

CINETIQUE CHIMIQUE

La thermochimie (2^{ème} principe) permet de prévoir l'évolution spontanée d'une réaction chimique.

Les réactions chimiques ne sont pas instantanées (brutales): La cinétique chimique étudie leur évolution au cours du temps.

Cinétiques chimiques = Vitesse de réactions

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques.



Deux questions se posent lorsqu'on étudie une réaction chimique.

L'aspect thermodynamique: Quelles réactions sont possibles ? Quels sont leurs taux d'avancement à l'équilibre ?

1) **Est-il possible que la réaction ait lieu ?**

La réponse à ces questions nous fournira une condition

L'aspect cinétique: Combien de temps faudra-t-il pour arriver à cet état final d'équilibre.

2) **Dans quelles conditions la réaction s'effectuera-t-elle assez rapidement pour que la vitesse soit mesurable?**

➤ Toute réaction chimique demande un certain temps pour que tous ses réactifs se transforment en produits.

➤ *L'étude de la cinétique d'une réaction a essentiellement pour but de savoir qu'elles sont les conditions expérimentales optimales dans lesquelles doit se faire la réaction*

Classification cinétique des réactions naturelles

a) Réaction rapide

Une réaction est dite rapide lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux. La réaction semble achevée à l'instant où les réactifs entre en contact.

Exemple: Les explosion, réactions de précipitation, réaction acide-base

b) Réaction lente

Une réaction est dite lente lorsque son déroulement dure de quelques secondes à plusieurs heures

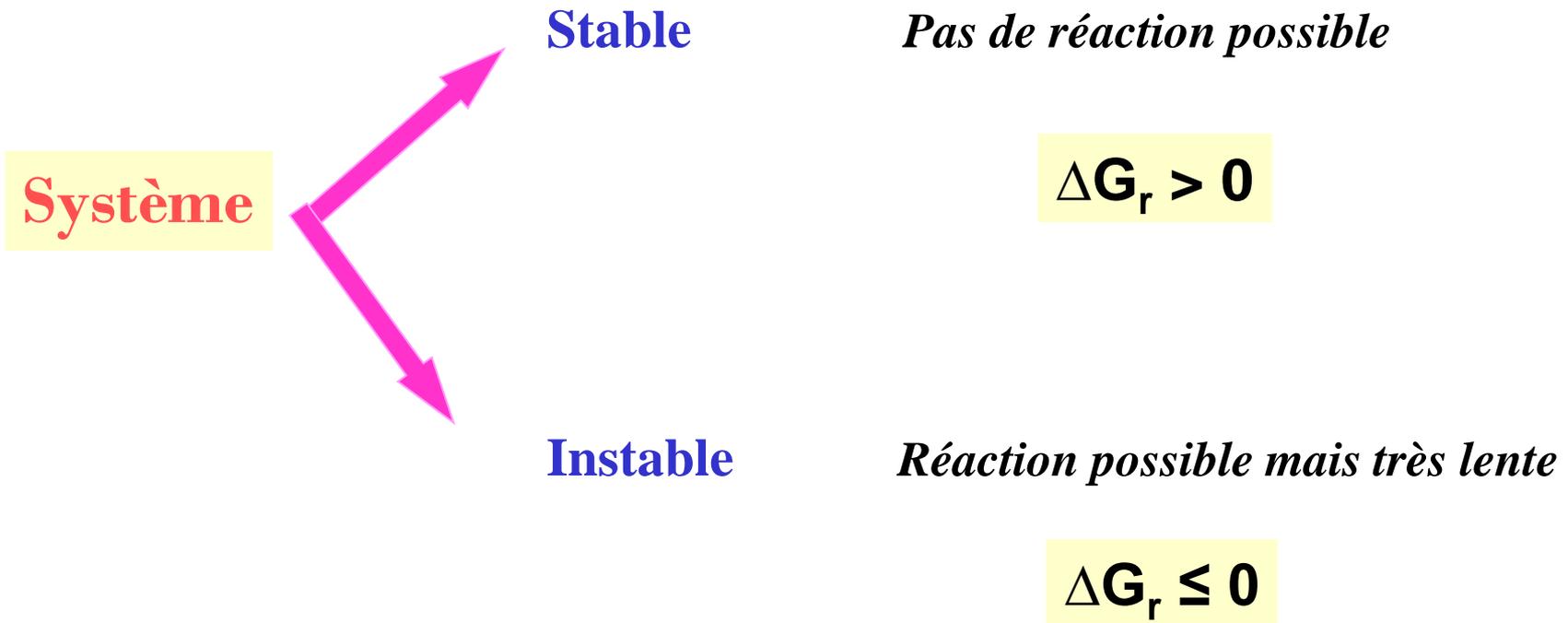
Exemple: Des réactions d'oxydo-réduction

c) Réaction très lente

Une réaction est dite très lente lorsqu'elle ne s'achève qu'au bout de plusieurs années voire plusieurs siècles.

