

Chapitre 4 : La cinétique chimique

Département **MEDECINE DENTAIRE**

Elaboré par : Pr. A. SAADI



Réaction explosive



Rouille
Réaction lente

**Vitesse varie d'une réaction à l'autre.
On parle de la durée d'une réaction**

Transformation instantanée



Transformation rapide

Définition

C'est une science qui s'intéresse à l'étude de l'évolution de la vitesse des réactions chimiques, biologique, ... comme exemple :

- Durée et la vitesse de péremption d'un médicament*
- Durée et la vitesse d'un réaction enzymatique (loi de michaelis)*
- Durée et la vitesse d'un principe actif dans le corps humain*
- Dans le domaine de pétrochimie : durée de dégradation d'un catalyseur, la durée d'une synthèse,...*
- Dans les analyses radiologiques, IRM, ...*

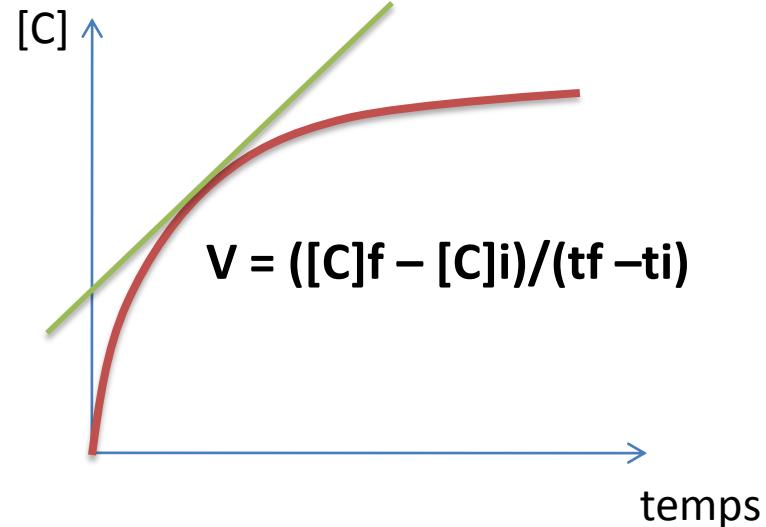
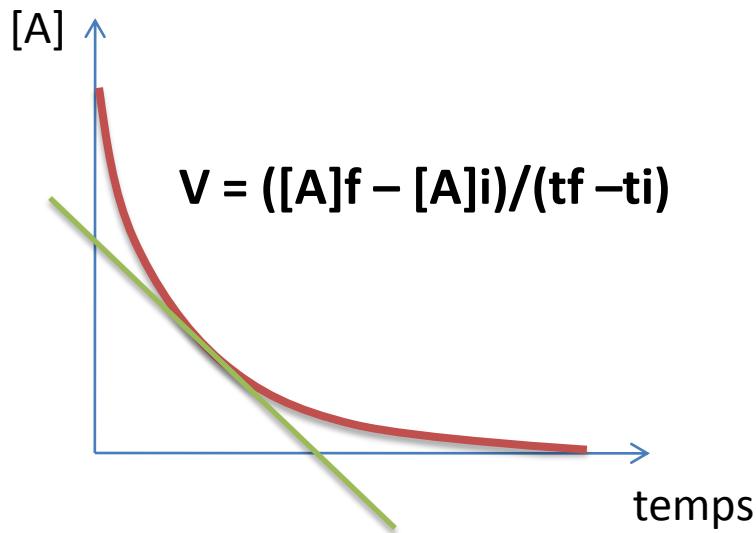
Vitesse d'une réaction chimique se calcule soit par rapport :

- À la vitesse de disparition du réactif : $V = -(1/n).d[\text{Réactif}]/dt$*
- À la vitesse de formation du produit : $V = +(1/n) d[\text{Réactif}]/dt$*

n : le coefficient stœchiométrique

Evolution des quantités de matière

	$a A$	$+ b B$	\rightarrow	$c C$	$+ d D$	
$t = 0$	$n_0(A)$	$n_0(B)$		0		0
En cours	$n_0(A) - ax$	$n_0(B) - bx$		cx		dx



