

Introduction à la cinétique chimique

Ahmet ÖZGÜMÜS



université
PARIS-SACLAY

Références bibliographiques

Cours de Chantal HOUEE-LEVIN (chim102)

Cours de Chimie Physique PAUL ARNAUD (Ed. Dunod)

Soit la réaction chimique :



Mais que se cache derrière cette flèche ?

Réaction possible ?
Réaction d'équilibre ?
Réaction totale ?

La thermodynamique le dira !

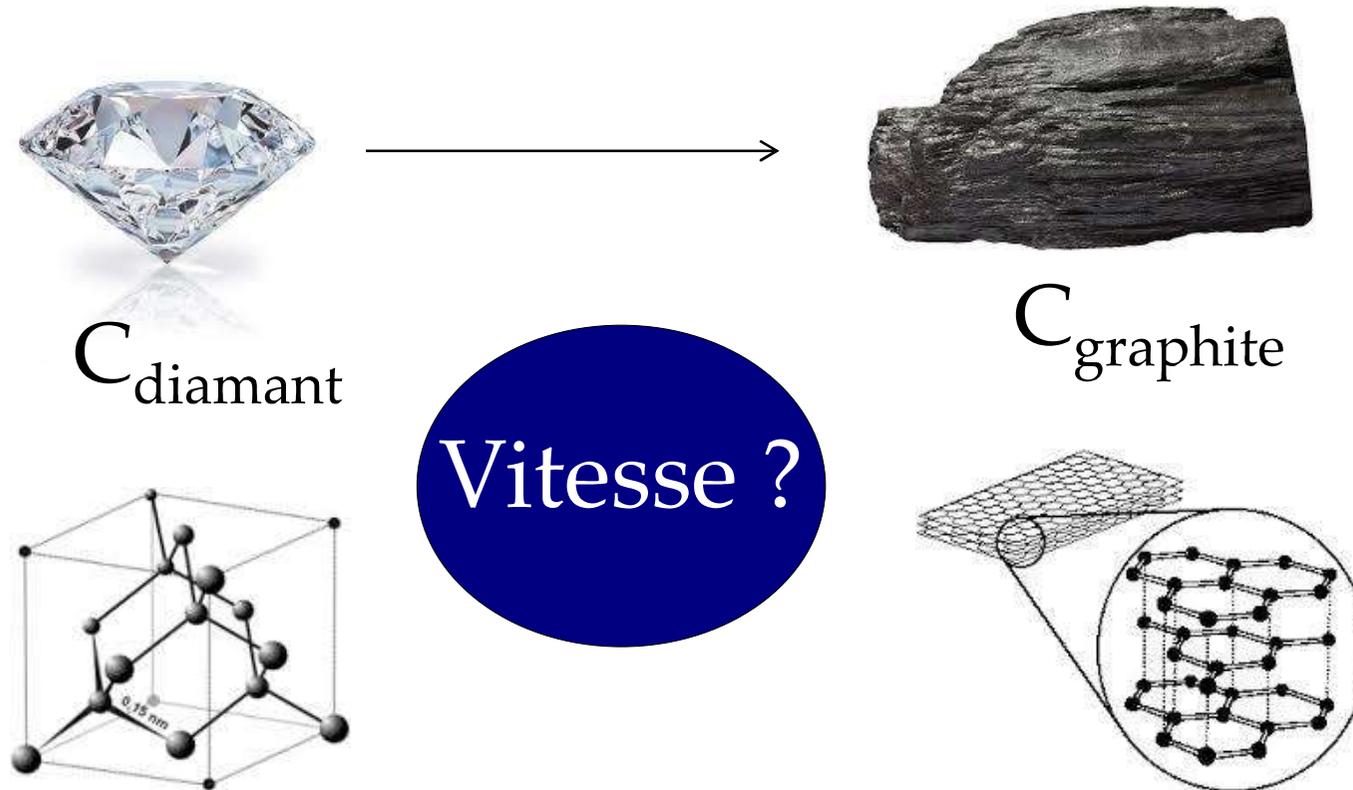
Calculs et expériences

Si réaction possible,
À quelle vitesse ?

La cinétique le dira !

~~Calculs et expériences~~

Exemple 1 :

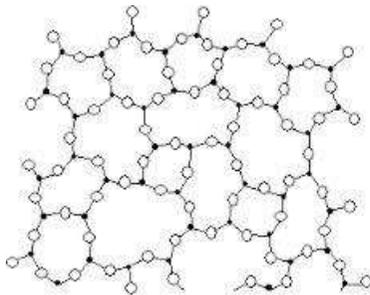


Une seule forme est thermodynamiquement stable :
celle de plus basse énergie

Exemple 2 :



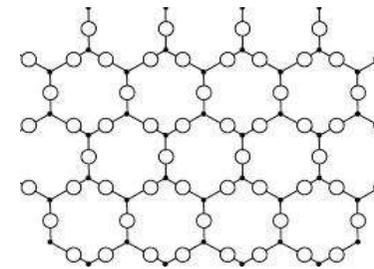
Silice amorphe
(ou vitreuse)



Vitesse ?