Exemple: La formation du charbon ou du pétrole

Évolution du système chimique



A retenir:

- ✓ Certaines réactions se produisent très lentement, d'autres très rapidement.
- ✓ Une réaction thermodynamiquement possible peut être extrêmement lente.

Quelle est l'importance pratique et théorique de la cinétique chimique?

CINETIQUE CHIMIQUE

Les réactions chimiques ne sont pas instantanées (brutales): La cinétique chimique étudie leur évolution au cours du temps.

Définition

La **cinétique** chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Elle consiste à suivre l'évolution des réactions chimiques (apparition d'un produit, disparition d'un réactif) en fonction du temps.

Intérêt de la cinétique chimique

- La cinétique chimie permet de déterminer les facteurs qui peuvent influencer la vitesse des réactions et permet d'augmenter le rendement du produit recherché.
 - * Les trois principaux facteurs cinétiques
 - Les concentrations initiales des réactifs,**
 - La température**
 - La présence d'un catalyseur**
- Il est très important notamment pour les industriels qui sont en permanence à la recherche de process permettant de gagner du temps sur les vitesses de fabrication afin d'augmenter leur productivité.
- L'environnement est également concerné avec l'étude de la dégradation des composés chimiques, des déchets présents dans la nature (influence des UV, de la température...)

Objectifs de Cinétique Chimiques

1) Donner la définition et l'expression de la vitesse d'une réaction.

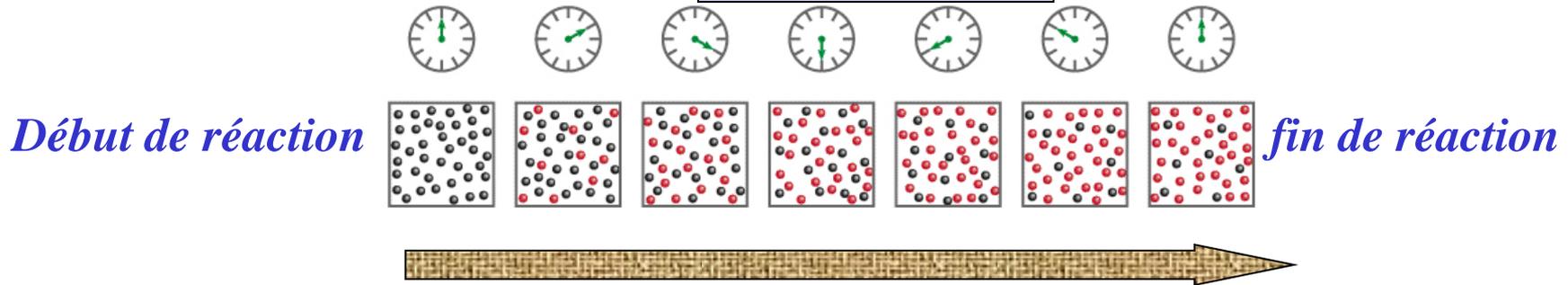
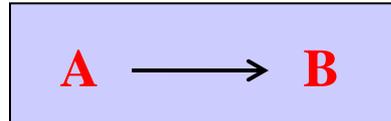
2) Donner les définitions de l'ordre global et de l'ordre partiel,

3) Déterminer la loi de vitesse à partir des résultats expérimentaux

La vitesse de réaction

Définition: La vitesse de réaction est la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit dans le temps (en mol.l⁻¹.s⁻¹)

Soit la réaction suivante:



Augmentation de nombre de mole de produits et diminution de nombre de mole des réactifs

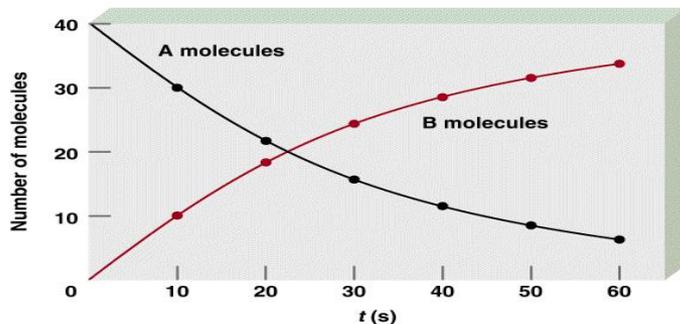
Par définition l'expression de la vitesse de cette réaction est :

$$\text{vitesse} = v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

La vitesse de la réaction est toujours positive, donc pour un réactif, on met un signe négatif car

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0$$

HATE OF REACTION



La vitesse de réaction

➤ pour la réaction $2A \rightarrow B$:

