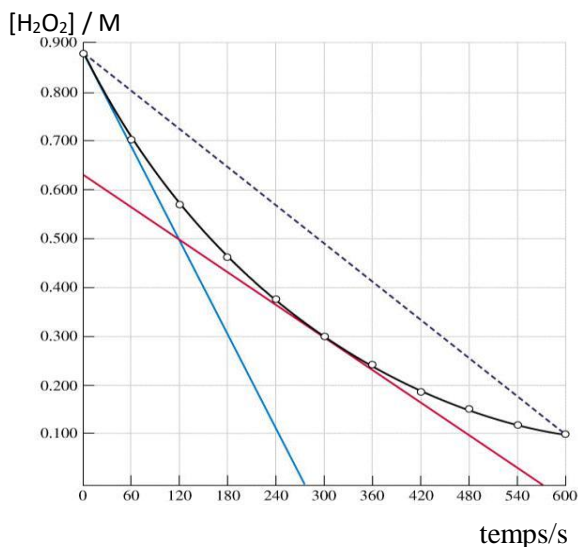
Donc :

$$v = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

Selon cette convention, **la vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L.s).

I-3. Vitesse instantanée

Lors de l'avancement d'une réaction, la vitesse tend à diminuer pour être finalement nulle quand tous les réactifs sont épuisés ou quand la réaction atteint un équilibre. Le calcul d'une vitesse moyenne $v = -[A] / t$, n'a de sens que pour une variation infinitésimale $t \rightarrow dt$. Seules des vitesse instantanées, donnée par la pente en valeur absolue) de la fonction $[A] = f(t)$, soit la dérivée $d[A] / dt$, doivent être considérées.



Exemple

Considérons la réaction de décomposition (dismutation) du peroxyde d'hydrogène:



Les données reproduites sur le graphique ci-contre montrent qu'à $t = 0$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0.9 \text{ M}$, la vitesse de la réaction est de :

$$v = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A $t = 300 \text{ s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ n'est plus que de 0.30 M , et la vitesse est tombée à :

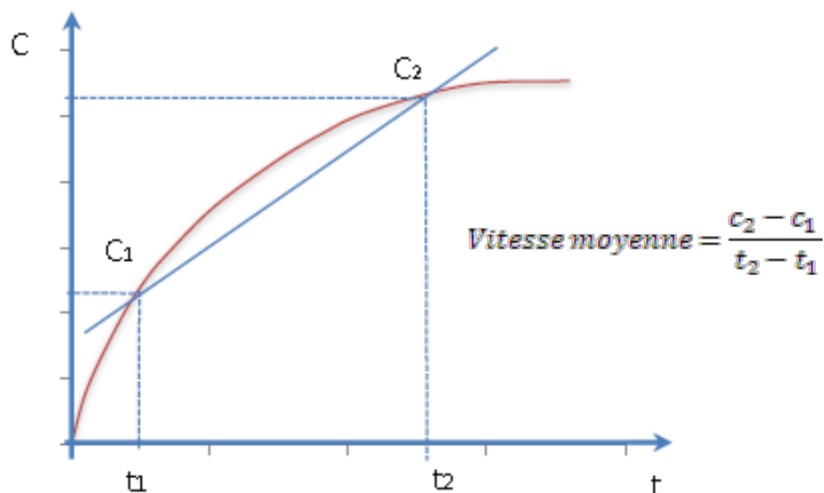
$$v = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

I-4. Vitesse Moyenne d'une réaction

On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné. La vitesse moyenne de formation d'un produit entre les instants t_1 et t_2 est donnée par la relation :

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Où c_2 et c_1 représentent les concentrations d'une substance impliquée dans une réaction aux temps respectifs t_2 et t_1 .



I-4. Vitesse globale d'une réaction

la **vitesse globale** v d'une réaction est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction ξ ,

Soit la réaction générale : $a A + b B \rightarrow m M + n N$

la vitesse globale v de la réaction est :

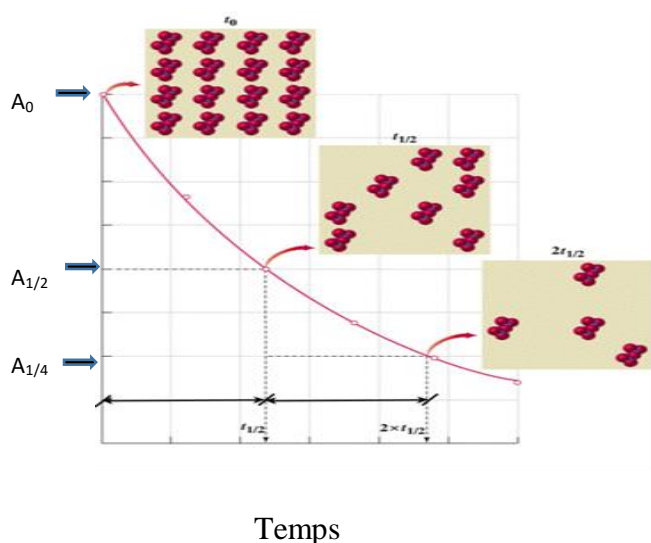
$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dn_M}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn_N}{dt} \quad \text{en mol/temps}$$

Pour une réaction en phase homogène (gaz ou liquide) et à volume constant V , en divisant la vitesse de la réaction sur le volume de la phase, on obtient une nouvelle grandeur appelée **vitesse globale volumique** de réaction :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A/V}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B/V}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dn_M/V}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn_N/V}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{[B]}{dt} = \frac{1}{m} \frac{[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{[N]}{dt} \quad \text{en mol/ L. temps}$$

I-5. Temps de demi-réaction d'une réaction



Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est le temps nécessaire à faire décroître la concentration d'un réactif de moitié. Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.

I-5. Etude cinétique expérimentale d'une réaction**- Comment Obtenir des courbes cinétiques expérimentales ?**

On appelle courbe cinétique, la représentation graphique de la concentration d'un constituant **A** en fonction du temps.

On la trace à partir d'un tableau de valeurs obtenu lors de la réalisation d'une expérience :

Temps	0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
Concentration (A)						

Il faut disposer d'un moyen de mesurer les concentrations **A** à différents instants. Pour cela, il existe deux types de méthodes :

I-5-1. Les méthodes chimiques :

Elles consistent à effectuer un dosage de **A** dans le milieu réactionnel à chaque instant **t**.

Ce sont des méthodes destructives : en effet, le dosage consiste à introduire un réactif titrant dans le milieu réactionnel, ce qui rend le suivi cinétique ultérieur impossible. Il faut donc doser des prélèvements du milieu réactionnel.

De plus, il faut avoir un moyen de bloquer la réaction à l'instant précis $t_{\text{pré}}$, le temps de réaliser le dosage. Pour ce faire on peut réaliser une opération appelée **trempe** (refroidissement), qui consiste à verser le prélèvement dans une grande quantité de solvant froid : cela a le double effet d'abaisser brusquement la température et les concentrations, et donc de ralentir la réaction. Les méthodes chimiques sont fastidieuses à mettre en œuvre, même s'il est parfois possible de les automatiser. On les utilise quand il n'existe pas de méthode physique appropriée.

I-5-2. Les méthodes physiques :

Elles consistent à mesurer une grandeur physique que l'on peut directement relier à la concentration ou à la quantité de matière.