Silice cristal (quartz)



Une seule forme est thermodynamiquement stable :
celle de plus basse énergie

Soit la réaction chimique :



La réaction n'est pas instantanée !

Le processus de transformation de (A + B) en C **a une durée**

Très rapides : explosion, réactions radicaux libres...

*Intermédiaires : acido-basique, corrosion, dissolution,
polymérisation, croissance bactérienne*

Très lentes : formation du charbon, pétrole, croissance minérale...

Etudier la cinétique pourquoi faire ?

L'augmenter pour { Production dans l'industrie
Cuisson des aliments (marmite haute pression...)
Développement instantané de photo
....

La diminuer pour { Ralentir la corrosion
Conserver les aliments dans le froid
....

Définition

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse avec laquelle s'effectue les réactions chimiques

Grandeur observable et mesurable à l'échelle **MACROSCOPIQUE**

Premières études de cinétique faites au 19^{ème} : estérification et acido-basique

Résolution temporelle environ 1 à 10 s

Réacteurs à mélanges turbulents

Résolution temporelle environ 1 à 10⁻³ s

Analyses LASER

Résolution temporelle environ 10⁻⁶ s à 10⁻¹⁴ s

Soit, par exemple, la réaction chimique :



La **vitesse** d'une réaction est la "mesure" de sa **probabilité**

1
de rencontre

2

rencontre
sous le bon « angle »

3

avec une énergie suffisante
(pour modifier leurs orbitales)

Facteurs déterminants ?

Facteurs déterminants !

- **Température** $v \propto f(T)$
- **Concentration des réactifs** $v \propto g(C)$
(ou pressions partielles pour les gaz)
- Contact entre réactifs phase hétérogène (surface spécifique...)
- Nature du solvant
- Catalyse (enzymes, lumière...)

$$\text{vitesse} \propto f(T) \times g(C)$$

$$v \propto f(T) \times g(C)$$



L'expérience a montré que :

Si $T = \text{cste}$

$f(T) = \text{constante notée } k$

Si $T = \text{cste}$

$g(C) = [A]^\alpha [B]^\beta$

$f(T)$

$g(C)$

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

C'est la **loi de vitesse**

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

LES UNITES

v : **vitesse** instantanée de réaction à un temps donné
mol.L⁻¹t⁻¹

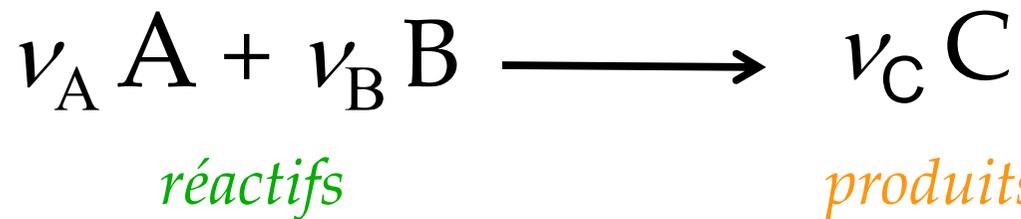
$k(T)$: **constante de vitesse** pour une température T donnée
selon l'ordre

[A] et [B] : **concentrations** de A et de B **mol.L⁻¹**

α et β : **ordres partiels** **sans unité**

$\alpha + \beta$: **ordre global** de la réaction **sans unité**

Définition mathématique de la vitesse ?



v_i : coefficients
stoechiométriques
« nu »

vitesse instantanée : $v_A = \frac{d\xi_A}{dt}$

ξ : avancement de la réaction
en mol « ksi »

Or,

$$d\xi_A = \frac{dn_A}{v_A}$$

donc,

$$\left\{ \begin{array}{l} v_A = \frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} \\ v_B = \frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{dt} \\ v_C = \frac{1}{v_C} \frac{dn_C}{dt} \end{array} \right.$$

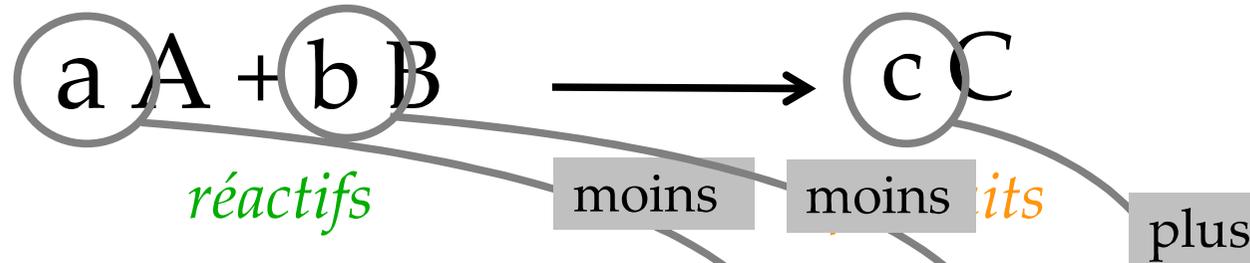
$$v_A = v_B = v_C = v$$

Vitesse ≥ 0

Vitesse ≥ 0

Vitesse ≥ 0

Définition mathématique de la vitesse ?



