

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du temps (l'étude de la vitesse) d'une réaction chimique (transformation de la matière).

Il existe deux types de réactions chimiques :

Réactions rapides : les réactifs sont consommés rapidement comme les réactions de dosage et de précipitation

Réactions lentes les réactifs ne sont consommés qu'au bout d'un certain temps comme les réactions d'oxydoréduction

### 1-Définition de la vitesse de la réaction

La vitesse de réaction mesure la rapidité avec laquelle une transformation chimique se produit, caractérisée par la variation de la quantité de réactifs consommés ou de produits formés par unité de temps et de volume. Elle est définie mathématiquement par la dérivée de l'avancement par rapport au temps  $t$ .



Au cours du temps, la quantité de A diminue alors que celle de B augmente. La vitesse alors est exprimée en fonction des concentrations. La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par rapport à la disparition d'un réactif ou bien par rapport à l'apparition d'un produit par unité de temps :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

La vitesse  $v_A$  de disparition du réactif A est négative

La vitesse  $v_B$  de formation du produit B est positive

Les vitesses  $v_A$  et  $v_B$  s'expriment en mol / (L. unité de temps) par exemple : mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ou mol. L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

La vitesse de la réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

Cette vitesse peut également exprimer pour chaque composé d'une réaction en tenant compte des coefficients stœchiométriques.

La vitesse de la réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

Cette vitesse peut également exprimer pour chaque composé d'une réaction en tenant compte des coefficients stœchiométriques.

Soit la réaction :  $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

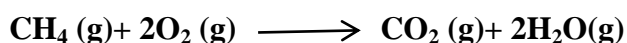
a, b, c, et d sont des coefficients stœchiométriques

Si a, b, c, et d sont différents, les vitesses  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  et  $v_D$  sont différents. On définit une vitesse de réaction  $v$  ou vitesse globale :

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

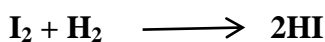
La variation de la concentration est proportionnelle aux coefficients stœchiométriques.

**Exemple :**



Les réactifs disparaissent à la même vitesse que se forment les produits.

$$v = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

$$v_{\text{HI}} = 2v_{\text{I}_2} = 2v_{\text{H}_2}$$

La vitesse de disparition de  $\text{H}_2$  et  $\text{I}_2$  sont équivalentes mais de moitié plus petite que celle de l'apparition de HI (HI apparaît plus rapidement que  $\text{H}_2$  et  $\text{I}_2$  disparaissent)

Dans le cas où le mélange réactionnel est gazeux constitué d'une seule phase on parle de réaction homogène.

**2-Expression de la loi de vitesse et ordre d'une réaction :**

L'objet de cette partie est d'étudier mathématiquement les relations entre les concentrations et le temps :

Soit la réaction :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$  dont la vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = K [A]^\alpha [B]^\beta \dots\dots(1)$$

$\alpha$ ,  $\beta$  sont appelés ordre partiels de la réaction.  $\alpha$  est l'ordre partiel par rapport au réactif A et  $\beta$  l'ordre partiel par rapport au réactif B.

La somme des ordres partiels correspond à l'ordre global  $n$  de la réaction qui vaut  $\alpha + \beta = n$ .

$K$  est appelée constante de vitesse. Cette constante est indépendante des concentrations, elle dépend uniquement de la température.

La relation (1) appelée loi de vitesse qui traduit la décroissance de la vitesse avec la concentration des réactifs.

L'équation générale s'écrit :  $v = K [\text{réactifs}]^\alpha$

Les ordres de la réaction ne sont pas les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique.

### 3-Vitesse moyenne de réaction :

Soit la réaction :  $A \rightarrow B$ , et soient  $[B]_1$  et  $[B]_2$  les concentrations du produit B aux instants  $t_1$  et  $t_2$ .

La vitesse moyenne de formation d'un produit B entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  est donnée par l'expression

$$v_{\text{moyenne}} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

### 4-Le temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction ( $t_{1/2}$ ) correspond au bout duquel la concentration des réactifs a diminué de moitié.