Définition de la vitesse

$$V = -(1/a).d[A]/dt = -(1/b).d[B]/dt = +(1/c).d[C]/dt = +(1/d).d[D]/dt$$

a, b, c, d : coefficients stœchiométriques

Loi de vitesse d'une réaction chimique à 2 réactifs



La vitesse d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs présent lors de la réaction selon l'expression :

$$\text{Loi de vitesse : } V = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Avec :

k : constante de vitesse

α : ordre partiel par rapport à A

β : ordre partiel par rapport à B

Ordre global de la réaction = Σ ordres partielles

Dans le cas général: $a A + b B + c C + d D + \dots \rightarrow \dots \dots \dots$

$$\text{Loi de vitesse : } V = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \cdot [D]^\delta \dots$$

Comment déterminer les ordres partiels et l'ordre global ?

Application de la cinétique chimique

Exercice 8

Soit une réaction du type : A + B \rightarrow C. Trois expériences conduisent aux résultats suivants :

	exp 1	exp 2	exp 3
$10^3[A]$ mol /L	2	6,1	8,1
$10^3[B]$ mol /L	2	2	6
$10^3d[A] / dt$ mol /L / s	0,032	0,29	1,5

En déduire les ordres partiels par rapport aux réactifs ?

$$\text{Loi de vitesse : } V_i = k \cdot [A]_i^\alpha \cdot [B]_i^\beta$$

$$\text{Exp1/exp2 : } V1/V2 = 0,032/0,29 = 0,11 = k \cdot (2)^\alpha / (6,1)^\alpha = (2/6,1)^\alpha$$

$$0,11 = (0,33)^\alpha$$

$$\text{D'où : } \alpha = \ln 0,11 / \ln 0,33 = 2$$

$$\text{Exp2/exp3: } V2/V3 = 0,29/1,5 = 0,193 = (6,1/8,1)^\alpha \cdot (2/6)^\beta$$

$$0,193 = (0,753)^2 \cdot (0,333)^\beta$$

$$0,34 = (0,333)^\beta$$

$$\text{D'où : } \beta = 1$$

On remplace dans la loi de vitesse :

$$\text{Loi de vitesse : } V = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