On utilise un appareil de mesure approprié, par exemple :

- **Un manomètre** mesure la pression **P** dans une enceinte gazeuse, que l'on peut relier à la quantité de matière totale **n** par la loi des gaz parfaits **PV=n RT** ;

Avec :

V : Volume du système en litre ;

R : Constante des gaz parfait (0.082 l.atm/mol.K ou 8.31 J/mol.K);

T : Température du système en K.

- **Un conductimètre** mesure la conductivité σ d'une solution, que l'on peut lier à la concentration des ions par : $\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda * C$ (siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) ou $ohm^{-1}(\Omega^{-1}) \cdot m^{-1}$)

C : est la concentration de l'ion ;

λ : est la conductivité molaire ionique de l'ion en ($S \cdot m^2 / mol$).

- **Un spectrophotomètre** mesure l'absorbance d'un milieu, qu'on lie à la concentration de la substance absorbant la lumière par la loi de Beer-Lambert : $A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon LC$ (voir TP).

Avec :

$\frac{I_0}{I}$ est la transmittance de la solution (sans unité). I_0 est l'intensité de la lumière incidente. I est l'intensité de la lumière sortante.

A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ est appelé coefficient d'extinction molaire, exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.

L est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

- **Un polarimètre** mesure le pouvoir rotatoire d'une solution, qu'on lie à la concentration de la substance chirale par la loi de Biot : $[\alpha] = [\alpha]_D^{20} L \cdot C$.

Avec :

α : pouvoir rotatoire algébrique de la substance ;

$[\alpha]_D^{20}$: pouvoir rotatoire spécifique de la substance (dépend de T et de λ);

C : concentration massique pour une substance en solution (en $g \cdot cm^{-3}$) ;

L : longueur de substance traversée par la lumière (en dm).

- Chaque appareil permet de mesurer une grandeur en temps réel, avec un faible intervalle entre les mesures, sans intervention de l'utilisateur. On peut très facilement les interfacer avec un ordinateur. Les méthodes physiques sont donc très simples d'emploi et permettent d'obtenir un très grand nombre de points.

I-6. Facteurs expérimentaux influençant la vitesse

Certains facteurs peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

1. **La concentration des réactifs** ; plus la concentration des réactifs est élevée, plus il y a de collisions, et la probabilité de rencontres sont plus importantes donc la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.
2. **La température du système** ; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
3. **La surface de contact** ; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
4. **La catalyse** ; l'utilisation de catalyseur est courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.). Un catalyseur est une entité chimique ajoutée au milieu réactionnel qui est capable d'accélérer la vitesse d'une réaction, il ne figure pas dans l'équation bilan car ce n'est pas un réactif
5. **La nature des réactifs** ; Si on compare des molécules semblable, plus il y a de liens à briser, ou plus les liens à briser sont forts, plus l'énergie minimum pour réagir augmente et moins la réaction se déroule rapidement, donc la vitesse de réaction est plus faible.

II-1. Influence de la concentration**II-1-1. Ordre d'une réaction :**

Soit la réaction : $aA + bB \Rightarrow cC + dD$

L'expression de la vitesse en fonction des concentrations des réactifs est donnée par :

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

α : L'ordre partiel par rapport à A

β : L'ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta$: L'ordre global de la réaction

L'ordre global $\alpha + \beta$ de la réaction montre la manière dont la vitesse change en fonction de la concentration.

Exemple :

L'ordre partiel est 1 par rapport à N_2O_5 , Ordre global 1



L'ordre partiel est 2 par rapport à HI, Ordre global 2

L'ordre peut être compliqué :

Exemple : La synthèse de HBr : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$

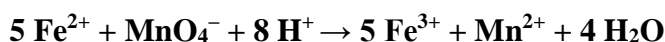
Remarque :

- L'ordre de la réaction est une notion expérimentale
- **K** la constante de vitesse dépend de la température, dépend de l'ordre global de la réaction.

$$v = \frac{k [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

II-1-2. Réactions élémentaires

L'expression d'une équation chimique ne fournit en général aucune indication quant au mécanisme détaillé de la réaction. La réaction d'oxydo-réduction suivante, par exemple, si elle se déroulait en une seule étape, impliquerait la rencontre simultanée des ions suivant :



Statistiquement, la probabilité que plus de 2 particules (atomes, molécules ou ions) entrent en collision simultanément est faible. Il est donc clair que la réaction globale de notre exemple, comme toute réaction complexe, doit correspondre à une succession de plusieurs étapes réactionnelles, dites **élémentaires**, n'impliquant au plus que 2 particules (voir, dans de rares cas, 3 particules) à la fois.

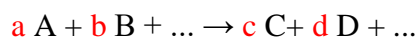
Le **mécanisme** d'une réaction **complexe** désigne alors la séquence de réactions élémentaires menant à l'achèvement de la transformation chimique globale.

Exemple : La réaction globale : $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{Br}^- + \text{I}_3^-$
a pour mécanisme la séquence de réactions élémentaires :

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- + \text{IBr}$
2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}^-$
3. $\text{IBr} + \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{I}_2$
4. $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$

II-1-3. Molécularité et stœchiométrie d'une réaction

La **molécularité** d'une réaction **élémentaire** est définie comme étant le nombre de particules (atomes, ions ou molécules) de réactifs qui participent à cette étape.



Dans une **étape élémentaire**, il faut nécessairement que tous les réactifs se rencontrent en même temps en un point de l'espace. Statistiquement, la molécularité est difficilement supérieure à 2. La probabilité de trouver tous les réactifs en un point de l'espace est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs. Si a molécules d'un réactif A sont nécessaires, alors la concentration de ce réactif intervient à la puissance a . Il s'ensuit que les ordres partiels de la réaction

élémentaire sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction ; l'ordre global s est égal à leur somme.

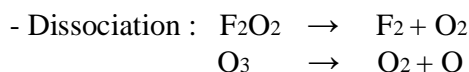
$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \quad s = a + b + \dots$$

Comme la molécularité d'une réaction **élémentaire** est rarement supérieure à 2, l'ordre global s d'une telle réaction est généralement ≤ 2 . On distinguera ainsi :

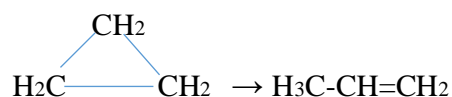
a- Les réactions unimoléculaires (ou mono moléculaire $s = 1$) :

On observe ce type de réactions dans les décompositions (dissociations) et les transpositions

Exemples :



- transposition :

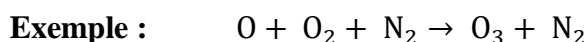


b- réactions biomoléculaires ($s = 2$) :



c- réactions trimoléculaires ($s = 3$) :

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



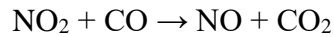
Remarque :

Dans une réaction **complexe**, il n'y a pas de relation entre l'ordre global de la réaction et sa molécularité.

d- Etape limitante :

- L'étape limitante d'une réaction est la plus lente d'une réaction à plusieurs étapes.
- Elle détermine souvent la vitesse globale de la réaction.

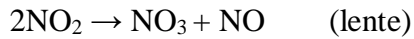
Exemple : On a déterminé expérimentalement pour la réaction en phase gazeuse :



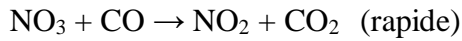
Une loi de vitesse de la forme :

$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

Il est donc raisonnable de penser que l'étape élémentaire cinétiquement déterminante implique 2 molécules de NO_2 et aucune de CO :



Une deuxième étape du mécanisme pourrait être dans ce cas :



Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente.

