

---

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT ENSEIGNEMENT DE BASE EN SCIENCE ET TECHNOLOGIE.

E.B.S.T



**Polycopie de cinétique chimique**  
**Pour 2em Année génie des procédés**  
**Dr OUAZANI FOUZIA**

**-2019-**

---

## Avant –propos

Le présent polycopié comporte les éléments essentiels et de base en cinétique chimique accessible. Ce document est destiné aux étudiants du cycle de formation des licences en chimie option génie de procédés.

L'objectif de ce document est de présenter à l'étudiant d'une manière didactique les bases fondamentales de la cinétique chimique et de formaliser l'étude des vitesses de réaction:

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

Les calculs sont développés en détail et agrémentés par des exercices d'application.

---

## Sommaire

### Chapitre I: Généralités et définitions

|   |    |
|---|----|
| I.1 Introduction.....                               | 7  |
| I.1.1 Définition de temps.....                      | 7  |
| I.2 Définition des vitesses.....                    | 7  |
| I.2.1 Vitesse.....                                  | 7  |
| I.2.2 Vitesse d'une réaction chimique.....          | 7  |
| I.2.2.1 Vitesse de formation et de disparition..... | 8  |
| I.2.2.2 Vitesse moyenne.....                        | 8  |
| I.2.2.3 Vitesse instantanée.....                    | 9  |
| I.2.2.4 Vitesse globale.....                        | 9  |
| I.2.2.4 Vitesse globale.....                        | 11 |
| I.2.2.4.a Taux de conversion.....                   | 11 |
| I.2.2.4.b Avancement d'une réaction.....            | 12 |
| I.2.2.5 vitesse volumique.....                      | 12 |

Exercices

### Chapitre II: Lois simples des vitesses de réactions chimiques

|  |    |
|--|----|
| II.1 Introduction.....   | 15 |
| II.2 Loi de vitesse et constante de vitesse d'une réaction chimique..... | 15 |
| II.2.1 Loi de Van't Hoff.....  | 15 |
| II.3 ordre et molécularité.....  | 17 |
| II.4 Réaction élémentaire et réaction complexe.....                      | 18 |
| II.4.1 Réaction élémentaire.....   | 18 |
| II.4.2 Réaction complexe.....  | 18 |
| II.5 Facteurs cinétiques.....  | 19 |
| II.5.1 Influence de la concentration.....                                | 19 |
| II.5.2 Influence de la température.....                                  | 19 |
| II.5.2.1 constante de vitesse K.....                                     | 19 |
| II.5.2.2 interprétation des paramètres.....                              | 21 |

Exercices.....

### Chapitre III: Cinétique formelle des réactions irréversibles

|                         |    |
|-------------------------|----|
| III.1 Introduction..... | 27 |
|-------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| III.2 Réaction d'ordre simple.....                             | 27 |
| III.2 .1 Réaction d'ordre zéro (0).....                        | 27 |
| III.2 .1.1 Temps de demi-vie.....                              | 28 |
| III.2 .2 Réaction d'ordre un (1).....                          | 28 |
| III.2 .2.1 Temps de demi-vie.....                              | 28 |
| III.2 .3 Réaction d'ordre deux (2).....                        | 29 |
| III.2 .3.1 Temps de demi-vie.....                              | 29 |
| III.2 .4 Réaction d'ordre n.....                               | 31 |
| III.2 .4.1 Temps de demi-vie.....                              | 31 |
| III.3 Dégénérescence de l'ordre.....                           | 31 |
| III.4 Méthode utilisé pour trouver l'ordre d'une réaction..... | 33 |
| III.4 .1 Méthode différentielle.....                           | 33 |
| III.4 .2 Méthode graphique.....                                | 33 |
| III.4 .3 Méthode de temps de demi-vie.....                     | 34 |
| III.4 .4 Méthode basé sur la vitesse initiale.....             | 34 |
| III.4 .1 Méthode des pourcentages.....                         | 34 |

Exercices.....

#### **Chapitre IV: Etude expérimentale des vitesses de réaction**

|   |    |
|---|----|
| IV.1 Introduction.....                        | 38 |
| IV.2 Méthode chimique ex situ.....            | 38 |
| IV.3 Méthode physique in situ.....            | 38 |
| IV.3.1 Mesure de la pression.....             | 38 |
| IV.3.2 Mesure de l'absorbance.....            | 38 |
| IV.3.3 Mesure de la conductivité.....         | 39 |
| IV.3.4 Mesure du pouvoir rotatoire.....       | 39 |
| IV.3.5 Mesure de pH.....                      | 39 |
| IV.3.6 Mesure de la quantité de chaleur ..... | 39 |

Exercices.....

#### **Chap. V Cinétique formelle des réactions composées**

|   |    |
|---|----|
| V.1 Introduction.....   | 44 |
| V.2 Vitesse des réactions réversibles.....                    | 44 |
| V.2.1 Vitesse des réactions réversibles mono moléculaire..... | 44 |
| V.2.2 Vitesse des réactions réversibles bi moléculaire.....   | 46 |

---

|   |    |
|---|----|
| V.3 Vitesse des réactions parallèles.....           | 46 |
| V.3.1 Cas d'une réaction parallèle jumelle.....     | 46 |
| V.3.1 Cas d'une réaction parallèle compétitive..... | 47 |
| V.4 Vitesse des réactions consécutives.....         | 48 |
| V.5 Calcul du temps maximal.....                    | 51 |
| V.5.1 calcul de la concentration maximale de B..... | 51 |
| Exercices.....                                      |    |

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES ET DEFINITIONS**

### I.1 Introduction

Qualitativement, on remarque qu'il existe certaines réactions chimiques rapides par exemple réactions de dosage, d'autres lentes comme le cas de l'oxydation de la plus part des métaux à l'air libre. Toutes les réactions chimiques sont influencées par certains facteurs cinétiques :

- la température : plus la température du milieu réactionnel est élevée plus la réaction va vite ;
- la concentration des réactifs : plus les réactifs sont concentrés dans le milieu plus la réaction va vite.

Et il existe d'autres paramètres comme la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

La cinétique chimique en générale c'étude de la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions.

Avant d'approfondir dans les définitions de vitesse, il est préférable de passer par certaines notions de temps.

#### I.1.1 Définitions de temps :

Temps zéro,  $t_0$  (temps initial): C'est le temps de démarrage d'une réaction chimique.

Temps de demi-réaction,  $t_{1/2}$  : C'est le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité initiale mis en évidence sera transformée (disparue).

Temps infini,  $t^\infty$  : En générale la détermination de ce temps est théorique, il est déterminé lorsque la totalité des réactifs auront été transformés (99.9%) en produits et on dit que la réaction a atteint un temps infini et que après cette durée l'observateur ne peut prétendre être capable de suivre la réaction après cette période.

#### I.2 Définitions des vitesses :

**I.2.1 Vitesse** : En générale c'est la variation d'une grandeur en fonction du temps.

**1.2.2 Vitesse d'une réaction chimique  $V_r$** : est exprimée par le rapport entre la variation de la concentration et le temps.

Soit la réaction chimique suivante :



Où A et B sont les réactifs et C et D sont les produits.

Et a, b, c et d sont les coefficients stœchiométrique.

La vitesse de cette réaction s'écrit comme suit :

$$V_r = \frac{A_{t_2} - A_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

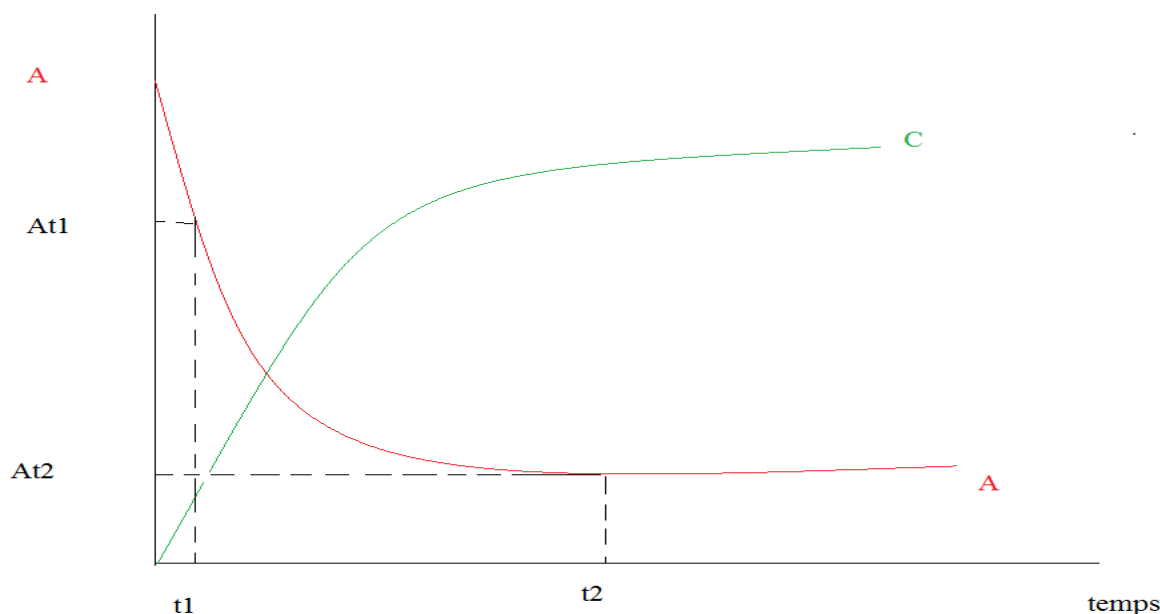
Avec  $A_{t2}$  et  $A_{t1}$  représentent les concentrations du réactif A à l'instant  $t_2$  et  $t_1$  respectivement.

### I.2.2.1 Vitesses de formation et de disparition

Reprenant la notation précédente :



La présentation graphique de la variation des concentrations du réactif A celle du produit C durant la réaction chimique est comme suit :



**Fig 1 :** variation de la concentration du réactif A et du produit C en fonction du temps

- La courbe verte elle représente la variation de concentration du produit C, où la première observation indique l'augmentation de la variation en fonction du temps à cause de la formation du produit C, donc c'est une variation positive, c'est la vitesse de formation du produit C
- La courbe rouge elle représente la variation de concentration du réactif A où la variation indique une diminution en fonction du temps à cause de la disparition du réactif A donc c'est une variation négative, c'est la vitesse de disparition du réactif A.

Cela conduit à :

$V_{fC}$  : vitesse de formation du produit C

$$V_{fC} = + \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$V_{dA}$  : vitesse de disparition du réactif A

$$V_{dA} = - \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

On peut aussi définir d'autres vitesses

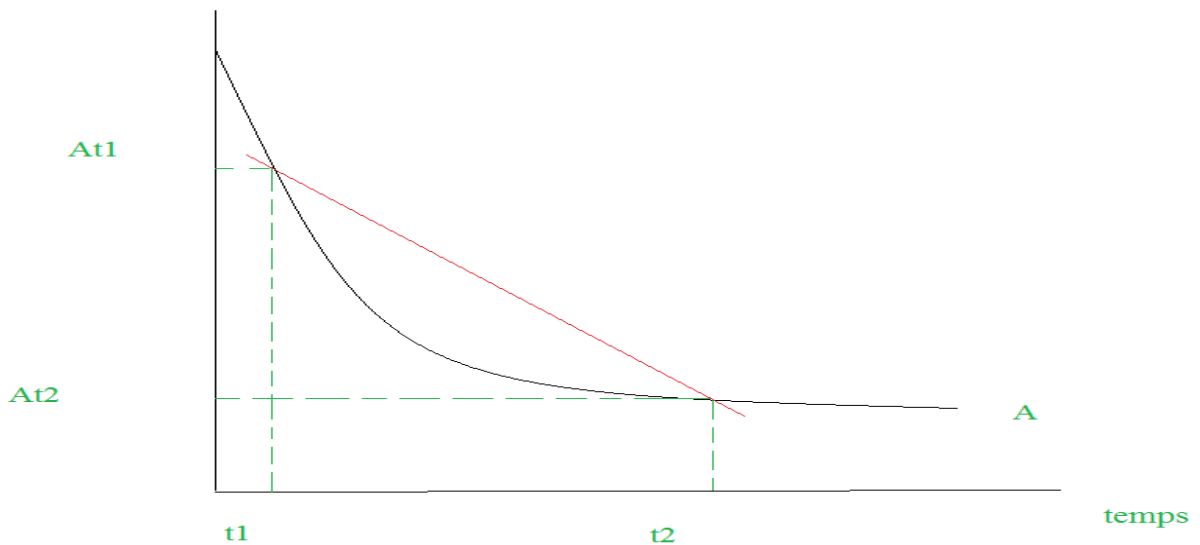


**I.2.2.2 Vitesse moyenne :**

La vitesse moyenne est une vitesse trouvée pour un intervalle du temps bien déterminé, c'est une vitesse qui n'est pas constante généralement.