CONVENTION : coefficient stœchiométrique <0 **réactifs** et >0 **produits**

vitesse instantanée :

$$v_i = \frac{1}{-a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{-b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{+c} \frac{dn_C}{dt}$$

Si réaction à volume constant (V) : vitesse volumique instantanée !

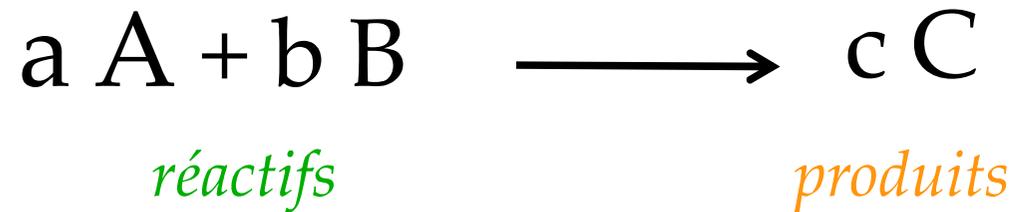
$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

$$\frac{dn_i}{V} = dC_i$$

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dC_i}{dt}$$

Définition de la vitesse ! 15

Définition mathématique de la vitesse ?



Vitesse instantanée
de la **réaction**
par définition :

$$v_i = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$$

BILAN



Définition mathématique **de la vitesse** de la réaction

=

Loi de vitesse (expérimentale)

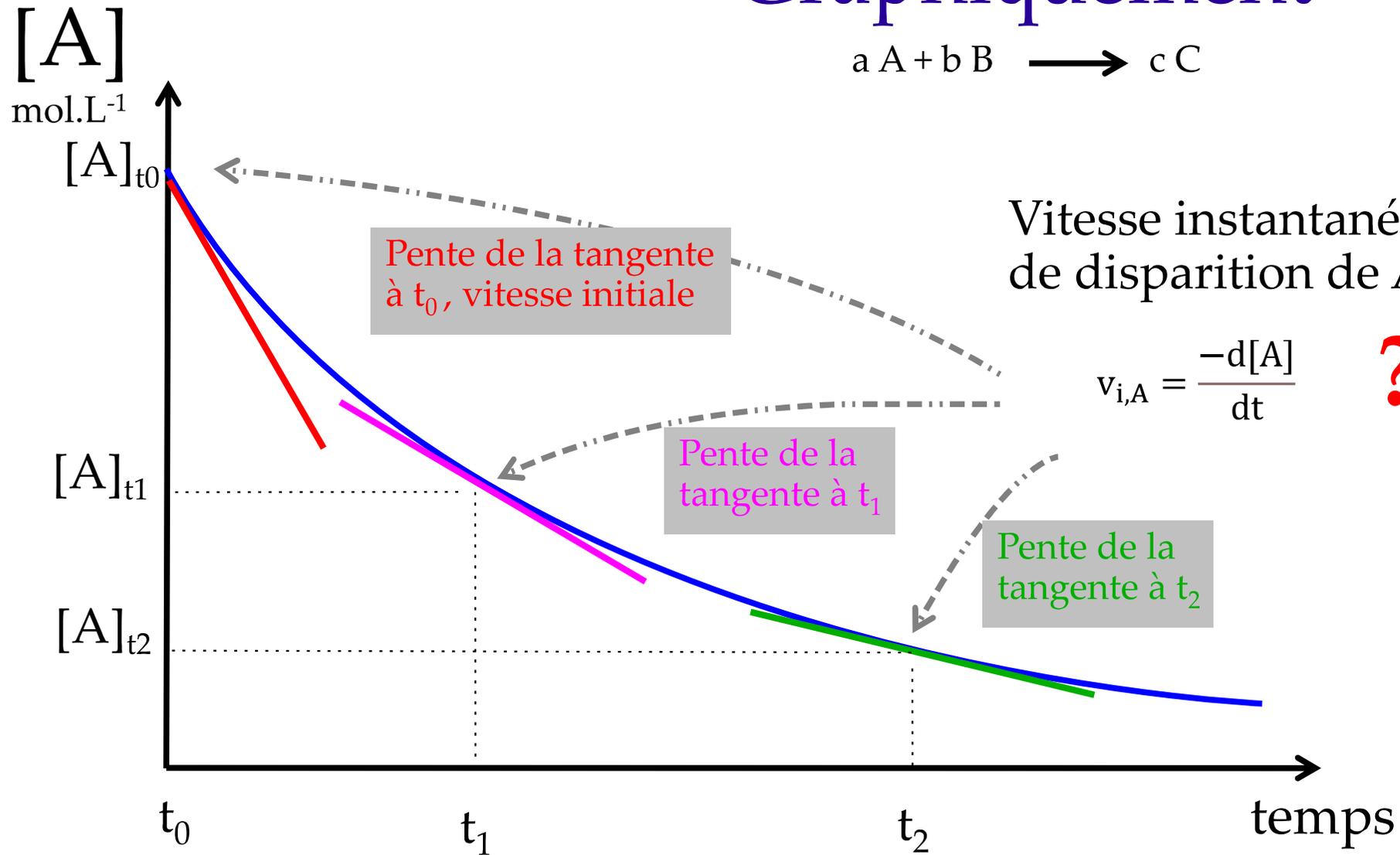
$$v_i = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$v_i = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta$$