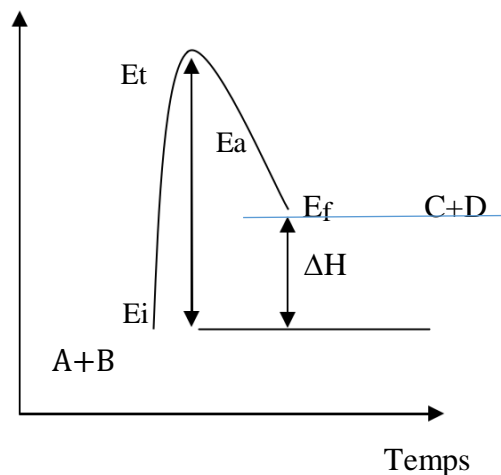
II-2. Influence de la température

En général la vitesse augmente en fonction de la température

Energie d'activation

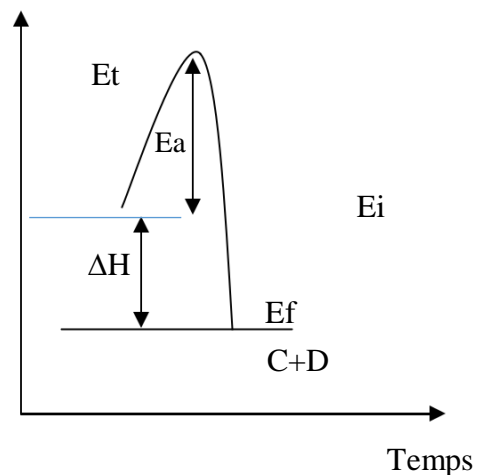
L'énergie d'activation c'est une barrière énergétique que doivent franchir les réactifs afin que leurs structures se modifient et se transforment en produits.

Energie



$\Delta H > 0$ Reaction endothermique

Energie



$\Delta H < 0$ Reaction exothermique

Remarque :

- Un état transitoire ce n'est pas un état intermédiaire c'est-à-dire pas de composé chimique existant dans cet état : pas de réactifs et pas de produits.

E_a grande \rightarrow Réaction difficile

E_a petite \rightarrow Réaction facile

- $\Delta H = E_f - E_i = Q_p$; quantité de chaleur échangée à pression constante.
- E_a énergie nécessaire pour le déroulement de la réaction. Elle peut exister chez les réactifs ou bien fournie par le milieu extérieur.
- Pour les réactions spontanées E_a est faible.

D'après la loi de VANT'HOFF, la relation entre la constante de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction est : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2}$

Avec : K la constante d'équilibre thermodynamique, $K=f(T)$.

Aussi d'après la loi d'ARRHENIUS : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

Il y a une analogie entre la loi d'ARRHENIUS et celle de VANT'HOFF.

La loi d'ARRHENIUS devient plus exploitable lorsqu'on fait l'intégrale :

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \Rightarrow K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A : facteur de fréquence, il a la même unité de k mais ($A \neq f(T)$).

k : constante de vitesse, $k=f(T)$.

E_a : énergie d'activation, même unité que RT (énergie par mol).

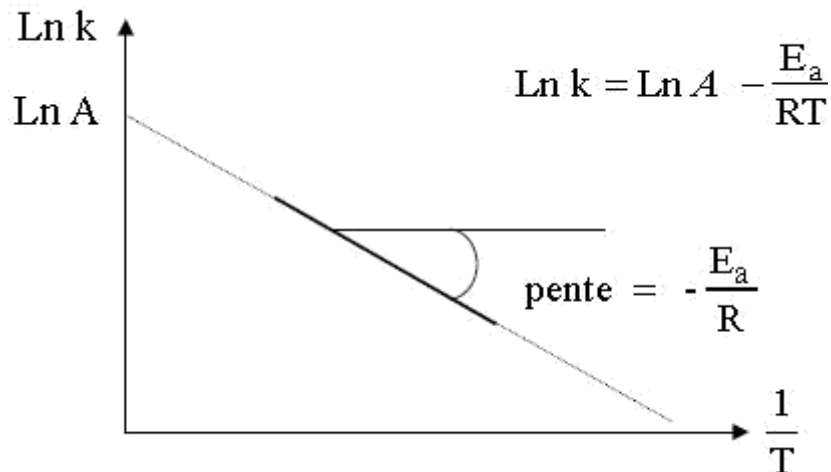
R : constante des gaz parfaits.

T : température.

- Si on manipule un peu l'équation :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

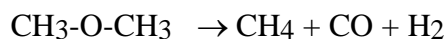
Cette équation prend la forme d'une droite ($y = b + mx$), pour laquelle ($\ln A$) est l'ordonnée à l'origine, et $(-E_a/R)$ est la pente, dans un graphique de ($\ln K$) en fonction de ($1/T$), donc on peut déterminer E_a graphiquement.



Graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$

II -3. Influence de la pression

Soit la réaction en phase gazeuse homogène de décomposition thermique du méthoxyméthane :



Si cette réaction admet un ordre, on peut écrire : $v = k [A]^\alpha$ en notant A le méthoxyméthane. On a donc en supposant que les gaz sont parfaits :

$$v = k [A]^\alpha = k \left(\frac{P_a}{RT} \right)^\alpha = k' P_a^\alpha$$

$$k' = \frac{k}{(RT)^\alpha}$$

La pression est donc un facteur cinétique. Si la pression partielle de gaz A augmenté la vitesse augmente. Cette augmentation de pression partielle peut être due à une modification de la composition du système (ajout de A) ou à une augmentation de la pression totale sans modification de composition (diminution du volume réactionnel à température constante).

Le suivi de la pression en fonction du temps est souvent utilisé pour suivre une cinétique de réaction en phase gazeuse. Pour vérifier l'hypothèse cinétique, on cherche alors la relation entre P et t qui en découle

Sur l'exemple de la réaction précédente cela donnerait avec une hypothèse d'ordre 1 :

	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	\rightarrow	CH_4	$+ \text{CO}$	$+ \text{H}_2$	Total gaz
Initial	n_0		0	0	0	n_0
t quelconque	n		$n_0 - n$	$n_0 - n$	$n_0 - n$	$3 n_0 - 2n$

L'hypothèse cinétique conduit à : $\ln [\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \ln [\text{CH}_3\text{OCH}_3]_0 - kt$

$$P = \left(\frac{3n_0 - 2n}{V} \right) RT = 3P_0 - 2 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] RT$$

$$[\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \frac{3P_0 - P}{2RT}$$

La loi des gaz parfaits donne :

$$\ln (3P_0 - P) = \ln (2P_0) - kt$$

On trace donc $\ln (3P_0 - P)$ en fonction de t et si une droite est obtenue alors cela valide l'hypothèse mécanistique.

Exercices Corrigé**Exercices 01 :**

L'énergie d'activation d'une des réactions du cycle de Krebs de l'acide citrique est de 87 kJ mol⁻¹.

- Quelle est la variation de la constante de vitesse quand la température passe de 37° C à 15° C ?

