

*UE Pharmacie - Chimie – Chimie Physique*

# Chapitre 1 : Cinétique chimique : Définitions et Généralités

Cécile VANHAVERBEKE  
Maître de conférences

# Plan du cours

- Introduction
- Objectifs de ce cours
- 1. Vitesse de réaction
  - 1.1. Vitesses de formation et de disparition
  - 1.2. Vitesse de réaction
  - 1.3. Facteurs cinétiques
- 2. Loi de vitesse et ordre
  - 2.1. Définitions
  - 2.2. Exemples de lois de vitesse
  - 2.3. Constante de vitesse  $k$
  - 2.4. Temps de demi-réaction
- 3. Etude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction
  - 3.1. Méthodes chimiques
  - 3.2. Méthodes physiques

# Introduction

- Qualitativement, on remarque qu'il existe :
  - des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage
  - et des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.
- La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions
  - Introduction de la variable **temps**

# Objectifs de ce cours

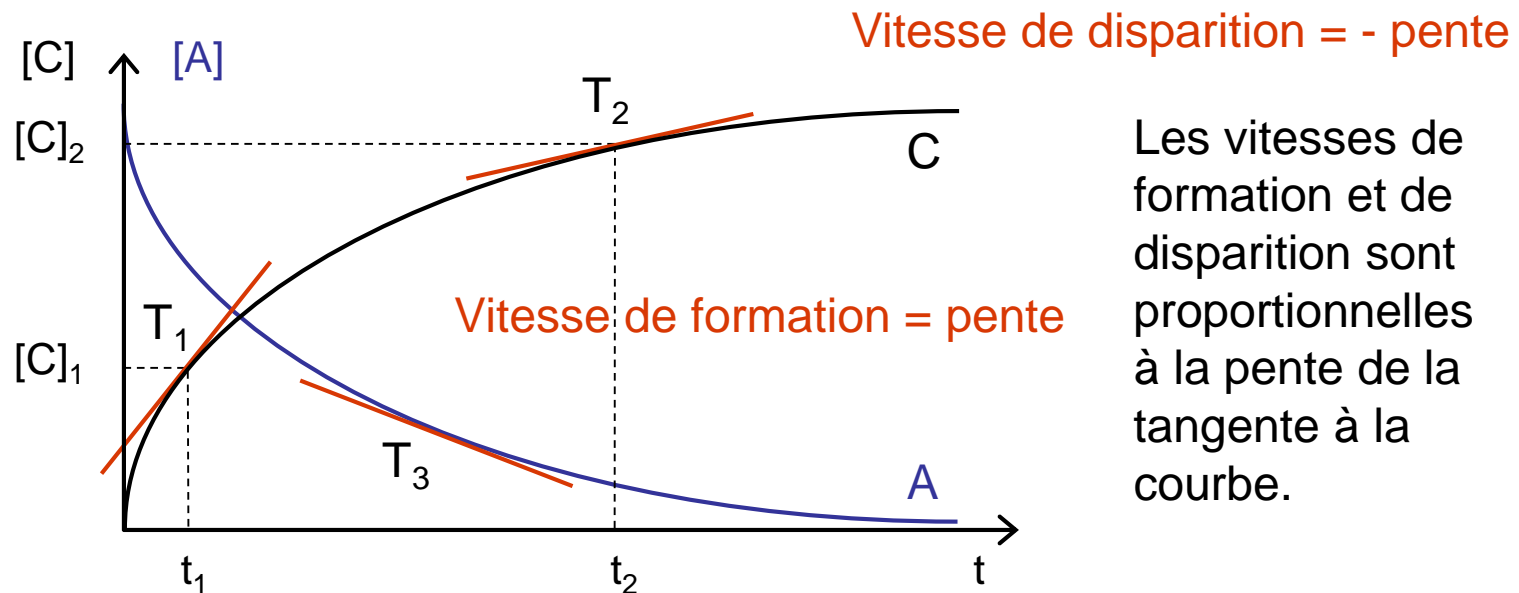
- Savoir définir et déterminer les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit
- Savoir définir la vitesse de réaction et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces
- Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques :
  - Savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique, la dégénérescence de l'ordre
  - Loi empirique d'Arrhenius, énergie d'activation
- Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction

# 1. Vitesse de réaction

## 1.1. Vitesses de formation et de disparition



### Interprétation graphique des vitesses de formation et de disparition



Variation dans le temps des concentrations du produit C et du réactif A

## 1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

### Définitions : vitesses instantanées (à un instant t)

Vitesse de formation des produits C et D :  $v_{fC}$  et  $v_{fD}$

$$v_{fC}(t) = + \frac{d[C]}{dt}$$

$$v_{fD}(t) = + \frac{d[D]}{dt}$$

Vitesse de disparition des réactifs A et B :  $v_{dA}$  et  $v_{dB}$

$$v_{dA}(t) = - \frac{d[A]}{dt}$$

$$v_{dB}(t) = - \frac{d[B]}{dt}$$

→ Exprimées **en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>** (ou mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)

## 1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

On peut aussi définir d'autres vitesses :

– Vitesse moyenne :  $v_{\text{moy}}$

- Formation du produit C entre  $t_1$  et  $t_2$

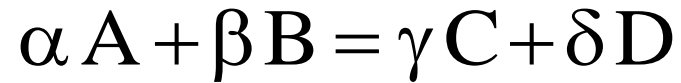
$$v_{\text{f moy}}(\text{C}) = \frac{[\text{C}]_2 - [\text{C}]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}$$

- Disparition du réactif A entre  $t_1$  et  $t_2$

$$v_{\text{d moy}}(\text{A}) = -\frac{([\text{A}]_2 - [\text{A}]_1)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

– Vitesse initiale :  $v_i$  ou  $v_0$  au temps  $t=0$

## 1.2. Vitesse de réaction



Les variations des concentrations des différents constituants ne sont pas indépendantes mais proportionnelles.

Mais attention :

$$v_{dA} = -\frac{d[A]}{dt} \neq v_{dB} = -\frac{d[B]}{dt} \neq v_{fC} = +\frac{d[C]}{dt} \neq v_{fD} = +\frac{d[D]}{dt}$$



## 1.2. Vitesse de réaction

Les vitesses de disparition et de formation sont proportionnelles entre elles de la manière suivante :

$$\frac{1}{\alpha} v_{\text{dA}} = \frac{1}{\beta} v_{\text{dB}} = \frac{1}{\gamma} v_{\text{fC}} = \frac{1}{\delta} v_{\text{fD}}$$

D'où :

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

**Définition :** Vitesse de réaction :  $v$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>  
(ou mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>...)

On a donc :

$$v = \frac{1}{\alpha} v_{\text{dA}} = \frac{1}{\beta} v_{\text{dB}} = \frac{1}{\gamma} v_{\text{fC}} = \frac{1}{\delta} v_{\text{fD}}$$

## 1.4. Facteurs cinétiques

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

- les concentrations des réactifs
- la température du milieu
- la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs)
- l'éclairement

## 2. Loi de vitesse et ordre

- 2.1. Définitions

La loi de vitesse est une relation mathématique qui relie la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

Une réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$  ← Cette expression est **la loi de vitesse** de la réaction.

k : constante de vitesse de la réaction

p, q : **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B

p+q = n : **ordre global** de la réaction

## 2.2. Exemples de lois de vitesse

- La vitesse de décomposition, en phase gazeuse ou en solution, du pentaoxyde de diazote selon :  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$

obéit à la relation :  $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^1$

- Pour la réaction, en phase gazeuse, du dihydrogène avec le dibrome selon :  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$

la vitesse de formation de HBr est donnée par : 
$$v = k \frac{[\text{H}_2]^1 \cdot [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k'[\text{Br}_2]^1 + k''[\text{HBr}]^1}$$

ATTENTION :

Pas de lien entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels  
exemple pour la réaction :  $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

la vitesse s'exprime :  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$

## 2.3. La constante de vitesse k

Dans l'expression de la vitesse :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

- k est indépendant des concentrations et du temps
- k dépend de la réaction étudiée et de la température

[ ]/tps



Pour une réaction d'ordre global n (=p+q), on a :  $k = \frac{v}{[A]^p \cdot [B]^q}$

L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global n = 0 :  $k = \frac{v}{[A]^0 \cdot [B]^0} \Rightarrow k \text{ en mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

