

SOLIS CONCEPTS Cinétique Chimique

Synthèse Générale

Synthèse : Généralité.

1-1 Définition : Cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution d'une réaction chimique dans le temps.

1-2 différents types de réactions :

On distingue trois types de réaction chimique : la réaction instantanée, la réaction lente, et la réaction infiniment lente.

* La réaction instantanée ou rapide :

C'est une réaction qui s'achève à l'instant même où les réactifs entrent en contact. Ex : les réactions de précipitation.

* La réaction lente :

Une réaction est lente si les organes de sens peuvent suivre son évolution au cours du temps. Ex : les réactions d'estérification.

* La réaction infiniment lente :

C'est une réaction dont son évolution prend quelques minutes, des jours ou même des mois. Ex : la formation de la rouille et du charbon.

2- Les facteurs cinétiques :

Les facteurs cinétiques sont des facteurs influant sur la vitesse d'une réaction. Ces facteurs sont : la température, les concentrations, et les catalyseurs.

2-1 Vitesse d'une réaction :

2-1-1 Définition : C'est la variation de la quantité de matière d'un ~~réactif~~ réactif ou d'un produit en fonction du temps. Soit l'équation bilan de la réaction :



a, b, c, d sont des coefficients stœchiométriques n_A, n_B, n_C, n_D sont des quantités de matières (nombre de moles) présentes dans

le milieu réactionnel à la date (t).

2.1.2) La vitesse moyenne.

* Vitesse moyenne de formation d'un produit = V_m

C'est le rapport de la variation de la quantité de matière, et la variation du temps.

$$V_m = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{mol/L} \cdot \text{s}^{-1} \quad ; \quad V_m = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{mol/s} \quad ; \quad V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \quad ; \quad V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

* La vitesse moyenne de disparition d'un réactif = V_m

C'est l'opposé du rapport de la variation de la quantité de matière et la variation du temps.

$$V_m = - \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{mol/s} \quad \Rightarrow \quad V_m = - \frac{(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1}$$

$$V_m = - \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{mol/L} \cdot \text{s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad V_m = - \frac{(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1}$$

2.1.3: La vitesse instantanée.

* Vitesse instantanée de formation d'un produit.

C'est la dérivée de la quantité de matière du produit par rapport au temps.

$$V = \frac{dc}{dt} \quad \text{ou} \quad V = \frac{dn}{dt} \quad \text{ou} \quad V = \frac{dx}{dt}$$

* Vitesse instantanée de disparition d'un réactif.

C'est l'opposé de la quantité de matière par rapport au temps.

$$V = - \frac{dc}{dt} \quad \text{ou} \quad V = - \frac{dn}{dt} \quad \text{ou} \quad V = - \frac{dx}{dt}$$

Remarque: Si le mélange réactionnel est gazeux, la concentration d'un constituant est proportionnelle à sa pression. D'après l'équation des gaz parfaits:

$$P \cdot V = n R T, \quad P = \frac{n}{V} \times R T \text{ avec } \frac{n}{V} = C$$

$$P = C R T \Rightarrow C = \frac{P}{R T} \text{ on peut que}$$

$$V = \frac{dC}{dt} \text{ avec } V = \frac{-d(P/RT)}{dt} \Rightarrow V = \frac{-dP}{R T dt}$$

$$\boxed{V = \frac{-1}{R T} \times \frac{dP}{dt}}$$

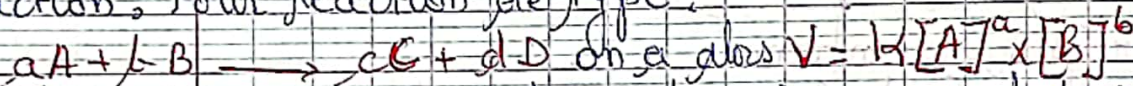
P = pression partielle d'un constituant

R = Constante de gaz parfait ($R = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ou la constante de Boltzmann, $R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = Température absolue du gaz ($T = t^{\circ} + 273^{\circ} \text{K}$)

Synthèse 2: Ordre d'une réaction

L'expérience montre qu'à une température donnée la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs. Chaque concentration étant affectée d'un exposant égal au nombre de moles de constituant qui participent à la réaction. Pour réaction de type:



K est une constante qui dépend uniquement de la température

K = Constante de vitesse.