Selon la Fig.2, et avec les concentrations du réactif  $A_{t1}$  et  $A_{t2}$  dans l'intervalle du temps  $t_1$  et  $t_2$  on peut déterminer la vitesse de disparition moyenne du réactif A par la relation:

$$\bar{v}_{dm} = \frac{A_{t2} - A_{t1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta A}{\Delta t}$$



**Fig.2** Variation de la quantité du réactif A en fonction du temps

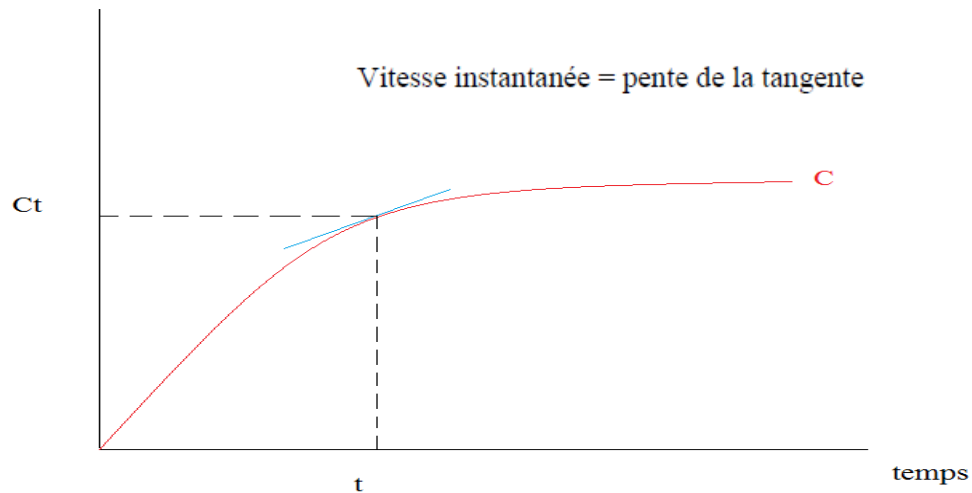
**I.2.2.3 Vitesse instantanée :**

La vitesse de la réaction à l'instant t (à un moment précis) de la réaction est la vitesse instantanée, c'est une vitesse pour un point durant la réaction. Elle est donnée par la relation mathématique suivante :

$$\text{Vitesse instantanée} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = - \frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$

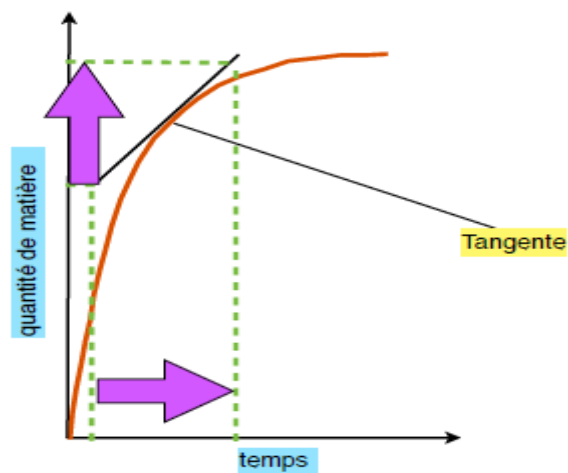
$$= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t} \right) = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

En générale la détermination de cette vitesse se fait graphiquement, elle est égale à la pente de la tangente à la courbe, au point qui correspond à l'instant t.



**Fig.3** Vitesse instantanée d'une réaction

Nous traçons la tangente à la courbe à l'instant cherché puis nous choisissons deux points A et B de cette tangente, l'évolution de la variation de quantité de matière  $\Delta n$  correspondant à la variation de temps  $\Delta t$ . La pente s'obtient par le calcul  $\Delta n/\Delta t$



**Fig.4** détermination de la pente de la tangente

Puisque la vitesse instantanée est égale la pente de la tangente, donc la pente de la **tangente violette** dans la Fig.5 elle représente la vitesse initiale.

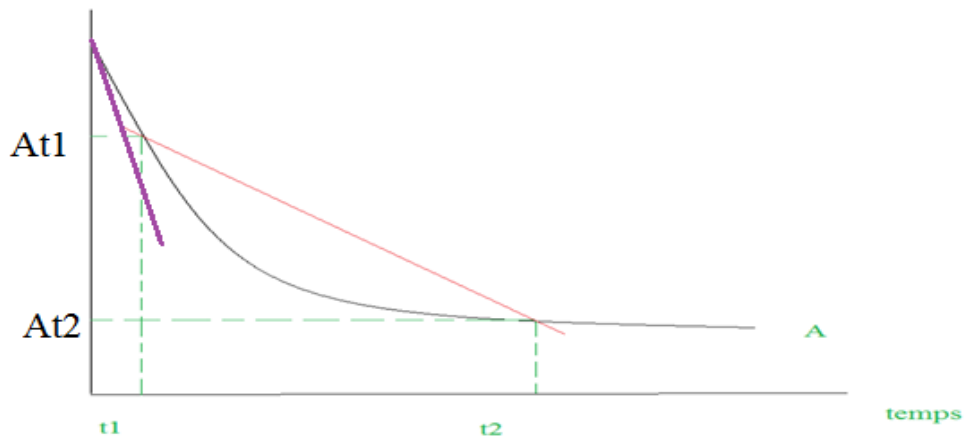
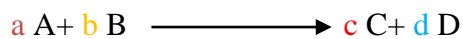


Fig.5 Vitesse initiale d'une réaction

#### I.2.2.4 Vitesse globale

L'expression de la vitesse globale (générale) de réaction est la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stœchiométrique dans l'équation chimique équilibrée.

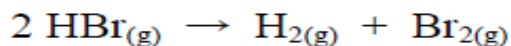
Considérons la forme générale de toute réaction chimique:



L'expression de la vitesse générale de réaction est définie par :

$$V_r = \frac{-1}{a} \frac{\Delta A}{\Delta t} = \frac{-1}{b} \frac{\Delta B}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta D}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

#### Exemple



Donc on peut définir la vitesse générale de cette réaction par

$$\text{vitesse} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{HBr}]}{2\Delta t}$$

#### a. Taux de conversion :

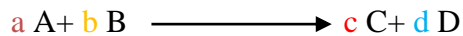
Pour une réaction chimique donnée le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit. Mathématiquement, le taux de conversion X pour un réactif i s'exprime pour un système fermé selon la formule suivante :

$$X = \frac{n_0 - n_t}{n_0}$$

Où n est la quantité de matière (moles). Les indices o et t représentent respectivement l'état initial et un temps ultérieur donné.

**b. Avancement de la réaction  $\xi$  :**

Soit la réaction chimique suivante :



Le tableau d'avancement pour cette réaction :

|                    | a A                | + | b B                | → | c C                | + | d D                |
|--------------------|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|
| Etat initial       | $n_A(t=0)$         |   | $n_B(t=0)$         |   | $n_C(t=0)$         |   | $n_D(t=0)$         |
| Etat à l'instant t | $n_A(t=0) - a.\xi$ |   | $n_B(t=0) - b.\xi$ |   | $n_C(t=0) + c.\xi$ |   | $n_D(t=0) + d.\xi$ |

Au cours de cette transformation chimique, le nombre de moles des différents constituants ne peuvent varier indépendamment. Nécessairement, nous avons :

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = \xi$$

L'avancement est noté par  $\xi$  (psi) et est défini par

$$\xi = \frac{n_t - n_{t0}}{\mu}$$

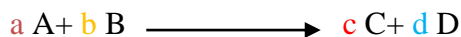
Avec :

$n_{t0}$  : est la quantité initiale de l'espèce i ;

$n_t$  : étant sa quantité dans l'état d'avancement considéré

$\mu$  : la valeur algébrique du coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i.

L'expression de la vitesse globale en fonction de l'avancement, Par définition, la vitesse globale  $V$  d'une réaction est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction  $\xi$ , soit la réaction:



Appliquant l'expression de vitesse à cette réaction :

$$V = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} \quad \text{L'unité est mol/temps}$$

**I.2.2.5 Vitesse volumique :**

Pour une réaction en phase homogène à volume constant  $V$ , en divisant la vitesse de la réaction sur le volume de la phase, on obtient une nouvelle grandeur appelée vitesse globale volumique de réaction :

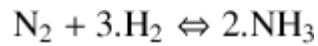
$$V = -\frac{1}{a} \frac{d n_A}{d t} = -\frac{1}{b} \frac{d n_B}{d t} = \frac{1}{c} \frac{d n_C}{d t} = \frac{1}{d} \frac{d n_D}{d t}$$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{L'unité est mol/l.temps}$$

### Exercices

#### Exercice1

Soit un réacteur fermé contenant initialement une mole de di-azote  $N_2$  et une mole de dihydrogène  $H_2$ . Dans ce réacteur peut se produire la réaction :

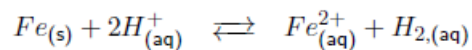


A un instant donné, le contenu du réacteur est de : 0,8 mol de  $N_2$ , 0,4 mol de  $H_2$  et 0,4 mol de  $NH_3$ .

Quels sont à cet instant les valeurs de l'avancement de réaction, du taux d'avancement de réaction et des taux de conversion par rapport à  $N_2$  et  $H_2$

#### Exercice 2

On étudie l'attaque du fer métallique par l'acide chlorhydrique. Cette réaction, lente et totale, a pour équation-bilan :



Dans le tube à essais, on a introduit 0,10 g de poudre de fer et 5,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Dresser un tableau d'avancement afin de déterminer le réactif limitant ainsi que l'état final du système.

## Chapitre 2

### Lois simples des vitesses de réactions chimiques

### II.1 Introduction :

Dans le chapitre précédent, un modèle mathématique permettant de prévoir de façon plus ou moins rigoureuse, l'évolution spontanée d'une réaction chimique. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à l'étude de la vitesse d'une réaction chimique ainsi qu'aux différents facteurs qui peuvent influencer directement sur une cinétique réactionnelle. Nous rappellerons, à ce titre, que les trois principaux facteurs cinétiques sont :

- les concentrations initiales des réactifs ;
- La température ;
- La présence d'un catalyseur.

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.

### II.2 Loi de vitesse et constante de vitesse pour une réaction chimique :

Des essais expérimentaux réalisés ont prouvé qu'il existe une relation proportionnelle entre la vitesse et la concentration des réactifs. La vitesse d'une réaction est souvent élevée à une certaine puissance :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = K[A]^\alpha [B]^\beta$$

D'où :

**K** : est appelée **constante de vitesse**.

**$\alpha$**  : est l'**ordre partiel** par rapport à A

**$\beta$**  : est l'**ordre partiel** par rapport à B

La somme des ordres partiels ( $\alpha + \beta$ ) donne l'ordre globale de la réaction  $n = \alpha + \beta$

Les ordres partiels de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique.

L'ordre d'une réaction chimique est généralement une valeur entier positif (0, 1, 2, 3...), ou fractionnaire (1/2, 1/3, 3/4, ...) ou extrêmement compliqué (sans ordre).

#### II.2.1 Loi de Van't Hoff :

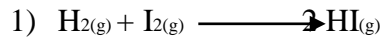
On dit que une telle réaction suit la loi de Van't Hoff lorsque l'ordre partiel de chacun des réactifs est égal à son nombre stœchiométrique.

Exemple :

Cas d'ordre simple

## Chapitre II lois simples des réactions chimiques

---



La vitesse expérimentale de cette réaction est donnée par la formule suivante :

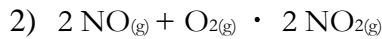
$$v = k.[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

On dit que cette réaction obéit à la loi de van't Hoff car les ordres partiels sont identiques aux coefficients stœchiométriques.

L'ordre partiel par rapport à  $\text{H}_2$  est égal à 1

L'ordre partiel par rapport à  $\text{I}_2$  est égal à 1

L'ordre global de la réaction est égal à la somme des deux ordres partiels est 2



La vitesse expérimentale de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$v = k.[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

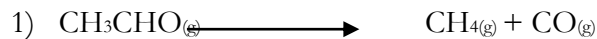
On dit que cette réaction obéit à la loi de van't Hoff car les ordres partiels sont identiques aux coefficients stœchiométriques.

L'ordre partiel par rapport à  $\text{NO}_2$  est égal à 2

L'ordre partiel par rapport à  $\text{O}_2$  est égal à 1

L'ordre global de la réaction est égal à la somme des deux ordres partiels est 3

Cas d'ordre compliqué:

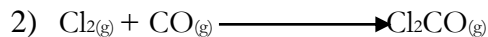


La vitesse expérimentale de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$v = k.[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

La réaction ne suit pas la loi de van't Hoff car les ordres partiels sont différents aux coefficients stœchiométriques.

Le coefficient stœchiométrique de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  est égal à 1 et l'ordre partiel par rapport à  $\text{CH}_3\text{CHO}$  est égal à  $3/2$  et l'ordre global est égal à  $3/2$



La vitesse expérimentale de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$v = k.[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$$

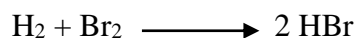
La réaction ne suit pas la loi de van't Hoff car les ordres partiels sont différents aux coefficients stœchiométriques.