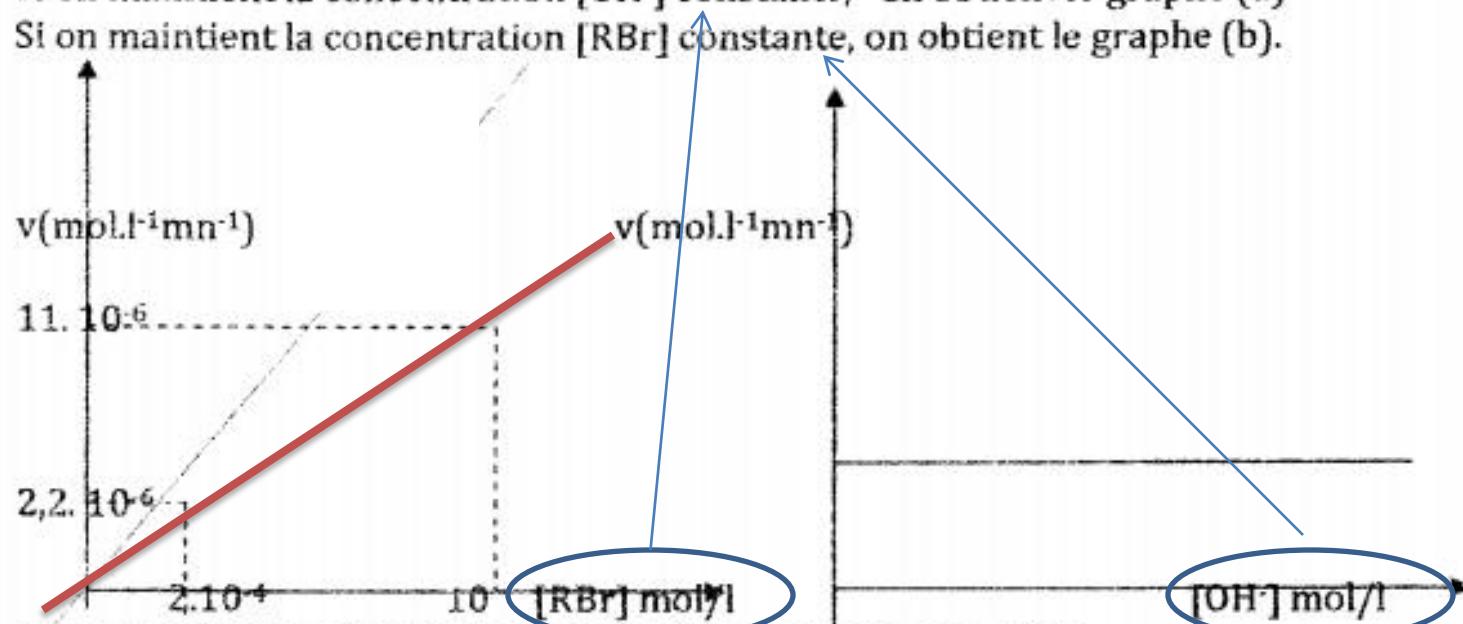
Application de la cinétique chimique

Exercice 1

On étudie la cinétique de la réaction : $\text{RBr} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$

On trace la variation de la vitesse v de la réaction en fonction de la concentration des réactifs dans les deux cas suivants :

- Si on maintient la concentration $[\text{OH}^-]$ constante, on obtient le graphe (a)
- Si on maintient la concentration $[\text{RBr}]$ constante, on obtient le graphe (b).



1. Ecrire l'expression générale de la vitesse de cette réaction.
2. Quel est l'ordre global de la réaction ? justifier.
3. Déterminer graphiquement la constante de vitesse et déduire le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$).
4. Calculer la concentration initiale $[\text{RBr}]_0$ sachant que la vitesse au $t_{1/2}$ est $2,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}\text{mn}^{-1}$.

Application de la cinétique chimique

1. Ecrire l'expression générale de la vitesse de cette réaction.

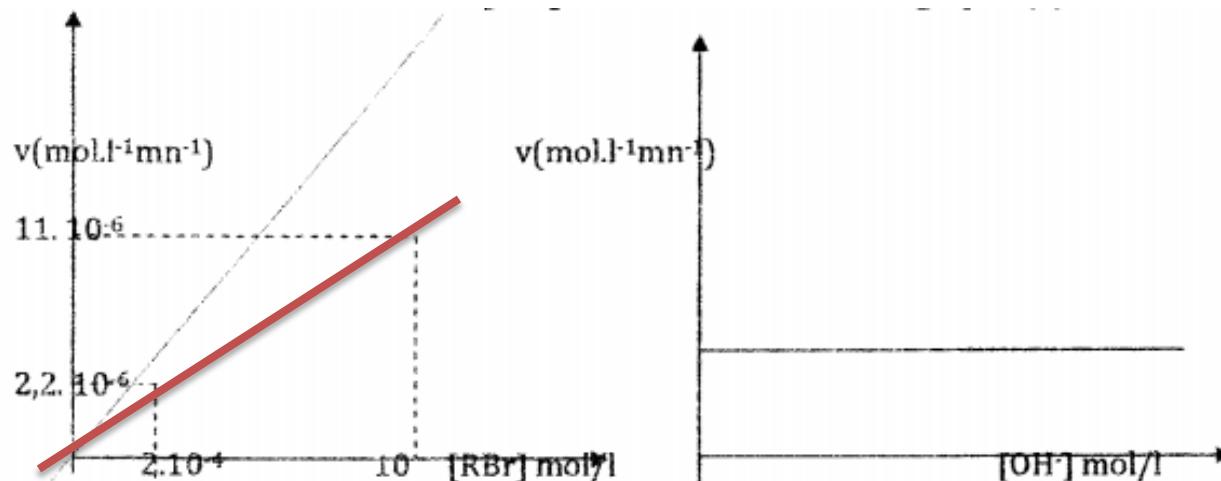
Loi de vitesse : $V = k \cdot [R\text{-Br}]^\alpha \cdot [\text{OH}^-]^\beta$

2. Quel est l'ordre global de la réaction ? justifier.

Par rapport à OH⁻ : Si [OH⁻] = cte

V en fonction de [R-Br] est une droite qui passe par l'origine

Donc l'ordre α par rapport à [R-Br] est égal à 1.