$a \neq \alpha$ et $b \neq \beta$

Graphiquement



$v \propto |\text{pente de la tangente}|$ donc, $v_{t_0} > v_{t_1} > v_{t_2}$

REACTIONS CHIMIQUES

Exemple de dénitrification des sols par les bactéries (apport électronique)



Nombreuses étapes

Et si

... la réaction a lieu en une seule étape :

- ✓ une seule collision (un seul acte),
- ✓ les liaisons se rompent et se forment simultanément

La réaction est dite : **ELEMENTAIRE**

Pour une réaction ELEMETAIRE

La fréquence de collisions \propto concentrations des réactifs

La fréquence de collisions \propto vitesse de la réaction



vitesse de la réaction \propto concentrations des réactifs

les coefficients stœchiométriques = aux ordres partiels



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



L'inverse n'est pas nécessairement vrai !

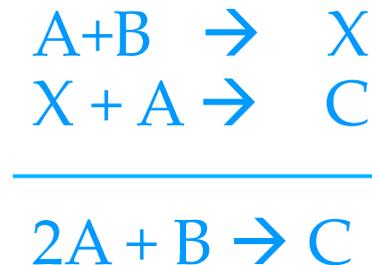
Si la réaction $A + B \rightarrow C$ est élémentaire, alors : $v = k[A][B]$

Et si ... $2A + B \rightarrow C$

plus de 2 molécules en réactifs :

une collision simultanée est peu probable !

C'est une réaction **complexe**.
Mécanisme réactionnel à définir.



A vos maths... prêts...

*Je ne suis pas
nécessairement
une réaction élémentaire*

Soit la réaction chimique :



Réaction ordre « 0 »

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k$$

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

Equa diff à résoudre

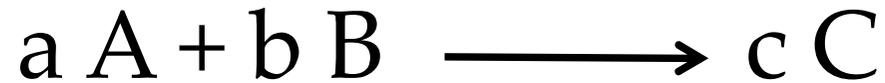
Réaction ordre « 1 »

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^1 = k[A]$$

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

Je ne suis pas
nécessairement
une réaction élémentaire

Soit la réaction chimique :



Réaction ordre « 2 »

$$\alpha + \beta = 2$$

$$\alpha = 2 ; \beta = 0$$

$$\alpha = 1 ; \beta = 1$$

Conditions initiales :

$$C_0(B) = C_0(A)$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

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

Equa diff à résoudre

$C_0(B) \gg C_0(A)$ Alors, $C_0(B) \sim \text{cste}$

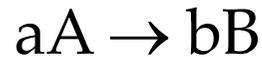
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A][B] = k [A] C_0(B) \\ = k' [A] \text{ avec } k' = k C_0(B)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k' dt \quad k' : \text{constante apparente}$$

Réaction du pseudo-premier ordre

Résolution des équations différentielles

Réaction ordre « 0 »



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

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

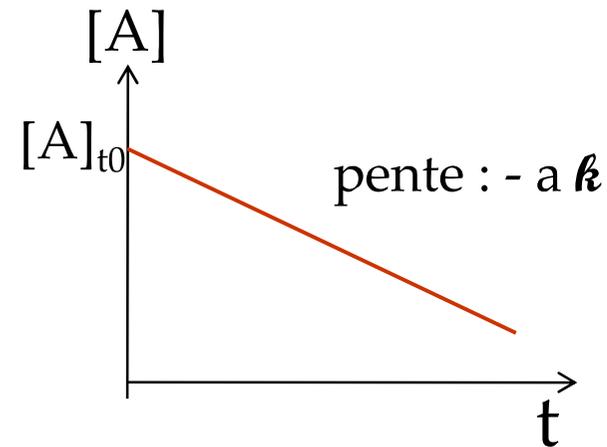
$$\int_{t_0}^t d[A] = -a k \int_{t_0}^t dt$$