Le coefficient stœchiométrique de  $\text{Cl}_2$  est égal à 1 et l'ordre partiel par rapport à  $\text{Cl}_2$  est égal à  $3/2$

Le coefficient stœchiométrique de  $\text{CO}$  est égal à 1 et l'ordre partiel par rapport à  $\text{CO}$  est égal à 1



- 3) Bodenstein étudia au début du siècle la synthèse du bromure d'hydrogène en phase gazeuse à partir de dihydrogène et de di-brome. Il montra expérimentalement que la vitesse de cette réaction obéissait à la loi cinétique complexe suivante :



$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

On dit que cette réaction n'admis pas un ordre

### II.3 Ordre et moléularité :

**Moléularité** : c'est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire. C.-à-d. le nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) qui participent a une réaction élémentaire. Pour simplifier la moléularité représente le nombre de particules réelles qui participe à l'acte chimique.

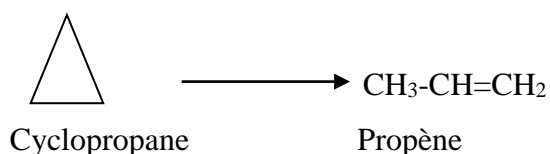
Une réaction impliquant une seule entité moléculaire est dite **unimoléculaire**.

Une réaction impliquant deux entités moléculaires est dite **bi-moléculaire**.

Une réaction impliquant trois entités moléculaires est dite **tri-moléculaire**.

**Réaction unimoléculaire** : moléularité = 1.

- Isomérisation de cyclopropane en propène :



$$v = \frac{d[\text{propène}]}{dt} = k [\text{cyclopropane}]$$

La vitesse est proportionnelle à la concentration de cyclopropane et l'ordre partiel par rapport à ce dernier correspond à son coefficient stœchiométrique dans la réaction. On dit que l'ordre est égal à la moléularité (1 dans ce cas).

**Réaction bi-moléculaire** : moléularité = 2 (plus fréquentes)

- Décomposition du pentoxyde d'azote :

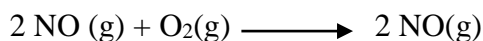


$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Dans ce cas, l'ordre de la réaction par rapport à  $N_2O_5$  est égal à 1, donc différent de la molécularité (qui est égale à 2).

### Réaction tri-moléculaire :

- Oxydation du monoxyde d'azote :



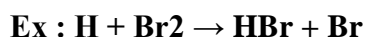
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Dans ce cas, l'ordre est trouvé égal à la molécularité.

## II.4 Réactions élémentaires et réactions complexes.

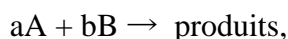
### II.4.1 Les réactions élémentaires

Se sont des réactions qui se déroulent en une seule étape.



Pour une réaction élémentaire les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques (**Règle de VAN'T HOFF**), ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.

Soit la réaction :



La vitesse de cette réaction est donnée par  $V = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$

Si cette réaction est élémentaire  $\rightarrow a = \alpha$  et  $b = \beta$  mais l'inverse n'est pas toujours vérifiée

### II.4.2 Les réactions complexes

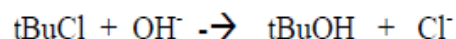
La plupart des réactions chimiques sont des réactions complexes. Cela signifie que leur équation bilan ne nous renseigne pas sur le mécanisme.

Une **réaction complexe** se produit par une série des **réactions élémentaires** dont chaque réaction (étape) possède sa propre vitesse.

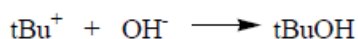
La vitesse globale de la réaction complexe (vitesse du mécanisme) est donnée par l'étape la plus lente.

Exemple :

Réaction de substitution nucléophile  $S_N1$  en chimie organique



Mécanisme : cette réaction complexe est le bilan de deux réactions élémentaires (en fait la première réaction est un équilibre)



Pour les réactions complexes, il n'y a pas de règle générale. Certaines de ces réactions n'admettent pas d'ordre.

### II.5 Facteurs cinétique :

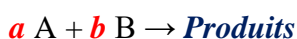
Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

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

#### II.5.1 Influence de la concentration

Pour des conditions expérimentales fixes de température et de pression et nature du milieu sont maintenus constants, la vitesse à un instant donné est fonction que des concentrations,  $C_i$ , des constituants de mélange réactionnel.

Pour une telle réaction :



La vitesse s'écrit alors :

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

Selon cette formule l'augmentation de la concentration des réactifs conduit à l'augmentation de la vitesse.

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;
- d'ordre *trois* si la vitesse augmente d'un facteur 8.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse  $k$ .

#### II.5.2 Influence de la température

En cas général l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction. Une loi empirique pour l'effet de la température sur la vitesse de la réaction montre que l'augmentation de la température par 10°C sert à doubler la vitesse de la réaction.

##### II.5.2.1 Constante de vitesse $K$

Dans l'expression de la vitesse :  $V = k [A]^a [B]^b$

La constante de vitesse  $K$  :

- est indépendant des concentrations et du temps
- dépend de la réaction étudiée et de la température
- Pour une réaction d'ordre global  $n$  ( $n = \alpha + \beta$ ), on a :  $K = \frac{v}{[A]^\alpha [B]^\beta}$

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

- Ordre global  $n = 0$  :  $K = \frac{v}{[A]^0 [B]^0}$        $k$  en  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
- Ordre global  $n = 1$  :  $K = \frac{v}{[A]^1 [B]^0}$        $k$  en  $\text{s}^{-1}$
- Ordre global  $n = 2$  :  $K = \frac{v}{[A]^1 [B]^1}$        $k$  en  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Comme déjà mentionné que l'étude expérimentale a montré que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température qui implique que  $k$  est une fonction **croissante** de la température.

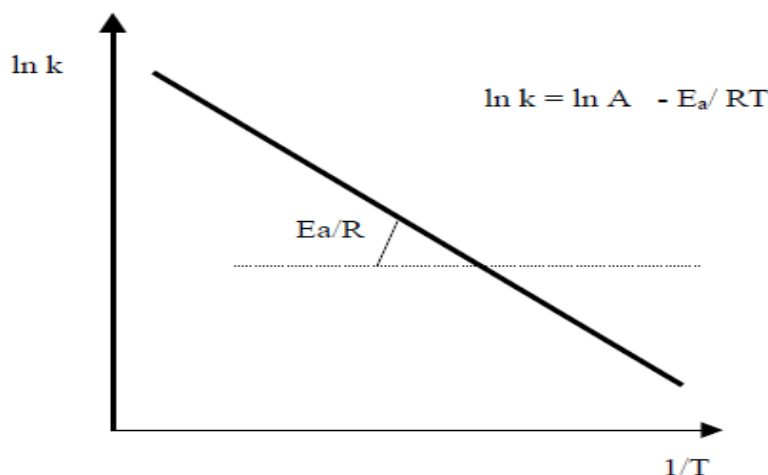
Loi d'Arrhenius :  $K = A e^{-E_a/RT}$

Avec :

$A$  : facteur pré-exponentiel d'Arrhénius

$E_a$  : énergie d'activation

Cette **loi d'Arrhénius** est vérifiée (plus ou moins) pour un grand nombre de phénomènes physiques ou physico-chimiques activés thermiquement. Un tracé d'Arrhénius consiste à porter le logarithme de la grandeur thermiquement activée (ici la constante de vitesse) en fonction de l'inverse de la température.



**Fig.6** Linéarisation de la formule d'Arrhénius.

L'explication physique de cette loi est que : la réalisation d'une réaction bimoléculaire entre  $A$  et  $B$  nécessite une collision entre la molécule  $A$  et la molécule  $B$ . A l'issue d'une collision, l'énergie cinétique des molécules est partiellement transformée en énergie interne du complexe formé lors de la rencontre. Seuls les complexes qui auront une énergie supérieure à

l'énergie d'activation  $E_a$  pourront réagir. Autrement dit l'énergie d'activation (**Ea**), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. Autrement dit, c'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

### II.5.2.2 Interprétation des paramètres : Energie d'activation

Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques

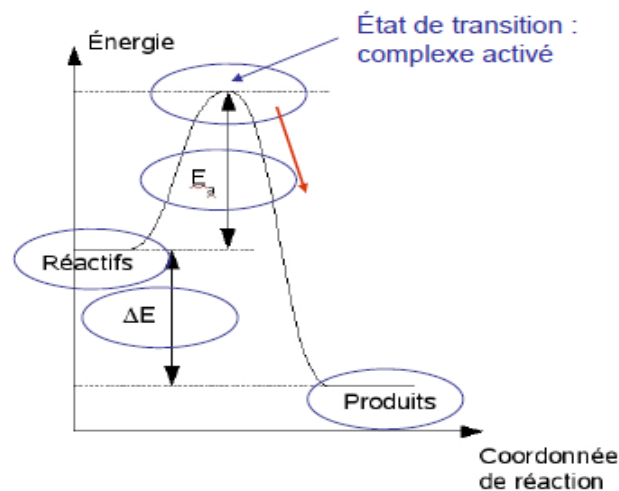
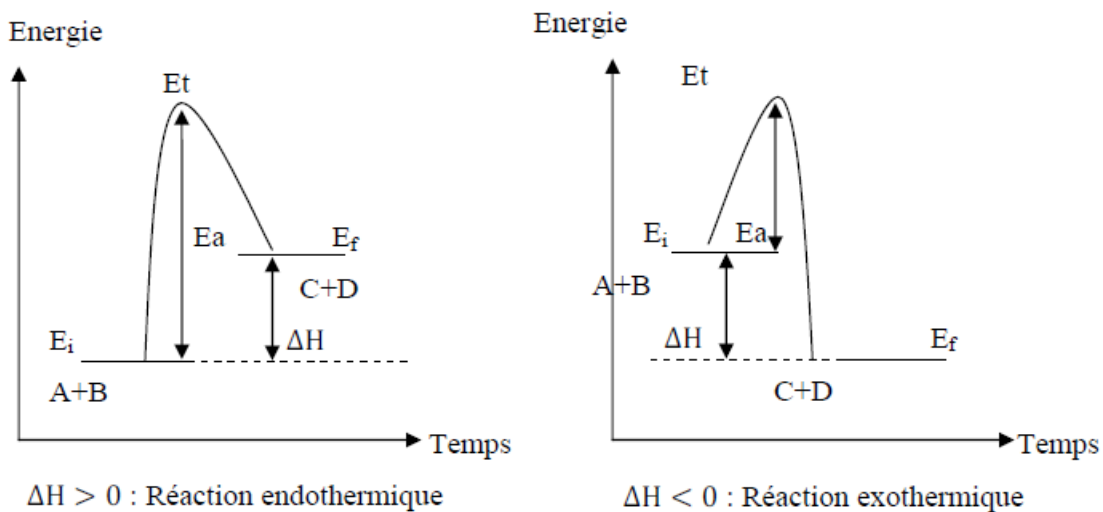


Fig.7 profil énergétique pour une réaction élémentaire

Le profil énergétique d'une réaction exothermique est différent à celui d'une réaction endothermique.



Pour des valeurs  $E_a$  très importante la réaction est dite difficile

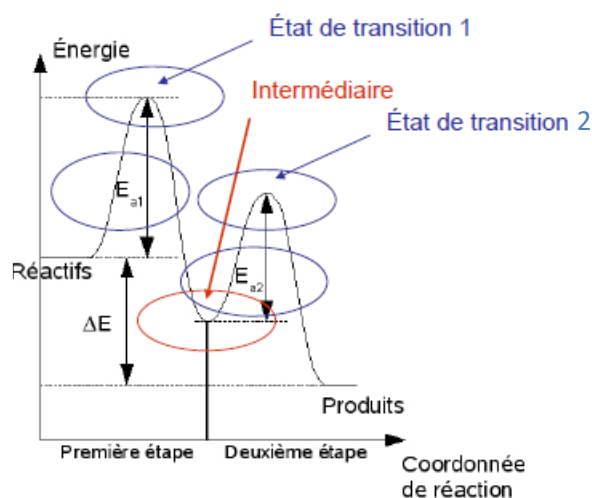
Pour des valeurs  $E_a$  petite la réaction est dite facile

Pour les réactions spontanées  $E_a$  est faible.

Pour les réactions spontanées la valeur d'  $E_a$  est très faible.

$\Delta H = E_f - E_i = Q_p$  ; quantité de chaleur échangée à pression constante.

Le mécanisme de la réaction lui aussi à un effet sur le profil énergétique Fig.8 :



**Fig .8** Profil énergétique d'une réaction complexe.

L'énergie d'activation  $E_{a1}$  est plus importante que  $E_{a2}$  car elle représente l'étape du démarrage de la réaction qui nécessite une grande énergie pour déclencher la réaction par contre  $E_{a2}$  la réaction est déjà en cours.

