

6.1. Introduction :

La thermodynamique chimique permet de prévoir l'évolution de la réaction chimique de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits), par contre la cinétique s'occupe du déroulement de cette réaction en fonction du temps (rapide ou lente). Le but de la cinétique chimique est donc l'étude des vitesses et des mécanismes.

6.2. Définitions :**6.2.1. Temps initial ou temps zéro, t_0 :**

C'est le moment du départ (du démarrage) d'une réaction chimique.

6.2.2. Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$:

C'est le temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complétée.

6.2.3. Vitesse d'une réaction :*** Définition :**

La vitesse d'une réaction est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif soit par rapport à l'apparition d'un produit. Elle s'exprime en unité de concentration par unité de temps ($\text{mol. l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ; elle est toujours positive.

-Variation de concentration du réactif est négative (le réactif disparaît).

-Variation de concentration du produit est positive (le produit apparaît).

*** Détermination de la vitesse d'une réaction :**

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

Les vitesses v_A , v_B , v_C et v_D sont différentes car a , b , c et d peuvent être différents.

$$v_A = - \frac{d[A]}{dt} ; v_B = - \frac{d[B]}{dt} ; v_C = + \frac{d[C]}{dt} ; v_D = + \frac{d[D]}{dt}$$

Soit v la vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

D'où :

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

Exemple : $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$

$$v = - \frac{d[I_2]}{dt} = - \frac{d[H_2]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

6.2.4. Loi de vitesse :

La vitesse d'une réaction chimique est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs.

$$v_{\text{exp}} = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Avec :

k : étant la constante de vitesse de la réaction qui ne dépend pas des concentrations mais varie avec la température.

α, β : Ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs A et B, respectivement.

En posant : $n = \alpha + \beta$.

n : Ordre total ou global de la réaction.

6.3. Principaux facteurs influençant la vitesse de réaction (facteurs cinétiques) :

Les facteurs cinétiques sont des grandeurs physiques qui influent sur la vitesse d'une réaction. Ces facteurs sont : la concentration des réactifs, la température du milieu réactionnel et les catalyseurs.

6.3.1. Influence de la concentration (Ordre d'une réaction) :

6.3.1.1. Système comportant un seul réactif :

a. Réaction d'ordre zéro ($n = 0$) :

Soit la réaction : $a. A \rightarrow b. B + c. C$

L'équation cinétique est : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha$

La vitesse possède un ordre α par rapport à A.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \rightarrow d[A] = -a. k. dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a. k \int_0^t dt$$

$$[A]_t - [A]_0 = -a. k. t \rightarrow [A]_t = -a. k. t + [A]_0$$

Le graphe $[A]_t = f(t)$ est une droite de pente $(-a. k)$ et d'ordonnée à l'origine $[A]_0$ (Voir figure 6.1).

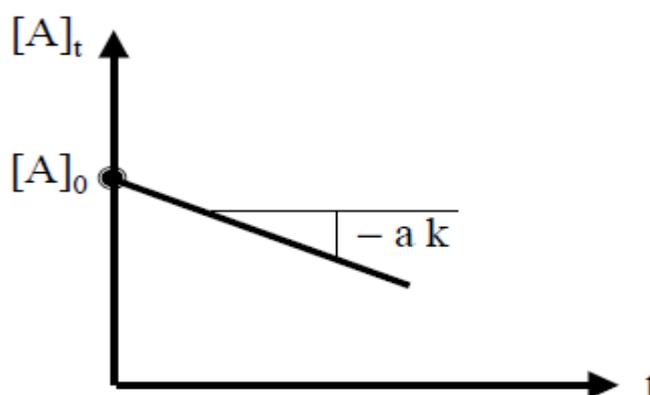


Figure 6.1. Représentation linéarisée de $[A]_t$ en fonction de t .