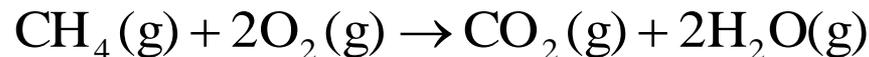
$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

car A disparaît deux fois plus vite que B apparaît

➤ en général, pour la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Exemple: Écrivez l'expression de la vitesse de la réaction suivante:



Solution:

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Facteurs cinétiques

On considère la réaction chimique: $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

- La vitesse de réaction dépend de facteurs cinétiques tels que:
- La température,
 - La concentration des réactifs.
 - L'utilisation des catalyseurs
 - Surface de contacts (temps de contact)

Il est alors possible de donner une relation de définition de la vitesse:

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

- La constante de proportionnalité k est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants a et b sont les **ordres de réaction**.
- L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire.
- On dit que la réaction est d'ordre a par rapport à **A**, et d'ordre b par rapport à **B**.
- La **somme** de a et b ($a + b$) est l'**ordre global** de la réaction.
- **Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique.** Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Les lois de vitesse

Déterminer la constante de vitesse

Il est facile de déterminer la constante de vitesse (k) lorsque l'on connaît l'équation de la loi de vitesse.

L'expression de loi de vitesse: **Vitesse = $k[A]^m[B]^n$**

Donc
$$K = \frac{\text{vitesse}}{[A]^m [B]^n}$$

Le k représente la constante de vitesse.

Si k est un petit chiffre, cela indique une réaction lente.

Si k est un grand chiffre, la réaction est rapide.

Unité de K dépend de l'ordre globale de la réaction

Peut importe l'expérience que l'on va choisir, la valeur de la constante sera toujours la même.

Les lois de vitesse et ordre de réactions

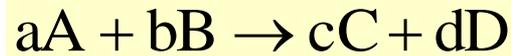
La loi de vitesse relie la vitesse d'une réaction aux concentrations des réactifs et une constante de proportionnalité (la constante de vitesse)

La loi de vitesse que nous recherchons est relativement simple : elle dépend des **concentrations des réactifs**, affectées d'un **exposant** (c'est lui qui nous intéresse)

- Afin de déterminer **l'effet de la concentration d'un réactif sur la vitesse** de la réaction, les concentrations des **autres réactifs doivent être fixes**
- L'allure des courbes de concentration en fonction du temps varie beaucoup selon l'ordre de la réaction
 - ✓ **Réaction d'ordre zéro?**
 - ✓ **Réaction d'ordre 1?**
 - ✓ **Réaction d'ordre 2?**
 - ✓ **réaction sans ordre s'exprime pas sous la forme précédente?**

Les lois de vitesse

En général, pour la réaction



$$v = k[A]^x [B]^y$$

La plupart du temps: $x \neq a, \quad y \neq b$

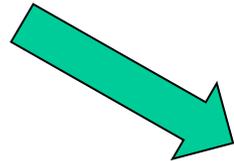
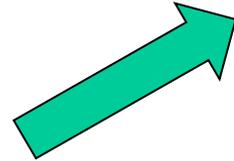
❖ *La somme des exposants dans la loi de vitesse (dans cet exemple, $x + y$) est l'ordre global de la réaction*

❖ *Dans cet exemple, la réaction est d'ordre partiel x en A et d'ordre partiel y en B*

**La méthode des vitesses initiales
ou méthode d'isolation**

Plusieurs expériences

Afin de
déterminer la loi
de vitesses, on
utilise



La méthode des vitesses intégrées

Une seule expérience

**variation des concentrations en
fonction du temps**

La méthode des vitesses initiales

- La méthode des **vitesses initiales (relatives)** permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs.
- Pour ce faire, on compare les vitesses initiales *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois.

Expérimentalement, il est possible de mesurer les vitesses initiales d'une réaction chimique. Cette méthode permet de calculer la valeur des exposants (m et n) que l'on retrouve dans l'expression de la loi de vitesse.

Exemple 1: Le tableau suivant montre les concentrations initiales, ainsi que les vitesses initiales, pour 3 expériences impliquant la réaction :



Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl ₂] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl ₂] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

- Entre la ligne 1 et la ligne 3, la [NO] double, alors que [Cl₂] reste constante.
- Puisque c'est [NO] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à NO(g) en faisant le rapport entre les vitesses initiales 3 et 1.
- De façon générale, le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^m$$

Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl ₂] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

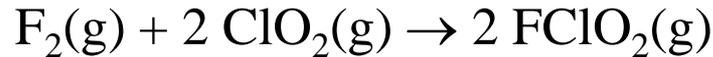
- Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{9,08 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^m = 4$$

- Donc, puisque $2^m = 4$, m , qui est **l'ordre de réaction par rapport à NO(g), est égal à 2.**

Détermination de la lois de vitesse par La méthode des vitesses initiales

Exemple 2:



<u>[F₂] (M)</u>	<u>[ClO₂] (M)</u>	<u>vitesse initial (M/s)</u>
0.10	0.010	1.2 x 10 ⁻³
0.10	0.040	4.8 x 10 ⁻³
0.20	0.010	2.4 x 10 ⁻³

