

# Chapitre 1 : Cinétique chimique

- I. Vitesses et temps dans un système réactionnel
- II. Lois de vitesse
- III. Exemple de réactions complexes
- IV. Mécanismes réactionnels
- V. Contrôle cinétique ou thermodynamique

*La cinétique chimique donne des informations sur le facteur temps :  
quelles sont les vitesses des transformations et durée nécessaire pour atteindre l'équilibre ?*

*La thermodynamique chimique (abordée plus tard) traite de l'équilibre chimique :  
quel est l'état final atteint par un système physico-chimique pour des conditions données ?*

# Chapitre 1 : Cinétique chimique

## I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

## 1. Définitions

Considérons **un système réactionnel fermé de volume  $V$  constant** et constitué des espèces physico-chimiques notées  $C_i$  ; on note  $n_i$  la quantité de matière de  $C_i$  ( $n_i = n_{i,0}$  initialement) et  $[C_i]$  sa concentration.

- **Vitesses volumiques de formation** de l'espèce  $C_i$  et de **disparition** de l'espèce  $C_i$

Unité courante :

Si  $C_i$  est un produit, on considère plutôt

Si  $C_i$  est un réactif, on considère plutôt

- **Vitesse volumique de réaction :**

Forme générale d'une équation bilan :

On note l'avancement  $\xi$ , alors

On définit alors la vitesse (volumique) de réaction par

Si  $C_i$  est un produit,

Si  $C_i$  est un réactif,

# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

## 1. Définitions

- **Temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  :**  
durée au bout de laquelle la moitié de l'avancement final est atteinte.

Il s'agit d'un ordre de grandeur (ODG) du temps caractéristique de la réaction.

Analogie : temps de demi-vie (ou période radioactive) d'un nucléide radioactif.

- **Facteur cinétique :** il s'agit de tout élément qui peut influencer la vitesse d'une réaction.

# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

## 1. Définitions

- **Exemple :**

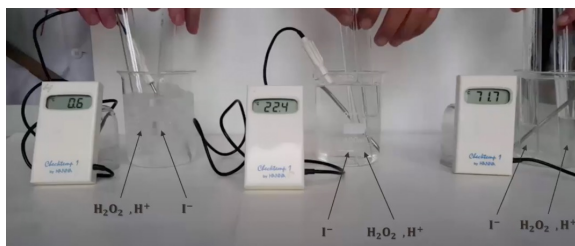
Influence de la température :

# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

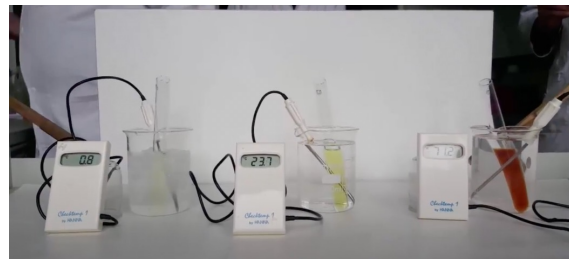
## 1. Définitions

- Exemple :

Influence de la température :



état initial



état final

temps

# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

## 2. Déterminations expérimentales

### a) Principe général

Considérons une réaction unique et un réactif noté A.

Pour déterminer  $v_d(A)$  et en déduire la vitesse de réaction  $v$ , ainsi que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ , on mesure  $[A]$  au cours du temps pour obtenir la courbe  $[A](t)$ .

On détermine alors graphiquement ou numériquement  $d[A]/dt$  puis la vitesse cherchée (en tout instant).

Pour déterminer  $t_{1/2}$ , il faut mesurer  $[A]$  jusqu'à sa valeur d'équilibre  $[A]_{\infty}$ .

*Remarque* : si la réaction est totale et A est limitant,  $[A]_{\infty} = 0$ .

# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

## 2. Déterminations expérimentales

### b) Méthodes physiques de mesure de la concentration

Elles consistent à mesurer une grandeur physique proportionnelle à la concentration de l'espèce étudiée. Elles peuvent être utilisées en continu et ne perturbent pas la réaction.