Différence entre état de transition et intermédiaire :

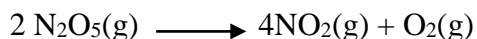
- Etat de transition : Espèce imaginaire, impossible à isoler
- Intermédiaire : Espèce pouvant être caractérisée et ayant une durée de vie

Exemple:



Exemple 1 d'application:

La Constante de vitesse de la réaction



Double quand on passe de 22,50°C à 27,47°C.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Donnée :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{A } T_1 = 22,50 + 273,15 = 295,65 \text{ K}, \quad k_1 = k$$

$$\text{A } T_2 = 27,47 + 273,15 = 300,62 \text{ K}, \quad k_2 = 2k$$

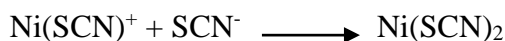
Réponse :

$$E_a = 103056 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Chapitre II lois simples des réactions chimiques

### Exemple 2

L'ion  $\text{Ni}^{2+}$  forme des complexes (composés chimiques généralement colorés) avec l'ion Thiocyanate  $\text{SCN}^-$ ; on s'intéresse à un équilibre mettant en jeu deux complexes :



On a mesuré la constante de vitesse  $k$  à plusieurs températures différentes et les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

|   |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T en °C   | 19,7              | 25                | 30                | 33,5              |
| k en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ | $0,66 \cdot 10^5$ | $1,40 \cdot 10^5$ | $2,21 \cdot 10^5$ | $3,32 \cdot 10^5$ |

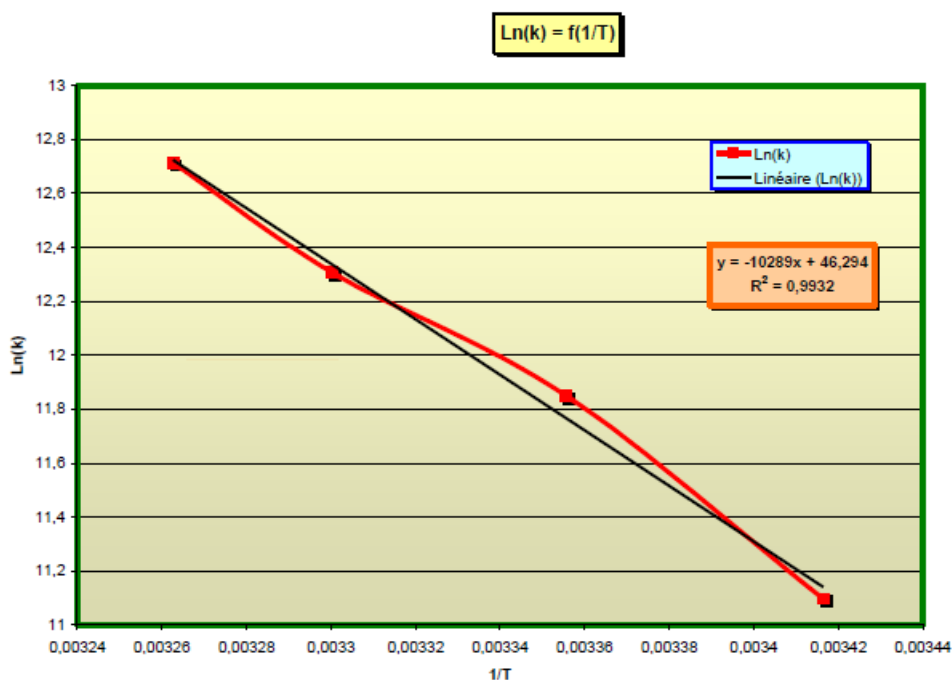
- Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction, soit en vous effectuant une représentation graphique, Soit en effectuant une régression linéaire. Calculer également la valeur du facteur pre-exponentiel A.
- Calculer la constante de vitesse à  $40^\circ\text{C}$ .

Résolution de l'exemple :

Le tableau donne la température en °K et  $1/T$  et  $\text{Ln } k$

|                |                      |                      |                      |                      |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T en K         | 292,7                | 298                  | 303                  | 306,5                |
| $1/T$          | $3,42 \cdot 10^{-3}$ | $3,36 \cdot 10^{-3}$ | $3,30 \cdot 10^{-3}$ | $3,26 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Ln}(k)$ | 11,10                | 11,85                | 12,30                | 12,71                |

La méthode graphique à donner le tracé suivant :



## Chapitre II lois simples des réactions chimiques

La droite a pour équation :  $\text{Ln}k = -E_a/R.T + \text{Ln}A = -10\,289/T + 46,294$

D'où:  $E_a/R = 10\,289$

$E_a = 10\,289.R = 85\,542,7 \text{ J.mol}^{-1}$

Utilisons le résultat précédent concernant la formule qui relie la constante K par la température on trouve :

A  $40+273 = 313\text{K}$  :  $\text{Ln}k = -10\,289/313 + 46,294$  donc  $\text{Ln}k$  est égal à :

$\text{Ln}k=13.42$  et  $K= 6,54.10^5\text{L/mol.s}$

### Exercices

#### Exercice1

A des températures supérieures à  $250^\circ\text{C}$ , le  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gazeux se dissocie complètement en  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cl}_2$ . La réaction est suffisamment lente pour qu'on puisse suivre son avancement en mesurant l'augmentation de la pression totale P en fonction du temps.

Les résultats trouvés sont à  $279^\circ\text{C}$ , et note que la concentration de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  est C, comme donnée  $1 \text{ atm}=760\text{mmHg}=1.013.10^5\text{Pas}$

|                       |     |     |     |     |     |     |     |     |          |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| $t \text{ (min)}$     | 40  | 80  | 120 | 160 | 200 | 240 | 280 | 320 | $\infty$ |
| $P(t) \text{ (mmHg)}$ | 338 | 373 | 404 | 430 | 453 | 472 | 489 | 504 | 594      |

- 1- Faire un tableau de matière et exprimer la concentration des différentes espèces gazeuses ainsi que la concentration totale des espèces à un instant t en fonction de l'avancement X.
- 2- Déterminer la pression  $P_0$ . Quelle est la relation entre C,  $C_0$ , P et  $P_0$  ?
- 3- On suppose que la réaction est d'ordre 1, quelle est l'expression de la concentration C en fonction du temps ? montrer que l'on peut mettre la relation entre P,  $P_0$  et t sous la

forme : 
$$\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = a + b.t$$

#### Exercice 2

La réaction  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  est d'ordre 1. On mesure  $k$  pour différentes températures :

|                                  |      |      |    |     |
|----------------------------------|------|------|----|-----|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$       | 25   | 35   | 55 | 65  |
| $10^5.k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 1,72 | 6,65 | 75 | 240 |

On appelle « coefficient de température » à la température  $T$  (en kelvin) le nombre sans dimension défini par :  $\gamma = k(T+10) / k(T)$



## Chapitre II lois simples des réactions chimiques

---

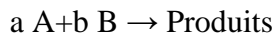
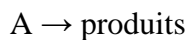
- 1- Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Déduire de la loi d'Arrhénius le coefficient de température à  $30^{\circ}\text{C}$ .

## **Chapitre 3**

### **Cinétique formelle des réactions irréversibles**

### III.1. Introduction

Les réactions irréversibles étudiées sont de type mono moléculaire ou bi-moléculaire dans un seul sens. D'une manière générale il s'agit des réactions de type :



L'objectif de la cinétique formelle est la description de l'évolution de la réaction chimique dans le temps. Et d'arriver à une représentation analytique des variables macroscopiques du système réactionnel en fonction du temps, et d'établir des fonctions telles que :

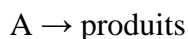
$$[A] = f(t), [B] = g(t), \dots\dots\dots$$

Dans le cadre de ce cours, on se limite aux systèmes homogènes et isothermes. Pour ce faire, il est supposé qu'une loi cinétique simple est vérifiée. Ce qui permet de déduire la variation des concentrations de différents constituants en fonction du temps

### III.2 Réactions d'ordre simple :

#### III.2.1 Réaction d'ordre zéro (0) :

Soit la réaction :



La vitesse de cette réaction est :  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$  c.-à-d. que  $-\frac{d[A]}{dt} = k$

Cette écriture nous permis de conclure que la vitesse ne dépend pas de la concentration, on

fait intervenir l'intégral à cette équation on obtient :  $\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_{t_0}^t k dt$

L'intégration de cette formule donne :  $[A]_t - [A]_0 = -kt$

Le tracé de  $[A]_t$  en fonction du temps  $t$  c'est une droite de pente négative  $-K$  et d'ordonnée à l'origine  $[A]_0$ . L'unité de la constante  $K$  pour l'ordre zéro est mol/L.s

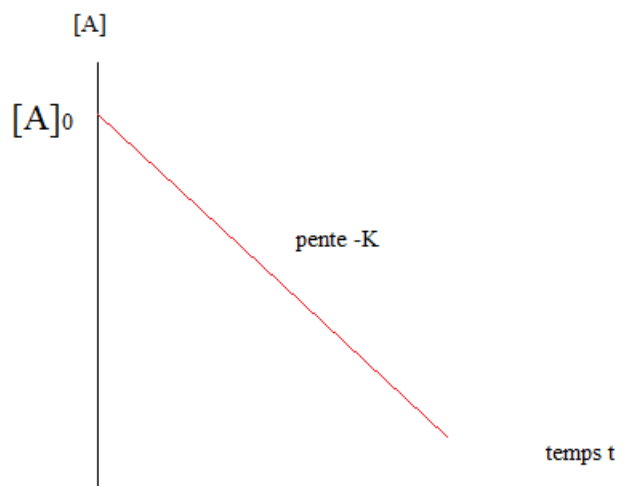


Fig.9 Présentation graphique d'une réaction d'ordre zéro

### III.2.1.1 Temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour l'ordre 0 :

La définition précédente de ce temps, indique la consommation de la moitié de la quantité initiale, donc la formule de l'ordre zéro devient :

$$[A]_{t_{1/2}} - [A]_0 = -kt_{1/2} \quad \text{Donne} \quad [A]_0/2 - [A]_0 = -kt_{1/2}$$

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

### III.2.2 Réaction d'ordre un (1) :

Reprenant la réaction précédente :  $A \rightarrow \text{produits}$

$$\text{La vitesse pour l'ordre un s'écrit alors : } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$$

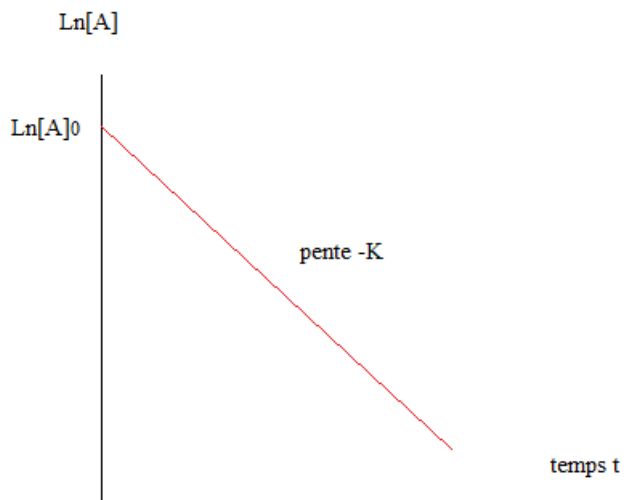
La vitesse de cet ordre dépend de la concentration donc l'intégration de cette formule donne :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t -k dt$$

$$\text{Ln} \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Le tracé de la formule donne une droite de pente  $-k$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Ln} [A]_0$ . L'unité de la constante  $k$  est  $s^{-1}$ .



#### III.2.2.1 Temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour l'ordre 1

De la même manière pour l'ordre zéro de  $t_{1/2}$  est donc :

$$\text{Ln} \frac{[A]_{t_{1/2}}}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\text{Avec } [A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$$

$$\text{Donc : } t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k}$$

### III.2.3 Réaction d'ordre deux (2) :

Soit la réaction :  $A \rightarrow \text{produits}$

La vitesse pour l'ordre deux s'écrit alors :  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

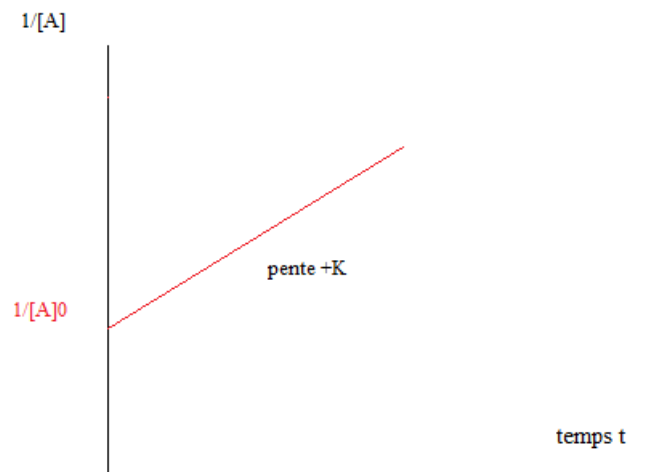
La vitesse de cet ordre dépend de la concentration donc l'intégration de cette formule donne :

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t_0}^t -k dt$$

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

Le tracé de la formule donne une droite de pente  $+k$  et d'ordonnée à l'origine  $1/[A]_0$ . L'unité de la constante  $k$  est L/mol.s.



