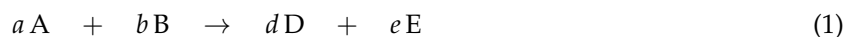


# Cinétique chimique

## A. Définitions

Dans toute cette partie, on s'intéresse à une réaction générale du type :



### A.1 Apparition et disparition

On définit la *vitesse de disparition* du réactif A, notée  $v_A$ , telle que  $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$ . La vitesse de disparition du réactif B s'exprime logiquement comme  $v_B = -\frac{d[B]}{dt}$ .

La *vitesse d'apparition* des produits D et E, sont définies telles que :  $v_D = \frac{d[D]}{dt}$  et  $v_E = \frac{d[E]}{dt}$ .

A ce stade, il semble important de noter que :

- toutes ces grandeurs définies sont *positives*
- $v_A \neq v_B$  et que  $v_E \neq v_D$

Toutes ces grandeurs quantifient la même chose : la variation temporelle de la concentration. Elles s'expriment donc en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

### A.2 Vitesse de réaction

On cherche à définir une grandeur relative à la réaction, et qui permette de renseigner sur la rapidité de la réaction. Pour ce faire, on définit, à partir de l'avancement volumique  $\xi_V$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### Définition C0.2.1 - Vitesse volumique de réaction $v$

On définit la vitesse volumique de réaction  $v$  (appelée communément vitesse de réaction), comme la dérivée temporelle de l'avancement volumique :

$$v = \frac{d\xi_V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (2)$$

Dans cette définition,  $\nu_i$  représente le coefficient stœchiométrique *algébrique* associé à l'espèce chimique  $A_i$ .

Concentrons-nous désormais sur le statut de réactif ou de produit, et sur la gestion des signes.

| Statut  | Signe de $v_i$ | Signe de $d[A_i]$ | Signe de $v$ |
|---------|----------------|-------------------|--------------|
| Réactif | $v_i < 0$      | $d[A_i] < 0$      | $v > 0$      |
| Produit | $v_i > 0$      | $d[A_i] > 0$      | $v > 0$      |

Pour terminer, et en accord avec le tableau précédent, on relie simplement la vitesse de réaction  $v$  aux vitesses de disparition et/ou d'apparition :  $v = \frac{v_i}{|v_i|}$ . On note aussi qu'une vitesse de réaction est nécessairement positive.

### A.3 Influence des concentrations

On s'intéresse toujours à la réaction (1).

#### Définition C0.2.2 - Loi de vitesse

Dans les cas où la réaction admet un ordre (toujours le cas en MP), la loi de vitesse s'écrit

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (3)$$

Dans cette relation,

$k$  est la *constante de vitesse de la réaction*. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction (voir Tableau 1).

$\alpha$ ,  $\beta$  sont les *ordres partiels* de la cinétique de cette réaction, relatifs respectivement à A et B, déterminés **expérimentalement**.

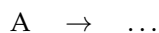
$\alpha + \beta$  représente l'*ordre global* de la cinétique de la réaction considérée.

Dans certains cas, il n'est pas possible de dégager un ordre global (ou même partiel). C'est le cas de la

synthèse de HBr pour laquelle la loi de vitesse est du type :  $v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$

## B. Ordres cinétiques

On se place dans le cas d'une réaction (restrictive, mais facilitante) du type :



et on note  $c$  la concentration en réactif A.

#### Définition C0.2.3 - Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de A initialement présente.

On notera que, dans le cas d'une cinétique d'ordre 1,  $t_{1/2}$  ne dépend pas de la concentration initiale  $c_0$ .