Conductimétrie  
(espèces ioniques)



Spectrophotométrie  
(espèces absorbantes)



pH-métrie

Mesure de pression  
(espèces gazeuses)



# I. Vitesses et temps dans un système réactionnel

## 2. Déterminations expérimentales

### c) Méthode chimique

Si aucune méthode physique n'est utilisable, la concentration peut être déterminée par un dosage (réaction supplémentaire). Il faut à différents instants :

- prélever une partie du mélange réactionnel (généralement une solution aqueuse) ;
- bloquer la réaction étudiée en effectuant une **trempe** (brusque dilution et refroidissement) ;
- effectuer la **réaction de dosage rapide et totale** (par exemple acido-basique) et déduire la concentration cherchée.

Inconvénients :

- grande quantité de mélange réactionnel nécessaire ;
- ensemble discret de mesures (alors que les méthodes physiques donnent l'information en « continu »).

# Chapitre 1 : Cinétique chimique

- I. Vitesses et temps dans un système réactionnel
- II. Lois de vitesse

## II. Lois de vitesse

### 1. Définitions

- **Notion de loi de vitesse :**

La loi de vitesse d'une réaction donne la vitesse de réaction  $v$  en fonction des  $[C_i]$  (réactifs et produits) et se détermine expérimentalement (elle peut être complexe) :

- **Réaction avec ordre :**

$v$  dépend des  $[C_i]$  selon une loi de puissance :

$p_i$  est l'**ordre partiel** associé à  $C_i$  (entier ou fractionnaire).

L'**ordre global** de la réaction est la somme des ordres partiels :

Les  $C_i$  concernés sont le plus souvent les réactifs, avec  $p_i > 0$  en général.

Parfois la concentration d'un produit intervient, avec un ordre partiel positif ou négatif.

$k$  est la **constante de vitesse de la réaction**, qui ne dépend que de la température.

Sa dimension dépend de l'ordre global de la loi de vitesse.

*Remarque :* les ordres ne respectent pas la stœchiométrie de la réaction (ils ne sont pas nécessairement proportionnels aux nombres stœchiométriques).

## II. Lois de vitesse

### 1. Définitions

- Exemple de réaction avec ordre :
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- Exemple de réaction sans ordre :

## II. Lois de vitesse

### 2. Cas d'une réaction d'ordre 0

Considérons une réaction (unique) de la forme :

## II. Lois de vitesse

### 3. Cas d'une réaction d'ordre 1

## II. Lois de vitesse

### 4. Cas d'une réaction d'ordre 2 par rapport à un seul réactif

## II. Lois de vitesse

### 5. Simplification d'une loi de vitesse

Considérons une réaction (unique) de la forme :

avec une loi de vitesse faisant intervenir tous les réactifs :

Cette loi peut être simplifiée de deux manières différentes, selon les quantités initialement introduites.

- **Cas de réactifs dans les proportions stœchiométriques**

Dans ce cas, une étude expérimentale de la concentration d'un seul réactif permet donc de déterminer l'ordre global de la réaction.



## II. Lois de vitesse

### 5. Simplification d'une loi de vitesse

- **Dégénérescence de l'ordre**

Supposons que tous les réactifs de 2 à n soient introduits en grand excès par rapport au réactif 1 :

Les quantités de matière des réactifs 2 à n auront une variation relative très faible et peuvent donc être considérées comme pratiquement constantes, de même que leurs concentrations.

La loi de vitesse se simplifie donc sous la forme :

Il y a **dégénérescence de l'ordre** par rapport aux réactifs en excès qui n'apparaissent plus dans la loi de vitesse. Ainsi une étude expérimentale de la concentration de  $A_1$  permet de déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à  $A_1$ . En répétant l'expérience pour les autres réactifs, on peut connaître tous les ordres partiels.