#### III.2.2.1 Temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour l'ordre 2

De la même manière

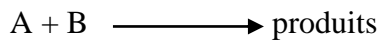
$$\frac{1}{[A]_{t_{1/2}}} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

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

Le tableau présent résume les ordres étudiés :

| L'ordre | équation                    | intégration                              | pende | Unité de K      | $t_{1/2}$                    |
|---------|-----------------------------|--|-------|-----------------|------------------------------|
| 0       | $-\frac{d[A]}{dt} = k$      | $[A]_t - [A]_0 = -kt$                    | -k    | mol/L.s         | $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ |
| 1       | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$ | $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$          | -k    | s <sup>-1</sup> | $t_{1/2} = \ln 2 / k$        |
| 2       | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ | $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$ | k     | L/mol.s         | $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ |

Il existe un autre cas pour l'ordre 2, c'est pour une réaction de type :



La vitesse pour ce type de réaction est :  $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$

En appliquant l'avancement à cette réaction à l'instant t les concentrations des deux réactifs sont :

$$[A]_t = [A]_0 - \xi \text{ et pour B on obtient la même chose : } [B]_t = [B]_0 - \xi$$

La vitesse devient alors :

$$\frac{d\xi}{dt} = k([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)$$

On sépare les variables on obtient :

$$\frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = k dt$$

Pour intégrer cette équation il faut simplifier la formule et cela par l'utilisation de la méthode de séparation mathématique on fait donc :

$$\frac{1}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = \frac{X}{([A]_0 - \xi)} + \frac{Y}{([B]_0 - \xi)}$$

Pour déterminer X et Y on résout les deux équations suivant :

$$1 + 0\xi = X[B]_0 - X\xi + Y[A]_0 - Y\xi$$

$$1 + 0\xi = X[B]_0 + Y[A]_0 - \xi(X + Y)$$

$$1 = X[B]_0 + Y[A]_0$$

$$X = \frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \text{ et } Y = \frac{1}{([A]_0 - [B]_0)}$$

En remplaçant X et Y par ces formules, l'équation à intégrer devient

$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \left( \frac{d\xi}{([B]_0 - \xi)} - \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)} \right) = k dt$$

Après intégration on obtient :

$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \operatorname{Ln} \left( \frac{([A]_0 - \xi)[B]_0}{([B]_0 - \xi)[A]_0} \right) = kt$$

Le tracé de cette formule nous donne une droite qui passe par l'origine et de pente +k.

Dans le cas où les concentrations des deux réactifs A et B sont identiques, cette dernière (formule) devient la même que nous avons trouvée pour le premier cas de l'ordre 2.

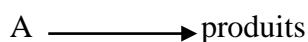
La détermination de temps de demi-vie est difficile dans ce cas car il existe deux variables, seulement l'utilisation d'un réactif en faible quantité par rapport à l'autre donne la possibilité de le calculer.

$[A] \ll [B]$  implique que la concentration de B est presque constante en fonction du temps,  $[B]_t = [B]_0$  donc la vitesse devient dans ce cas :

$$V = k[A][B] = k'[A] \text{ avec } k' = k[B]$$

### III.2.4 Réaction d'ordre n:

Reprenant la réaction précédente :



La vitesse d'une réaction d'ordre n s'écrit :

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

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{1}{1-n} ([A]_0^{1-n} - [A]^{1-n}) = kt$$

#### III.2.4.1 Temps de demi-vie pour une réaction d'ordre n:

A  $t_{1/2}$  la concentration de  $[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$

Donc :

$$\frac{1}{1-n} \left( [A]_0^{1-n} - \left( \frac{[A]_0}{2} \right)^{1-n} \right) = kt_{1/2}$$

La simplification de cette relation donne :

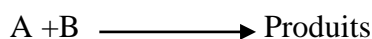
$$\frac{[A]_0^{1-n}}{1-n} \left( 1 - \left( \frac{1}{2} \right)^{1-n} \right) = kt_{1/2}$$

$$[A]_0^{1-n} \cdot \text{const} = kt_{1/2}$$

### III.3 dégénérescence de l'ordre:

La vitesse d'une réaction chimique peut être simplifiée si la variation de la concentration d'un réactif en fonction du temps est constante. Ce cas est observé lorsque la quantité de ce réactif est plus importante que les autres. Le réactif qui a la quantité la plus faible lors de la réaction on l'appelle le réactif limitant.

Soit la réaction suivante :



La vitesse de cette réaction est :  $V = k[A]^\alpha[B]^\beta$

$\alpha$  et  $\beta$  représentent les ordres partiels par rapport à A et B respectivement.

L'ordre globale de cette réaction est  $n = \alpha + \beta$

Les conditions de cette réaction est que la quantité de B est en excès par rapport à A , cela nous permis d'écrire que  $[B]_t = [B]_0$

Donc la vitesse sera simplifiée :  $V = k[A]^\alpha[B]^\beta = V = k[A]^\alpha[B]_0^\beta = K' [A]^\alpha$

Avec  $K'$  est la constante apparente est égale à  $k[B]_0^\beta$ . Est l'ordre globale apparent devient  $n = \alpha$

Dans ce cas on parle de dégénérescence de l'ordre.

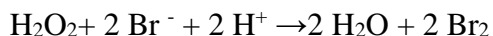
La dégénérescence de l'ordre est observée dans les cas suivant :

### 1<sup>er</sup> Cas réaction en milieu tampon

Si le pH d'un milieu réactionnel est maintenue constant cela implique que la concentration en ions  $H^+$  en fonction du temps est constante, qui nous permis à simplifiée la vitesse de la réaction et dégénééré l'ordre de cette réaction.

Exemple :

Soit la réaction :



La vitesse est donné par :

$v = k [H_2O_2]^1 [Br^-]^1 [H^+]^1$  ; l'ordre globale pour cette réaction est  $n = 1 + 1 + 1 = 3$

Puisque le pH du milieu est constant la vitesse sera simplifiée :

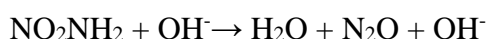
$v = k' [H_2O_2]^1 [Br^-]^1$  avec  $k' = k[H^+]^1$  et l'ordre globale devient  $n = 1 + 1 = 2$

$n = 2$  est l'ordre dégénééré et  $k'$  est la constante apparente.

### 2<sup>em</sup> Cas utilisation d'un catalyseur ou d'un inhibiteur

L'utilisation d'un inhibiteur où d'un catalyseur se fait seulement soit pour freiner la vitesse de la réaction si elle est rapide où soit pour activer la vitesse de la réaction si elle est lente sans changement de leurs concentrations en fonction du temps lors de la réaction et on les trouve avec les réactifs et avec les produits dans l'équation globale. Cela nous permis de simplifiée la vitesse de réaction et dégénééré l'ordre.

Exemple :



$v = k [NO_2NH_2]^1 [OH^-]^1$

L'ordre globale de cette réaction est  $n = 1 + 1 = 2$  les ions hydroxydes sont utilisés pour catalyser la réaction, sa concentration est constante et donc la vitesse devient



$v = k' [\text{NO}_2\text{NH}_2]^1$  avec  $k' = k[\text{OH}^-]^1$  et l'ordre dégénéré est égal à 1 au lieu de 2.

### 3em cas l'utilisation d'un réactif en excès par rapport à l'autre

Si un réactif est utilisé en excès par rapport aux autres la concentration de ce dernier sera constante en fonction du temps. Cette méthode est utilisée pour simplifier les calculs et suivre la cinétique de la réaction.

### III.4 Méthodes utilisées pour trouver l'ordre d'une réaction

Il existe plusieurs méthodes pour trouver l'ordre d'une réaction.

#### III.4.1 Méthode différentielle

Cette méthode consiste à tracer les données expérimentales.

- Si les données représentent la variation de la vitesse en fonction de la concentration d'un réactif cela implique que le tracé sera selon cette base.

Soit la réaction :  $\text{A} \longrightarrow \text{Produits}$

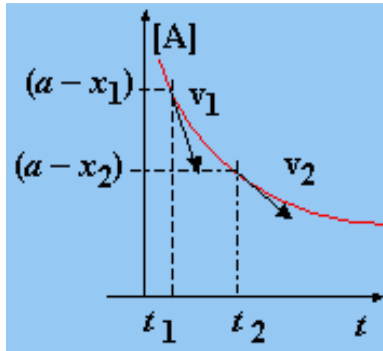
La vitesse de cette réaction est comme suit :

$V = k[\text{A}]^n$  on fait intervenir le logarithme à l'équation donc :

$\ln V = \ln k + n \ln [\text{A}]$  le tracé de  $\ln V = f(\ln[\text{A}])$  nous permet de trouver l'ordre qui est la pente de la droite et la constante de vitesse qui est l'ordonnée à l'origine.

- Si les données représentent la variation de la concentration d'un réactif en fonction du temps dans ce cas il faut trouver et calculer la vitesse en fonction de la concentration.

$[\text{A}] = f(t)$  il faut donner  $V = f(t)$  et pour faire le passage il faut calculer la tangente.



Avec  $v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = \text{tg}(\pi - \alpha)$  à chaque instant  $t$

Et de cette façon on obtient  $v = f([\text{A}])$

#### III.4.2 Méthode graphique :

Pour cette méthode les données sont la variation de la concentration d'un réactif en fonction du temps, pour trouver l'ordre de la réaction il faut à chaque fois supposer l'ordre de la réaction est de tracer la fonction convenable, en se basant sur le tableau déjà donné.

Pour l'ordre zéro il faut tracer  $[\text{A}] = f(t)$  une droite de pente négative  $-k$  si non on passe

Pour l'ordre un il faut tracer  $\ln [\text{A}] = f(t)$  une droite de pente négative  $-k$  si non on passe.....

### III.4.3 Méthode de temps de demi-vie :

Les données pour cette méthode représentent la variation de  $t_{1/2}$  en fonction de la concentration. De la même manière que la méthode précédente, il faut supposer l'ordre en suite de calculer le  $t_{1/2}$ .

Si  $t_{1/2}$  proportionnel à la concentration initiale  $[A]_0$  ordre = 0  $t_{1/2} = [A]_0/(2k)$

Si  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$  ordre = 1  $t_{1/2} = \ln 2/k$

Si  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à la concentration initiale  $[A]_0$  ordre = 2  $t_{1/2} = 1/(k \cdot [A]_0)$

### III.4.3 Méthode basé sur la vitesse initiale :

Cette méthode est applicable lorsque la formule de vitesse est donnée par :

$V = k[A]^\alpha[B]^\beta$  par l'application de la forme intégrale on trouve :

$$\ln V = \ln k + \alpha \ln [A] + \beta \ln [B]$$

Les données expérimentales représentent la variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale du réactif A et celle de B.

La détermination des ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  se fait par la méthode analytique (la division où la soustraction). En générale et pour facilité la détermination des ordres partiels, on procède à plusieurs expériences avec des concentrations initiales différentes, on obtient en premier lieu une série de vitesses initiales en fonction de concentrations initiales différentes d'un des réactifs, la concentration de l'autre étant gardée constante par exemple celle du réactif B. Ensuite il s'agit de faire une seconde série d'expériences où cette fois-ci la concentration du deuxième réactif sera constante celle du réactif A. Donc pour la série des 'expériences ou la concentration du B est constante nous permis d'écrire :

$$V_{01} = k[A]_{01}^\alpha [B]_0^\beta \dots\dots(1)$$

$$V_{02} = k[A]_{02}^\alpha [B]_0^\beta \dots\dots(2)$$

On divise (1)/(2)

On trouve:  $V_{01} / V_{02} = [A]_{01}^\alpha / [A]_{02}^\alpha$  on fait intervenir le logarithme à l'équation on obtient :

$$\ln (V_{01} / V_{02}) = \alpha \ln ([A]_{01} / [A]_{02})$$
 et de cette façon on calcule la valeur de l'ordre partiel  $\alpha$

De la même manière on tire la valeur de l'ordre partiel  $\beta$ .

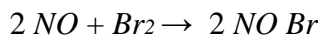
### III.4.4 Méthode des pourcentages :

L'ordre de la réaction chimique dépend des pourcentages des temps nécessaire à la réalisation de la réaction, ces temps sont identifiés  $t_{1/2}$ ,  $t_{1/3}$ ,  $t_{1/10}$ ..... Le tableau suivant donne la relation entre ces rapports et l'ordre de la réaction.

| n | [A]=f(t)   | t <sub>1/4</sub>       | t <sub>1/2</sub>      | t <sub>3/4</sub>       | $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$ | $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$ |
|---|--|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0 | $[A] = -k t + [A]_0$   | $\frac{[A]_0}{4k}$     | $\frac{[A]_0}{2k}$    | $\frac{3[A]_0}{4k}$    | 2                         | 2                         |
| 1 | $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t$  | $\frac{\ln 4/3}{k}$    | $\frac{\ln 2}{k}$     | $\frac{\ln 4}{k}$      | 2,4                       | 2                         |
| 2 | $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$                                | $\frac{1}{3k[A]_0}$    | $\frac{1}{k[A]_0}$    | $\frac{3}{k[A]_0}$     | 3                         | 3                         |
| 3 | $\frac{1}{2} \left( \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = k t$ | $\frac{7}{18k[A]_0^2}$ | $\frac{3}{2k[A]_0^2}$ | $\frac{15}{2k[A]_0^2}$ | 3,86                      | 5                         |

Exemple d'application :

Le tableau 1 ci-dessous donne la vitesse initiale mesurée, à 273°C, pour la réaction dont l'équation stoechiométrique s'écrit :



Dans cinq expériences où on fait varier la concentration initiale des réactifs. Quels sont les ordres partiels (initiaux) par rapport à NO et Br<sub>2</sub> ?