$$[A]_t - [A]_{t_0} = -a k (t - t_0)$$

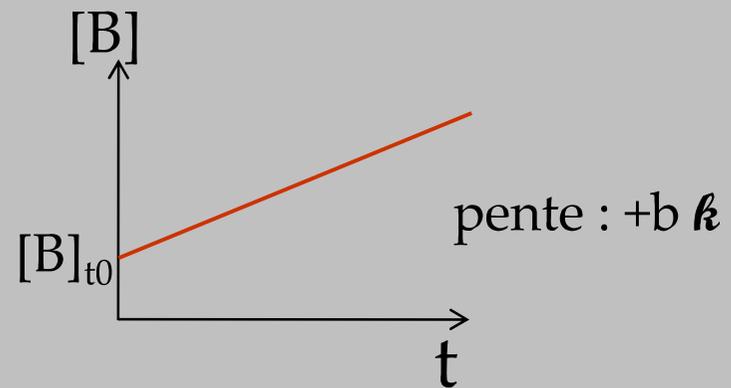
$$[[A]]_{t_0} = -a k [t]_{t_0}$$

si $t_0 = 0$ $[A]_t = -a k t + [A]_{t_0}$

$[A]_t$ est une droite

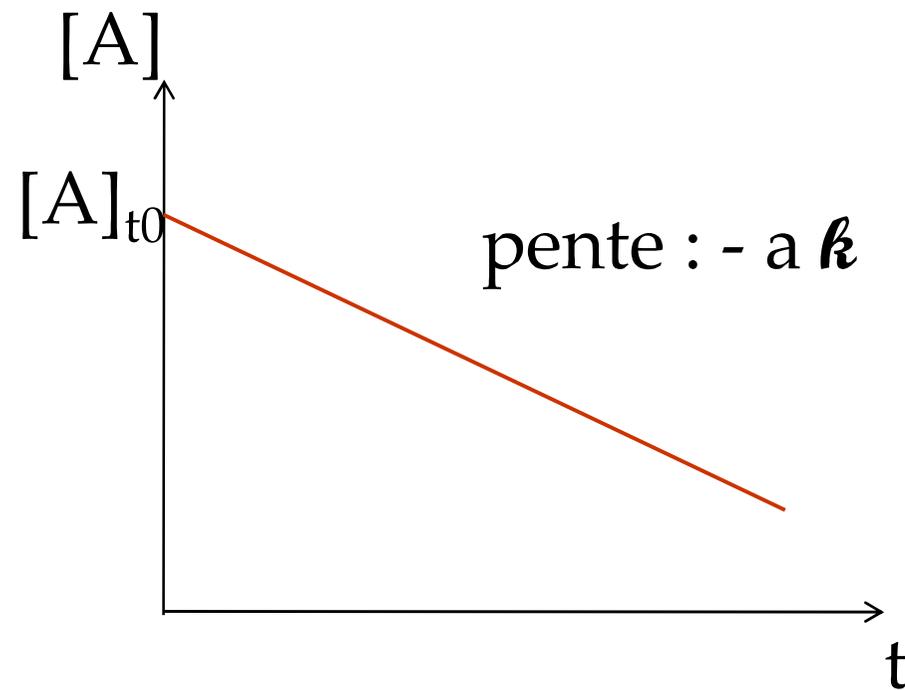


$$[B]_t = +b k t + [B]_{t_0}$$



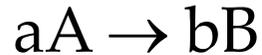
Linéarisation pour un ordre 0

$[A]=f(t)$ déjà linéaire



Résolution des équations différentielles

Réaction ordre « 1 »



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \quad \rightarrow \quad \int_{t_0}^t \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_{t_0}^t dt$$

