

CINETIQUE CHIMIQUE

Objet : Il s'agit d'étudier les vitesses des réactions, donc l'influence du facteur temps dans les réactions chimiques.

I. Vitesse d'une réaction

1) Rappel avancement d'une réaction

Pour une réaction chimique notée: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \Leftrightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$

Qu'on note aussi: $\sum_i \bar{\nu}_i A_i = 0$ avec $\begin{cases} \bar{\nu}_i = \nu_i > 0 \text{ pour les produits} \\ \bar{\nu}_i = -\nu_i < 0 \text{ pour les réactifs} \end{cases}$

Soit dn_i la variation du nombre de moles d'un constituant i au cours de la réaction.

L'avancement de la réaction est ξ tel que $d\xi = \frac{dn_i}{\bar{\nu}_i}$

D'où pour un système fermé le nombre de moles du constituant i à l'instant t est :

$$n_i = n_{i0} + \int_{\xi_I}^{\xi_F} \bar{\nu}_i d\xi = n_{i0} + \bar{\nu}_i (\xi_F - \xi_I)$$

2) Vitesse d'une réaction

C'est une grandeur qui doit nous renseigner sur le rythme de consommation des réactifs ou de formation des produits.

a) Vitesse globale : $\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt}$ Cette vitesse est indépendante du constituant i .

On peut l'écrire: $\mathcal{V} = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{dn_i}{dt}$ son unité est (mol.s⁻¹)

b) Vitesse volumique globale :

Pour un système dont le volume V_s est constant on peut définir la vitesse : $V = \frac{dx}{dt}$ avec

$x = \frac{\xi}{V_s}$: l'avancement volumique de la réaction.

Qu'on peut encore écrire : $V = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ son unité est (mol.l⁻¹.s⁻¹)

3) Vitesse de formation- vitesse de disparition

➤ Vitesse de formation : la Vitesse de formation d'un constituant A_i

(produit) est $\mathcal{V}_{fi} = \frac{dn_i}{dt}$ son unité est (mol.s⁻¹)

➤ Vitesse de disparition

De même la vitesse de disparition d'un constituant A_i (réactif) est : $\mathcal{V}_{di} = -\frac{dn_i}{dt}$ (mol.s⁻¹)

➤ Vitesse volumiques de formation ou de disparition :

On peut aussi définir les vitesses volumiques de formation ou de disparition dans le cas

d'une solution de volume constant, ainsi on aura : $V_{fi} = \frac{d[A_i]}{dt}$ $V_{di} = -\frac{d[A_i]}{dt}$

Remarques :

- Les vitesses de disparition ou de formation peuvent-être reliée à la vitesse globale par : $\mathcal{V}_{di} = \bar{v}_i \cdot \mathcal{V}$ Et $\mathcal{V}_{fi} = \bar{v}_i \cdot \mathcal{V}$ de même pour les vitesses globales.
- En général on utilisera la vitesse volumique globale.
- L'utilisation des concentrations dans les expressions de vitesse n'est valable que pour des solutions homogènes, sinon il faut utiliser les quantités de matières.

II. Ordre d'une réaction

1) Loi de Van't Hoff

Van't Hoff a fait le raisonnement suivant :

Soit une réaction totale : $A+B \rightarrow C+D+\dots$

Pour que A et B réagissent, il faut qu'il y ait collision (choc) entre les particules des réactifs, celles-ci sont d'autant plus probables que la concentration des réactifs est plus grande. Il

conclut alors que la vitesse de la réaction est $V = k[A][B]$

Avec k le coefficient de vitesse qui dépend de la réaction considérée et de la température.

Il généralise cette définition à une réaction quelconque :

Soit la réaction : $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$

$$V = k \prod_i [A_i]^{v_i}$$

Expérimentalement on remarque que cette relation n'est pas suivie pour la plupart des réactions et que seules certaines réactions dites simples ou élémentaires la suivent.

Exemple : la réaction de substitution $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

La vitesse de la réaction s'écrit : $V = [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$ donc suit la loi de Van't Hoff.

2) Ordre d'une réaction

a) Définition

L'expérience montre que beaucoup de réactions suivent une loi qui ressemble à celle de Van't Hoff. Ainsi la vitesse de réaction s'écrit pour celles-ci :

$$V = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$$

Avec : k : coefficient de vitesse

i porte sur tous les réactifs,

α_i est l'ordre partiel de la réaction/à A_i n'est pas forcément égal à v_i

$\sum \alpha_i$ est l'ordre global de la réaction.

Remarque : Les ordres α_i sont déterminés expérimentalement.

b) Exemples

Pour la réaction : $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

La vitesse de la réaction est : $V = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

L'ordre /à NO $\alpha_{\text{NO}} = 2$

L'ordre partiel/ H_2 : $\alpha_{\text{H}_2} = 1$

L'ordre global de la réaction est : $\alpha = 3$

Pour la réaction : $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$

$$V = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}$$

Ordre/CO :.....
Ordre/Cl₂ :.....
Ordre global :.....

Pour la réaction : $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$
 $V = [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$

Ordre/ :.....
Ordre/ :.....
Ordre global :.....

☞ Cette réaction est appelée réaction de substitution nucléophile SN et puisque elle est d'ordre globale 2, elle est dite SN₂.

➤ **Remarque :**

Certaines réactions n'ont pas d'ordre, comme la réaction : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$

$$V = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + K' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

III. Influence de la température

1) Coefficient de vitesse

L'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la vitesse de réaction due à l'augmentation du coefficient de vitesse k.

D'ailleurs Arrhenius a montré que le coefficient de vitesse k a comme expression :

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

T : la température en K

R : constante des gaz parfaits

E_a est l'énergie d'activation (positive), elle représente la barrière à franchir par les réactifs pour passer à l'état des produits.

A : facteur de fréquence

C/C : Le coefficient de vitesse k croît en fonction de la température, donc la vitesse aussi.

2) Energie d'activation

Considérons une réaction chimique pour laquelle l'énergie du système chimique E évolue en fonction d'une variable du système qui caractérise l'évolution du système qu'on appelle courant réactionnel et noté (cr) et qu'on suppose qu'elle a l'allure suivante par exemple:

Notons que la réaction est exothermique donc favorable (n'a pas besoin d'énergie car elle la produit). Pourtant pour que les réactifs passent à l'état de produits il faut disposer de l'énergie E_a.