***Période ou temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :**

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

$$D'où : \frac{[A]_0}{2} = -a. k. t_{1/2} + [A]_0 \rightarrow a. k. t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

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

* $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre zéro dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

*Unité de k est : (concentration. temps⁻¹) mol. l⁻¹.s⁻¹

b. Réaction d'ordre un (n = 1) :

Soit la réaction : a. A → b. B + c. C

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -a \cdot k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$[\text{Ln } [A]]_{[A]_0}^{[A]} = -a \cdot k \cdot t \rightarrow \text{Ln } [A] - \text{Ln } [A]_0 = -a \cdot k \cdot t$$

$$\text{Ln } [A] = -a \cdot k \cdot t + \text{Ln } [A]_0$$

Le graphe $\text{Ln } [A] = f(t)$ est une droite de pente $(-a \cdot k)$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } [A]_0$ (Voir figure 6.2).

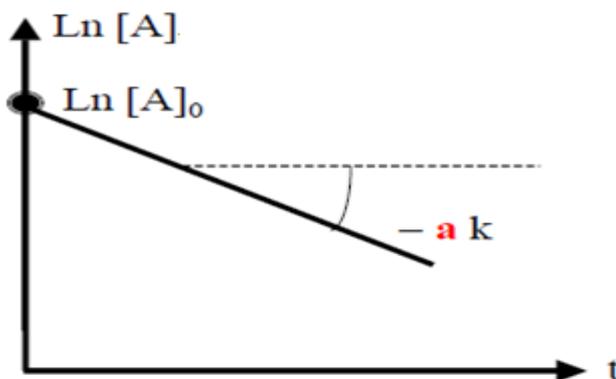


Figure 6.2. Représentation linéarisée de $\text{Ln}[A]_t$ en fonction de t .

***Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :**

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

$$D'où : \text{Ln} \left(\frac{[A]_0}{2} \right) = -a \cdot k \cdot t_{1/2} + \text{Ln}[A]_0 \rightarrow \text{Ln} \left(\frac{[A]_0}{2} \right) - \text{Ln}[A]_0 = -a \cdot k \cdot t_{1/2}$$

$$\text{Ln} \left(\frac{1}{2} \right) = -a \cdot k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{a \cdot k}$$

* $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$.

*Unité de k est : (temps⁻¹) s⁻¹

c. Réaction d'ordre deux (n = 2) :

Soit la réaction : a. A → c. C

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -a \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -a \cdot k \cdot t \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = -a \cdot k \cdot t$$

$$\frac{1}{[A]_t} = a \cdot k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$

Le graphe $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ est une droite de pente ($a \cdot k$) et d'ordonnée à l'origine ($\frac{1}{[A]_0}$) (Voir figure 6.3).

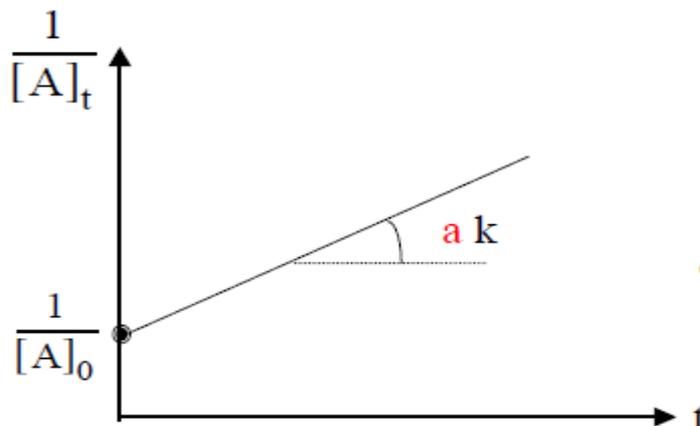


Figure 6.3. Représentation linéarisée de $1/[A]_t$ en fonction de t .

*Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :

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

$$\text{D'où : } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = a \cdot k \cdot t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \rightarrow \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = a \cdot k \cdot t_{1/2}$$

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

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

* $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 2 dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

*Unité de k est : (concentration⁻¹ · temps⁻¹) l/mol.s

6.3.1.2. Système comportant deux réactifs :

Cas : $[A]_t = [B]_t$; ($\alpha = 1$; $\beta = 1$)



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad [B]_0 \quad 0$$

$$t \quad [A]_t \quad [B]_t \quad \zeta \quad [A]_t = [A]_0 - \zeta$$

Puisque 1 mole de A réagit avec 1 mole de B ; et ; $[A]_0 = [B]_0 \rightarrow [A]_t = [B]_t$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]_t^1 \cdot [B]_t^1 = k \cdot [A]_t^2$$

$$\text{Après intégration : } \frac{1}{[A]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$