Quelle est la valeur de la constante de vitesse ?

| N° de l'expérience                                       | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[NO]_{t=0} / \text{mol.L}^{-1}$                         | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
| $[Br_2]_{t=0} / \text{mol.L}^{-1}$                       | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| Vitesse initiale (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 12  | 24  | 36  | 48  | 108 |

Résolution de l'exemple

La loi de vitesse est donnée par :

$$v = k[NO]^a [Br_2]^b$$

On remarque que si on multiplie par 2 la quantité de Br<sub>2</sub>, la vitesse initiale est également multipliée par 2. De même, si on multiplie par 3 la quantité de Br<sub>2</sub>, la vitesse initiale est également multipliée par 3. On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à Br<sub>2</sub> est égale à 1 : b = 1.

On remarque que si on multiplie par 2 la quantité de NO, la vitesse initiale est multipliée par 4. De même, si on multiplie par 3 la quantité de NO, la vitesse initiale est multipliée par 9. On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à NO est égale à 2 : a = 2.

On peut calculer k à partir des conditions de l'une des 5 expériences :

$$\text{Expérience 1} \quad k = \frac{v}{[NO]^2 [Br_2]} = \frac{0,12}{[0,1]^2 [0,1]} = 12000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

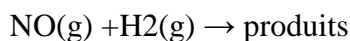
$$k = \frac{v}{[NO]^2 [Br_2]} = \frac{108}{[0,3]^2 [0,1]} = 12000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Expérience 5 :

### Exercices

#### Exercice 1

Déterminer la loi de vitesse pour la réaction suivante :



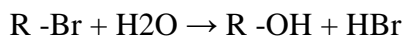
A partir des vitesses initiales du tableau ci-dessous : utiliser pour cela la méthode différentielle appliquée aux vitesses initiales pour déterminer les ordres partiels  $a$  de la réaction par rapport à NO et  $b$  par rapport à H<sub>2</sub>

| [H <sub>2</sub> ] / mol.L <sup>-1</sup> | [NO] / mol.L <sup>-1</sup> | v <sub>0</sub> / mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> |
|---|----------------------------|---|
| 0.5                                     | 0.199                      | 0.0425  |
| 0.5                                     | 0.375                      | 0.156   |
| 0.361                                   | 0.5                        | 0.200   |
| 0.256                                   | 0.5                        | 0.137   |
| 0.184                                   | 0.5                        | 0.099   |

#### Exercice 2

Étude de la réaction d'hydrolyse d'un dérivé mono halogéné :

En notant R-Br le 2-bromo-2-méthylpropane, le bilan de sa réaction d'hydrolyse s'écrit



Cette réaction est réalisée dans un solvant constitué d'une mélange de 10% d'eau et de 90% de propanone. **On fait au départ l'hypothèse que la loi de vitesse est de la forme :**

$$v = k \cdot [\text{Br}]^p$$

Le but est de déterminer la valeur de  $p$ . Les résultats obtenus à 25°C sont rassemblés dans

Le tableau ci-dessous :

|                         |     |      |      |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t / heure               | 0   | 2    | 4    | 8     | 12    | 20    | 30    | 40    |
| c / mol.L <sup>-1</sup> | 0,1 | 0,09 | 0,08 | 0,065 | 0,052 | 0,033 | 0,019 | 0,011 |

C représente la concentration en R---Br.

Déterminer l'ordre  $p$  de la réaction.

## **Chapitre 4:**

# **Etude expérimentale des vitesses de réaction**

### IV.1 Introduction

Pour suivre l'évolution de la composition du système réactionnel afin de donner la vitesse de la réaction, il faut trouver la concentration à différents instants  $t$  de l'espèce choisie :  $C = f(t)$ . Des paramètres essentiels interviennent dans cette évolution à citer la température de la réaction, la concentration initiales des réactifs et d'autres. En tenant compte des ces paramètres et pour étudier cette évolution il y a deux types de méthodes : chimiques et physiques. La loi cinétique est établis lorsque les résultats de l'application d'une des méthodes permis de suivre au cours du temps la variation de la concentration à température fixe ; des réactifs et des produits.

### IV.2 Méthode chimique ex situ :

Pour suivre l'évolution de la concentration d'un réactif en fonction du temps cette méthode consiste à réaliser des prélèvements des échantillons du mélange réactionnel. Pour cela il faut tous d'abord réussir à stopper la réaction dans la prise d'essai par la trempe où par la dilution. La trempe consiste abaissé la température du milieu en mettant la prise d'essai dans un bain froid sachant que l'abaissement de température réduit intensivement la vitesse de la réaction, dans l'autre coté la dilution par l'ajout de l'eau conduit a affaiblie la concentration du réactif qui minimise la vitesse de la réaction. Une fois la réaction est arrêté le dosage de l'échantillon se fait par : acidimétrie, précipitation, complexassions, oxydoréduction... l'inconvénient de cette méthode est que les prise d'essais détruit le mélange réactionnel c'est une méthode destructive.

### IV.3 Méthode physique in situ:

Cette méthode consiste à suivre l'évolution d'une grandeur physique qui est lié à la concentration par enregistrement ou par lecture directe de la valeur, tell que la pression, l'absorbance,....ext. l'avantage de cette méthode est de garder le mélange réactionnel tel qu'il est donc c'est une méthode non destructive. Dans ce volet on cite quelque technique de mesure :

**IV.3.1 Mesure de la pression :** si le mélange réactionnel contient un gaz (à condition que la température et le volume soient constants) on assimile ce denier à un gaz parfait  $PV = nRT$

Avec  $P = CRT$

**IV.3.2 Mesure de l'absorbance :** cette méthode est utile si le mélange réactionnel contient une espèce présente une forte absorption vers les radiations spectre visible, infra rouge ou ultraviolet), exemple: espèce colorée. L'application de la loi Beer-Lambert nous permis à trouver l'absorbance  $A = \log I_0/I = \epsilon C$

Avec

$I_0$  : est l'intensité de la radiation à l'entrée avant le contact avec le mélange réactionnel,

$I$  : est l'intensité à la sortie et après le contact avec le mélange réactionnel.

$l$  : est la longueur traversée par le faisceau lumineux dm

$\varepsilon$  : d'extinction molaire est une caractéristique du composé mais dépend de la longueur d'onde utilisée L/mol.dm

$C$  : est la concentration recherchée mol/L

### IV.3.3 Mesure de la conductance :

Cette méthode est applicable lorsque le mélange réactionnel contient des ions (charge), la variation de la concentration de ces ions conduit à la variation de la conductivité du mélange réactionnel. Le suivi de la réaction avec un conductimètre

### IV.3.4 Mesure du pouvoir rotatoire :

Cette méthode a le même principe que la mesure de l'absorbance, elle est utilisée dans les mélanges qui contiennent des composés optiquement actifs. Le plan de la lumière polarisée dévie d'un angle  $\alpha$  lorsque il traverse une cellule de longueur  $l$  contenant un réactif optiquement actif de concentration  $C$ :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot l \cdot C ;$$

$\alpha_0$  pouvoir rotatoire spécifique.

### IV.3.5 Mesure de pH :

Cette méthode est utilisée lorsque le pH de la solution varie en cours de la réaction. Elle est appliquée pour les réactions acide-base. Avec  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

### IV.3.6 Mesure de la quantité de chaleur:

Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité de chaleur au cours de la réaction par un calorimètre. Si cette quantité est faible, on parle du microcalorimétrie. Avec  $Q = mc\Delta T$ , pour la déterminer l'utilisation d'un calorimètre est nécessaire.

#### Exemple d'application :

Détermination du coefficient de vitesse d'une réaction chimique par conductimètre :

La conductivité d'une solution d'électrolyte B dépend de la quantité de soluté; on introduit alors la conductivité molaire,  $\Lambda_B$ , telle que :

$$\Lambda_B = \frac{h}{C_B}$$

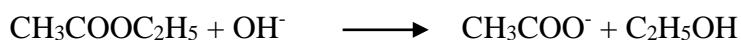
Avec  $h$  est la conductivité et  $C_B$  est la concentration molaire, La conductivité molaire s'exprime en  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$  (ou  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ).

La conductivité  $h$  des solutions d'un électrolyte est une fonction de leur température et de leur concentration.

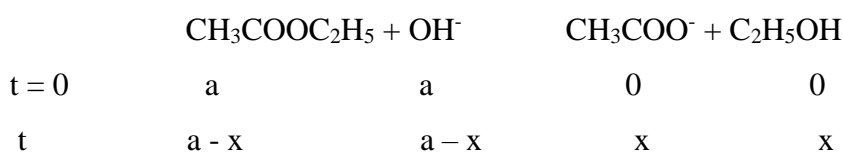
La saponification de l'acétate d'éthyle par la soude s'écrit :



Ou on peut la mettre comme suit:



Cette réaction est du premier ordre par rapport à chacun des corps réagissant. Au cours du temps,  $\kappa$  décroîtra, car les ions  $\text{OH}^-$  de  $\text{NaOH}$ , très mobiles, sont remplacés par l'anion du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , c'est-à-dire les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  beaucoup moins mobiles. Nous choisirons des concentrations initiales égales pour  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  et  $\text{NaOH}$ . La concentration commune est désignée par  $a$  ; si  $x$  désigne concentration molaire de  $\text{NaOH}$  ou de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  ayant réagi au temps  $t$ , on peut écrire :



La vitesse de la réaction est par définition, égale à :  $v = - (d \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)/dt = -(da - x)/dt = dx/dt$

La réaction est d'ordre un par rapport à chacun des constituants :  $v = \frac{dx}{dt} = h \cdot (a - x) (a - x)$

Soit :  $\frac{dx}{dt} = h (a - x)^2$

L'intégration de cette équation donne la constante  $h$  en fonction du temps et la concentration :

$$h = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \frac{x}{a - x}$$

En tenant compte que la conductivité varie peu dans l'intervalle de concentration étudié on peut mettre :

$$\begin{aligned} h_0 &= \Lambda_{\text{NaOH}} \cdot a && \text{(au temps } t = 0) \\ h_t &= \Lambda_{\text{NaOH}} \cdot (a - x) + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot x && \text{(au temps } t) \end{aligned}$$

On soustraire l'équation 1 de 2 on obtient :

$$x = \frac{h_0 - h_t}{\Lambda_{\text{NaOH}} - \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

Lorsque toute la soude sera réagie, la substance restante en solution est  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  donc la conductivité lue est  $h = \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a$

### Exercices

On peut étudier par la mesure de conductivité la cinétique de la réaction suivante :





## Chapitre IV Etude expérimentale des vitesses des réactions

---

Sur un mélange équimoléculaire d'acétamide et de HCl à 63°C on a mesuré la conductivité de la solution en fonction du temps. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

|  |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
| t(min)                                 | 0     | 13    | 34    | 52    |
| L(ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | 0.409 | 0.374 | 0.333 | 0.310 |

Les conductivités équivalentes ioniques ( $\lambda$ ) à 63°C pour H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont respectivement: 515, 133 et 137 cm<sup>2</sup> .mole<sup>-1</sup>.ohm<sup>-1</sup>

. En négligeant le fait que les deux solutions ne sont pas idéales, déterminer l'ordre de la réaction et calculer sa constante de vitesse.

Rappel : Conductivité d'une solution :  $L = \sum_i \lambda_i |z_i| C_i$ , avec  $\lambda_i$

la conductivité équivalente de chaque espèce i,  $|z_i|$  la valeur absolue de sa charge et  $C_i$  sa concentration



## **Chap. 5**

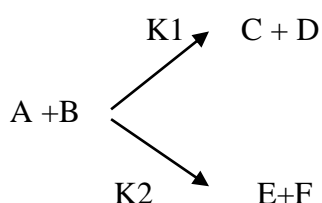
### **Cinétique formelle des réactions composées**

### V.1 Introduction :

La réalisation des réactions composées passe par des mécanismes réactionnels ou les réactions élémentaires se combinent de manières différentes. Dans ce cadre on distingue les types suivant :

- Les réactions réversibles (équilibré ou opposé) : c'est une réaction présentée par deux flèches dans les deux sens.  $A \rightleftharpoons B$
- Les réactions parallèles : il existe deux types

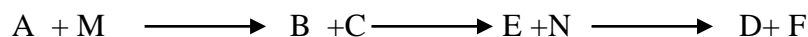
1- Les réactions jumèles : se sont des réactions qui ont les mêmes réactifs mais donnent des produits différents.



2- Réactions parallèles compétitives : se sont des réactions qui ont un réactif commun.

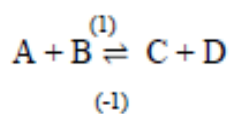


- Les réactions consécutives (successives) : se sont les réactions composées par une série des réactions élémentaires.