- Entre la ligne 1 et la ligne 2, la [ClO₂] augmente d'un facteur de 4, alors que [Cl₂] reste constante.
- Puisque c'est [ClO₂] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à ClO₂(g) en faisant le rapport entre les vitesses initiales 2 et 1.

$$\frac{(\text{Vitesse initiale})_2}{(\text{Vitesse initial})_1} = 4^m = 4 \quad \Rightarrow \quad m = 1$$



<u>[F₂] (M)</u>	<u>[ClO₂] (M)</u>	<u>vitesse initial (M/s)</u>
0.10	0.010	1.2 x 10 ⁻³
0.10	0.040	4.8 x 10 ⁻³
0.20	0.010	2.4 x 10 ⁻³

- Entre la ligne 1 et la ligne 3, la [F₂] double, alors que [ClO₂] reste constante.
- Puisque c'est [F₂] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à F₂(g) en faisant le rapport entre les vitesses initiales 3 et 1.

$$\frac{(\text{Vitesse initiale})_2}{(\text{Vitesse initial})_1} = 2^n = 2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{n = 1}$$

Donc, la loi de vitesse de la réaction: $F_2(g) + 2 ClO_2(g) \rightarrow 2 FClO_2(g)$

$$V = k [F]^1 [ClO_2]^1$$

- k est la constante de vitesse pour la réaction
- On peut prendre n'importe lequel de nos points de données empiriques pour trouver la valeur de k

prennant le premier essai:

$$v = k[F_2][ClO_2] \quad \therefore \quad k = \frac{v}{[F_2][ClO_2]}$$

$$k = \frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})(0.01 \text{ M})} = 1.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette méthode s'appelle la méthode d'isolation

Exemple: On a mesuré la vitesse de la réaction $A + 2 B \rightarrow C$ à 25°C. D'après les données suivantes, déterminez la loi de vitesse et la constante de vitesse de cette réaction.

Expérience	[A] initiale	[B] initiale	vitesse initiale (M/s)
1	0.100	0.100	5.50×10^{-6}
2	0.200	0.100	2.20×10^{-5}
3	0.400	0.100	8.80×10^{-5}
4	0.100	0.300	1.65×10^{-5}
5	0.100	0.600	3.30×10^{-5}

➤ La loi de vitesse $V = k [A]^2[B]$

➤ On utilisant la première réaction:

$$K = V / [A]^2[B] = 5,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

La méthode des vitesses initiales

EN RÉSUMÉ :

- Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :
 - d'ordre *zéro* si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
 - d'ordre *un* si la vitesse double;
 - d'ordre *deux* si la vitesse quadruple;
- Lorsqu'on connaît l'ordre partiel de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse k .
- Il est important de noter qu'**une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stoechiométrie de la réaction**. Seules des mesures expérimentales de vitesses permettent de le faire.

La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

- En plus de la **méthode des vitesses initiales**, on peut également déterminer la loi de vitesse en suivant la **variation des concentrations en fonction du temps** et ce, au cours d'une **même expérience**.
- Dans cette section, on ne considérera que les réactions comportant un seul réactif, du type :



➤ les lois de vitesse nous permettent de déterminer les concentrations des réactifs à n'importe quel instant

La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

La loi de vitesse intégrée

➤ Les réactions d'ordre zéro

- Les réactions d'ordre **zéro** sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

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

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

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$d[A] = -k dt$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ($y = b + mx$) dont la pente est $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$.

La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

La loi de vitesse intégrée

➤ Les réactions d'ordre 1

- Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

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

$$[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]} = -k[t]_0^t$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

La loi de vitesse intégrée

➤ Les réactions d'ordre 2

- On considère encore une réaction du type $A \rightarrow$ produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

- On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ($y = b + mx$). Donc, si on trace un graphique de $1/[A]$ en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2 par rapport à A. La pente est égale à k , et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$.

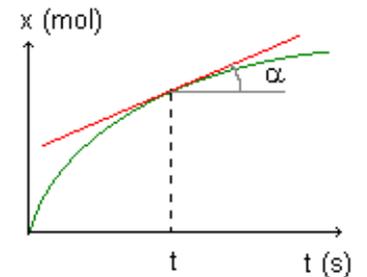
Comment trouver l'ordre d'une réaction?

- Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :
 - On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro.**
 - Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**
 - Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 2.**

Ce qu'il faut connaître pour déterminer v .

