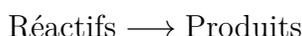


Cinétique chimique :



Ce fichier est préparé par **Compil'Court** d'ENSA Agadir.
Rejoignez nous sur nos réseaux sociaux :   
Let's make ENSA AGADIR great again!

Réaction chimique : C'est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées. Les espèces qui sont consommées sont appelées réactifs ; les espèces formées au cours de la réaction sont appelées produits. On écrit :



Temps de demi-réaction : Noté $t_{1/2}$ c'est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale x_f .

La vitesse de réaction : La valeur positive qui correspond à la quantité de réactifs transformés ou encore à la quantité de produits formés par unité de temps au cours d'une réaction chimique.

Vitesse de disparition d'un réactif et de formation d'un produit :

Disparition d'un réactif : Pour le réactif R dont la concentration est notée [R], la vitesse de disparition sera exprimée avec la formule :

$$v_d = -\frac{d[R]}{dt}$$

Apparition d'un produit : Pour le produit P dont la concentration est notée [P], la vitesse d'apparition sera exprimée avec la formule :

$$v_f = \frac{d[P]}{dt}$$

Au cours temps, la quantité de matière du réactif n_R diminue, donc $d[R]/dt$ est négatif. Or la vitesse est toujours positive ce qui justifie la présence du signe (-).

Soit la réaction suivante :



On écrit alors l'expression :

$$v = \frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

α, β, γ et δ sont les coefficients stœchiométriques.

Les facteurs qui influencent sur la réaction :

La vitesse d'une réaction dépend essentiellement de 3 facteurs :

- . La concentration des réactifs, et éventuellement de certains produits.
- . La température.
- . L'utilisation des catalyseurs.

⚠ À savoir : Un catalyseur est une substance chimique présente dans un système chimique en réaction qui accélère la vitesse de cette réaction, sans pour autant entrer dans le bilan réactionnel.

Influence des concentrations :

On a dans un certain domaine de température ou de pression, la vitesse de réaction est :

$$v = k [A]^a [B]^b$$

$$\begin{cases} a & : \text{Ordre partiel par rapport à A} \\ b & : \text{Ordre partiel par rapport à B} \\ a + b & : \text{Ordre global de la réaction} \\ k & : \text{C}^{\text{te}} \text{ de vitesse de réaction ne dépend que de la température} \end{cases}$$

Réaction d'ordre zéro :

Soit la réaction de type :



On a :

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t} \quad \text{en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Et pour le temps de demi réaction :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad t_{1/2} \text{ dépend de } [A]_0$$

Et pour vérifier que la réaction est d'ordre 0, on recourt à une des méthodes suivantes :

1. On calcule le rapport suivant : $\frac{[A]_0 - [A]}{t}$ pour des différentes valeurs de $[A]$ et de t si le rapport reste constant, la réaction est d'ordre 0.
2. On trace la courbe $[A] = f(t)$ si c'est une droite, la réaction est d'ordre 0.

Réaction d'ordre 1 :

Soit la réaction de type :



On a :

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) \quad k \text{ en s}^{-1}$$

Et pour le temps de demi réaction :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad t_{1/2} \text{ ne dépend pas de } [A]_0$$

Et pour vérifier que la réaction est d'ordre 1, on recourt à une des deux méthodes suivantes :

1. On calcule $\frac{1}{t} \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)$ pour différentes valeurs de $[A]$ et t . Si le rapport est constant alors la réaction est d'ordre 1.
2. On trace $\ln [A] = f(t)$, si c'est une droite, la réaction est d'ordre 1.

Réaction d'ordre 2 :

Soit la réaction : $A + B \longrightarrow C + D$, et :

Équation chimique		A	+	B	→	C	+	D
État initial	$t = 0$	$[A]_0$		$[B]_0$		0		0
État en cours	t	$[A]_0 - x$		$[B]_0 - x$		x		x

Si $[A]_0 = [B]_0$, alors :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad \text{en mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Et pour le temps de demi réaction :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad t_{1/2} \text{ dépend de } [A]_0$$

Si $[A]_0 \neq [B]_0$, alors :

$$([A]_0 - [B]_0) kt + C^{\text{te}} = \ln \left(\frac{[A]}{[B]} \right)$$

Et d'après les conditions initiales on a : $C^{\text{te}} = \ln \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right)$, donc :

$$([A]_0 - [B]_0) kt + \ln \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right) = \ln \left(\frac{[A]}{[B]} \right)$$

Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 2 :

1. On calcule $\frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$ pour différentes valeurs de t et $[A]$ si elle est constante, la réaction est d'ordre 2.
2. On trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$ si c'est une droite alors la réaction est d'ordre 2.

Réaction bi-moléculaire :

Soit la réaction suivante, dont l'ordre est égal à p par rapport à A, et nul par rapport à B :



Donc :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^p$$

Par suite :

$$\frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p \iff \frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha k dt$$

Si $p = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{[A]} &= -\alpha k dt \\ \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} &= - \int_0^t \alpha k dt \\ \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -\alpha k t \end{aligned}$$

On peut aussi déduire que :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

Si $p \neq 1$:

$$\frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^p} = - \int_0^t \alpha k dt$$

$$\frac{1}{1-p} \left(\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = -\alpha k t$$

$$\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} = (p-1)\alpha k t$$

Par suite si la fonction $f(t) = \frac{1}{[A]^{p-1}}$ est une droite alors la réaction est d'ordre p .

Détermination de l'ordre partiel :

Soit la réaction :



On a donc :

$$v = \frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k [A]^a [B]^b$$

Détermination de a : On utilise lors de l'étude un excès de B pour que sa variation soit constante au cours du temps :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k' [A]^a \quad k' = k [B]^b$$

Si par exemple $a = 0$, alors l'ordre par rapport à A est 0.

Pour la détermination de b on suit la même procédure.

Loi d'Arrhenius :

$$k = C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\begin{cases} C & : \text{Constante d'Arrhenius même unité de } k \\ R & : \text{Constante des gaz parfaits } R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ E_a & : \text{L'énergie d'activation en J.mol}^{-1} \\ T & : \text{La température en K} \end{cases}$$

Détermination de E_a :

$$\ln k = \ln C - \frac{E_a}{RT}$$

On peut tracer la fonction $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ on obtient une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$, sinon on calcule k en deux températures différentes :

$$\begin{cases} T_1 & : \ln k_1 = \ln C - \frac{E_a}{RT_1} \\ T_2 & : \ln k_2 = \ln C - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases} \implies \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\implies E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$