Réponse :

$$T = 37\text{ °C} + 273 = 310\text{ °K}$$

$$T' = 15\text{ °C} + 273 = 288\text{ °K}$$

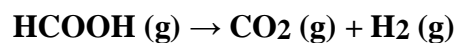
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{310}} \right) \quad \text{et} \quad \ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{288}} \right)$$

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) = \frac{87 \times 10^3}{8.3145} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{288} \right)$$

$$\ln \frac{k'}{k} = -2.5784$$

$$k' = k \cdot e^{-2.5784} \quad \text{donc } k' = 0.0759 k$$

Exercice 02 : Soit la réaction :



- Trouver l'énergie d'activation de cette réaction à l'aide des données suivantes :

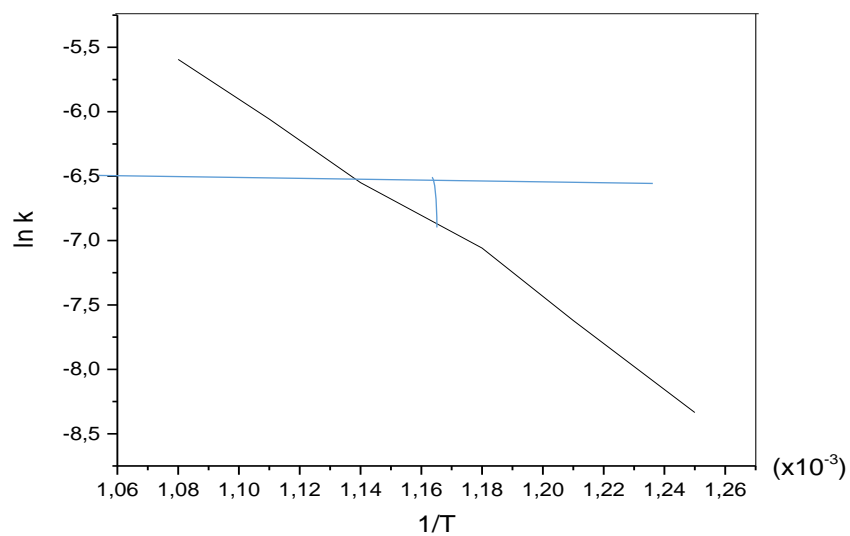
Température (°K)	k (s ⁻¹)
800	2.7×10^{-4}
825	4.9×10^{-4}
850	8.6×10^{-4}
875	14.3×10^{-4}
900	23.4×10^{-4}
925	37.2×10^{-4}

Réponse :

On a d'après la loi d'ARRHENIUS : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$

Donc on va tracer la courbe $\ln k = f(1/T)$

Température (°K)	k (s ⁻¹)	Ln k	1/T
800	2.7×10^{-4}	-8,3348	0,00125
825	4.9×10^{-4}	-7,6211	0,00121
850	8.6×10^{-4}	-7,0585	0,00118
875	14.3×10^{-4}	-6,55	0,00114
900	23.4×10^{-4}	-6,0576	0,00111
925	37.2×10^{-4}	-5,594	0,00108



Graphique $\ln k = f(1/T)$

La pente = - 15888 = - E_a / R $\Rightarrow E_a = -$ la pente $\cdot R \Rightarrow E_a = 132\ 029.28$ J/mol = 132 kJ/mol.

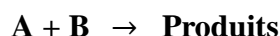
Exercices 3 (supplémentaire) : Soit la réaction suivante : $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

k	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
T (K)	756	629	666	716	781

- 1) Déterminer l'énergie d'activation.
- 2) Déduire k à 620 K.

III-1. Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné (0, 1, 2, ... n)

III-1-1. Réaction d'ordre 0 : La réaction d'ordre **zéro** est celle dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.



$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \qquad v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

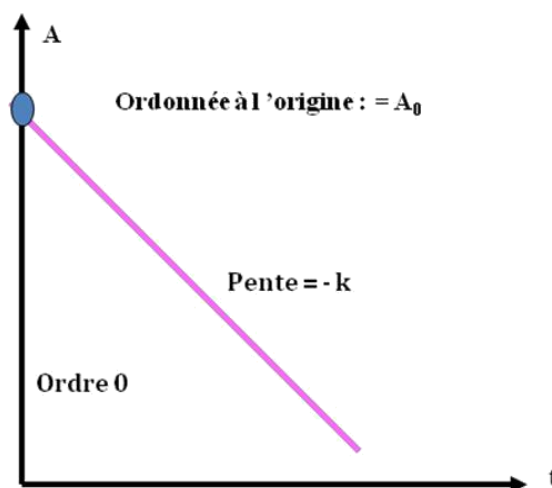
$$d[A] = -k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{c'est l'équation cinétique d'ordre 0}$$

L'équation d'une droite sous la forme ($y = mx + n$) dont la pente est $m = -k$ et l'ordonnée à l'origine $n = [A]_0$.

- La constante k est mesuré en $[\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$.



Cinétique d'ordre Zéro

- **Temps de demi réaction :**

Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.

D'après l'équation cinétique d'ordre 0 on a :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie **dépend** de la concentration initiale du réactif.

III-1-2. Réaction d'ordre 1 : la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

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

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k[A] = k[B] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt$$

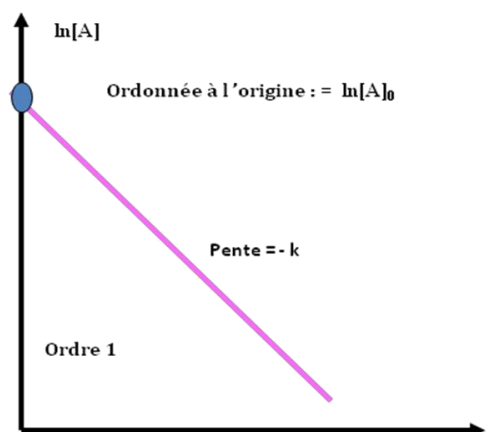
$$\Rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t-0)$$

$$\Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt \text{ c'est l'équation cinétique d'ordre 1}$$

Ou bien :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

La variation de $\ln[A]$ en fonction du temps est une droite sous la forme ($y = mx + n$) de pente $m = -k$ et l'ordonnée à l'origine $n = \ln[A]_0$.



Cinétique d'ordre un

- La constante k est mesuré en **[s]**

Remarque :

On peut aussi tracer la courbe de $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$, est une droite sous forme ($y = mx$) qui passe par l'origine de pente $m = k$.

- **Temps de demi réaction :**

D'après l'équation cinétique d'ordre 1 on a : $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t$

$$\begin{aligned} \text{On remplace } [A] \text{ par } \frac{[A]_0}{2} &\Rightarrow \ln \frac{2[A]_0}{[A]_0} = k t_{1/2} \\ &\Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k \end{aligned}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, le temps de demi-vie est **indépendant** de la concentration du réactif.

III-1-3. Réaction d'ordre 2 :

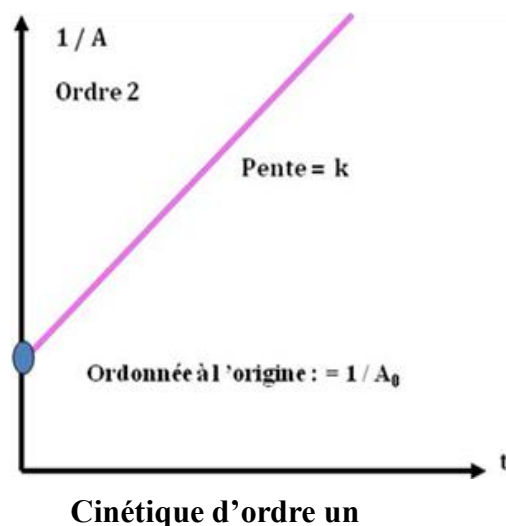
$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k[A]^2 = k[B]^2 = k[A][B]$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{A^2} = -k dt \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{c'est l'équation cinétique d'ordre 2}$$

la variation de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite qui a la forme d'une droite ($y = mx + n$). de pente $m = k$ et l'ordonnée à l'origine $n = 1/[A]_0$.