D'après la relation de définition, il faut la fonction $x = f(t)$. Cette fonction peut être connue soit:

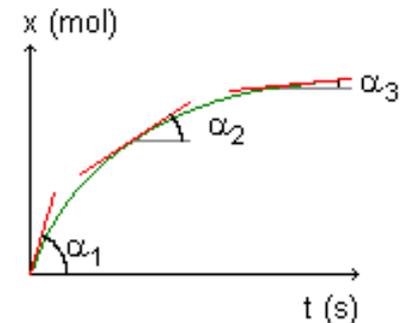
- Par son graphe (il est donné dans certains exercices),
- Par un tableau de mesures présentant les valeurs des couples $\{t_i ; x_i\}$ (il est donné dans certains exercices),



$\frac{dx}{dt}$ est numériquement égal à $\tan \alpha$.

Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps.

Au cours du temps les réactifs disparaissent donc leur concentration diminue. Or nous avons déjà vu que la concentration des réactifs est un facteur cinétique. Plus la concentration des réactifs est faible plus la réaction est lente. Donc, en général, au cours du temps la vitesse de réaction diminue.

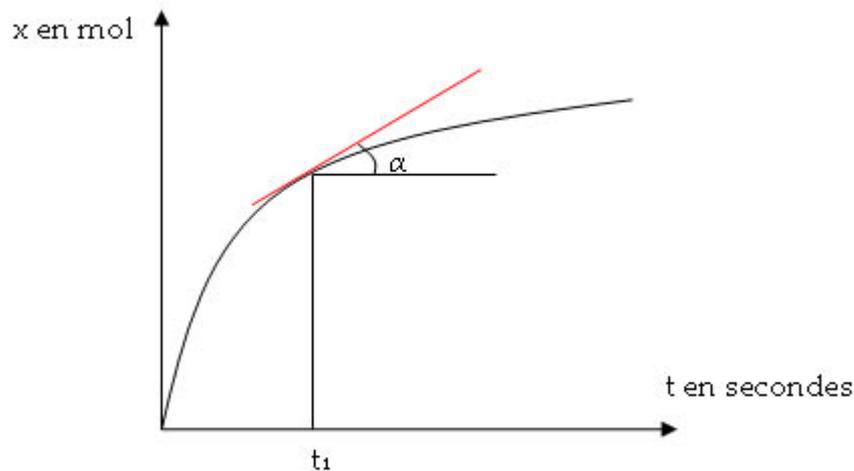


au cours du temps le coefficient directeur de la tangente diminue donc la vitesse de réaction diminue

Détermination graphique de la vitesse de réaction

Pour déterminer graphiquement la **vitesse de réaction** à un temps t , il suffit de tracer l'avancement de la réaction en fonction du temps. La tangente au temps t donne la vitesse instantannée.

Exemple de détermination graphique



Au temps t_1 la vitesse dx/dt est égal au coefficient directeur de la tangente α .

Rappel : $\tan \alpha = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}$

Récapitulatif des ordre de réaction

Réaction d'ordre 0

Soit la réaction : $A \rightarrow B \quad \rightleftharpoons V = -d[A]/dt = k[A]_0 = k$
 $-d[A] = kdt \rightarrow [A] = kt + cte$
à $t = 0 : [A] = [A_0]$
d'où: $[A] = [A_0] - kt$: la variation de A en fonction du temps est une droite de pente -k

Réaction d'ordre 1

Soit la réaction : $A \rightarrow B \quad \rightleftharpoons V = -d[A]/dt = k[A]$
 $-d[A] / [A] = kdt \rightarrow \ln[A] = kt + cte$
à $t = 0 : \ln[A] = \ln[A_0]$
d'où $\ln[A]/[A_0] = kt$: la variation de $\ln[A]$ en fonction du temps est une droite de pente -k

Réaction d'ordre 2

Soit la réaction : $A \rightarrow B \quad \rightleftharpoons V = -d[A]/dt = k[A]^2$
 $-d[A] / [A]^2 = kdt \rightarrow 1/[A] = kt + cte$
à $t = 0 : 1/[A] = 1/[A_0]$
d'où : $1/[A] - 1/[A_0] = kt$: la variation de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente k

Exercice: La réaction $2A \rightarrow B$ est d'ordre 1 en A, et sa constante de vitesse est de $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 80°C . Combien de temps (en secondes) faudra-t-il pour que [A] diminue de 0.88 M à 0.14 M.

- Solution: Soit $t = 0$, l'instant où $[A] = 0.88 \text{ M}$.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad \therefore \quad t = \frac{\ln [A]_0 / [A]}{k}$$

$$t = \frac{\ln [0.88 \text{ M} / 0.14 \text{ M}]}{2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 66 \text{ s}$$

La demi-vie

- On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est $t_{1/2}$.
 - La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;
 - Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.
- Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.
- On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées.

➤ La demi-vie d'une réaction, $t_{1/2}$, est le temps requis pour que la concentration d'un réactif diminue de moitié.

Demie-vie – réaction d'ordre zéro

- Pour une réaction d'ordre zéro :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

- Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration du réactif.