En plus si $[A] = [B]$, On obtient: $V = [A]^a \times [A]^b = V = [A]^{a+b}$

avec $a+b = n$ d'où $V = K[A]^n$

Le nombre $n = a+b$ est appelé ordre de la réaction

Si $n=1$, la réaction est du 1^{er} ordre (réaction d'ordre 1)

Si $n=2$, la réaction est du 2nd ordre (réaction d'ordre 2)

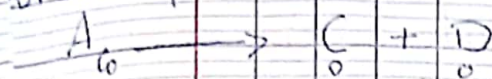
2-1: Les réactions d'ordre 1

Définition: L'ordre d'une réaction est la somme des coefficients stœchiométriques, des réactifs.

2-1-1: La loi de la transformation d'ordre 1:

Soit la réaction suivante:

et indépendant de la réaction init. initiale (C_0)



à $t=0$

à $t \neq 0$ $C_0 - x$ x x Avec $C = C_0 - x$

la vitesse de disparition d'un constituant A est $V = \frac{dc}{dt}$
 Par ailleurs, la constante de vitesse de cette réaction

$$V = K[A] \text{ avec } [A] = C \quad V = KC$$

$$\frac{dc}{dt} = KC \Rightarrow \frac{dc}{C} = -K dt ;$$

$$\int_0^C \frac{dc}{C} = \int_0^t -K dt ; \quad \int_0^C \frac{1}{C} dc = -K \int_0^t dt$$

$$[\ln(C)]_0^C = -K[t]_0^t, \quad \ln(C) - \ln(C_0) = -K[t - 0]$$

$$\ln(C) - \ln(C_0) = -Kt \Rightarrow Kt = \ln(C_0) - \ln(C)$$

$$Kt = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

NB: $\ln a - \ln b = \ln\left(\frac{a}{b}\right)$; $\ln a = b \Rightarrow a = e^b$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt \Rightarrow \frac{C_0}{C} = e^{Kt} \Rightarrow C = \frac{C_0}{e^{Kt}} ; C = C_0 \times \frac{1}{e^{Kt}} \Rightarrow$$

$$C = C_0 e^{-Kt}$$

* Temps de demi-réaction : $t = \frac{1}{2}$

Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est ce temps au bout duquel la moitié de la substance réagissante disparaît

Expression du temps de demi-réaction

On sait que $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt$

$$\ln\left(\frac{C_0}{\frac{C_0}{2}}\right) = Kt_{1/2} ; t = t_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{\frac{C_0}{2}}\right) = Kt_{1/2} \Rightarrow \ln\left(\frac{2C_0}{C_0}\right) = Kt_{1/2}$$

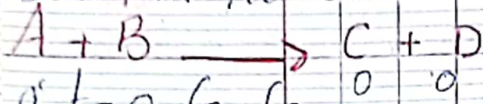
$$\ln(2) = Kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K} \text{ ou } t_{1/2} = \frac{0,69}{K}$$

NB Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la réaction initiale (C_0)

2.2) Réaction d'ordre 2:

2.2.1) Loi de la transformation d'ordre 2:

Soit la réaction



à $t=0$ C_0 C_0 0 0

à $t > 0$, $C = C_0 - x$ $C_0 - x$ x x

La vitesse de disparition du constituant K est:

$$V = -\frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Si K est la constante de vitesse, la vitesse de disparition de A peut s'écrire:

$$V = K[A][B]$$

à $t > 0$, $[A] = [B] = C$

$$\Rightarrow V = KC \times C \Rightarrow V = KC^2 \quad (2)$$

$$\Rightarrow V = V$$

$-\frac{dC}{dt} = KC^2$ par changement de variable

$$-\frac{dC}{C^2} = K dt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{-dC}{C^2} = \int_0^t K dt ; \int_{C_0}^C \frac{-1}{C^2} dC = K \int_0^t dt \left[\frac{1}{C} \right]_{C_0}^C = Kt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt \Rightarrow \frac{1}{C} = Kt + \frac{1}{C_0}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{C_0 Kt + 1}{C_0} \Rightarrow C = \frac{C_0}{C_0 Kt + 1}$$

* Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

On sait que $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt$

Si $C = \frac{C_0}{2}$, $t = t_{1/2}$

$$\frac{1}{\frac{C_0}{2}} - \frac{1}{C_0} = Kt_{1/2} \Rightarrow \frac{2}{C_0} - \frac{1}{C_0} = Kt_{1/2}$$

$$k^{1/2} = \frac{1}{C_0} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{1}{K C_0}$$

NB Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction dépend de la vitesse initiale V_0

Synthèse 3) Mesure de la vitesse d'une réaction

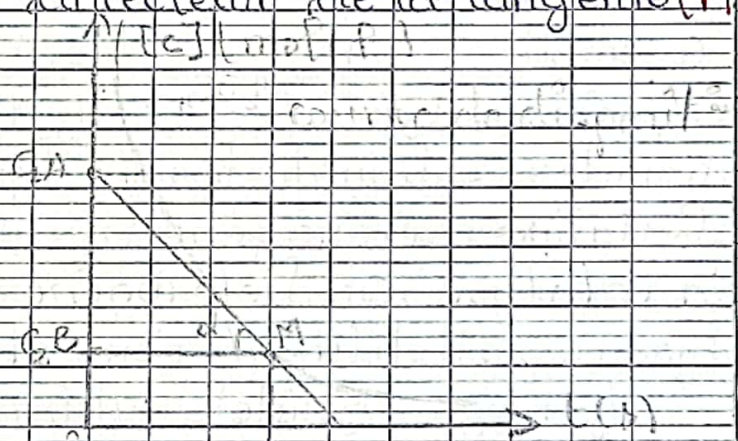
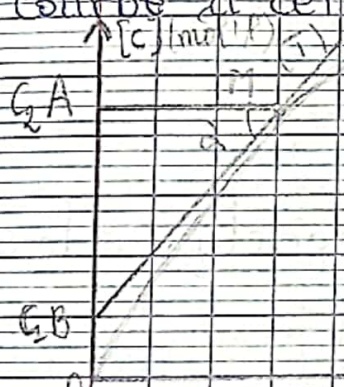
3.1) Méthode physique

Elle consiste à suivre l'évolution de la réaction à travers certaines grandeurs physiques comme l'indice de réfraction. Cette méthode ne perturbe pas le milieu réactionnel et permet une évolution continue du système.

3.2) Méthode chimique

Elle consiste à doser la quantité d'un produit ou d'un réactif dans le but de tracer la courbe donnant l'évolution de la concentration de ce produit ou de ce réactif en fonction du temps.

La vitesse à un instant, est numériquement égale à la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente (T) à la courbe à cet instant.



Courbe de formation d'un produit = courbe de disparition d'un réactif

$$V = \tan \alpha = \frac{AB}{AM} = \frac{C_2 - C_1}{t}$$

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t}$$

Synthèse 4. Catalyse

4-1) Définition:

- La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique.

- Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaître dans le bilan de la réaction.

4-2) Propriétés de la catalyse:

- Un catalyseur modifie la vitesse d'une réaction sans changer les proportions des produits.

- Lorsque plusieurs réactions sont possibles à partir des mêmes réactifs, un catalyseur est spécifique.

- Il ne catalyse que l'une d'entre elles.