*Loi de vitesse en fonction des pressions partielles :

La vitesse peut aussi être exprimée en fonction des pressions partielles



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = k \cdot (P_A)^\alpha$$

***Réaction d'ordre nul ($\alpha = 0$) :**

$$-\frac{1}{a} \frac{dP_A}{dt} = k \cdot (P_A)^0 = k$$

$$(P_A)_t - (P_A)_0 = -a \cdot k \cdot t$$

k en pression. temps⁻¹

***Réaction d'ordre un ($\alpha = 1$) :**

$$\frac{dP_A}{P_A} = -a k dt$$

$$\text{Ln } (P_A)_t = -a \cdot k \cdot t + \text{Ln } (P_A)_0$$

k en temps⁻¹

***Réaction d'ordre deux ($\alpha = 2$) :**

$$\frac{1}{(P_A)_t} = a \cdot k \cdot t + \frac{1}{(P_A)_0}$$

k en pression⁻¹. temps⁻¹

6.3.2. Influence de la température :

La température a une influence sur la vitesse de la réaction, cette variation est donnée par la loi d'Arrhenius. La forme différentielle de l'équation d'ARRHÉNIUS est :

$$\frac{d \text{Ln} K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

L'intégration de cette équation donne la forme intégrale de la loi empirique d'ARRHÉNIUS : $K = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

Avec :

K : constante de vitesse ; *elle augmente quand la température T croît.*

A : facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (il est indépendant de la température et a les mêmes unités de k).

E_a : Energie d'activation (J. mol⁻¹). C'est une grandeur toujours positive.

*L'intégration de l'équation d'ARRHÉNIUS donne : $\text{Ln } k = \text{Ln } A_0 - \frac{E_a}{RT}$

Le graphe $\text{Ln } k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } A_0$ (Voir figure 6.4).

$$* \text{à } T_1 : \text{Ln } k_1 = \text{Ln } A_0 - \frac{E_a}{R T_1} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{à } T_2 : \text{Ln } k_2 = \text{Ln } A_0 - \frac{E_a}{R T_2} \dots\dots\dots(2)$$

$$(2) - (1) \rightarrow \text{Ln } \left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

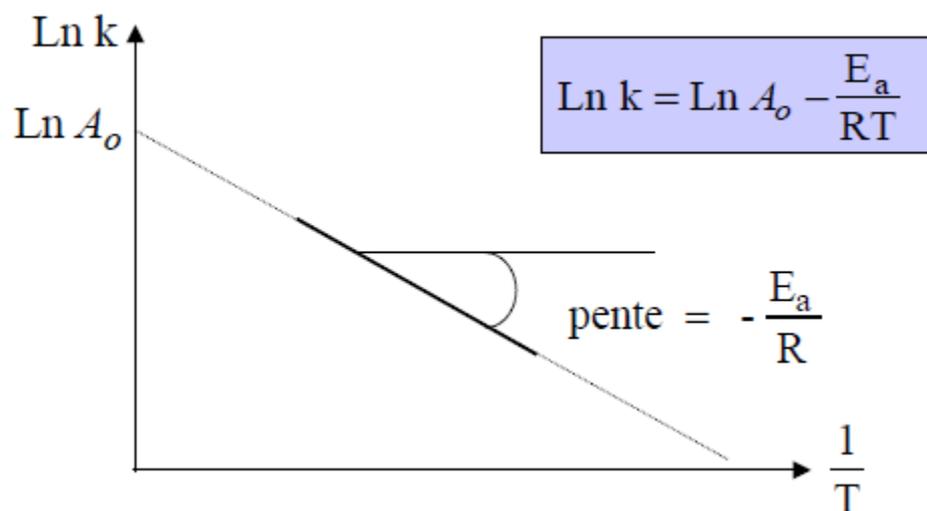


Figure 6.4. Représentation linéarisée de $\text{Ln}k$ en fonction de $1/T$.

***Energie d'activation :**

L'énergie d'activation (E_a) représente l'énergie nécessaire que les réactifs doivent posséder pour donner les produits. Autrement dit, (E_a) est la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits. Une représentation graphique de l'énergie d'activation est donnée par la Figure 6.5.