Demie-vie – réaction d'ordre 1

- Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln 0,5 = -kt_{\frac{1}{2}} = -0,693$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k}$$

- Donc, dans une réaction d'ordre 1, la demi-vie est indépendante de la concentration du réactif.

Demie-vie – réaction d'ordre 2

- Pour une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{\frac{1}{2} [A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

- La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

Tableau récapitulatif

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
0	Vitesse = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ fonction de t	-pente	mol/L·s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A]$ fonction de t	-pente	s ⁻¹	$\frac{0,693}{k}$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	1/[A] fonction de t	pente	L/mol·s	$\frac{1}{k[A]_0}$

Exercice d'application:

Soit une réaction dont le bilan est : $A \rightarrow B$; la vitesse de réaction s'écrit : $v = k[A]^a$ a est l'ordre de la réaction, 0, 1 ou 2 ; k est la constante de vitesse. On note $[A]_0$ la concentration initiale du réactif A . Pour chaque valeur de a :
Comment déterminer graphiquement la constante de vitesse k . Quelle est son unité ?

la vitesse de réaction s'écrit : $v = -d[A] / dt$

la concentration $[A]$ est solution de l'équation différentielle : $-d[A] / dt = k[A]^a$.

Réaction d'ordre 0 : $-d[A] / dt = k_0$.

d'où $[A] = -k_0 t + [A]_0$ droite de pente opposée à la constante de vitesse k_0 . k_0 s'exprime en $mol L^{-1} s^{-1}$.

Réaction d'ordre 1 : $-d[A] / dt = k_1[A]$; k_1 s'exprime en s^{-1} .

d'où $d[A] / [A] = -k_1 dt$ soit : $\ln[A] = -k_1 t + \ln[A_0]$

Tracer la courbe d'équation $\ln [A] = f(t)$, droite de pente $-k_1$.

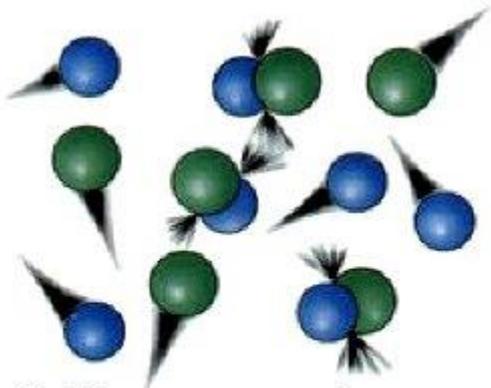
Réaction d'ordre 2 : $-d[A] / dt = k_2[A]^2$; k_2 s'exprime en $L mol^{-1} s^{-1}$.

d'où $d[A] / [A]^2 = -k_2 dt$ soit : $1/[A] = k_2 t + 1/[A_0]$

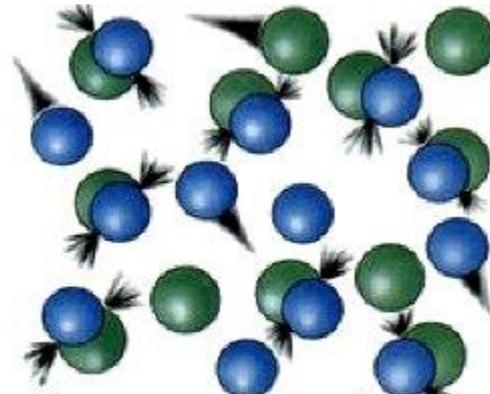
Tracer la courbe d'équation $1/[A] = f(t)$, droite de pente k_2 .

Théorie de collision

- La **Théorie des collisions** est une théorie qui explique qualitativement **comment se produisent les réactions chimiques élémentaires** en phase gazeuse et qui rend compte de la dépendance de leur vitesse avec la concentration
- Elle suppose que pour qu'une **réaction se produise**, les molécules des réactifs **doivent entrer en collision**. Seulement une fraction des collisions se traduit par la **transformation effective des réactifs en produits** (on les appelle **collisions efficaces**). Cela est dû au fait que seulement une partie des molécules ont une **énergie suffisamment et la bonne orientation au moment de l'impact pour rompre les liaisons existantes et en former de nouvelles**. L'énergie minimale pour que la réaction puisse se produire est appelée **énergie d'activation (E_a)**



Faible concentration =
Peu de collisions



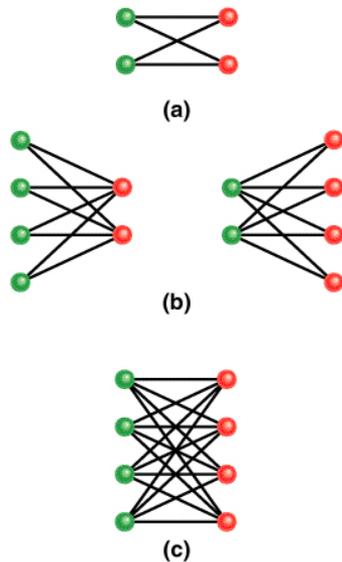
Forte concentration =
Plus de collisions