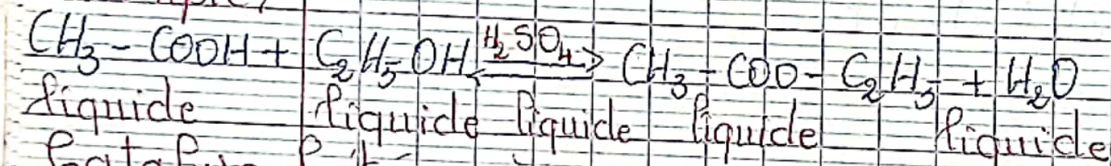
- Pour les réactions réversibles, un catalyseur agit dans les deux sens, sans modifier la composition du mélange à l'équilibre.

4-3) Catalyse homogène et hétérogène:

- Catalyse homogène:

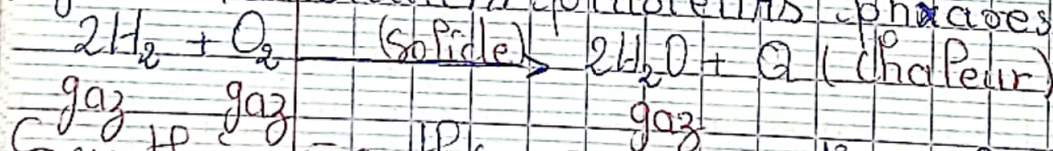
La catalyse est homogène lorsque les réactifs et le catalyseur constituent en une seule phase.

Exemple:



- Catalyse hétérogène:

La catalyse est hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur constituent plusieurs phases.



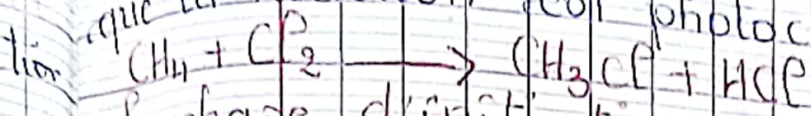
Synthèse 5: Mécanisme réactionnel

5-1) Définition

Une réaction en chaîne est une réaction comportant trois phases: phase d'initiation, phase de propagation et phase de rupture (ou terminaison).

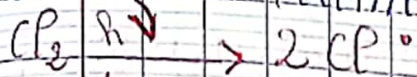
- Mécanisme de la synthèse de chlorure d'hydrogène:

Le mélange, à volume égale CH_4 et Cl_2 réagit vivement en présence de la lumière ultra-violet (ou visible). On dit que la réaction est photochimique.



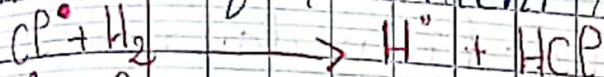
* La phase d'initiation

Au cours de cette phase, les centres actifs sont créés par l'action de la lumière.



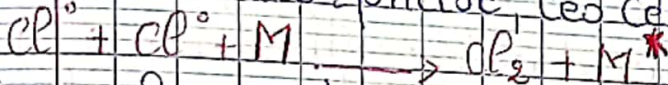
* Phase de propagation

Au cours de cette phase les centres actifs assurent la formation et la disparition des centres actifs assurant la formation des produits.



* Phase de rupture

Au cours de cette phase les centres actifs disparaissent.



M désigne le partenaire de choc qui absorbera une partie de l'énergie disponible au moment du choc produisant le dichlore (Cl_2).

M* désigne une partie M possédant une surplu d'énergie.

NB l'énergie d'ionisation d'une mole est :

$$E = N \times h\nu$$

la longueur d'onde : $\lambda = c \times T$

la période $T, T = \frac{\lambda}{v}$

$$\lambda = c \times T = c \times \frac{\lambda}{v} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{v} \text{ donc } v = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = N \times h \times \frac{c}{\lambda}$$

h : constante planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
 λ : longueur d'onde

c : célérité de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

N : nombre d'Avogadro ($N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)