

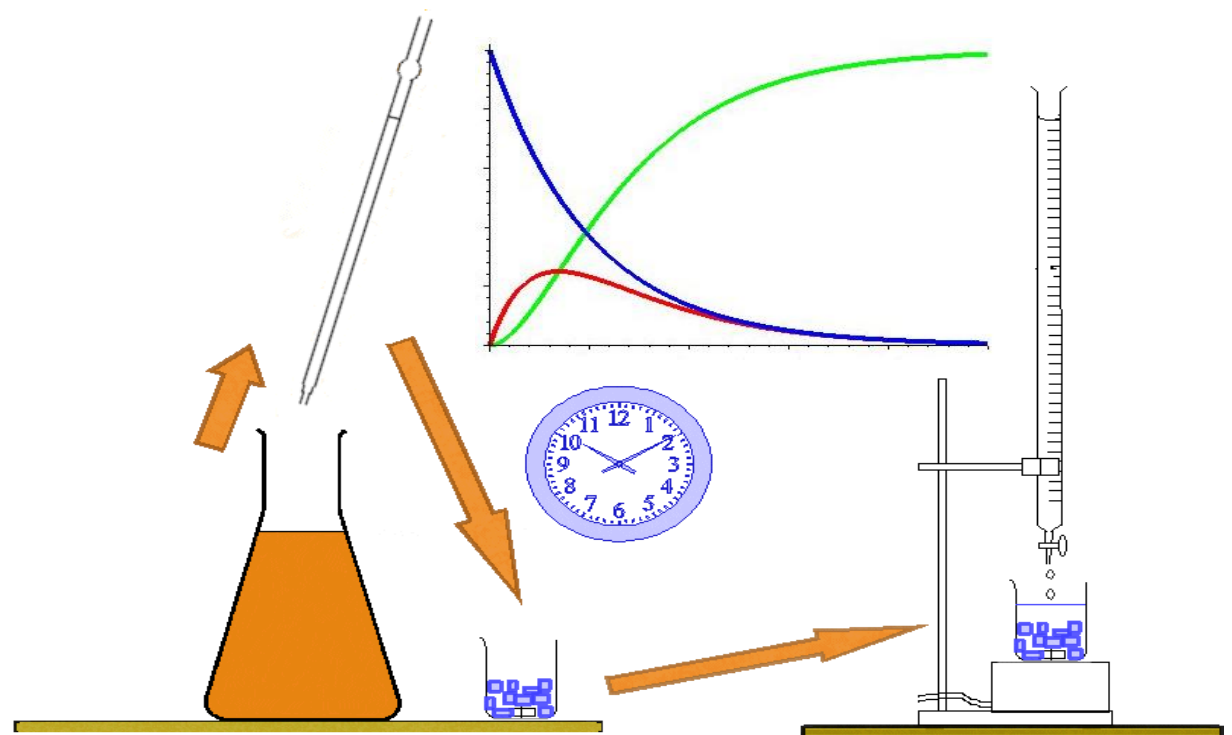
Université Kasdi Merbah Ouargla  
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière  
Département de Chimie

# Introduction à la cinétique chimique

*Rappel de cours et exercices*

L3  
M2

DOUADI Ali



Année Universitaire : 2013-2014

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH  
OUARGLA

FACULTÉ DES MATHÉMATIQUES ET  
DES SCIENCES DE LA MATIÈRE  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

**DOUADI Ali**

**Introduction à la cinétique  
chimique**

**Année Universitaire : 2013-2014**

## AVANT - PROPOS

Ce polycopié comporte les éléments essentiels en cinétique chimique et catalyse. Ce document est destiné aux étudiants du cycle de formation des licences et masters en chimie de l'université.

Le but de ce polycopié est de fournir à l'étudiant les bases indispensables à toute étude cinétique d'un processus chimique et touche aussi bien les notions élémentaires de la cinétique formelle et les bases mathématiques concernant la notion de vitesse d'une réaction chimique et son évolution au cours du temps, les paramètres influençant sur la vitesse d'une réaction, la détermination de l'ordre d'une réaction par les méthodes physico-chimiques et les phénomènes de catalyse homogène, hétérogène ou enzymatique et enfin des exercices corrigés.

Les quelques exemples traités dans ce recueil, permettent quand même à illustrer, d'une manière aussi claire, simple que possible, quelques applications du calcul cinétique.

L'auteur remercie à l'avance les lecteurs qui voudront bien leur faire part des remarques et critiques que leur a inspirées la lecture de ce polycopié et souhaite que ce polycopié pourra fournir à l'étudiant les informations nécessaires à la compréhension de certains aspects de la chimie.

L'auteur

## 1. Introduction à la cinétique chimique :

Certaines réactions chimiques (neutralisation d'un acide par une base) semble être rapides (instantanées), la plupart d'entre elles atteignent l'équilibre dans un intervalle de temps variant de la fraction de seconde (explosions) à plusieurs journées (réactions d'estérification) ou même des mois (photodécomposition de la cellulose). L'étude de la vitesse d'une réaction chimique se fait par la cinétique chimique.

La notion de cinétique chimique fut introduite pour la première fois par les travaux de WENZEL au XVIII siècle, après avoir étudié la corrosion des métaux par les acides. Par la suite WILHELMY (1850) met en évidence la proportionnalité entre les vitesses de réaction et les concentrations des réactifs dans l'inversion du saccharose par les acides.