### V.2 Vitesse des réactions réversibles (équilibrées) :

Soit la réaction équilibrée suivante :



Les réactions des deux sens sont des réactions élémentaires, qui implique que les ordres partiels par rapport aux réactifs sont identiques que les coefficients stoechiométriques.

La vitesse de cette réaction pour le sens (1) s'écrit :  $\text{A + B} \longrightarrow \text{C + D}$

$$V_1 = K_1 [\text{A}] [\text{B}]$$

La vitesse de cette réaction pour le sens (-1) s'écrit :  $\text{C + D} \longrightarrow \text{A + B}$

$$V_{-1} = K_{-1} [\text{A}] [\text{B}]$$

La vitesse de la réaction est  $V = V_1 - V_{-1}$

#### V.2.1 Réaction réversible mono moléculaire :

Soit la réaction :  $\text{A} = \text{B}$

La vitesse de cette réaction est :

$$V = k_1[A] - k_{-1}[B] = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$A = B$$

A l'instant t<sub>0</sub>     a<sub>0</sub>             0

A l'instant t     a<sub>0</sub> - x             x

En remplaçant la concentration de A par sa formule :

$$-\frac{da_0-x}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - k_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} = x(k_1 - k_{-1}) + k_1a_0$$

A l'équilibre la vitesse de la réaction est nulle est égale à 0.

$$V = V_1 - V_{-1} = 0 \text{ implique que } V_1 = V_{-1}$$

On définit la constante d'équilibre K<sub>e</sub> :

$$A = B$$

A l'instant t<sub>0</sub>     a<sub>0</sub>             0

A l'équilibre t<sub>e</sub>     a<sub>0</sub> - x<sub>e</sub>             x<sub>e</sub>

$$\text{La constante d'équilibre } K_e = \frac{x_e}{a_0 - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

A partir de cette formule on tire la constante K<sub>-1</sub> et on la remplace dans la formule de vitesse :

$$k_{-1} = \frac{k_1(a_0 - x_e)}{x_e}$$

$$V = \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x) - \frac{k_1(a_0 - x_e)}{x_e}x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a_0 - k_1x - k_1\frac{a_0}{x_e}x + k_1x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a_0 - k_1\frac{a_0}{x_e}x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a_0 - \frac{a_0}{x_e}x\right)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a_0\left(1 - \frac{1}{x_e}x\right)$$

On pose K<sub>1</sub>a<sub>0</sub> = K' la relation devient :

$$\frac{dx}{\left(1 - \frac{1}{x_e}x\right)} = K'dt$$

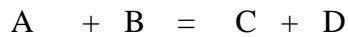
La forme obtenue est similaire à celle trouvé pour une équation d'ordre 1.

**V.2.2 Réaction réversible bi moléculaire :**

Soit la réaction :  $A + B = C + D$

De la même façon on détermine la vitesse de cette réaction

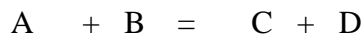
$$V = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D] = -\frac{d[A]}{dt}$$



A l'instant  $t_0$      $a_0$          $b_0$         0        0

A l'instant  $t$       $a_0 - x$      $b_0 - x$      $x$          $x$

A l'équilibre ce tableau d'avancement devient :



A l'instant  $t_0$      $a_0$          $b_0$         0        0

A  $t_e$                  $a_0 - x_e$      $b_0 - x_e$      $x_e$          $x_e$

Pour simplifier les calculs on pose  $a_0 = b_0$

La vitesse s'écrit donc :

$$-\frac{da_0-x}{dt} = k_1(a_0 - x)^2 - k_{-1}x^2$$

De la même manière à l'équilibre, on remplaçant  $k_{-1}$  par sa formule :

$$k_{-1} = \frac{k_1(a_0 - x_e)^2}{x_e^2}$$

$$\frac{dx}{(1-x)^2} = K' dt$$

C'est la formule d'une vitesse de deuxième ordre.

En résumé on peut conclure que, on a commencé par une réaction réversible sans ordre et à la fin on arrive à donner un ordre pour la réaction.

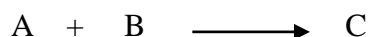
**V.3 Les réactions parallèles :**

**V.3.1 cas d'une réaction parallèle jumelle**

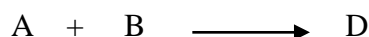
Soit la réaction jumelle suivante



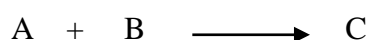
Pour la première on a la constante  $k_1$  et pour la deuxième on a  $k_2$



Donc à l'instant  $t_0$      $a_0$          $b_0$         0



Donc à l'instant  $t_0$      $a_0$          $b_0$         0



Et à l'instant  $t$          $a_0 - x$      $b_0 - x$          $x$



Et à l'instant t  $a_0-x-y$   $b_0-x-y$   $y$

On pose  $z = x + y$

On cherche à trouver la vitesse de ce type de réaction,

$$-\frac{d[A]}{dt} = V_1 + V_2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A][B] + K_2[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K_1 + K_2)[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (K_1 + K_2)[a_0 - z][b_0 - z]$$

$$-\frac{d(a_0-z)}{dt} = (K_1 + K_2)[a_0 - z][b_0 - z]$$

$$-\frac{d(a_0-z)}{(a_0-z)(b_0-z)} = (K_1 + K_2)dt$$

$$\frac{dz}{(a_0-z)(b_0-z)} = (K_1 + K_2)dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

On pose  $K_1+K_2 = K'$  et  $a_0=b_0$  l'équation devient :

$$\frac{dz}{(a_0-z)^2} = k'dt$$

Cette forme est similaire à une réaction d'ordre 2.

La vitesse par rapport au produit C s'écrit :

$$\frac{d[C]}{dt} = K_1[A][B]$$

Et la vitesse par rapport au produit D s'écrit :

$$\frac{d[D]}{dt} = K_2[A][B]$$

En divisant la vitesse de C sur la vitesse de D on trouve

$$\frac{d[C]}{d[D]} = \frac{K_1}{K_2}$$

L'intégration de cette équation donne

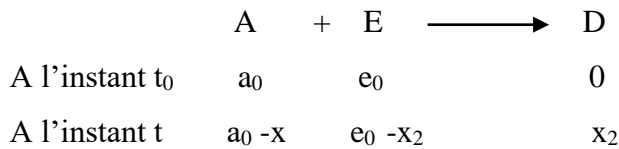
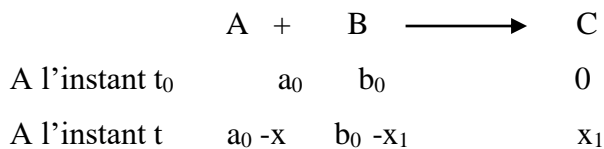
$$d[C] = \frac{K_1}{K_2} d[D]$$

$$[C] = \frac{K_1}{K_2} [D] \quad \dots\dots\dots (2)$$

Le tracé des équations (1) et (2) donne des droites des pentes :  $K_1+K_2$  et  $K_1/K_2$

**V.3.2 Cas d'une réaction parallèle compétitive :**

Soit les deux réactions compétitives



La vitesse par rapport à C s'écrit :

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_0 - x)(b_0 - x_1)$$

La vitesse par rapport à D s'écrit :

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a_0 - x)(e_0 - x_2)$$

On divise la vitesse de C sur celui de D, on obtient :

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1(b_0 - x_1)}{k_2(e_0 - x_2)}$$

$$\frac{dx_1}{(b_0 - x_1)} = \frac{k_1 dx_2}{k_2(e_0 - x_2)}$$

On intègre :

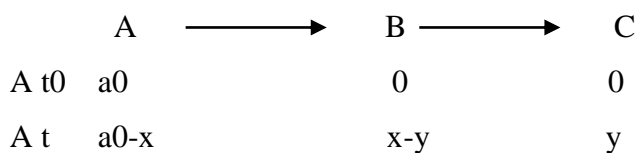
$$\text{Ln} \frac{(b_0 - x_1)}{b_0} = \frac{k_1}{k_2} \text{Ln} \frac{(e_0 - x_2)}{e_0}$$

Le tracé de  $\text{Ln } x_1 = f(\text{Ln } x_2)$  c'est une droite de pente  $k_1/k_2$

#### V.4 Les réactions consécutives (successives) :

C'est une réaction constituée par une série des réactions élémentaire, où les produits des réactions internes n'apparaissent pas dans la réaction globale. Ces derniers (produits internes) sont les intermédiaires réactionnels, sont des espèces d'une durée de vie courte.

Soit la réaction :



La vitesse de disparition de A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

L'intégration de cette équation donne :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Pour B il y a disparition et formation la vitesse dans ce cas est :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$



On remplace la concentration de A par sa formule :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{k_1 t} - K_2[B], \text{ on sépare les variable on obtient :}$$

$$\frac{d[B]}{dt} + K_2[B] = k_1[A]_0 e^{k_1 t}$$

C'est une équation différentielle du premier degré de type :  $y' + y = C$ .

On pose  $[B] = U.H$

$$\frac{d[B]}{dt} = y' = (U.H)' = U'.H + U.H'$$

Donc l'équation précédente devient :

$$(U'.H + U.H') + K_2 U.H = k_1[A]_0 e^{k_1 t}$$

$$(H' + K_2 H) U + U'.H = k_1[A]_0 e^{k_1 t}$$

La comparaison les nombres de cette égalité on trouve :

$$H' + K_2 H = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$U'.H = k_1[A]_0 e^{k_1 t} \quad \dots\dots\dots(2)$$

La résolution de l'équation (1) donne :

$$\frac{d[H]}{dt} = H'$$

$$\frac{d[H]}{dt} + K_2[H] = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[H]}{dt} = -K_2[H] \quad \text{donc} \quad \frac{d[H]}{[H]} = -K_2 dt$$

Et après intégration on obtient

$$\ln [H] = -k_2 t \quad \text{Implique que} \quad [H] = e^{-k_2 t}$$

Et à partir de l'équation (2) on obtient

$$U' = \frac{k_1[A]_0 e^{k_1 t}}{H} = \frac{k_1[A]_0 e^{k_1 t}}{e^{-k_2 t}} = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

L'intégration de cette équation donne :

$$U = \frac{k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}}{(k_2 - k_1)} + cst$$

Au départ on a mis  $B = U.H$  en remplaçant U et H par ces valeurs on obtient :

$$B = \left( \frac{k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}}{(k_2 - k_1)} + cst \right) e^{-k_2 t}$$

Pour trouver la constante de cette formule on pose les conditions initiales

$$\text{A } t=0 \quad [B]_0 = 0 \text{ qui implique que } cst = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)}$$

Donc la concentration de B est égale :

$$B = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

La vitesse de formation de C est :

$$+\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

En séparant les variables on obtient :

$$d[C] = k_2[B]dt$$

Avant d'intégrer cette formule on remplace B par sa formule :

$$d[C] = K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt$$

L'intégration donne :

$$\int d[C] = K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \int (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt$$

Ou bien

$$\int d[C] = K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \int e^{-k_1 t} dt - K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \int e^{-k_2 t} dt$$

On appliquant les conditions initiales à  $t=0$  on trouve :

$$[C] = \left[ K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \left( -\frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right) \right] - \frac{K_2 k_1 [A]_0}{(K_2 - K_1)} \left( -\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right)$$

Cette formule est simplifiée :

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{K_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{(K_2 - K_1)} \right)$$

Cette valeur on peut la trouver sans passé par les intégrales en appliquant la loi de conservation de masse.

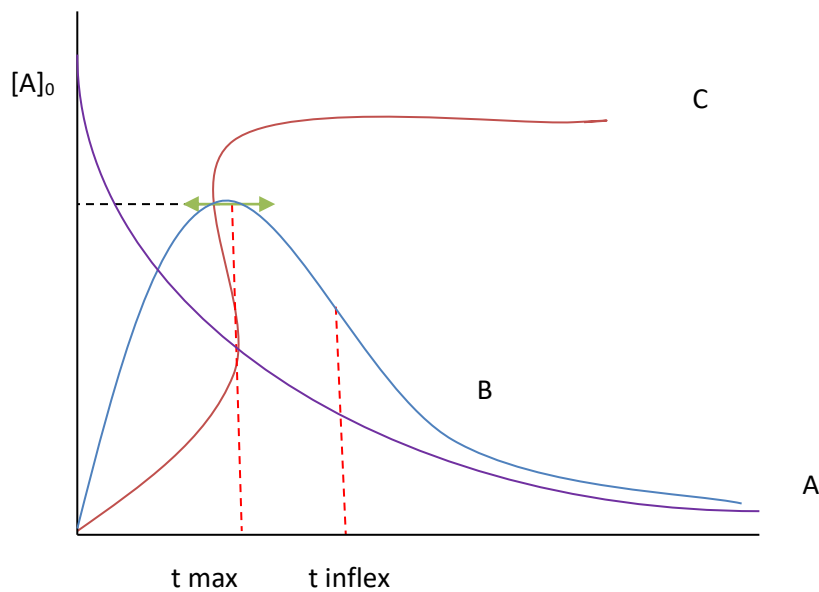
$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

On remplace la concentration de A et celle de B par ces formules :

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{K_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{(K_2 - K_1)} \right)$$

C'est une méthode plus simple que l'intégration.



