

# CHAPITRE IX

## Cinétique Chimique, Réactivité

# Avancement de réaction

- $n_{i,0}$  moles de  $i$  à  $t = 0$  et  $n_i$  moles à  $t$ ,  
avancement de la réaction à  $t$  :

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} > 0$$

$\nu_i$  est le coefficient stoechiométrique de  $i$   
↗ lorsque la réaction avance.

**s'exprime en( mol)**

dépend des  $\nu_i$ , donc de la manière d'écrire  
l'équation chimique

# Vitesse de réaction

- vitesse de réaction = dérivée de  $\xi$  par rapport au temps

$$\omega = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

$\omega$  s'exprime en mol.s<sup>-1</sup>

$$\nu_i = \frac{dn_i}{dt}$$

est appelée vitesse de transformation du constituant i.

# Définition communément admise

- Si réactions dans un système fermé à  $V$  constant, (phase liquide), on définit une vitesse volumique de réaction

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i \cdot V} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_j}{dt}$$

- $C$  = Concentration
- $v$  s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

# Loi de vitesse

- = relation entre la vitesse et les concentrations de toutes les substances, ainsi que tous les autres facteurs qui ont une influence sur la vitesse.
- la loi de vitesse peut s'exprimer sous la forme d'un produit de deux fonctions

$$- v = k.g(C_i, \dots)$$

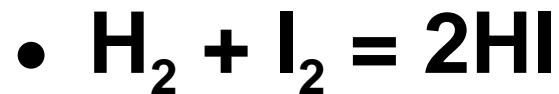
$g$  est fonction des concentrations,  $k$  est fonction des autres facteurs

La loi de vitesse doit être établie expérimentalement

# k

- k : coefficient de vitesse plutôt que constante de vitesse

- 
- Pour la réaction



- on peut établir que la loi de vitesse a la forme :

$$v = k \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

- $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$
- loi de vitesse différente

$$v = k \cdot \frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + K' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}$$

La loi de vitesse ne peut pas être déduite de l'équation bilan !

# Ordre de réaction

- La loi de vitesse peut se mettre sous la forme

$$v = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots = k \prod_i C_i^{n_i}$$

- La réaction admet un ordre  
Les exposants  $n_1, n_2 \dots$  sont des constantes = **ordres partiels**.  
( $n_i$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport au constituant  $i$ )



# Ordre global

$$n = \sum_i n_i$$

- valeurs les plus courantes des ordres partiels sont 1 et 2
- Si  $v$  ne dépend pas de  $C_i$ , on dit que la réaction est d'ordre 0 par rapport à  $i$

- le coefficient de vitesse s'exprime par le rapport

$$k = \frac{v}{\prod_i C_i^{m_i}}$$

- Sa dimension dépend de l'ordre global n de la réaction et est égale à  $[t^{-1} \cdot C^{1-n}]$
- Pour une réaction d'ordre 1, k s'exprime en  $s^{-1}$ .
- Pour une réaction d'ordre 2, en  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

# Rappels

- Dans les réactions simples, les ordres partiels peuvent se trouver = en valeur absolue aux coefficients stoechiométriques, **mais cela ne peut être prévu**
- les ordres partiels doivent toujours être déterminés **expérimentalement**

# Dégénérescence de l'ordre

- Si C d'une espèce active  $\sim$  constante: la C peut être regroupée avec le k pour simplifier la loi de vitesse
- Exemple  $A + B = P$
- loi :  $v = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$  et  $n = \alpha + \beta$
- Si  $C_B = C_{B0}$   $v = k_{obs} \cdot C_A^\alpha$  avec  $k_{obs} = k \cdot C_{B0}$

- La réaction apparaît d'ordre  $\alpha$  alors qu'elle est en réalité d'ordre  $\alpha + \beta$  .
  - Il y a dégénérescence de l'ordre.

$\alpha$  : ordre observé ou ordre apparent < **ordre global réel**

$k_{\text{obs}}$  : coefficient de vitesse observé ou apparent

# Dégénérescence

- Elle peut s'observer dans les cas suivants :
  - Un réactif est en Gd excès par rapport aux autres
  - Un réactif est reformé au cours de la réaction
  - C est maintenue constante par des facteurs extérieurs
    - réaction ds une solution tampon:

$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_{OH^-}^\gamma \quad \text{devient}$$