L'influence de la température sur les vitesses de réaction

- les vitesses de réaction augmentent, et donc les constantes de vitesse augmentent, lorsque la température augmente

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Dependence of Number of Collisions on Concentration



- d'après la théorie des collisions en cinétique chimique, la vitesse d'une réaction est directement proportionnelle au nombre de collisions intermoléculaires par seconde
- Cette relation explique pourquoi la vitesse de réaction dépend de la concentration des réactifs
- dans la figure, le nombre de collisions entre A (vert) et B (rouge) double chaque fois qu'on double $[A]$ ou $[B]$

L'énergie d'activation

- toutes les collisions ne mènent pas à une réaction
 - sinon les réactions seraient beaucoup plus vites qu'elles le sont en réalité
- certaines collisions ne sont pas “efficaces”
 - une collision entre A et B ne garantie pas une réaction
- Lorsque deux molécules se frappent, leur énergie cinétique est convertie en énergie vibrationnelle
 - Dans une collision efficace, **il y a assez d'énergie vibrationnelle** pour rompre une liaison chimique (la première étape vers la formation du produit)
 - Si **il n'y a pas assez d'énergie vibrationnelle**, les molécules “rebondiront” l'une sur l'autre mais resteront intactes

L'énergie d'activation

- l'énergie d'activation, E_a , est l'énergie minimale requise pour déclencher une réaction chimique
- pour une collision efficace, l'énergie cinétique totale des molécules en collision doit être égale ou supérieure à l'énergie d'activation
- le complexe activé est l'espèce temporairement formée à la suite de la collision des molécules des réactifs juste avant que se forme le(s) produit(s)
- l'énergie d'activation est la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits (que la réaction soit endothermique ou exothermique)
- lorsqu'on augmente la température, la fraction des molécules qui possèdent une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation augmente
- donc lorsqu'on **augmente la température**, on augmente la chance qu'une **collision soit efficace**

L'équation d'Arrhenius

- l'équation d'Arrhenius exprime la constante de vitesse comme

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

où E_a est l'énergie d'activation, $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, T est la température en kelvins, et A est le facteur de fréquence (la fréquence des collisions)

- la valeur de A ne change pas beaucoup lorsqu'on varie la température

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \therefore \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

- un graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ a une pente de $-E_a/R$

L'équation d'Arrhenius

- on peut déterminer la valeur de l'énergie d'activation à partir de deux constantes de vitesse, k_1 et k_2 , aux températures T_1 et T_2

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

- on soustrait la première équation de la deuxième

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L'équation d'Arrhenius

- Exemple: La constante de vitesse de la réaction (d'ordre 1) du chlorure de méthyle (CH_3Cl) avec l'eau pour former du méthanol (CH_3OH) et de l'acide chlorhydrique (HCl) est de $3.32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ à 25°C . Calculez la constante de vitesse à 40°C si l'énergie d'activation est de 116 kJ/mol .

Solution:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-116000 \text{ J/mol}}{8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{1}{313.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 2.2414 \therefore \frac{k_2}{k_1} = e^{2.2414} = 9.4068$$

$$k_2 = k_1 \times 9.4068 = (3.32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1})(9.4068) = 3.12 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

L'équation d'Arrhenius

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Relative Orientation of Reacting Molecules



- Pour plusieurs réactions, il n'est pas suffisant d'avoir tout simplement assez d'énergie cinétique
- Les molécules qui se heurtent doivent aussi avoir la bonne orientation pour que la réaction se produise
- Dans la figure, il n'y aura pas de réaction si le K heurte le groupe CH₃ plutôt que l'I

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

- la réaction globale est souvent la somme d'une série de réactions simples (étapes élémentaires)
- la séquence d'étapes élémentaires qui mène aux produits est le mécanisme réactionnel
- Pour la réaction $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ le mécanisme réactionnel est



- la somme des deux étapes élémentaires est la réaction globale
- dans cet exemple, N_2O_2 est un intermédiaire, c'est une espèce qui apparaît dans le mécanisme réactionnel mais non pas dans la réaction globale équilibrée
- un intermédiaire est produit et ensuite détruit
- le nombre de molécules réagissant dans une étape élémentaire est la **molécularité** de cette étape
 - une étape unimoléculaire implique une seule molécule
 - une étape bimoléculaire implique deux molécules
 - une étape trimoléculaire implique trois molécules
 - une étape trimoléculaire est rare car il est peu probable que trois molécules se heurtent simultanément

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

- Exemple: On croit que la formation de NO et de CO₂ à partir de NO₂ et de CO se produit en deux étapes:



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est $v=k[\text{NO}_2]^2$. (a) Ecrivez l'équation de la réaction globale. (b) Indiquez l'intermédiaire. (c) Que peut-on dire à propos des vitesses relatives des étapes 1 et 2?