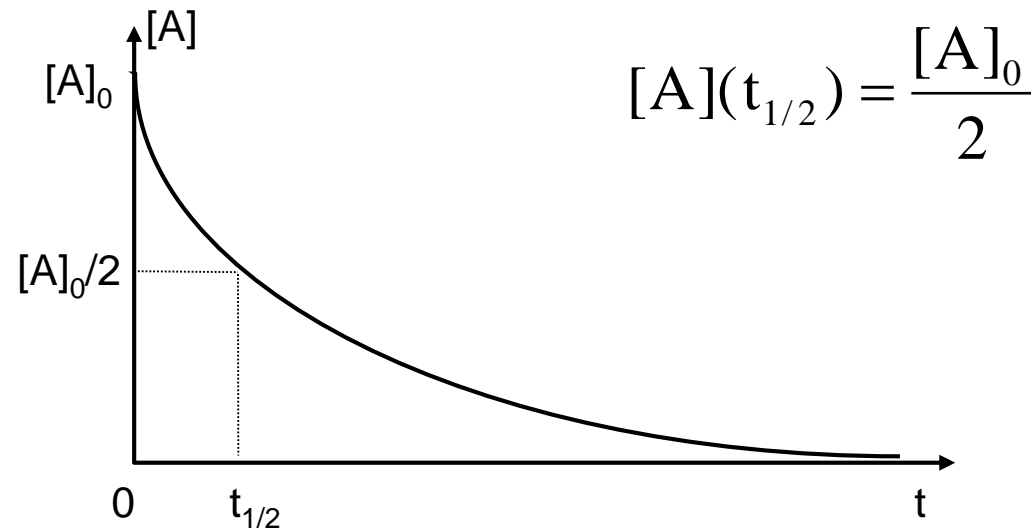
Ordre global n = 1 :  $k = \frac{v}{[A]^1 \cdot [B]^0} \Rightarrow k \text{ en s}^{-1}$

Ordre global n = 2 :  $k = \frac{v}{[A]^1 \cdot [B]^1} \Rightarrow k \text{ en L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

## 2.4. Temps de demi-réaction

- **Définition :**

On appelle temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.



### 3. Etude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction

Généralités :

- Il faut étudier l'évolution de la composition du système.
- On détermine la concentration à différents instants de l'espèce choisie :  $C = f(t)$

2 types de méthodes : chimiques et physiques

## 3.1. Méthodes chimiques

- Définition :
  - Une méthode est qualifiée de **chimique** quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.
- Inconvénients :
  - Prélèvements nécessaires
  - Réaction de titrage très rapide par rapport à la réaction étudiée  
→ « trempe » parfois nécessaire



## 3.2. Méthodes physiques

- Définition :
  - La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, ...) opportunément choisie.
- Avantages :
  - Mesures en continu
  - Faibles quantités de réactifs possibles
  - Pas de perturbation du milieu réactionnel
  - Permettent de suivre des réactions très rapides
  - Très grande sensibilité

## 3.2.1. Mesure de pression

- Si un gaz présent dans le système, on peut suivre l'évolution de la pression au cours de la réaction.

- Gaz parfait :  $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$

- Fraction molaire :  $x_i = \frac{n_i}{n_T}$

- Pression partielle :  $P_i = x_i P_T$        $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

	$N_2O_5(g) \rightarrow 2 NO_2(g) + 1/2 O_2(g)$			$n_T$
Etat initial	$n_0$	0	0	$n_0$
Etat instant t	$n_0 - \xi$	$2\xi$	$\xi/2$	$n_0 + 3/2 \xi$
	$n_0 (1 - x)$	$2xn_0$	$1/2 xn_0$	$n_0(1 + 3/2 x)$

Avec x le taux d'avancement :  
 $x = \xi/n_0$

A  $t=0$  :  $P_T = P_0$

car  $P_T = n_T RT/V = n_0 RT/V = P_0$

A  $t$  :  $P_T = (1 + 3/2 x) P_0$

car  $P_T = n_T RT/V = n_0(1 + 3/2 x) RT/V = (1 + 3/2 x) P_0$

A  $t$  final ( $x=1$ ) :  $P_T = 5/2 P_0$

### 3.2.2. Mesure d'absorbance

- Utile quand une substance présente une forte absorption (espèce colorée par exemple)
- Loi de Beer-Lambert :  $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$ 
  - A : absorbance
  - $\varepsilon$  : coefficient d'absorption molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
  - l : longueur (cm)
  - C : concentration ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

### 3.2.3. Mesure de conductance

- Pour des réactions mettant en jeu des ions (charge)
- Lorsque leur concentration varie, la conductivité de la solution est modifiée.
  - $\Rightarrow$  Suivi de la réaction avec un conductimètre

# CQFR

1.
  - Vitesses de disparition et de formation
  - Vitesse de réaction
2.
  - Loi de vitesse, ordre (partiel et global)
  - Constante de vitesse
3.
  - Connaître les différentes méthodes d'étude de la cinétique de réactions

# QCMs d'entrainement

Des QCMs d'entrainement sur l'ensemble des 4 chapitres de ce cours se trouvent à la fin du chapitre 4.

# Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.