

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

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

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

ξ est l'avancement de la réaction à l'instant t

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

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

ν_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.

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 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 .

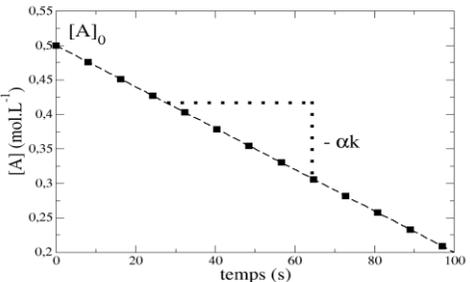
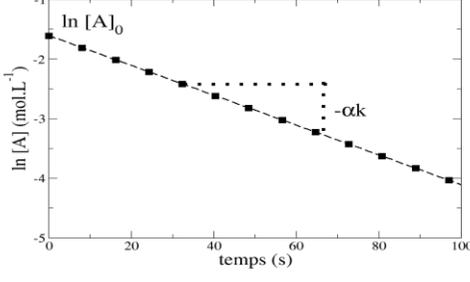
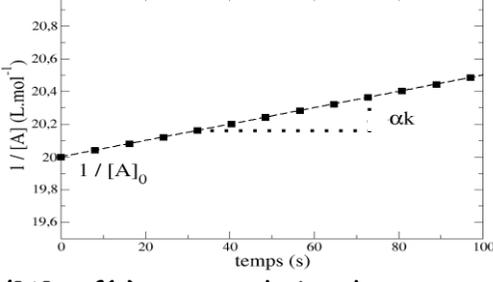
Pour établir l'évolution de la concentration de A en fonction du temps :

On écrit l'égalité : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$, α 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 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 $[A](t_{1/2}) = [A](0)/2$.

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

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 $p = 2$

FACTEURS CINETIQUES : 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.