Par rapport à R-Br : Si [R-Br] = cte

V en fonction de [OH⁻] est une droite horizontale

Vitesse est constante lorsque [OH⁻] varie

Donc l'ordre β par rapport à [OH⁻] est égal à 0.

$$\alpha + \beta = 1$$

Application de la cinétique chimique

3. Déterminer graphiquement la constante de vitesse et déduire le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$).

Loi de vitesse se simplifie : $V = k \cdot [R-Br]$

Donc : ordre global = 1 ; $k = V/[R-Br]$ (pente)

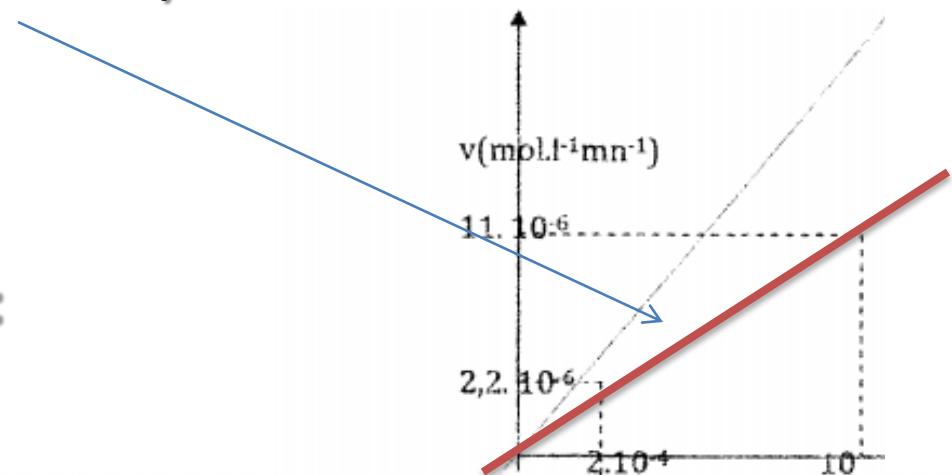
$$k = V_1 - V_2 / (C_1 - C_2) \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} / \text{mol L}^{-1})$$

$$k = (11 - 2,2) \cdot 10^{-6} / (10 - 2) \cdot 10^{-4}$$

$$k = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Ordre de la réaction = 1 d'où :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 63 \text{ min}$$



4. Calculer la concentration initiale $[RBr]_0$ sachant que la vitesse au $t_{1/2}$ est $2,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$.

$$V_{1/2} = k \cdot [R-Br]_{1/2} = k \cdot [R-Br]_0 / 2$$

$$[R-Br]_0 = (2 \cdot V_{1/2}) / k = 5,5 \cdot 10^{-5} / 1,1 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Détermination de l'ordre d'une réaction

Réactions chimiques à un seul réactif



$$\text{Loi de vitesse : } V_i = k \cdot [A]_i^\alpha$$

La détermination de l'ordre d'une réaction chimique peut se faire avec deux méthodes:

Méthode graphique: tracer un graphe

Méthode numérique: faire des calculs en se basant sur des équations propres à chaque ordre