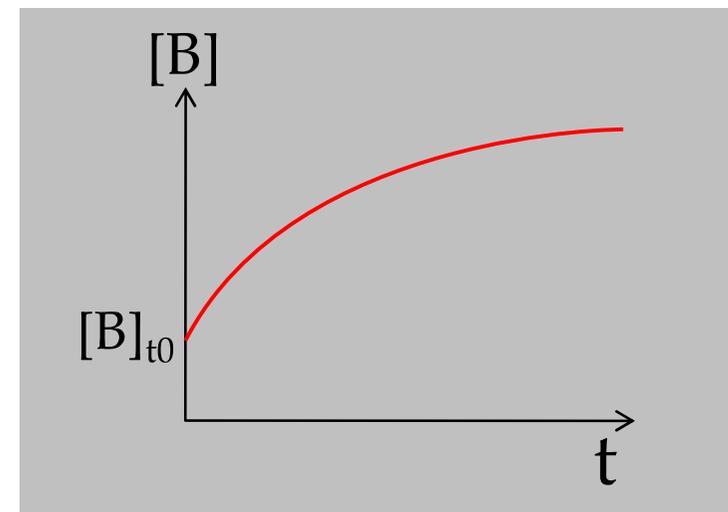
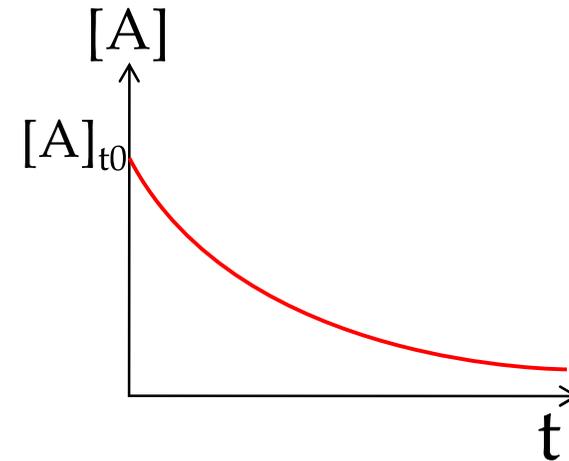
$$\left[\ln([A]) \right]_{t_0}^t = -a k \left[t \right]_{t_0}^t$$

$$\ln([A]_t) - \ln([A]_{t_0}) = -a k (t - t_0)$$

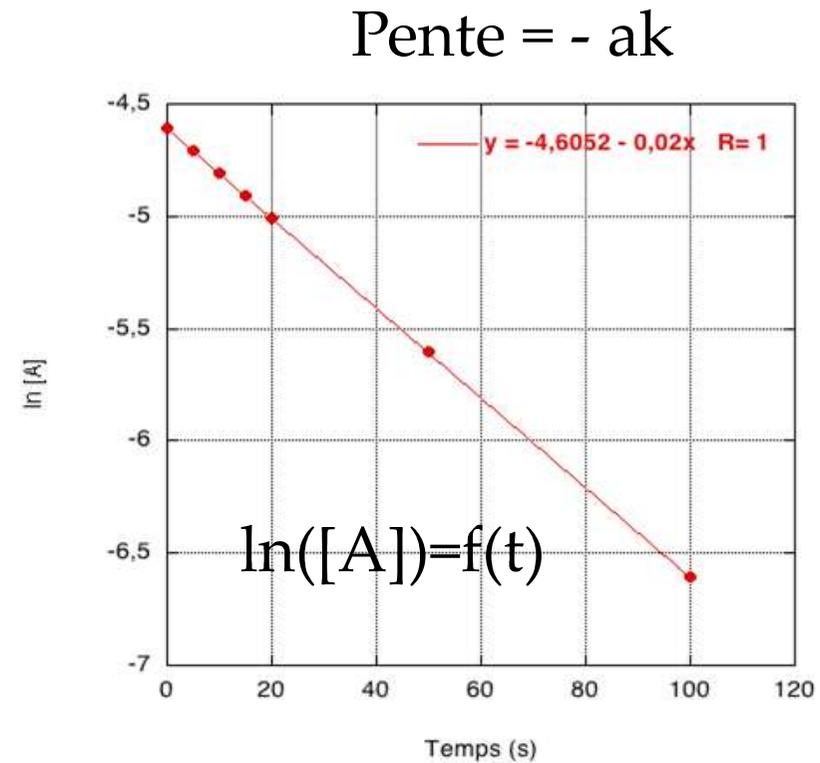
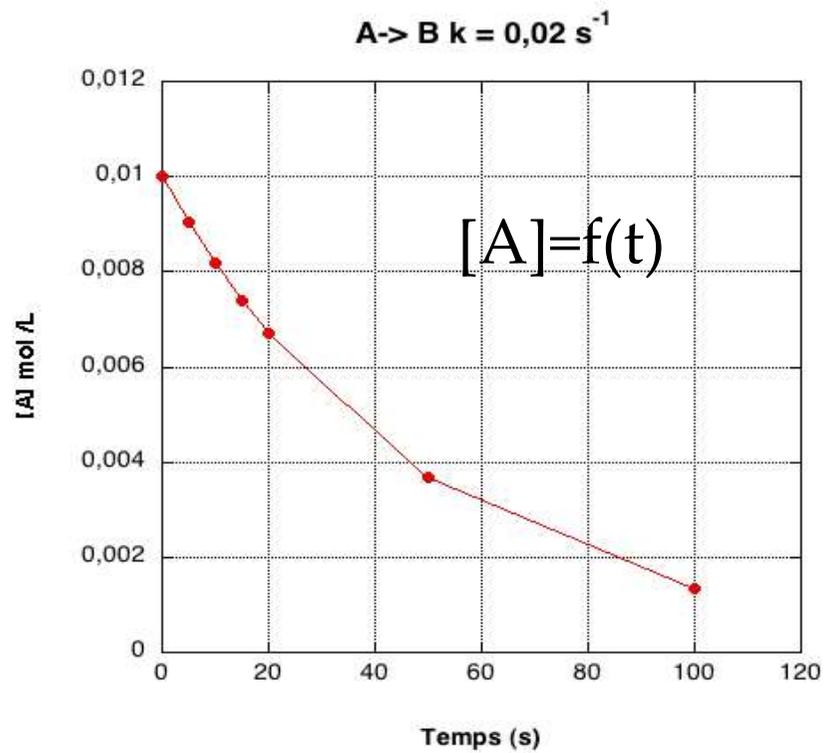
$$\text{si } t_0 = 0, \quad \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_{t_0}}\right) = -a k t$$