Solution:

- (a) La somme des étapes 1 et 2 est: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$
- (b) NO₃ est un intermédiaire
- (c) L'étape 1 est l'étape lente car sa cinétique correspond à celle de la réaction globale (la valeur de [CO] serait dans la loi de vitesse si l'étape 2 était l'étape déterminante)

Théorie des collisions (Description d'une réaction chimique)

1- Les molécules des réactifs doivent entrer en contact les unes avec les autres

Ce contact se fait par collisions qui peuvent être de deux types :

1- Efficace : collision qui provoque une réaction chimique.

2- Inefficace : collision ne provoquant pas de réaction chimique.

✓ Une collision est inefficace lorsque les électrons de chaque molécule des réactifs voulant entrer en contact se repoussent mutuellement empêchant le contact.

✓ Une collision est efficace lorsque l'énergie cinétique des molécules des réactifs est suffisante pour vaincre la répulsion des atomes.

2- Lorsque la collision a lieu les liens des réactifs sont brisés

2 possibilités :

1- On a une atomisation suivi par la formation de nouveaux liens pour créer les produits.

2- On a formation d'un complexe intermédiaire nommé complexe activé qui a une durée de vie plus ou moins longue. Des liens de ce complexe se brisent pour former d'autres molécules beaucoup plus stables qui seront les produits.

La vitesse de la réaction, si on garde les 5 facteurs constants, est influencé par :

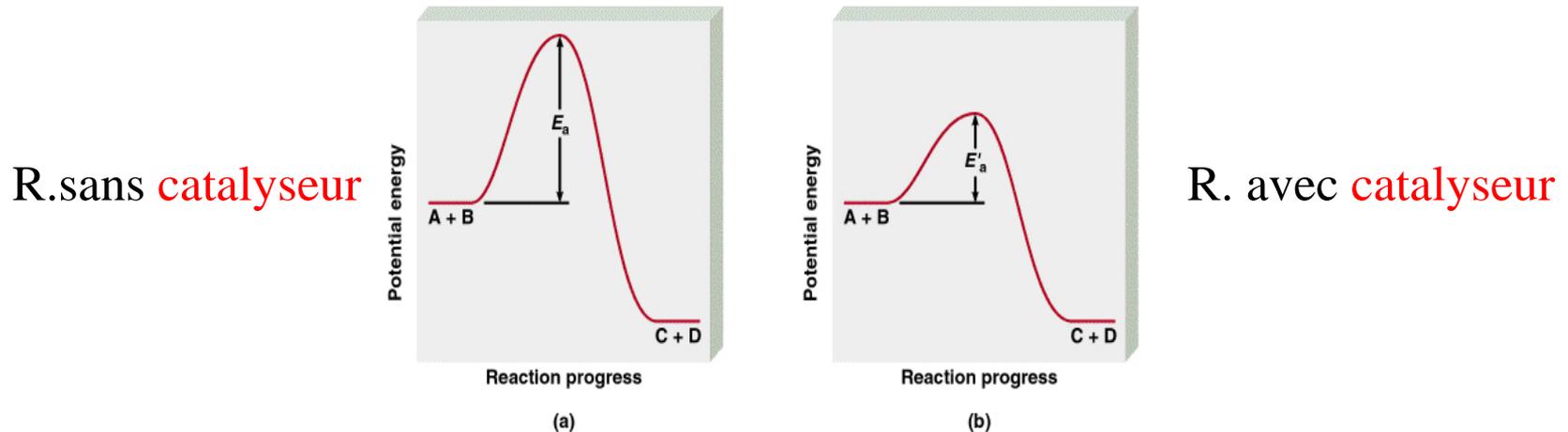
1- La nature du complexe activé

2- La durée de vie du complexe activé

Suite à la théorie des collisions on pourrait aussi définir la vitesse de réaction comme le nombre de collisions efficaces par unité de temps.

La catalyse

- un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans y être consommé
- un catalyseur accélère une réaction en la faisant passer par un mécanisme différent
- la plupart du temps, le nouveau mécanisme est plus vite car son énergie **d'activation est plus basse**
- Le catalyseur n'affecte pas la différence d'énergie entre réactifs et produits



Comparaison de l'énergie d'activation E_a avec et sans catalyseur

- Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction en abaissant l'énergie d'activation de la réaction. Il n'affecte en rien l'énergie de la réaction (ΔH)
- Selon les terminologies,
 - on dira d'un catalyseur positif qu'il **active** une réaction
 - alors qu'un catalyseur négatif **inhibe** une réaction.

La catalyse hétérogène

- Dans la catalyse hétérogène, les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes
- habituellement, le catalyseur est un solide et les réactifs sont des liquides ou des gaz

La catalyse homogène

- Dans la catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, habituellement liquide
- plusieurs réactions en solution aqueuse sont catalysées par H^+ ou OH^-