Le tableau suivant regroupe tout ce qu'il y a à retenir que les différents ordres classiques. La ligne « graphe à tracer » donne le graphique que l'on peut tracer pour avoir une relation linéaire entre les différentes grandeurs ; dans chaque cas, la pente est liée à la constante de vitesse  $k$ .

| ordre                   | 0                                                    | 1                           | 2                                                    |
|-------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|
| loi de vitesse          | $v = k [A]^0 = k$                                    | $v = k [A]^1 = k c$         | $v = k [A]^2 = k c^2$                                |
| équation différentielle | $-\frac{dc}{dt} = k$                                 | $-\frac{dc}{dt} = k c$      | $-\frac{dc}{dt} = k c^2$                             |
| expression de $c(t)$    | $c(t) = -k t + c_0$                                  | $c(t) = c_0 \exp(-k t)$     | $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k t$                  |
| unité de $k$            | $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\text{s}^{-1}$             | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| temps de demi-réaction  | $t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$                           | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k c_0}$                          |
| graphe à tracer         | $c = f(t)$                                           | $\ln c = f(t)$              | $\frac{1}{c} = f(t)$                                 |

TABLE 1 – Ordres cinétiques

## C. Facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre qui peut influencer la vitesse de la réaction. Pour faire influencer sur la vitesse d'une réaction, on peut regarder la loi de vitesse :  $v = k [A]^a$ . On peut donc jouer sur les concentrations et la constante de vitesse.

### C.1 Influence de la concentration

Hormis pour une cinétique d'ordre 0, la vitesse varie dans le même sens que la concentration en réactif. Augmenter la concentration de réactifs augmente donc la vitesse de réaction.

### C.2 Influence de la constante de vitesse $k$

Pour une réaction donnée, la constante de vitesse  $k$  dépend de la température.

#### Loi C0.2.1 - Loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse  $k$  évolue suivant la loi expérimentale d'ARRHÉNIUS, ci-dessous.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Dans cette relation,

$E_a$  est l'énergie d'activation du mécanisme réactionnel. Elle s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R$  est la constante des gaz parfaits et vaut  $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T$  est la température en K.

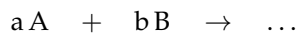
$A$  est un facteur pré-exponentiel dont l'unité dépend de l'ordre de la cinétique, puisqu'il a la même dimension que  $k$ .

Pour faire varier  $k$ , deux possibilités existent :

1. *Modifier la température* : quand la température augmente, la constante de vitesse augmente. Pour bloquer une cinétique, on tend donc à faire diminuer la température (congélation des aliments par exemple).
2. *Modifier l'énergie d'activation* : pour modifier l'énergie d'activation, il faut modifier le mécanisme en utilisant par exemple un catalyseur, qui va abaisser l'énergie d'activation, et donc augmenter la vitesse de la réaction.

## D. Cas à plusieurs réactifs

On s'intéresse ici aux réactions du type :



On suppose que la loi de vitesse est celle de l'équation (3) :  $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ .

Pour traiter ce genre de cas, on cherche à se rapprocher du cas traité précédemment. Deux méthodes existent.

### D.1 Situation stœchiométrique

Le principe est extrêmement simple : on place initialement les réactifs dans des proportions stœchiométriques :  $\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$  et on note  $c$  ce rapport. Ainsi,

$$\begin{aligned} v &= k [A]^\alpha [B]^\beta \\ &= k (a c)^\alpha (b c)^\beta \\ &= k a^\alpha b^\beta c^{\alpha+\beta} \\ &= k' c^{\alpha+\beta} \end{aligned}$$

On se retrouve donc à étudier une cinétique d'ordre  $\alpha + \beta$ , l'ordre global de la cinétique. Attention, la constante de vitesse  $k'$  n'est pas  $k$ .

### D.2 Dégénérescence de l'ordre

La méthode de **dégénérescence de l'ordre** repose sur le principe suivant : on place un des réactifs en grand excès (B dans le cas présent) :  $[B] \gg [A]$ .

On considère alors que la réaction ne modifie pas sa concentration de manière significative et on peut donc considérer  $[B] = \text{cste}$ . Ainsi,

$$\begin{aligned} v &= k [A]^\alpha [B]^\beta \\ &= k [B]^\beta [A]^\alpha \\ &= k'' c^\alpha \end{aligned}$$

On se retrouve donc à étudier une cinétique d'ordre  $\alpha$ , l'ordre partiel de la cinétique par rapport au réactif en défaut<sup>1</sup>. Attention, la constante de vitesse  $k''$  n'est pas  $k$  et est souvent appelée **constante apparente de vitesse**.

1. En mettant en excès le réactif A, on peut logiquement accéder à l'ordre partiel de la cinétique par rapport au réactif B,  $\beta$