- La constante k est mesuré en $[L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$



- **Temps de demi-réaction :**

On peut également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes :

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

La demi-vie des réactions d'ordre 2 **dépend** de la concentration initiale de A,

III-1-4. Réaction d'ordre n (n>1) : $v = k [A]^n$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^n} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(-n+1)} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} = (1-n)kt + \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad \text{C'est l'équation cinétique d'ordre n}$$

la variation de $\frac{1}{[A]^{n-1}}$ en fonction du temps est une droite de pente $(1-n)k$ et l'ordonnée à l'origine

$$\frac{1}{[A]_0^{n-1}}.$$

- **Temps de demi-réaction :**

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ qui est le temps au bout duquel $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ a vaut :

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1}-1)}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

III- 2. Comment trouver l'ordre d'une réaction ?

III-2-1. Méthode intégrée :

Elle consiste à chercher l'ordre de la réaction et la constante de vitesse à partir de l'expression cinétique intégrée $[A] = f(t)$, si on nous propose une série de valeurs expérimentales,

- On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps ; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro.**
- Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**
- Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 2**

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
0	Vitesse = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de t	-pente	mol/L.s	$[A]_0/2k$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln([A]_t/[A]_0) = -kt$	$\ln [A]$ fonction de t	-pente	s^{-1}	$\ln 2/k$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$(1/[A]_t) = kt + (1/[A]_0)$	$(1/[A])$ fonction de t	pente	L/mol.s	$1/k[A]_0$

III-2-2. Méthode des temps de demi-réaction : A + B → Produits

Cette méthode consiste à supposer l'ordre ensuite calculer le $t_{1/2}$ théorique et le comparer avec le $t_{1/2}$ expérimental.

Ordre	$t_{1/2}$	K	Conc initiale $[A]_0$
0	$[A]_0 / 2k$	$[A]_0 / 2 t_{1/2}$	$t_{1/2}$ proportionnel à $[A]_0$
1	$\text{Ln}2 / k$	$\text{Ln}2 / t_{1/2}$	$t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$
2	$1 / [A]_0 k$	$1 / [A]_0 t_{1/2}$	$t_{1/2}$ inversement proportionnel à $[A]_0$
n	$(2^{n-1} - 1) / [(n-1) k [A]_0^{n-1}]$	$(2^{n-1} - 1) / [(n-1) t_{1/2} [A]_0^{n-1}]$	$t_{1/2}$ inversement proportionnel à $[A]_0^{n-1}$

III.2.3. Méthode utilisant les temps partiels :

- Réaction d'ordre 0 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2$
- Réaction d'ordre 1 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2.4$
- Réaction d'ordre 2 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 3$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 3$
- Réaction d'ordre 3 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 5$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 3.86$

Exemple :

Pour que l'ordre $n=2$, il faut que les pourcentages $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$ soient égaux à 3.

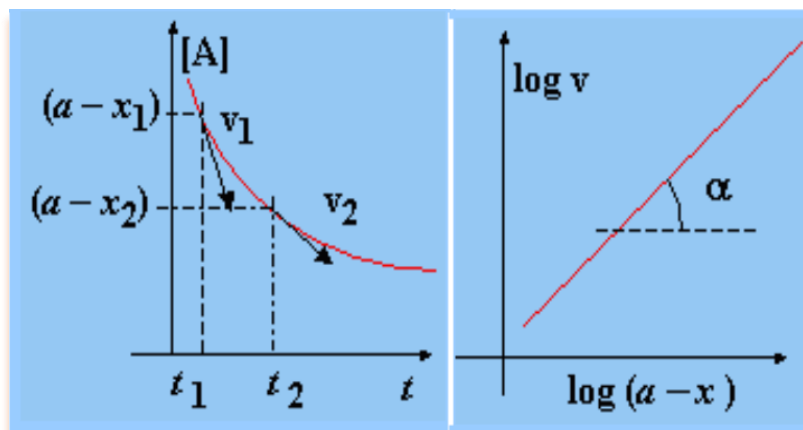
III-2-4. Méthode différentielle de VAN'T HOFF:

Si on connaît $[A] = f(t)$, on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants, $[A]_0 = a$, $[A]_t = a - x$.

$$v_1 = k(a - x_1)^\alpha \quad \text{à } t_1 \quad \text{avec :} \quad \log v_1 = \log k + \alpha \log(a - x_1) \text{ et}$$

$$v_2 = k(a - x_2)^\alpha \quad \text{à } t_2 \quad \text{avec :} \quad \log v_2 = \log k + \alpha \log(a - x_2)$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{a-x_1}{a-x_2} \right)^\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{a-x_1}{a-x_2}}$$



III-2-5. Méthode d'isolement d'Oswald (ou de dégénérescence de l'ordre) :

Cette méthode consiste à rendre la vitesse d'une réaction ; à plusieurs réactifs dépendante d'un seul d'entre eux. Expérimentalement il suffit d'utiliser un réactif ne petite quantité par rapport aux autres (ce qui revient également au même, en maintenant leurs concentrations constantes au cours du temps).

Exemple :

Soit : $a A + b B + c C \rightarrow \text{Produits}$

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

Si $[A]_0 \ll [B]_0$ et $[A]_0 \ll [C]_0$; A c'est le réactif limitant.

Ce qui mène à :

$$[B] = [B]_0 = \text{cste}$$

$$[C] = [C]_0 = \text{cste}$$

On a :

$$v = k[A]^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma = k' [A]^\alpha$$

v peut être déterminé par l'une des méthodes précédentes.

Pour déterminer β et γ on procède de la même manière :

$$\beta: v = k[A]_0^\alpha [B]^\beta [C]_0^\gamma = k'' [B]^\beta$$

$$\gamma: v = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]^\gamma = k''' [C]^\gamma$$

Exercices Corrigé

Exercice 1 : Soit la réaction suivante : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Mesures pour la réaction :

t en (h)	0.5	1	2	4	6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol L ⁻¹	0.794	0.629	0.396	0.156	0.062

- Démontrer que : $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$
- Quelle est le temps de demi-réaction et la concentration initiale ? Conclusion.

Solution :

1- $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^1$ c'est-à-dire que l'ordre de cette réaction est bien 1 donc :

à partir de l'équation cinétique : $\ln [A] = \ln[A]_0 - k t$, on trace la courbe : $\ln[A] = f(t)$

t en (h)	0.5	1	2	4	6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol L ⁻¹	0.794	0.629	0.396	0.156	0.062
Ln $[\text{H}_2\text{O}_2]$	-0.231	-0.464	-0.926	-1.858	-2.781

Le graphique est une droite sous la forme

$\ln [\text{H}_2\text{O}_2] = -k t + \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de pente $-k = -$

0.464 ($k = 0.464$).

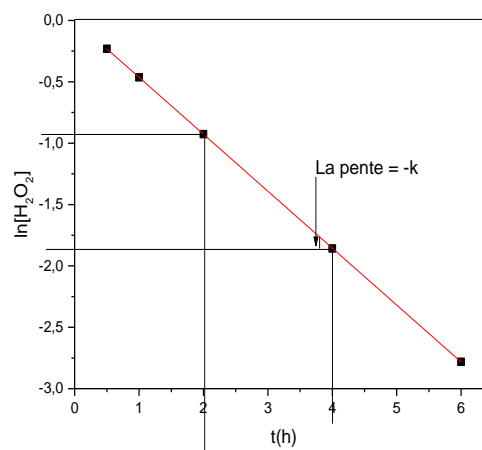
2- le Temps de demi-réaction est :

$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 0.464 = 1.49$, $t_{1/2} \approx 1.5$ h.