### V.5 Calcul du temps maximal :

Graphiquement le temps maximal est défini comme étant le maximum de B :

$$t_{\max} = \frac{d[B]}{dt} = 0$$

On calcule ce temps :

$$\frac{d[B]}{dt} = \left[ \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] = 0$$

Cela implique que :

$$\frac{d[B]}{dt} = \left[ \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}}) \right] = 0$$

$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}}$$

$$e^{k_2 - k_1 t_{\max}} = \frac{k_2}{k_1}$$

Pour trouver  $t_{\max}$  on fait intervenir le Ln

$$t_{\max} = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \text{Ln} \frac{k_2}{k_1}$$

### V.5.1 Calcul de la concentration maximale de B :

La concentration maximale est représentée graphiquement par le sommet, ce sommet est défini mathématiquement par :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]_{max} = 0$$

$$k_1[A]_0 e^{-k_1 t_{max}} = k_2[B]_{max}$$

$$[B]_{max} = \frac{k_1[A]_0 e^{-k_1 t_{max}}}{k_2}$$

En remplaçant  $t_{max}$  par sa formule on obtient :

$$[B]_{max} = \frac{k_1[A]_0 e^{-k_1 \frac{1}{(k_2-k_1)} \text{Ln} \frac{k_2}{k_1}}}{k_2}$$

$$[B]_{max} = \frac{k_1[A]_0 e^{-\text{Ln} \frac{k_2}{k_1} \frac{k_1}{(k_2-k_1)}}}{k_2}$$

$$[B]_{max} = \frac{k_1[A]_0 e^{\text{Ln} \frac{k_1}{k_2} \frac{k_1}{(k_2-k_1)}}}{k_2}$$

Et en math  $e^{\text{Ln}}$  est égal au chiffre exposant :

$$[B]_{max} = \frac{k_1[A]_0 \frac{k_1}{k_2} \frac{k_1}{(k_2-k_1)}}{k_2}$$

$$[B]_{max} = [A]_0 \frac{K_1}{K_2} \frac{K_1^{(K_2-K_1)}}{K_2^{(k_2-k_1)}}$$

$$[B]_{max} = [A]_0 \frac{K_1^{\left(\frac{K_1}{(K_2-K_1)}+1\right)}}{K_2^{\left(\frac{k_1}{(k_2-k_1)}+1\right)}}$$

$$[B]_{max} = [A]_0 \frac{K_1^{\left(\frac{K_1+(k_2-k_1)}{(K_2-K_1)}\right)}}{K_2^{\left(\frac{k_1+(k_2-k_1)}{(k_2-k_1)}\right)}}$$

$$[B]_{max} = [A]_0 \frac{K_1^{\frac{k_2}{(k_2-k_1)}}}{K_2^{\frac{k_2}{(k_2-k_1)}}}$$

$$[B]_{max} = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{(k_2-k_1)}}$$

### Calcul du temps d'inflexion pour le produit C $t_{inf}$ :

Le temps d'inflexion représente le temps où le deuxième dérivé de la vitesse de formation de C sera nul.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2-k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$t_{\text{infl}} = \frac{d[C]^2}{dt^2} = 0$$

$$\frac{d[C]}{dt} = K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2-k_1)} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t})$$

$$\frac{d[C]^2}{dt^2} = K_2 \frac{k_1[A]_0}{(k_2-k_1)} (-k_1e^{-k_1t} + k_2e^{-k_2t}) = 0$$

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\text{infl}}} + k_2 e^{-k_2 t_{\text{infl}}} = 0$$

$$k_1 e^{-k_1 t_{\text{infl}}} = k_2 e^{-k_2 t_{\text{infl}}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-k_1 t_{\text{infl}}}}{e^{-k_2 t_{\text{infl}}}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2-k_1)t_{\text{infl}}}$$

On fait appel au logarithme Ln pour cette équation :

$$\text{Ln} \frac{k_2}{k_1} = (k_2 - k_1)t_{\text{infl}}$$

$$t_{\text{infl}} = \frac{1}{(k_2-k_1)} \text{Ln} \frac{k_2}{k_1}$$

La valeur trouvée  $t_{\text{infl}}$  est égale à celle de  $t_{\text{max}}$  pour la production du produit B.

Cette égalité nous mène à dire que la concentration de  $[B]_{\text{max}} = [C]_{\text{infl}}$ .

**Calcul du temps d'inflexion pour le produit B  $t_{\text{inf}}$ :**

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \left[ \frac{k_1[A]_0}{(k_2-k_1)} (-k_1e^{-k_1t} + k_2e^{-k_2t}) \right] = 0$$

$$\frac{d^2[B]}{dt^2} = \left[ \frac{k_1[A]_0}{(k_2-k_1)} (k_1^2 e^{-k_1 t_{\text{infl}}} - k_2^2 e^{-k_2 t_{\text{infl}}}) \right] = 0$$

$$\frac{d^2[B]}{dt^2} = \left[ \frac{k_1[A]_0}{(k_2-k_1)} (k_1^2 e^{-k_1 t_{\text{infl}}} - k_2^2 e^{-k_2 t_{\text{infl}}}) \right] = 0$$

$$k_1^2 e^{-k_1 t_{\text{infl}}} = k_2^2 e^{-k_2 t_{\text{infl}}}$$

$$\frac{k_1^2}{k_2^2} = e^{(k_1-k_2)t_{\text{infl}}}$$

Pour trouver la valeur de  $t_{\text{infl}}$  on fait intervenir le logarithme Ln à cette équation :

$$\text{Ln} \frac{k_1^2}{k_2^2} = (k_1 - k_2)t_{\text{inf}} \text{ on inversant le rapport de } k_1 \text{ et } k_2, \text{ on arrive à trouver :}$$

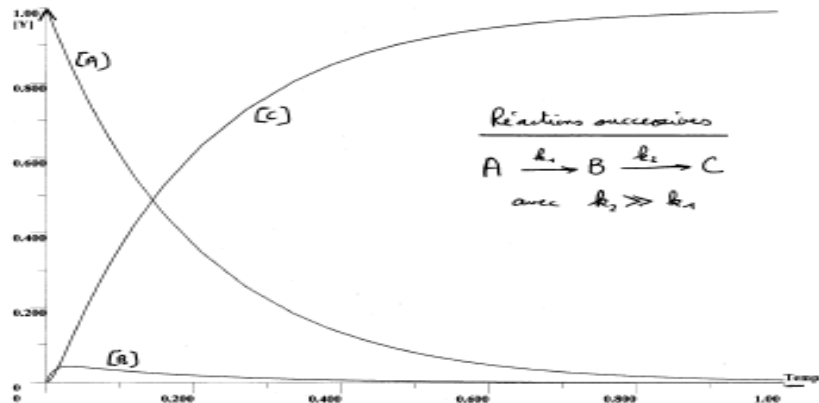
$$\text{Ln} \frac{k_2^2}{k_1^2} = (k_2 - k_1)t_{\text{inf}}$$

$$\text{Donc } t_{\text{infl}} = t_{\text{inf}} = \frac{1}{(k_2-k_1)} \text{Ln} \frac{k_2^2}{k_1^2} = 2 \frac{1}{(k_2-k_1)} \text{Ln} \frac{k_2}{k_1}$$

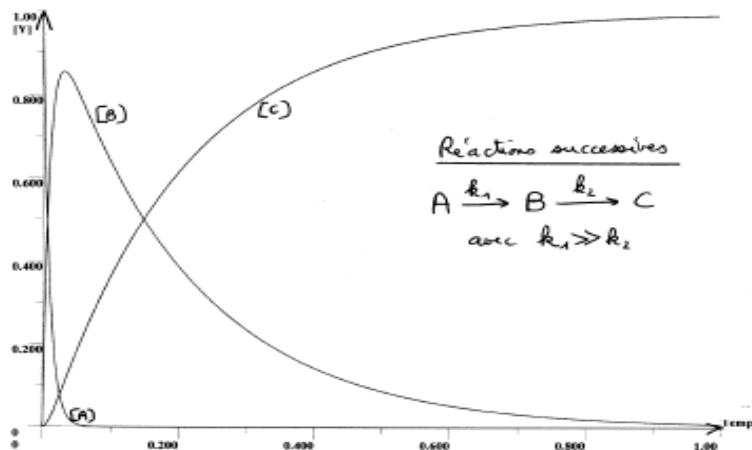
Implique que le temps d'inflexion pour la courbe du produit B est égal au double du temps maximal  $t_{\text{infl}} = 2 t_{\text{max}}$

## Chapitre V Cinétique formelle des réactions composées

La courbe de ce type de réaction (réaction consécutive) prend une autre allure lorsque les constantes des vitesses sont :  $k_1 \ll k_2$

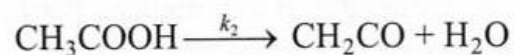
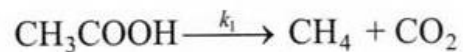


Et lorsque  $k_2 \ll k_1$



### Exercice 1: Réactions parallèles

On considère à 700 °C les deux réactions suivantes de décomposition de l'acide éthanóïque, toutes deux d'ordre 1 :



Les constantes de vitesse valent respectivement  $k_1 = 3,5 \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 = 4,5 \text{ s}^{-1}$ . On introduit initialement dans un récipient de volume constant 100 g d'acide éthanoïque.

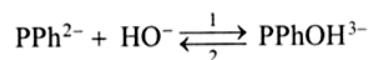
1°) Au bout de combien de temps l'acide éthanoïque est-il décomposé à 90 % ?

2°) Quelles sont les masses de méthane  $\text{CH}_4$  et de cétène  $\text{CH}_2\text{CO}$  obtenues en fin de réaction, les deux réactions étant supposées totales ?

Données:  $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{CH}_4) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{CH}_2\text{CO}) = 42,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice 2

En milieu très basique, la forme colorée de la phénolphthaléine conduit à une forme incolore selon une réaction dont l'équation peut s'écrire selon :



La réaction est suivie par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance  $A$  des solutions à 550 nm, longueur d'onde où seul le composé absorbe. Toutes les mesures sont effectuées à 25 °C.

Une étude cinétique sur une durée suffisamment courte pour pouvoir négliger la réaction inverse permet de montrer que la réaction directe est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Si les mesures sont effectuées sur une durée assez longue, la réaction inverse ne peut être négligée.

Elle est d'ordre 1 par rapport à  $\text{PPhOH}^{3-}$ . On note  $k_1$  et  $k_2$  les constantes de vitesse respectives des réactions directe et inverse. On note  $x$  l'avancement volumique de la réaction.

On réalise une expérience où l'absorbance initiale et l'absorbance à l'équilibre de la solution valent respectivement :  $A_0 = 0,805$  et  $A_\infty = 0,105$ .

La concentration initiale en hydroxyde de sodium vaut  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  et celle de  $\text{PPh}^{2-}$  vaut  $2,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats sont les suivants :

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ (min) | 2     | 6     | 10    | 12    | 14    | 16    | 20    | 22    | 24    | 26    |
| $A$       | 0,760 | 0,715 | 0,660 | 0,633 | 0,609 | 0,586 | 0,542 | 0,522 | 0,502 | 0,484 |

1. Expliquer pourquoi la concentration en ions hydroxyde peut être considérée comme constante au cours de la réaction.
2. Établir l'équation différentielle en fonction de  $x$ , puis l'intégrer. On pourra introduire  $x_\infty$ , valeur de  $x$  à l'équilibre.
3. a) Établir une relation liant  $x_\infty$ ,  $c_0$ ,  $A_0$  et  $A_\infty$ .  
b) Établir une relation liant  $t$ ,  $A$ ,  $A_0$  et  $A_\infty$ .
4. Déterminer les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  à partir des résultats expérimentaux.



### Référence:

- 1- Claude Moreau, Jean-Paul Payen, Cinétique chimique, Edition Belin 1999
- 2- Michel Destriau, Gérard Dorthe , Roger Ben-Aïm, Cinétique et dynamique chimique  
Edition Technip1981.
3. A. Azzouz, Cinétique chimique, Berti Editions. 1991.
4. R. Barlet, Thermodynamique et cinétique chimiques, Dunod. 1996.
5. J. Ficini, Structure de la matière cinétique chimique, Hermann. 1999.
6. J. C. Dechaux, L. Delfosse, A. Perche, J. P. Sawerysyn, Problèmes de cinétique chimique,  
Masson. 1980.
7. P. Morlaes et J. C. Morlaes, Cinétique chimique, Vuibert. 1981.
8. P. Morlaes et J. C. Morlaes, Cinétique chimique et structure de la matière, Exercices avec  
solutions, Vuibert. 1982.
9. M. Boudart, G. Djega, M. Dasso, Cinétique des réactions en catalyse hétérogène,  
Masson. 1982.
10. M. Morlaes, Cinétique chimique cours et exercices, Dunod. 1986
11. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, Chemical Kinetics and dynamics, Prentice  
Hall. 1989.
12. B. Fremaux, Eléments de cinétique et de catalyse, TEC/DOC. Lavoisier, 1989