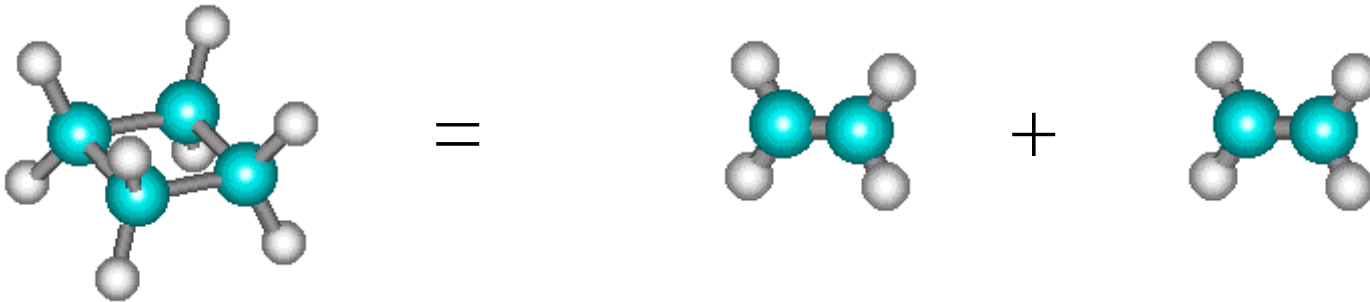
$$v = k_{obs} \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

$$k_{obs} = k \cdot C_{OH^-}^\gamma$$

# Réaction élémentaires

# Définitions

- Réaction en une seule **étape**, faisant intervenir seulement les réactifs
- ex :  $C_4H_8 = 2 C_2H_4$



- **molécularité** : nombre d'entités chimiques qui participent à une réaction élémentaire
- ex :  $C_4H_8 = 2 C_2H_4$  : molécularité = 1  
(mono-moléculaire)



- $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- Participation de deux molécules dans la réaction élémentaire. **Réaction bimoléculaire**

bimoléculaires les plus fréquentes

# réaction élémentaire

ordre global = nb de molécules qui entrent en contact (molécularité).

ordres partiels = nb de molécules de chaque espèce qui interviennent dans l'acte réactionnel

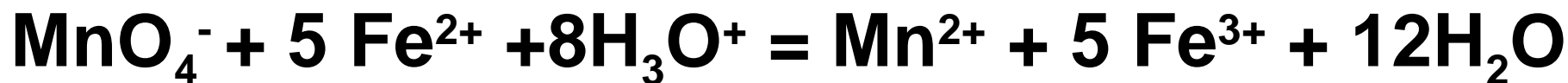
ex bimoléculaire élémentaire :  $v = k.C_A.C_B$

monomoléculaire élémentaire : ordre 1

# Réactions complexes

- Intervention de plusieurs entités pour la réaction, réaction non élémentaire

- ex :



- Somme des étapes élémentaires ds une réaction est appelée mécanisme réactionnel

# Réaction d'ordre 0

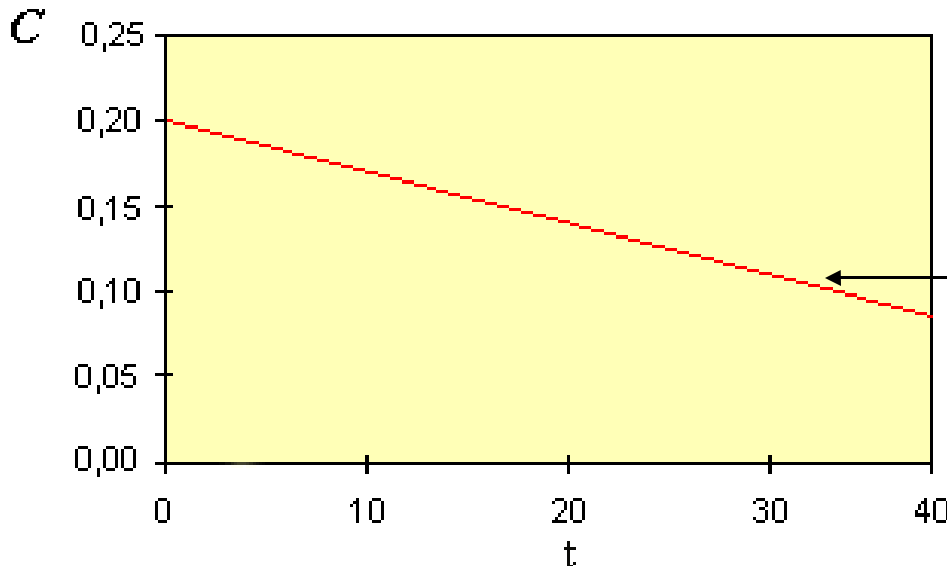
- **Loi de vitesse.**

Réactions dont la vitesse ne dépend pas de la C des réactifs, vitesse = cste.