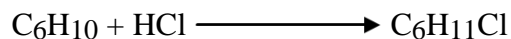
3- La concentration initiale :

Graphiquement $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.0003197$

Donc : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mol/L}$.



Exercice 02 : soit la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[\text{A}]_0$ en cyclohexène et $[\text{B}]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0$ (mol/L)	0.470	0.470	0.470	0.313
$[\text{B}]_0$ (mol/L)	0.235	0.328	0.448	0.448
V_0 (mol /L s)	15.7×10^{-9}	30.6×10^{-9}	57.1×10^{-9}	38×10^{-9}

- 1- On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q .
- 2- Déterminer p
- 3- Déterminer q , puis l'ordre global de la réaction.

Solution :

$$v = k [\text{A}]^p [\text{B}]^q, \text{ d'où } \ln v = \ln k + p \ln [\text{A}] + q \ln$$

$[\text{B}]$ expériences 1 et 2 : $[\text{A}]_0$ constante

$$\ln v_{0,1} = \ln k + p \ln [\text{A}]_0 + q \ln [\text{B}]_{0,1}$$

$$\ln v_{0,2} = \ln k + p \ln [\text{A}]_0 + q \ln [\text{B}]_{0,2}$$

$$\text{d'où } \ln (v_{0,1} / v_{0,2}) = q \cdot \ln ([\text{B}]_{0,1} / [\text{B}]_{0,2})$$

$$\text{d'où } \mathbf{q = 2.}$$

Expériences 3 et 4 : $[\text{B}]_0$ constante

$$\ln v_{0,3} = \ln k + q \ln [\text{B}]_0 + p \ln [\text{A}]_{0,3}$$

$$\ln v_{0,4} = \ln k + q \ln [\text{B}]_0 + p \ln [\text{A}]_{0,4}$$

$$\text{d'où } \ln (v_{0,3} / v_{0,4}) = p \ln ([\text{A}]_{0,3} / [\text{A}]_{0,4}) \text{ d'où } \mathbf{p = 1.}$$

L'ordre global $\mathbf{p + q = 3.}$

Exercice 03 :

La réaction d'hydrolyse du saccharose à 25 °C en milieu acide est d'ordre 1 par rapport au saccharose. La constante de vitesse de la réaction est de $3.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Combien de temps prendra l'hydrolyse de 50% de la quantité de saccharose ?

Solution :

On a l'ordre est bien 1 donc :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = t_{1/2} = \ln 2 / (3.47 \times 10^{-3}) = 199.75 \approx 200 \text{ min}$$

$$t = 200 \text{ min}$$

Exercice 04 : Soit la réaction :

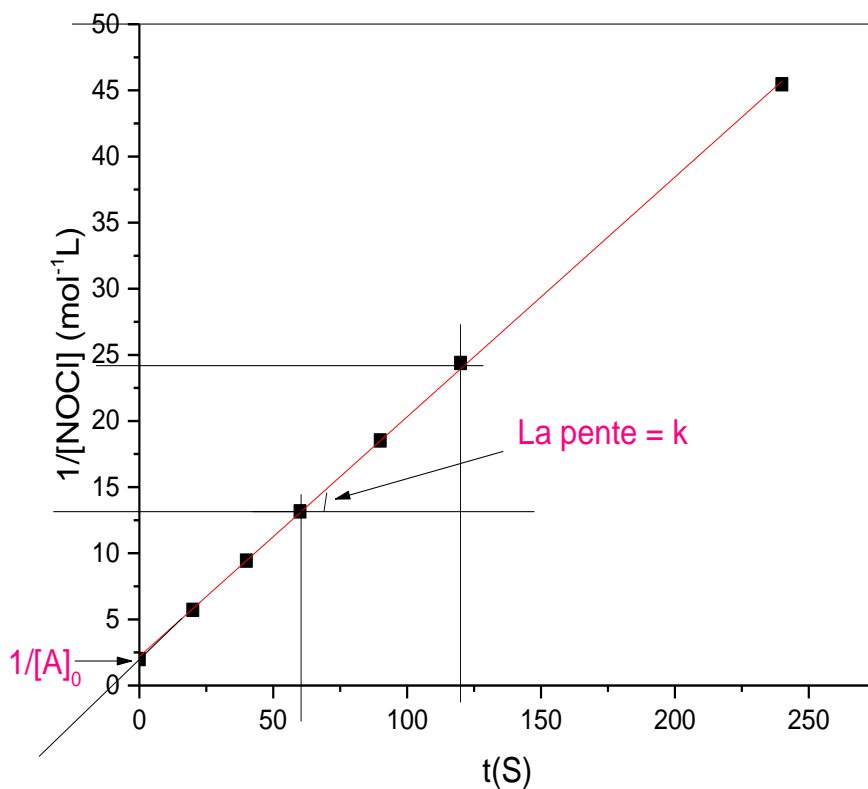
- 1- Démontrer que l'ordre globale de cette réaction est bien 2 ;
- 2- Calculer la constante de la vitesse.

Temps (s)	[NOCl] (mol L ⁻¹)	1/[NOCl] (mol ⁻¹ L)
0	0.500	2
20	0.175	5.714
40	0.106	9.434
60	0.076	13.158
90	0.054	18.519
120	0.041	24.390
240	0.022	45.455

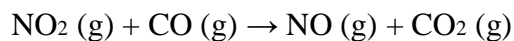
Solution :

L'ordre est 2 alors : $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$, il faut tracer la courbe $\frac{1}{[A]} = f(t)$

La courbe est une droite sous la forme $\frac{1}{[\text{NOCl}]} = k t + \frac{1}{[\text{NOCl}]_0}$ de pente $k = 0.181 \text{ L / mol.s}$

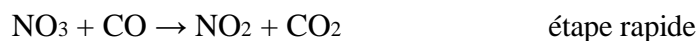


Exercice 05 : Soit la réaction :



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est $v = k [\text{NO}_2]^2$.

Le mécanisme suivant est-il en accord avec l'expérience ?



Solution :

La réaction est séparée en étapes, qui sont des réactions élémentaires. Dans ces réactions, les ordres de réactions sont identiques aux coefficients stœchiométriques.

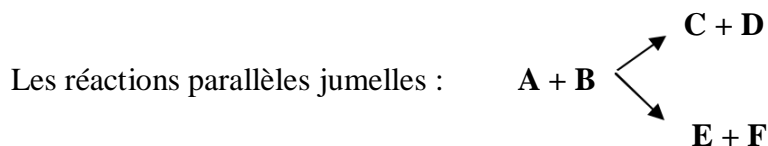
La vitesse de réaction est déterminée par l'étape lente. Selon l'étape lente, la vitesse de réaction est $v = k [\text{NO}_2][\text{NO}_2] = k[\text{NO}_2]^2$; l'affirmation est donc vraie.

IV-1. Généralité

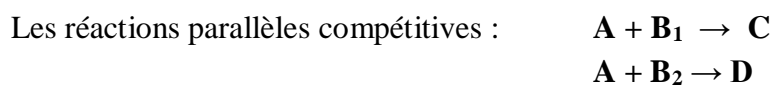
Dans un mécanisme les réactions élémentaires se combinent de différentes manières et de ce fait on distingue :

a) Les réactions opposées (réversibles ou équilibrées) : $A + B \rightleftharpoons C + D$

b) Les réactions parallèles :

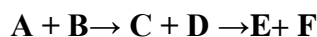


- Les réactifs sont communs et les produits différents.