Objectif de chapitre c'est d'étudier que 3 ordres de réaction: 0, 1, 2

Détermination de l'ordre d'une réaction

Réactions chimiques à un seul réactif



$$\text{Loi de vitesse : } V_i = k \cdot [A]_i^\alpha$$

Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration

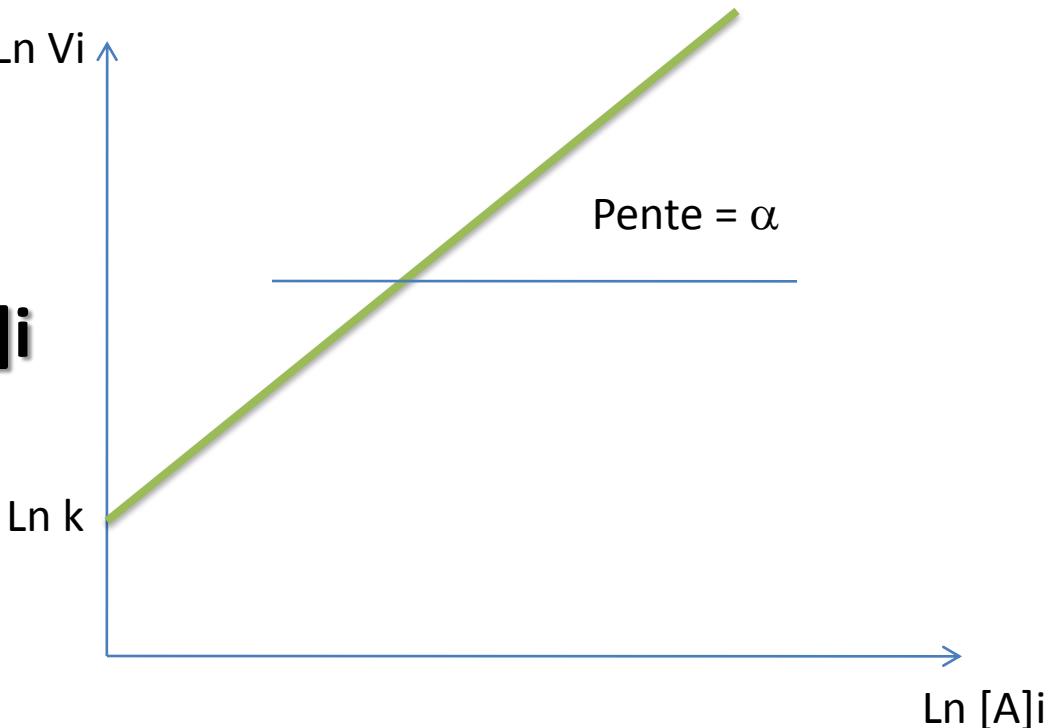
[A] _i	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
V _i	V ₀	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄

Méthode graphique

$$\ln V_i = \ln k + \alpha \cdot \ln [A]_i$$

Équation de droite :

$$Y = a \cdot x + b$$



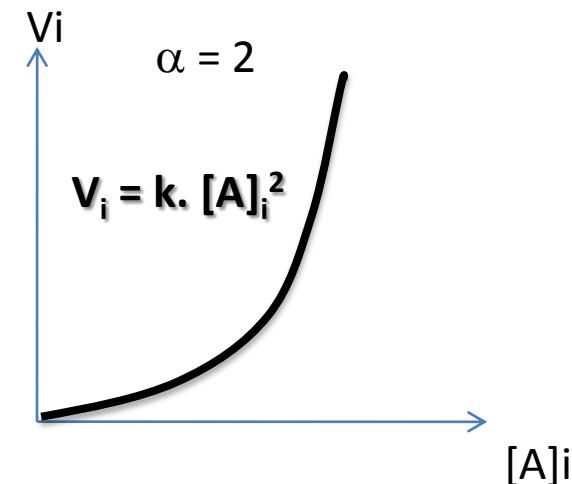
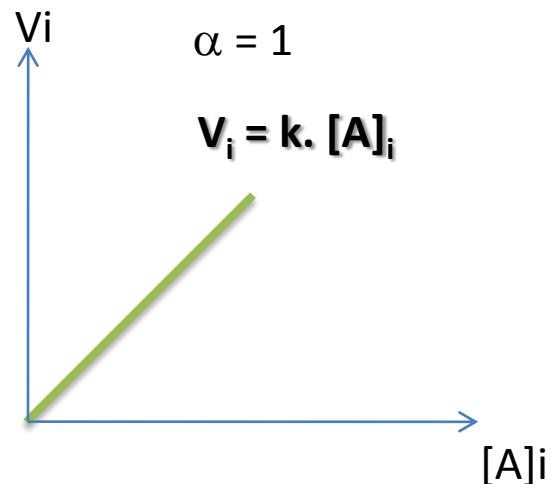
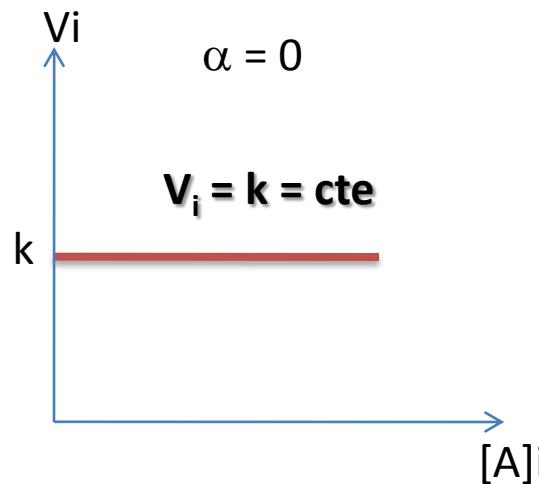
Détermination de l'ordre d'une réaction