$$v = - \frac{dC}{dt} = \text{Cte}$$

- Intégration :  $C_0 - C = k.t$

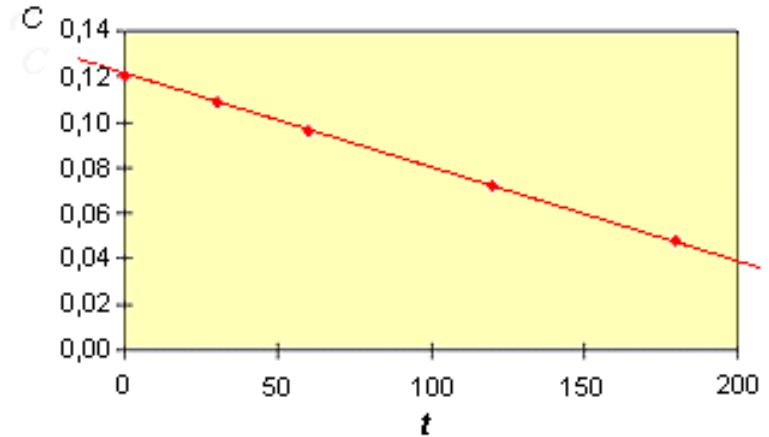
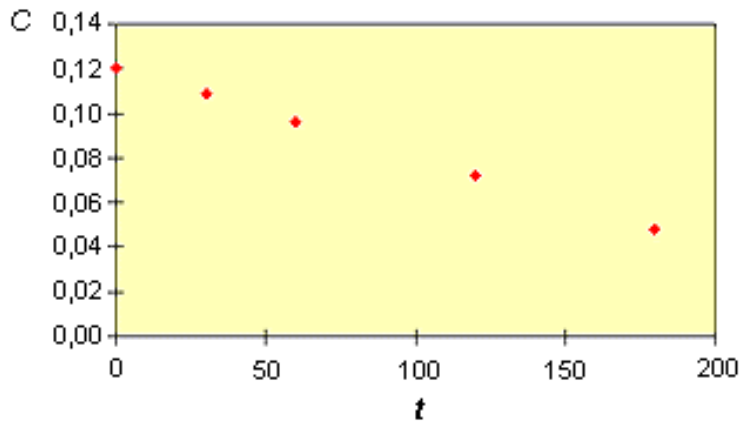
k en mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>



droite : pente = -k

# exemple

<b>t (s)</b>	0	30	60	120	180
<b>C</b>	0,120	0,109	0,096	0,072	0,048



coefficient de vitesse? On trouve :

<b>t (s)</b>	0	30	60	120	180
<b>C (mol L<sup>-1</sup>)</b>	0,120	0,109	0,096	0,073	0,049
<b>k x 10<sup>4</sup></b>		3,67	4,00	3,92	3,94

$$k = \frac{C_0 - C}{t}$$

# réaction d'ordre 1

- vitesse est proportionnelle à C d'un réactif A

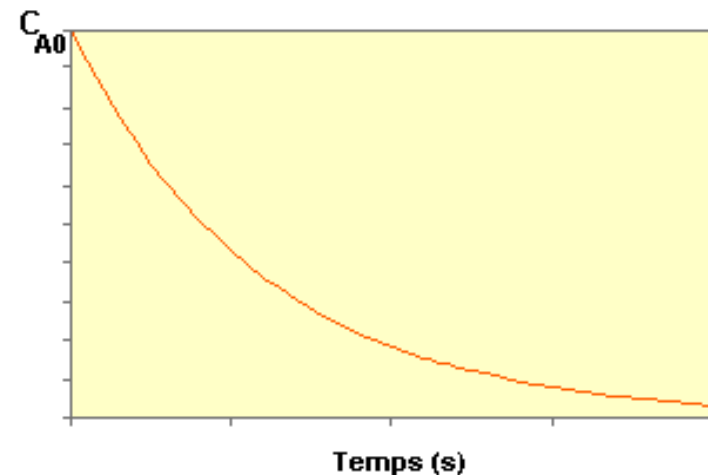
$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A$$

- intégration :

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k.t \quad \text{ou} \quad \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k.t \quad k \text{ en } s^{-1}$$

- D'où :

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp^{-k.t}$$



# Autre notation, ordre 1

- En notant :  $a = C_{A0}$

$$C_A = a - x \quad \ln \frac{a}{a - x} = k.t$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k.(a - x)$$