- A est un réactif commun B₁ et B₂ se sont deux réactifs spécifiques ou des co-réactifs.

c) Les réactions successives (consécutives) :



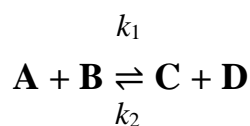
Ces réactions sont appelées les réactions **composées**.

IV-2. Types de réactions complexes

IV-2-1. Réactions réversibles ou réactions inverses (opposées)

Une **réaction réversible** survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs.

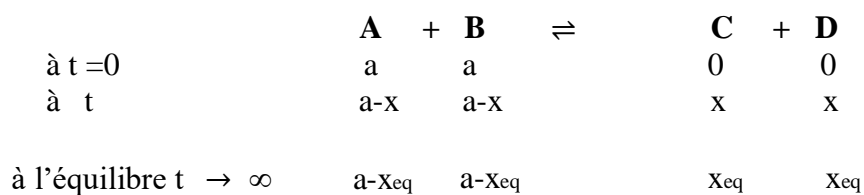
On considère la réaction à l'équilibre suivante :



La vitesse globale de la réaction fait intervenir un bilan :

$$v_1 = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_1[A]^{\alpha_1}[B]^{\beta_1} - k_2[C]^{\alpha_2}[D]^{\beta_2}$$

Cette expression est simplifiée en prenant des conditions initiales simples.



$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^{\alpha_1 + \beta_1} - k_2x^{\alpha_2 + \beta_2}$$

à l'équilibre t → ∞ v = 0 = k₁(a - x_{eq})^{α₁+β₁} - k₂x_{eq}^{α₂+β₂}

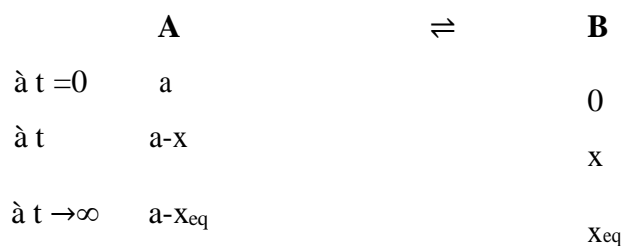
D'où :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(x_{eq})^{\alpha_2 + \beta_2}}{(a - x_{eq})^{\alpha_1 + \beta_1}} = \frac{[C]^{\alpha_2} [D]^{\beta_2}}{[A]^{\alpha_1} [B]^{\beta_1}}$$

K est la constante de vitesse à l'équilibre déterminée quand t → ∞.

IV-2-1-1. Réaction d'ordre 1/1

Elle correspond à la réaction



$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x$$

$$v = k_1a - (k_1 + k_2)x$$

Quand t → ∞ alors v = 0 = k₁a - (k₁ + k₂)x_{eq} ⇒ k₁a = (k₁ + k₂)x_{eq}

L'expression cinétique devient

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_{eq} - x) \Rightarrow \frac{dx}{x_{eq} - x} = (k_1 + k_2)dt$$

L'intégration et les conditions initiales (t=0, x=0) donnent : $\ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = (k_1 + k_2)t$

On peut déduire $k_1 + k_2$ à partir de la courbe $\ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = f(t)$

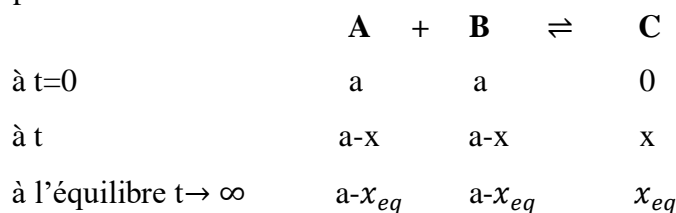
A l'équilibre, la mesure des concentrations donne : $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}} = \frac{[B]}{[A]} = K$

On obtient alors les valeurs de k_1 et k_2 .

$v =$

IV-2-1-2. Réaction d'ordre 2/2

Elle correspond à la réaction :



$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_2x^2 \text{ si } t \rightarrow \infty \text{ (l'équilibre) } v = 0 = k_1(a - x_{eq})^2 - k_2x_{eq}^2$$

L'expression cinétique devient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_{eq})^2}{x_{eq}^2} x^2 \right] = k_1 \frac{a}{x_{eq}^2} (2x_{eq} - a) \left(\frac{ax_{eq}}{2x_{eq} - a} \right) (x_{eq} - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k'(a' - x)(b' - x)$$

L'intégration et les conditions initiales (t=0, x=0) donnent :

$$\frac{x_{eq}}{2a(a - x_{eq})} \text{Ln} \left(\frac{x(a - 2x_{eq}) + ax}{a(x_{eq} - x)} \right) = k_1 t$$

L'analyse cinétique conduit à k_1 .

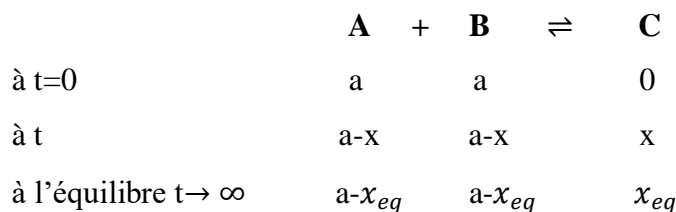
A l'équilibre, la mesure des concentrations donne :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}^2}{(a - x_{eq})^2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

On obtient alors k_1 et k_2 .

IV-2-1-3. Réaction d'ordre 2/1

Elle correspond à la réaction :



$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_2x \text{ si } t \rightarrow \infty \text{ (l'équilibre) } v = 0 = k_1(a - x_{eq})^2 - k_2x_{eq}$$

L'expression cinétique devient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_{eq})^2}{x_{eq}} x \right] = k_1 x_{eq} \left(\frac{a}{x_{eq}} - x \right) (x_{eq} - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k'(a' - x)(b' - x)$$

L'intégration et les conditions initiales (t=0, x=0) donnent :

$$\frac{x_{eq}}{(a^2 - x_{eq}^2)} \text{Ln} \left(\frac{(a - x_{eq})x_{eq}}{a^2(x_{eq} - x)} \right) = k_1 t$$

L'analyse cinétique conduit à k_1 .

A l'équilibre, la mesure des concentrations donne :

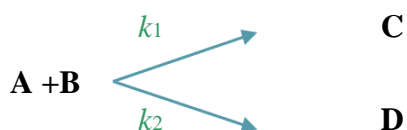
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}}{(a - x_{eq})} = \frac{[C]}{[A][B]} = K$$

On peut déduire k_1 et k_2 .