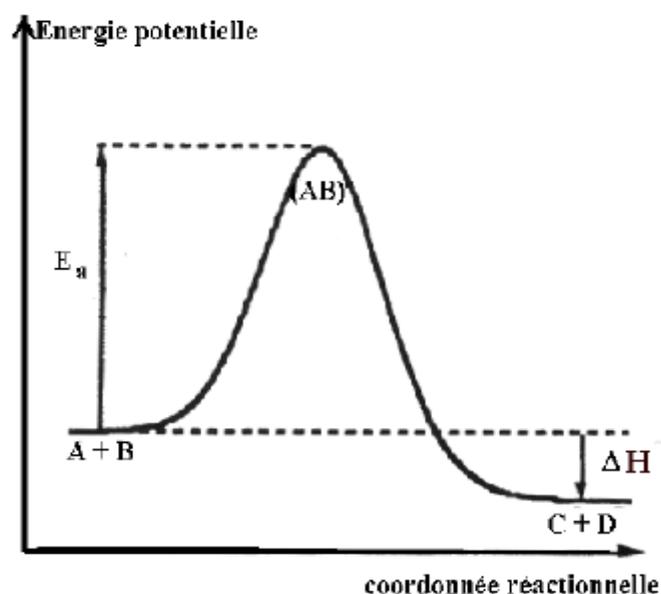


Figure 6.5. Représentation graphique de l'énergie d'activation.

***Interprétation physique de la loi d'Arrhenius :**

Pour les réactions bimoléculaires, la réaction entre A et B nécessite une collision entre une molécule A et une molécule B. A l'issue d'une collision, l'énergie cinétique des molécules est partiellement transformée en énergie interne du complexe formé lors de la rencontre. Seuls les

complexes qui auront emmagasiné une énergie supérieure à l'énergie d'activation E_a pourront réagir.

6.3.3. Influence du catalyseur :

Un catalyseur est une substance chimique qui agit sur les réactifs d'une réaction sans affecter les produits résultants. Le rôle du catalyseur est l'abaissement de l'énergie d'activation et par conséquent l'augmentation de la vitesse de la réaction.

$A + B + \text{catalyseur} \rightarrow C + D + \text{catalyseur}$. On distingue trois types de catalyse :

6.3.3.1. Catalyse homogène :

Le catalyseur et les réactifs sont donc de la même phase. Le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant).

6.3.3.2. Catalyse hétérogène :

Les réactifs et le catalyseur ne sont pas de la même phase. Le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse.

6.3.3.3. Catalyse enzymatique :

La catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une macromolécule d'origine biologique : une enzyme. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés.

6.4. Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction :

6.4.1. Méthode intégrale :

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

Si : $[A] = f(t)$ ou $\ln[A] = f(t)$ ou $\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite, alors l'ordre global de la réaction est respectivement 0, 1 ou 2.

6.4.2. Méthode différentielle :

Si la réaction admet un ordre : $v = k \cdot [A]^\alpha$

Soit : **$\ln v = \ln k + \alpha \cdot \ln[A]$**

La courbe représentant $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ est une droite de pente α .

6.4.3. Méthode du temps de demi-réaction :

A étant le réactif limitant, la manière dont $t_{1/2}$ dépend de $[A]_0$ est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A. Si :

$t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$	ordre = 0	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot a \cdot k}$
$t_{1/2}$ est indépendant de la concentration	ordre = 1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a \cdot k}$
$t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$	ordre = 2	$t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k \cdot [A]_0}$

Donc en étudiant l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$ on peut en déduire l'ordre de la réaction.

Exemple :

On s'intéresse à la réaction : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

Pour une solution contenant initialement du Fe^{3+} à 1 mol/L et du Sn^{2+} à 10^{-2} mol/L, le temps de demi-réaction est de 4 secondes. Ce temps reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est multiplié par 2.

1. Que peut-on conclure ?

Pour une solution contenant initialement de Sn^{2+} en large excès, on constate que le temps de demi-réaction double si on divise la concentration initiale de Fe^{3+} par 2.