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

### 5-Equation cinétique :

Est une équation mathématique qui décrit la vitesse à laquelle une réaction chimique se produit en fonction de la concentration des réactifs.

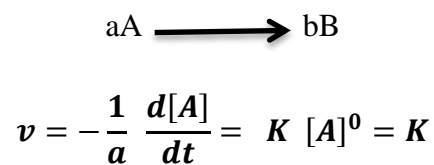
L'équation cinétique d'une réaction chimique peut être utilisée pour déterminer l'ordre de cette réaction. En générale pour une réaction d'ordre n, sa vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif à la puissance n.

Donc en connaissant la dépendance de la vitesse sur la concentration de chaque réactif, nous pouvons déterminer l'ordre de cette réaction.

Il existe trois types d'ordre de la réaction :

### a-Réaction d'ordre zéro (0):

Dans une réaction d'ordre 0, l'ordre globale  $\alpha = 0$  la relation devient



Dans les réactions d'ordre zéro, la vitesse ne dépend pas de la concentration

Par intégration en obtient

$$-\frac{d[A]}{dt} = aK \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -aK \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A_0] = -aKt$$

La variation de la concentration du réactif A en fonction du temps est exprimée par la relation :

$$[A] = [A_0] - aKt$$

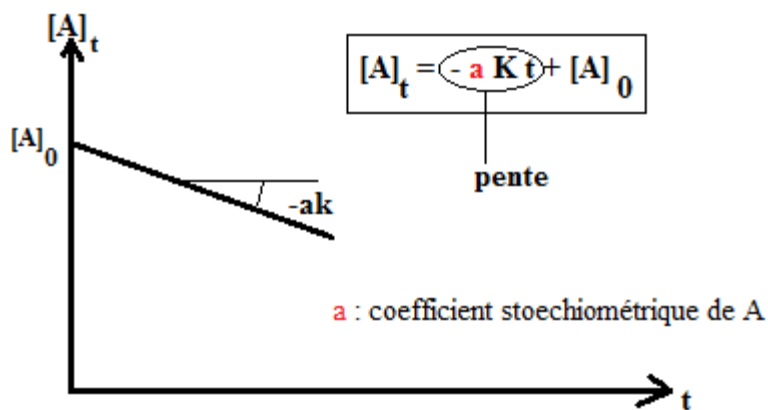
$[A_0]$  : concentration initiale du réactif A

$[A]$  : concentration du réactif A

$K$  : constante de vitesse s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$a$  : coefficient stœchiométrique de A

$[A]$  varie linéairement en fonction de t :



Le tracé de l'équation  $[A] = [A_0] - a k t$  est linéaire qui donne une droite de pente  $-ak$ .

D'autres paramètres sont caractéristiques de la réaction d'ordre 0 notamment le temps de demi-réaction et l'unité de la constante  $k$ .

Lorsque  $t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A_0]}{2}$  .....(3)

On remplace (3) dans l'équation  $[A] = [A_0] - a k t \Rightarrow \frac{[A_0]}{2} = [A_0] - a k t_{1/2}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2K}$$

l'unité de  $K$  pour une réaction d'ordre zéro :  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

**Remarque :** le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale des réactifs, c'est une propriété caractéristique d'une réaction d'ordre 0.

**b-Réaction d'ordre 1**

Dans une réaction d'ordre 1, l'ordre globale  $\alpha = 1$  :