Réactions chimiques à un seul réactif



$$\text{Loi de vitesse : } V_i = k \cdot [A]_i^\alpha$$

Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration L'allure des graphes



Détermination de l'ordre d'une réaction

Réactions chimiques à un seul réactif



$$\text{Loi de vitesse : } V_i = k \cdot [A]_i^\alpha$$

Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration

[A] _i	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
V _i	V ₀	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄

Méthode Numérique

$$\ln V_1 = \ln k + \alpha \cdot \ln [A]_1$$

$$\ln V_4 = \ln k + \alpha \cdot \ln [A]_4$$

$$\left. \begin{array}{l} \ln V_1 = \ln k + \alpha \cdot \ln [A]_1 \\ \ln V_4 = \ln k + \alpha \cdot \ln [A]_4 \end{array} \right\} \ln (V_4/V_1) = \alpha \cdot \ln [A]_4 / [A]_1$$

D'où le calcul de α

Faire la même procédure pour plusieurs points pour vérifier l'obtention de la même valeur de α

Détermination de l'ordre d'une réaction

Réactions chimiques à un seul réactif



$$\text{Loi de vitesse : } V_i = k \cdot [A]_i^\alpha$$

Evolution de la concentration de A en fonction du temps

ti	0	t1	t2	t3	t4
[A]i	A0	A1	A2	A3	A4

Comment faire?????

$$V_i = -d[A]/dt = k \cdot [A]_i^\alpha$$

Résumé des équations

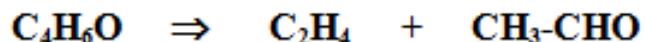
Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$V = k$	$V = k[A]$	$V = k[A]^2$
$[A]_t = -k \cdot t + [A]_0$	$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$	$1/[A]_t = +k \cdot t + 1/[A]_0$
$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$	$t_{1/2} = \ln 2 / k$	$t_{1/2} = 1 / k \cdot [A]_0$
<i>Unité de k :</i> $\text{mol.L}^{-1}.\text{temps}^{-1}$	<i>Unité de k :</i> temps^{-1}	<i>Unité de k :</i> $\text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1}$
$t_{1/2}$ dépend de la $[A]_0$	$t_{1/2}$ ne dépend pas de la $[A]_0$	$t_{1/2}$ dépend de la $[A]_0$
$t_{1/2}$ évolue dans le même sens que $[A]_0$	/	$t_{1/2}$ évolue dans le même sens inverse que $[A]_0$
/	$\ln V_t = -kt + \ln V_0$	$1/\sqrt{V_t} = +\sqrt{k} \cdot t + 1/\sqrt{V_0}$
<i>Loi d'Arrhenius : $k = A \cdot e^{-Ea/R.T}$</i>		

$\sqrt{\cdot}$: Racine carré

Traitement de la série

Exercice N°1 :

A 300°C, la réaction de décomposition du cyclobutanone $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ conduit à la formation de deux produits qui sont l'éthylène et l'éthanal selon la réaction :



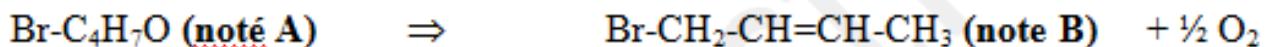
Les résultats de l'étude cinétique de cette réaction sont reportés sur le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20	30	40
$\ln[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]$	1,80	1,56	1,35	1,12	0,89	0,43	0

- 1- Représenter le graphe selon les données regroupées sur le tableau et déduire l'ordre de la réaction en donnant la loi de vitesse. (*à tracer par l'étudiant avant la séance de TD*)
- 2- Cette réaction est-elle élémentaire ? justifier
- 3- Déterminer graphiquement la constante de vitesse k puis déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- 4- Calculer, à partir du tableau, la concentration initiale du cyclobutanone.
- 5- Sachant qu'à l'instant 't' le $\frac{1}{4}$ du réactif s'est décomposé, calculer le temps et la vitesse de la réaction à cet instant,
- 6- On réalise une nouvelle expérience en réduisant la concentration initiale de moitié, que devient le temps de demi-réaction?