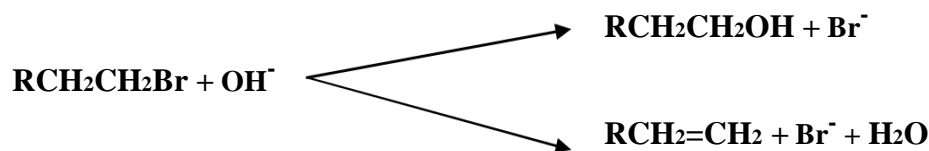
IV-2-2. Réaction parallèle :

Les réactions parallèles (réversibles ou totales) se décomposent en :

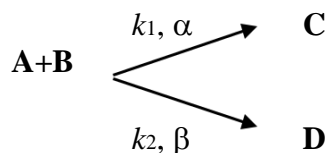
IV-2-2-1. Réactions jumelles :



Exemple : la substitution et l'élimination d'un dérivé halogène



Dans le cas général :



A	+ B		C	D
a	a		0	0
a-x	a-x		y	z

Où : $x = y + z$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)^\alpha + k_2(a-x)^\beta$$

$$v_{\text{app(C)}} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^\alpha$$

$$v_{\text{app(D)}} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^\beta$$

On a: $\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$

$$\frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{dy}{dx} = \frac{k_1(a-x)^\alpha}{k_1(a-x)^\alpha + k_2(a-x)^\beta}$$

$$\diamond \alpha = \beta \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{k_1}{k_1 + k_2(a-x)^{\beta-\alpha}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \Rightarrow y = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x$$

$$\text{et } \frac{dz}{dx} = \frac{k_2(a-x)^\beta}{k_1(a-x)^\alpha + k_2(a-x)^\beta} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \Rightarrow z = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x$$

Alors : $\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$

Si les conditions suivantes sont vérifiées :

$$y = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x \quad \text{est une droite}$$

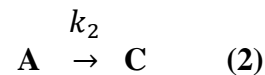
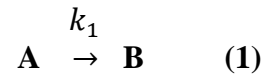
\Rightarrow les deux ordres α et β sont égaux

$$z = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x \quad \text{est une droite}$$

$$\text{et } \frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} = \text{cst}$$

IV-2-3. Réactions concurrentes :

On s'intéresse maintenant au cas de deux réactions d'ordre 1 par rapport à un unique réactif A suivant le schéma cinétique suivant :



Les vitesses de ces réactions s'écrivent :

$$V_1 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = k_1[A] = \frac{d[B]}{dt}$$

$$V_2 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = k_2[A] = \frac{d[C]}{dt}$$

L'espèce A étant consommée à la fois par la réaction (1) et la réaction (2), sa vitesse de disparition s'écrit :

$$V_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = (k_1 + k_2)[A]$$

On a donc un système de 3 équations :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \quad (*)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (**)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (***)$$

L'équation (*) se résout facilement pour donner :

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

En insérant l'expression de [A] dans (**), on obtient :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

qui s'intègre pour donner :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + K_B$$

De même, on obtient pour C :

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + K_C$$

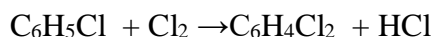
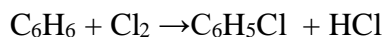
Les constantes K_B et K_C sont obtenues à partir des conditions initiales

IV-2-4. Réactions successives

On entend par réactions successives (ou consécutives) des réactions dont les produits de la première sont les réactifs de la seconde. Les produits de la seconde peuvent à leur tour être les réactifs d'une troisième, sans être jamais régénérés, et ainsi de suite. Une telle suite de réactions met donc en jeu des molécules appelées intermédiaires réactionnels, dont une caractéristique est, le plus souvent, de ne pas pouvoir être isolés, du moins facilement.

Exemple

Chloration du Benzène :



On s'intéresse maintenant à une succession de réactions :



Pour simplifier la résolution, nous ferons différentes hypothèses :

- $[A]_0 \neq 0$
- $[B]_0 = [C]_0 = 0$
- Les deux réactions successives sont d'ordre 1

L'écriture des vitesses de disparition des trois espèces A, B, et C permet d'obtenir les 3 équations suivantes :

$$-\frac{d[A]}{dt} = V_1 = k_1[A] \quad (*)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = V_1 - V_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad (**)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (***)$$

L'équation (*) se résout simplement pour donner :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

En injectant cette solution dans l'équation (**), on obtient :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

La résolution de cette équation donne, en tenant compte de $[B]_0 = 0$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

On peut injecter cette solution dans l'équation (***) pour obtenir :

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Plutôt que de résoudre cette équation, on peut noter, d'après la loi de conservation de la matière que, pour tout temps t , on a $[A] + [B] + [C] = [A]_0$. On en déduit :

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

L'évolution des concentrations des trois espèces est représentée sur la figure IV.1 avec les paramètres suivants : $[A]_0 = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$; $k_1 = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$; $k_2 = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

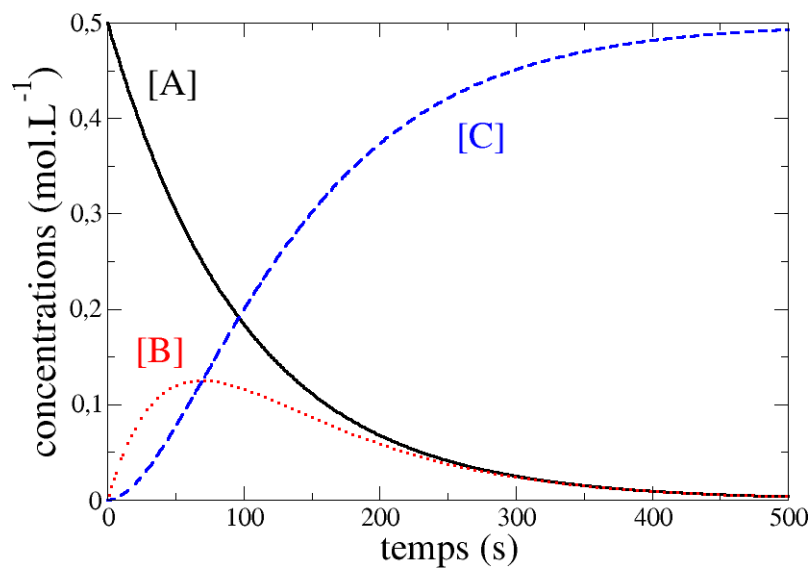


Figure IV.1 Evolution de la concentration des espèces A, B et C dans le cas de réactions successives d'ordre 1

Exercices

Exercice 1 :

On étudie les réactions parallèles suivantes à T et V constants :



- 1) Pourquoi on travaille à Température et Volume constant ?
- 2) De combien de variables nécessaires et suffisantes a-t-on besoin pour décrire ce système ?
- 3) Donner les relations de conservations
- 4) Pourrait-on proposer un bilan instantané unique

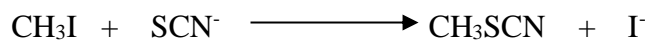
Exercice 2 :

L'iodure de méthyle réagit sur le thiocyanate de potassium suivant une réaction composée qui résulte de deux réactions compétitives :

- a- une hydrolyse dont la constante de vitesse est k_1 :



- b- une réaction de substitution dont la constante de vitesse est k_2 :



On note :

a et b, les concentrations initiales de CH_3I et SCN^- .

x et y les concentrations instantanées de CH_3OH et CH_3SCN .

x^∞ et y^∞ les concentrations de CH_3OH et CH_3SCN au bout d'un temps suffisamment grand pour que la réaction soit terminée.

- 1- Déterminer la fonction $y = f(x)$.
- 2- x étant supposé petit devant b, établir à nouveau l'équation $y = f(x)$.
- 3- Dans les mêmes conditions montrer que si l'on pose :

$$\alpha = \frac{a}{1 + \frac{k_1}{k_2 b}}, \text{ on a :}$$

$$\frac{1}{b - \alpha} \log \frac{\alpha(b - x)}{b(\alpha - x)} = \left(k_2 + \frac{k_1}{b} \right) t$$

- 4- Calculer les concentrations en CH_3I , SCN^- , CH_3SCN , CH_3OH , H_3O^+ , I^- , K^+ au bout d'un temps infini.