$$[A]_t = [A]_{t_0} \exp(-a k t)$$

$[A]_t$ est une **exponentielle** décroissante



Linéarisation pour un ordre 1



Résolution des équations différentielles

Réaction ordre « 2 »



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \quad \text{Avec } [A]_t = [B]_t$$

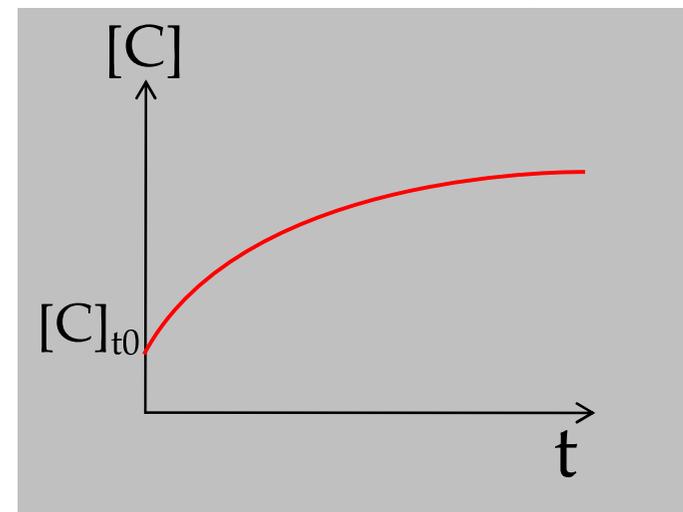
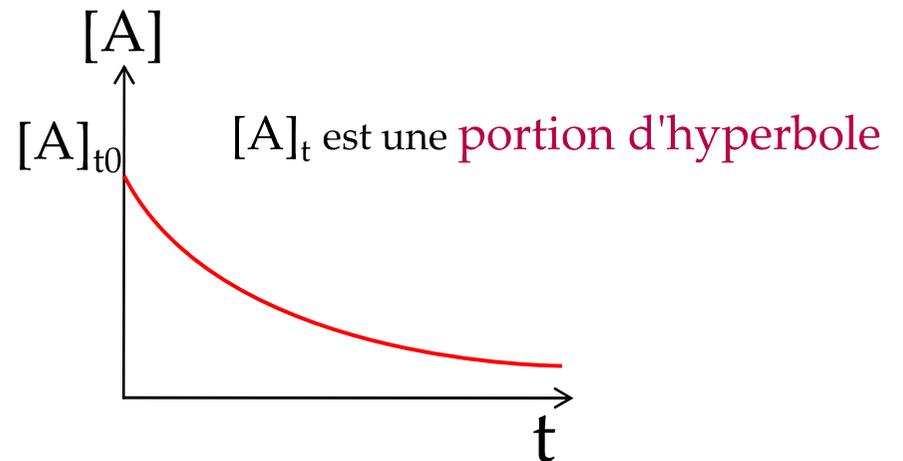
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = a k dt \quad \rightarrow \quad \int_{t_0}^t -\frac{d[A]}{[A]^2} = a k \int_{t_0}^t dt$$

