

La Cinétique Chimique

Définition : Elle s'intéresse à l'évolution dans le temps des systèmes réactionnels. Elle a pour but :

- La détermination et l'étude de la vitesse des réactions et des lois qui régissent ces réactions.
- La détermination du mécanisme réactionnel.

La **cinétique formelle** est la mise en forme des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions rigoureusement contrôlées. Elle conduit à l'établissement des lois de vitesse.

Vitesse de réaction : La vitesse de la réaction, dans un intervalle de temps donné, à une température déterminée, est égale à la variation de la concentration par rapport au temps. Elle peut être exprimée en fonction de la concentration des réactifs ou de la concentration des produits.

Exemple : Soit la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La vitesse de la réaction, à tout instant, est :

$V = (-1/a) d[A] / dt = (-1/b) d[B] / dt$; vitesse de disparition.

$V = (1/c) d[C] / dt = (1/d) d[D] / dt$; vitesse d'apparition.

Les vitesses de disparition et d'apparition sont égales en valeurs absolues, au temps t .

Ordre de la réaction : En général, la vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des espèces réagissantes : $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$
où : k = constante cinétique spécifique d'un système en évolution, à une certaine température.

α = ordre partiel par rapport à l'espèce A.

β = ordre partiel par rapport à l'espèce B.

$\alpha + \beta$ = ordre global de la réaction.

L'ordre de réaction est la somme des puissances auxquelles les concentrations de réactif sont élevées dans l'équation de la loi de vitesse.

Molécularité : Elle correspond au nombre de particules qui participent effectivement à la réaction chimique. Elle est indiquée par l'équation stœchiométrique.

Exemple : $C_4H_8 \rightarrow 2 C_2H_4$: molécularité = 1 (mono-moléculaire)

Remarque importante : La molécularité et l'ordre de réaction sont deux termes différents utilisés pour expliquer la vitesse d'une réaction chimique. La molécularité est obtenue à partir du mécanisme réactionnel. L'ordre de réaction est obtenu à partir de la loi de vitesse de la réaction. La différence entre la molécularité et l'ordre de réaction est que la molécularité est un concept théorique alors que l'ordre de réaction est déterminé expérimentalement.

Réactions d'ordre simple :a- Réaction d'ordre zéro :

Dans une réaction de type $A \rightarrow \text{Produits}$,

la vitesse est exprimée par : $v = -d[A] / dt = k[A]^0 = k$.

Donc : $[A] = -kt + \text{constante}$.

à $t = 0$ $[A] = [A_0] = \text{constante}$. La loi de la variation de la concentration est donc, en fonction du temps :

$$[A] - [A_0] = -kt \rightarrow [A_0] - [A] = kt.$$

La constante $k = ([A_0] - [A]) / t$ s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}\text{tps}^{-1}$.

En théorie, le réactif n'est consommé totalement qu'au bout d'un temps infini. C'est pourquoi, on définit habituellement **le temps de demi-vie** $t_{1/2}$ d'un réactif par le temps nécessaire pour consommer la moitié de la concentration utilisable de ce réactif.

La concentration est alors : $[A] = [A_0] / 2$. Il résulte que : $t_{1/2} = [A_0] / 2k$.

Remarque : La représentation graphique de la concentration en fonction du temps est une droite dont la pente est égale à $-k$.

b- Réaction d'ordre 1 :

Dans une réaction de type $A \rightarrow \text{Produits}$,

La vitesse est exprimée par : $V = -d[A] / dt = k[A]$

Donc : $\text{Ln}[A] = -kt + \text{constante}$.

à $t = 0$; $[A] = [A_0] \rightarrow \text{Ln}[A] = -kt + \text{Ln}[A_0]$. La loi de la variation de la concentration est donc, en fonction du temps :

$\text{Ln}([A]/[A_0]) = -kt \rightarrow [A] = [A_0]e^{-kt}$. La constante de la vitesse $k = (1/t) \text{Ln}([A]/[A_0])$ s'exprime en tps^{-1} .

Le temps de demi réaction, pour lequel $[A] = [A_0] / 2$, est alors égal à :

$$t_{1/2} = \text{Ln}2 / k = 0,693/k.$$

Remarque : La représentation graphique du logarithme de la concentration en fonction du temps est une droite de pente négative $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}[A_0]$.

c- Réaction d'ordre 2 :

Dans une réaction de type $A + A \rightarrow \text{Produits}$,

la vitesse est exprimée par : $V = -d[A] / dt = k[A]^2$

Donc : $d[A] / [A]^2 = -kdt \rightarrow 1/[A] - 1/[A_0] = kt$.

à $t = 0$ $[A] = [A_0] \rightarrow k = (1/t)(1/[A] - 1/[A_0])$ s'exprime en $\text{mol}^{-1}\text{Ltps}^{-1}$.

En remplaçant la valeur de la concentration $[A] = [A_0] / 2$ dans l'équation de la vitesse, on obtient : $t_{1/2} = (1/k)(1/[A_0])$.

Remarque : La représentation graphique de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente $+k$ et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]$.

Détermination de l'ordre d'une réaction : Pour établir l'ordre d'une réaction, on dispose de deux moyens.

1- Calcul de la constante de vitesse k pour vérifier l'équation correspondante :

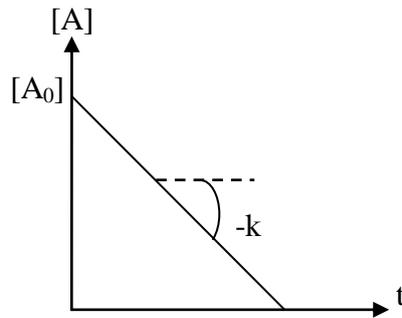
Si k est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{tps}^{-1}$, la réaction est d'ordre zéro.

Si k est exprimée en tps^{-1} , la réaction est d'ordre 1.

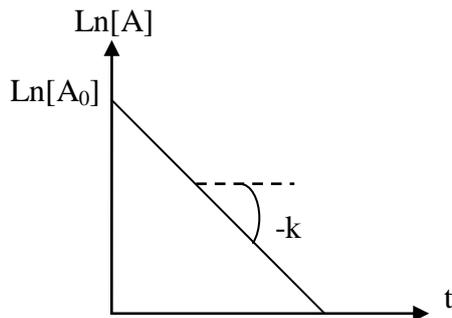
Si k est exprimée en $\text{mol}^{-1}\text{Ltps}^{-1}$, la réaction est d'ordre 2.

2- Représentation graphique :

- Pour une réaction d'ordre zéro, le tracer de la concentration en fonction du temps donne une droite de pente négative $-k$ et d'ordonnée à l'origine $[A_0]$



- Pour une réaction d'ordre 1, le tracer de $\text{Ln}[A]$ en fonction du temps est une droite de pente négative $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}[A_0]$.



- Pour une réaction d'ordre 2, le tracer de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente positive $+k$ et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]$.