2. Que peut-on conclure ?

3. Donner l'ordre global de la réaction.

Corrigé :

La vitesse s'exprime : $v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^\alpha \cdot [\text{Sn}^{2+}]^\beta$.

1. $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{Sn}^{2+}]_0$ car $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mol/L}$ et $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Dégénérescence de l'ordre en $\text{Fe}^{3+} \rightarrow v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Sn}^{2+}]^\beta$.

$t_{1/2}$ est indépendant de $[\text{Sn}^{2+}]_0 \rightarrow \beta = 1$

2. $[\text{Sn}^{2+}]_0 \gg [\text{Fe}^{3+}]_0$

Dégénérescence de l'ordre en $\text{Sn}^{2+} \rightarrow v = k_{\text{app}}' \cdot [\text{Fe}^{3+}]^\alpha$.

$t_{1/2}$ est proportionnel à $1/[\text{Fe}^{3+}]_0 \rightarrow \alpha = 2$

3. L'ordre global = $\alpha + \beta = 3$.

6.4.4. Méthode des réactifs en excès (dégénérescence de l'ordre) :

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

Si le mélange initial comporte un excès du réactif A par rapport au réactif B, B est le réactif limitant. Donc : $[A] \approx [A]_0$.

Ce qui donne : $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = k \cdot [A]_0^\alpha \cdot [B]^\beta = k_{\text{app}} \cdot [B]^\beta$ avec : $k \cdot [A]_0^\alpha = k_{\text{app}}$

Soit : $\text{Ln}v = \text{Ln}k_{\text{app}} + \beta \text{Ln}[B]$

L'ordre partiel β par rapport à B est l'ordre global apparent de la réaction. Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible de déterminer l'ordre partiel par rapport à ce seul réactif limitant.

Exercice 1 :

Soit la réaction suivante :



On obtient les résultats expérimentaux suivants :

T(°C)	0	6	12	18	24	30
K (mol/l.s)	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$11.8 \cdot 10^{-5}$	$24.5 \cdot 10^{-5}$	$48.8 \cdot 10^{-5}$	$100 \cdot 10^{-5}$	$208 \cdot 10^{-5}$

- 1) Quel est l'ordre de la réaction ?
- 2) La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhenius ?
- 3) Donner la valeur de l'énergie d'activation, sachant que la constante $R = 2 \text{ cal/K.mol}$

Corrigé :

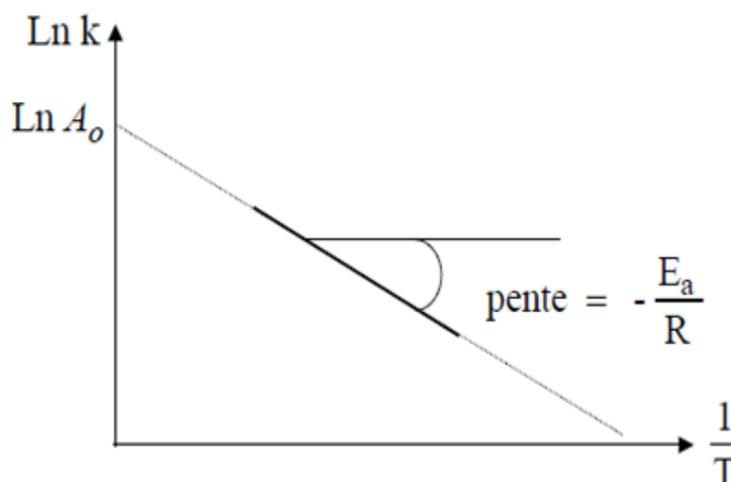
1/ L'ordre de la réaction est zéro, car l'unité de **K** est **mol/L.s**

2/ Loi d'Arrhenius :

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

On trace : $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite décroissante, la réaction obéit à la loi d'Arrhénius.



3/ Calcul de E_a :

$$\text{tg}\alpha = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = -R \cdot \text{tg}\alpha$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln(100 \cdot 10^{-5}) - \ln(24.5 \cdot 10^{-5})}{\frac{1}{24+273} - \frac{1}{12+273}} = -9975,17$$

Donc : $E_a = -2 (-9975,17) = 19950 \text{ cal/mol} = 19,95 \text{ Kcal/mol}$.