$$\left[\frac{1}{[A]} \right]_{t_0}^t = a k \left[t \right]_{t_0}^t$$

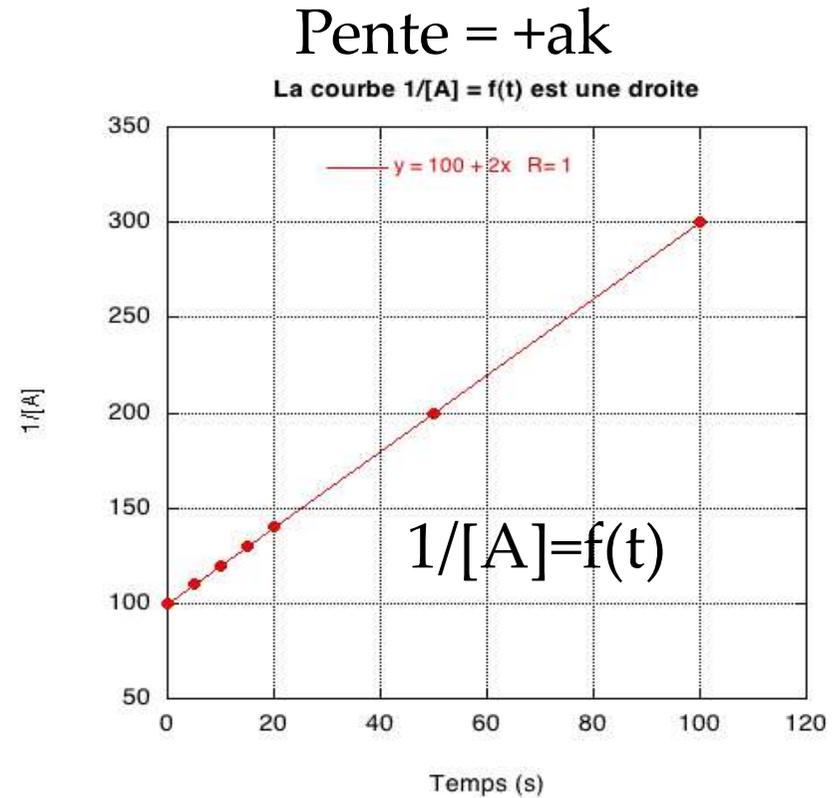
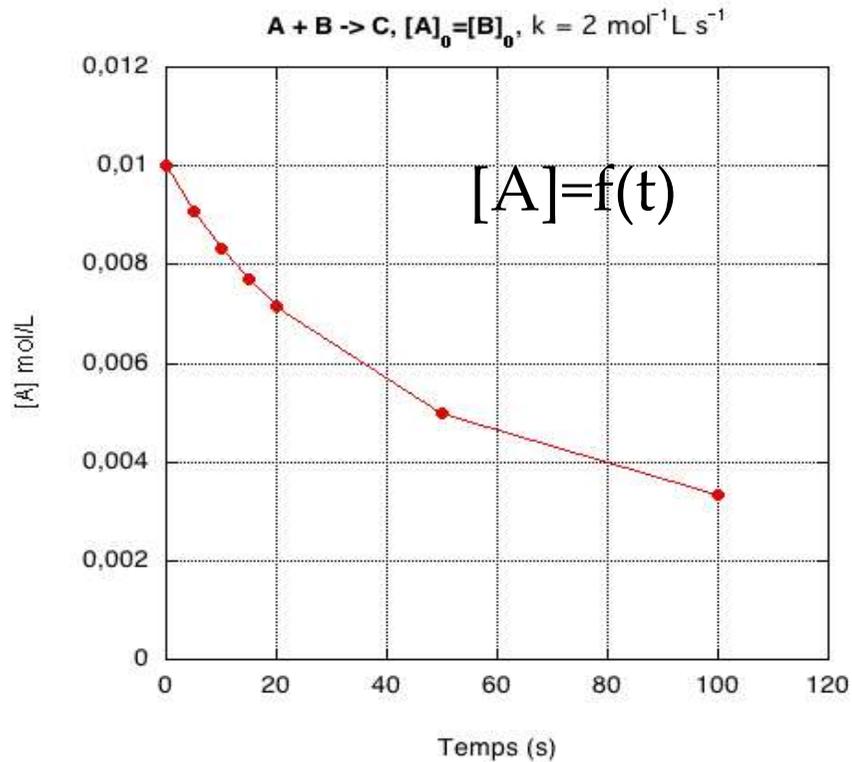
$$\left[\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_{t_0}} \right] = a k (t - t_0)$$

$$\text{si } t_0 = 0, \quad \frac{1}{[A]_t} = a k t + \frac{1}{[A]_{t_0}}$$

$$[A]_t = \frac{1}{a k t + \frac{1}{[A]_{t_0}}}$$



Linéarisation pour un ordre 2



Résolution des équations différentielles

Réaction « pseudo-premier ordre »



Avec $[B]_t \sim [B]_0 \sim \text{constante}$, alors $k' = k[B]_0$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k'[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k' dt \quad \rightarrow \quad \int_{t_0}^t \frac{d[A]}{[A]} = -a k' \int_{t_0}^t dt$$

$$\left[\ln([A]) \right]_{t_0}^t = -a k' \left[t \right]_{t_0}^t$$

$$\ln([A]_t) - \ln([A]_{t_0}) = -a k' (t - t_0)$$

$$\text{si } t_0 = 0, \quad \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_{t_0}}\right) = -a k' t$$

$$[A]_t = [A]_{t_0} \exp(-a k' t)$$

$[A]_t$ est une **exponentielle** décroissante

