

## Chimie - Chapitre 6 : La cinétique chimique

### Ce qu'il faut retenir...

L'étude cinétique d'une réaction chimique complète l'étude thermodynamique (chapitre 5).

#### ETUDE CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION :

On se place à volume constant, on étudie des vitesses volumiques.

Vitesse volumique d'une réaction :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$

$\xi$  est l'avancement de la réaction à l'instant  $t$

$x$  est l'avancement volumique de la réaction à l'instant  $t$

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P :  $v_P = \frac{d[P]}{dt}$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif R :  $v_R = -\frac{d[R]}{dt}$

**Expression en fonction de la concentration d'un constituant  $i$**  :  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$

$\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant  $i$

**Exemple** :  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$   $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

#### ORDRE D'UNE RÉACTION :

**On dit qu'une réaction admet un ordre si sa vitesse est de la forme :**

$$v = k \prod_{\text{réactifs}} [R]^{p_i}$$

$k$  est la **constante de vitesse**, son unité se détermine par analyse dimensionnelle, elle dépend de la température.

$p_i$  est l'**ordre partiel** par rapport au réactif  $i$ , la somme des ordres partiels est l'**ordre global** :  $p = \sum_i p_i$ . Un ordre partiel peut être entier, fractionnaire, positif ou négatif.

**Exemples :**

- Soit la réaction :  $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Sa vitesse est  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ . Cette réaction admet un ordre partiel de 2 par rapport à NO, un ordre partiel de 1 par rapport à  $\text{H}_2$  et un ordre global de 3.

- Soit la réaction :  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ . Sa vitesse est :  $v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$ , elle

n'admet pas d'ordre.

Etude d'une réaction totale du type  $\alpha A \rightarrow$  produits admettant un ordre  $p$ .

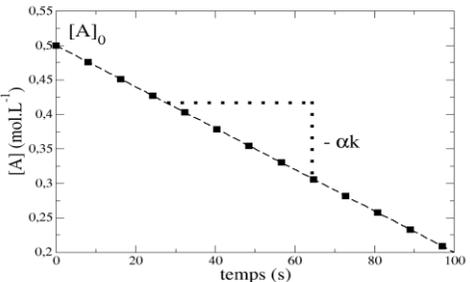
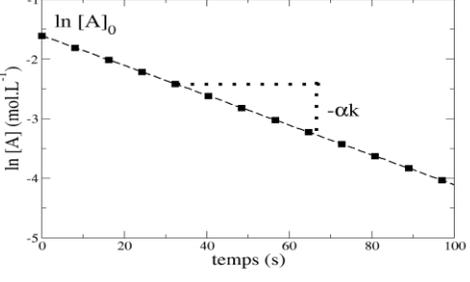
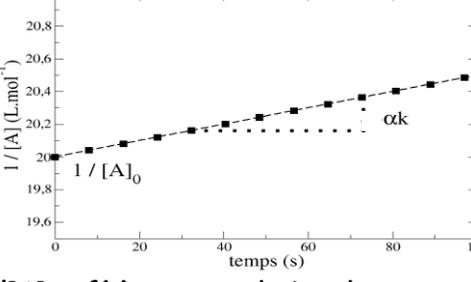
**Pour établir l'évolution de la concentration de A en fonction du temps :**

On écrit l'égalité :  $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$ ,  $\alpha$  étant le coefficient stœchiométrique du réactif. On résout en utilisant la CI :  $[A](t)$ .

**Pour établir l'expression du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  :**

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le réactif limitant a été consommé de moitié ( $\xi(t_{1/2}) = \xi_{\text{max}}/2$ )

A partir de la loi  $[A](t)$ , on cherche  $t_{1/2}$  tel que  $[A](t_{1/2}) = [A](0)/2$ .

	<b>p = 0</b>	<b>p = 1</b>	<b>p = 2</b>
<b>Loi cinétique</b>	$[A](t) = [A](0) - \alpha k t$	$\ln \frac{[A](t)}{[A](0)} = -\alpha k t$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A](0)} + \alpha k t$
<b>Représentation affine</b>	 <p><math>[A] = f(t)</math> est une droite de pente <math>-\alpha k</math></p>	 <p><math>\ln[A] = f(t)</math> est une droite de pente <math>-\alpha k</math></p>	 <p><math>1/[A] = f(t)</math> est une droite de pente <math>+\alpha k</math></p>
<b>Unité de k</b>	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$
<b>Temps de demi-réaction</b>	$t_{1/2} = \frac{[A](0)}{2\alpha k}$ Proportionnel à $[A](0)$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ Indépendant de $[A](0)$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A](0)\alpha k}$ Inversement proportionnel à $[A](0)$

### METHODES EXPERIMENTALES :

Soit une réaction du type :  $\alpha A + \beta B = \text{produits}$  telle que  $v = k [A]^{p_1} [B]^{p_2}$

#### Dégénérescence de l'ordre :

Si  $[B](0) \gg [A](0)$  alors  $[B](t) \approx \text{cte}$ , la vitesse se met alors sous la forme :  
 $v = k_{\text{app}} [A]^{p_1}$ ,  $k_{\text{app}} = k [B](0)^{p_2}$  est la **constant apparente** de vitesse.

En utilisant la méthode de dégénérescence de l'ordre, on peut déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à un réactif dont la quantité initiale sera bien inférieure à celle des autres.

#### Mélange stœchiométrique :

$$\forall t, \frac{[B]}{[A]} = \frac{\beta}{\alpha} \Leftrightarrow [B] = \frac{\beta}{\alpha} [A] \Rightarrow v = k \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^{p_2} [A]^{p_1+p_2}$$

Si on part d'un mélange stœchiométrique, on peut déterminer l'ordre global de la réaction.

#### Traitement des données : si $v$ est de la forme $v = k [A]^p$

**Méthode des temps de demi-réaction :** à partir des valeurs de  $t_{1/2}$  en fonction  $[A](0)$

Si  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $[A](0) \rightarrow$  ordre  $p = 0$

Si  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[A](0) \rightarrow$  ordre  $p = 1$

Si  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à  $[A](0) \rightarrow$  ordre  $p = 2$

**Méthode différentielle :** à partir des valeurs de  $v([A])$

On trace  $\ln v$  en fonction de  $\ln [A]$  : la droite est de pente  $p$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$ .

**Méthode intégrale :** à partir des valeurs de  $[A](t)$

Si  $[A] = f(t)$  est une droite  $\rightarrow$  ordre  $p = 0$

Si  $\ln[A] = f(t)$  est une droite  $\rightarrow$  ordre  $p = 1$

Si  $1/[A] = f(t)$  est une droite  $\rightarrow$  ordre  $p = 2$

**FACTEURS CINÉTIQUES :** En plus des concentrations, la vitesse d'une réaction dépend d'autres facteurs.

La température : si on augmente  $T$ , la constante de vitesse  $k$  augmente.

Présence d'un catalyseur : la présence d'un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et donc la loi de vitesse. La réaction est plus rapide.