Exercice N°2 :

L'étude cinétique de la réaction suivante est réalisée à 25°C :



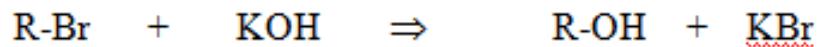
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Temps (min)	0	8	58	178
1 ^{ère} expérience A _t (mol/L)	0,5	0,451	0,25	0,052
2 ^{ème} expérience A _t (mol/L)	0,3	0,74	0,15	0,032

- 1- Quel serait l'ordre de la réaction ? justifier.
- 2- Déterminer la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction t_{1/2}.
- 3- Quelle serait la vitesse de la réaction (**durant la 1^{ère} expérience**) si la concentration du produit B est 0,4 mol/L ?
- 4- Discuter l'élémentarité de la réaction.

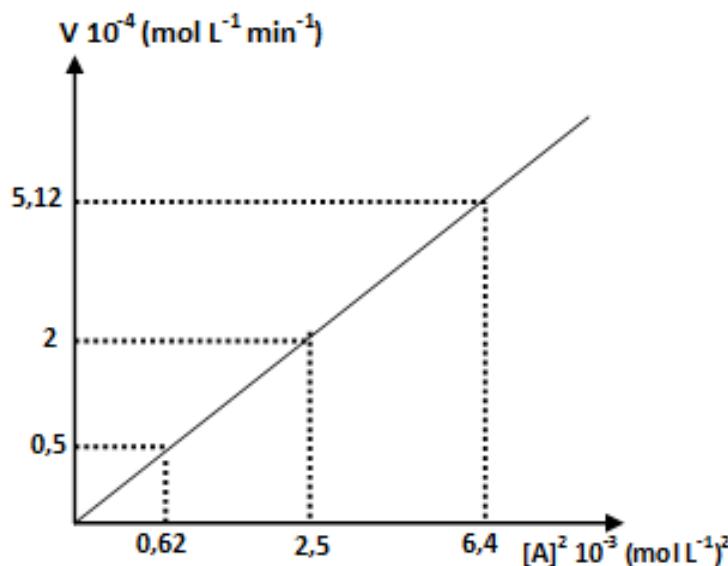
Exercice N°3 :

Un alcool noté R-OH est formé suite à la réaction d'un dérivé bromé avec le KOH selon le schéma réactionnel suivant :



En se basant sur les résultats regroupés dans le graphe suivant :

- 1- Déduire l'ordre de la réaction. Justifier brièvement
- 2- Donner l'expression de la loi de vitesse V_t à l'instant t.
- 3- Déterminer graphiquement la constante k.
- 4- Donner l'expression qui relie la concentration au temps
- 5- Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ sachant que la vitesse initiale $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$



Exercice N°4 :

L'étude cinétique d'une réaction a donné les résultats suivants à 25°C :

Temps (min)	0	8	58	178
[A] 1 ^{ère} expérience (molL ⁻¹)	0,5	0,451	0,25	0,052
[A] 2 ^{ème} expérience (molL ⁻¹)	0,3	0,74	0,15	0,032

- 1- Quel est l'ordre de la réaction ? déduire la constante de vitesse.
- 2- A $T_2 = 125^\circ\text{C}$, la constante de vitesse $k_2 = 19,85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Calculer l'énergie d'activation E_a et déduire la constante d'Arrhenius 'A'.
- 3- On introduit, à 25°C, un catalyseur dans le milieu réactionnel. Comme résultat, la vitesse de la réaction est multipliée par 15. En supposant que la constante d'Arrhenius 'A' ne varie pas :
 - a- Déterminer l'énergie d'activation de la réaction E_a à cette température, **en présence du catalyseur**. Que peut-on conclure ?
 - b- Calculer la constante de vitesse k_2' à $T_2 = 125^\circ\text{C}$, **en présence du catalyseur**. Que peut-on conclure ?