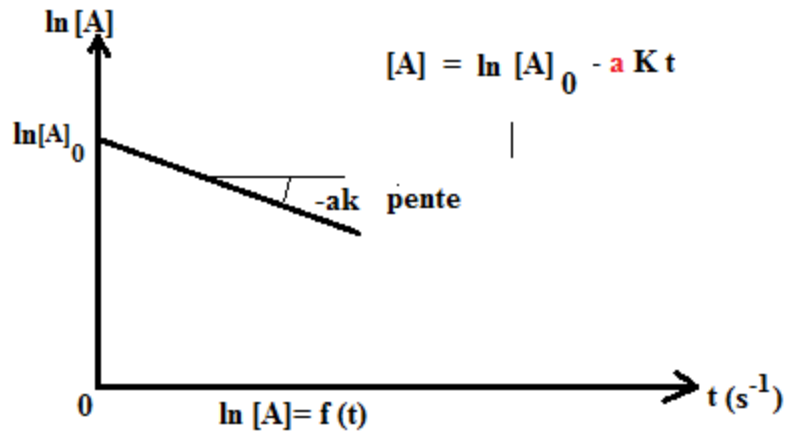
L'équation de vitesse est alors :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K [A]^1 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -a K dt$$

$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -aK \int_{t=0}^t dt \Rightarrow \ln[A] = \ln[A_0] - aKt \dots\dots\dots(4)$$

Ou bien :  $[A] = [A_0] e^{-aKt}$

L'expression  $\ln[A]$  prend la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ) où  $-ak$  est la pente,  $t$  est le temps en secondes, et  $\ln[A]_0$  est l'ordonnée à l'origine.



Le temps de demi-réaction de la réaction d'ordre 1

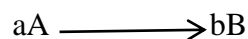
En remplaçant  $[A] = \frac{[A_0]}{2}$  Lorsque  $t = t_{1/2}$  dans l'équation (4) qui aboutit à :

$$\Rightarrow \ln \frac{[A_0]}{2} - \ln [A_0] = -aKt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{aK}$$

Cette expression montre que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  dans le cas de l'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale  $[A_0]$ . L'unité de  $k$  est  $s^{-1}$ .

### c-Réaction d'ordre 2

Dans une réaction d'ordre 2, l'ordre globale  $\alpha = 2$

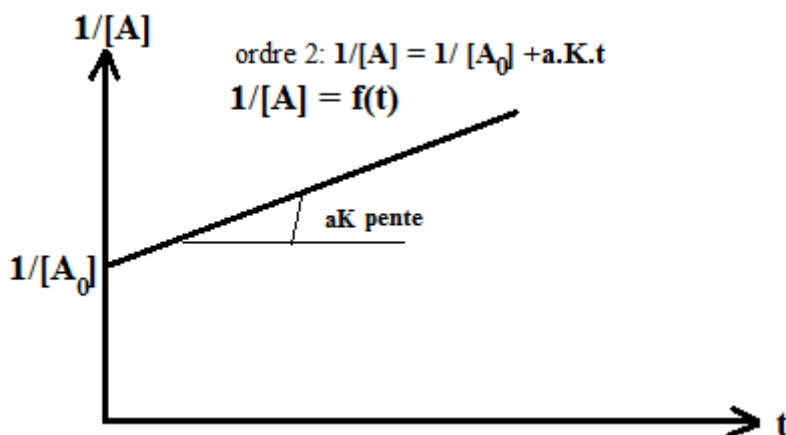


L'équation cinétique s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K [A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -a K dt$$

$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = aK \int_{t=0}^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + aKt \dots \dots (4)$$

L'exploitation graphique de cette équation qui a la forme d'une droite ( $y=ax+b$ ), la pente est égale à  $aK$  et l'ordonnée à l'origine est  $\frac{1}{[A_0]}$  permet d'obtenir le graphe suivant:



L'unité de  $K$  est :  $\text{mol}^{-1} \text{L.s}^{-1}$

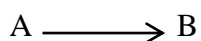
**Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  ;**

$$T = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A_0]}{2} \Rightarrow \frac{2}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + aKt_{1/2} \Rightarrow \frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = aKt_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{[A_0] \cdot K}$$

**Remarque :** \* le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à  $[A_0]$

\*\* Si dans une réaction les coefficients stoechiométriques des réactifs =1:



La vitesse de la réaction s'écrit :  $v = K [A]^\alpha$

## 6-Méthodes de détermination de l'ordre

**a-Méthode graphique :**