# Réaction d'ordre 2

- Réactions qui obéissent à une loi de vitesse

$$v = k.C_A^2 \quad \text{ou} \quad v = k.C_A.C_B$$

(selon ordre **partiel** = 1 ou 2)

- **Ordre 2 par rapport à un seul réactif :**

- Définition de la vitesse :  $v = \frac{1}{\nu_A} \times \frac{dC_A}{dt}$

- $2.A = P$  et  $\nu_A = -2$



- Ordre 2 :

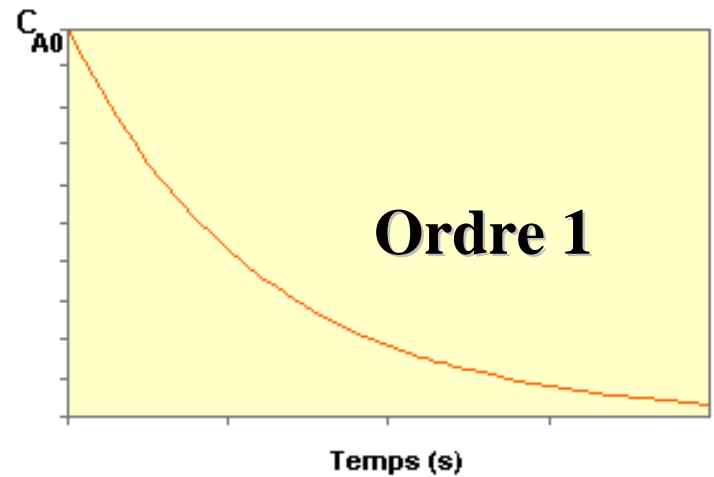
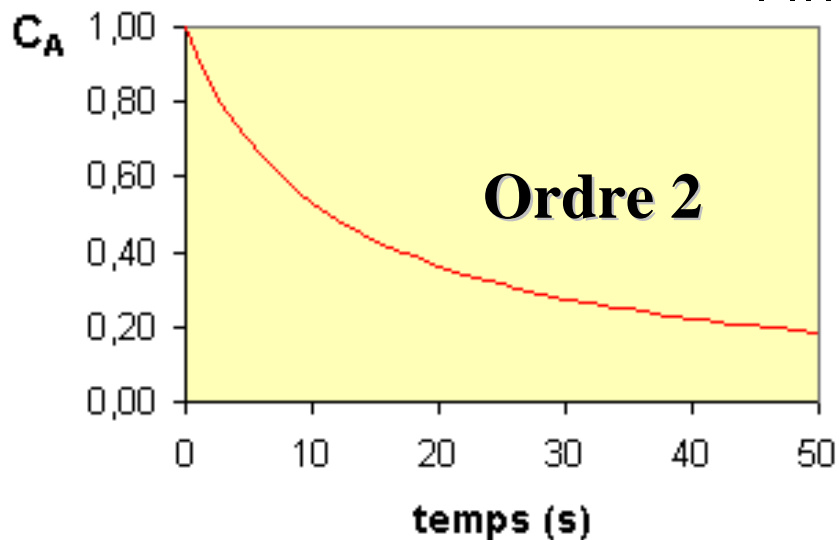
$$v = \frac{1}{v_A} \times \frac{dC_A}{dt} = k \times C_A^2$$

- intégration :  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = -v_A \cdot k \cdot t$

$$v_A = -2 \quad \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = 2 \cdot k \cdot t$$

- On en déduit

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + 2k.C_{A0}.t}$$



**décomposition suivant une réaction du 2ieme ordre plus lent que 1er ordre**

# Vérification du second ordre

- $v$  est proportionnelle à  $C^2$
- concentration, mesurées au cours du temps, suivent 
$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = 2.k.t$$

$$\frac{1}{C_A} = f(t) \quad \text{est une droite}$$

# Ordre partiel 1 par rapport à 2 réactifs

- **A + B = Produits**
- avec  $v = k[A][B]$  ou  $k.C_A.C_B$
- ordre global 2 et ordre 1 par rapport à chaque réactif
- Si les C initiales sont égales : on retrouve  $v = k C_A^2$
- concentrations initiales **différentes**
- on pose  $C_A = C_{A0} - x$        $C_B = C_{B0} - x$

- La vitesse se réécrit :  $v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt}$

$$\ln \frac{C_{A0} \cdot C_B}{C_{B0} \cdot C_A} = (C_{B0} - C_{A0})k.t$$

# Effet de la T°

- Loi d'Arrhénius

$$k = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}}$$

***E<sub>a</sub>* est l'énergie d'activation**

**A est le facteur préexponentiel**

**R (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)**

**T la T° en Kelvin**