## 2. Rôle de la cinétique chimique :

La thermodynamique ne s'intéresse qu'à des états d'équilibre (initiaux et finaux) et à la possibilité et au sens probable d'une réaction chimique. Le temps n'est pas un facteur thermodynamique. Par contre, la cinétique se base sur l'évolution chronologique d'une réaction chimique (variation dans le temps de composition du mélange réactionnel et du degré d'avancement) et au chemin suivi par son mécanisme. Si la thermodynamique fait appel à des notions de température et de fonctions d'état (énergie interne, entropie, enthalpie, etc.), la cinétique est liée à la notion du facteur temps, tout en étant partiellement dépendante de certains aspects énergétiques (constante de vitesse et énergie d'activation).

## 3. Aperçu de la cinétique chimique :

La cinétique chimique est le domaine de la chimie qui étudie la vitesse des réactions chimiques et les paramètres l'influencent; une étude cinétique conduit à la détermination de la vitesse d'une réaction et des facteurs qui la modifient. La cinétique **homogène** concerne les réactions où le mélange réactionnel n'est constitué que d'une seule phase homogène (les parois du récipient ou du réacteur n'interviennent pas dans la réaction) : les réactifs et les produits sont soit tous gazeux, soit dissout dans un solvant. La cinétique **hétérogène** concerne les réactions où les différents composés n'ont pas la même phase, comme celles entre un solide et un gaz ou un solide et un liquide.

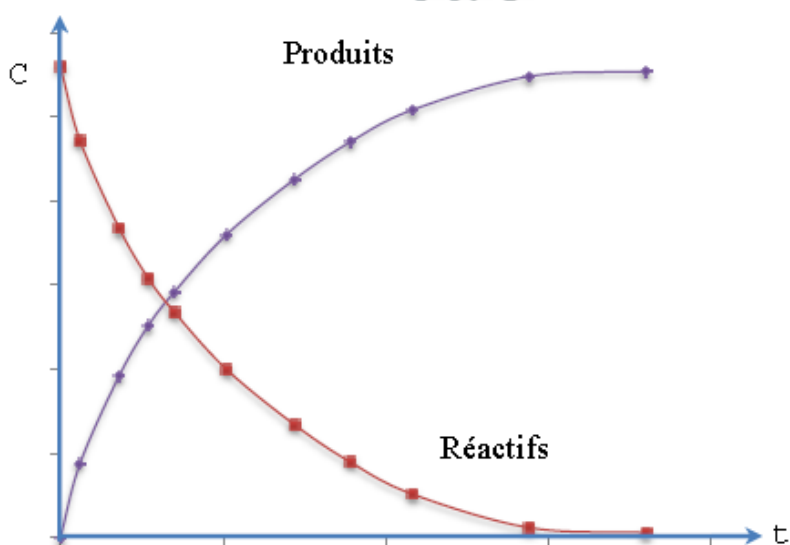
Certains **paramètres** peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

1. La concentration des réactifs; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.
2. La température; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
3. La surface de contact; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
4. La catalyse; l'utilisation de catalyseurs est courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.).

## I. Réactions chimiques homogènes :

### I.1. Signification de la vitesse de réaction :

Expérimentalement on peut suivre l'évolution des concentrations des réactifs ou des produits en fonction du temps.



**Vitesse** : variation d'une grandeur par une unité de temps.

Il est évident qu'une réaction prend un certain temps pour se réaliser. Les vitesses extrêmes peuvent se résumer provisoirement aux explosions (vitesses très rapides) et aux phénomènes liés à l'évolution des espèces (vitesses infiniment lentes). Avant de décrire quelques définitions de vitesse, on aura besoin de préciser certaines notions de temps.

## Définitions de temps :

- 1- temps initial ou temps zéro,  $t_0$  : C'est le moment du départ, du démarrage d'une réaction chimique.
- 2- temps de demi réaction,  $t_{1/2}$  : Disons pour le moment qu'il s'agit du temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complétée.
- 3- temps infini,  $t_\infty$  : Le temps infini par définition est une notion abstraite puisque, en particulier en cinétique chimique, personne ne peut prétendre être capable d'observer une réaction après une telle durée. En pratique, on considère que la réaction a atteint un temps infini lorsque 99,9 % des réactifs auront été transformés.

La **vitesse** d'une réaction chimique  $v$  est le rapport entre la variation de concentration et le temps :

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Dans une réaction :

- La variation de concentration du réactif,  $\Delta[\text{réactif}]$ , est négative (le réactif disparaît)
- La variation de concentration du produit,  $\Delta[\text{produit}]$ , est positive (le produit apparaît)

Donc :

$$v = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

Selon cette convention, **la vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L.s). On peut aussi utiliser des millimoles (mmol), des micromoles ( $\mu\text{mol}$ ), ... des minutes (min), des heures (h), ...

## I.2. Avancement et le degré d'avancement de la réaction :

- **Avancement de la réaction :**

Soit la réaction générale :  $a A + b B \rightarrow m M + n N$

On définit l'avancement de la réaction  $\xi$  par la valeur du rapport du nombre de moles de l'un des réactifs ou des produits sur son coefficient stœchiométrique qui ont disparu ou qui sont apparues après un certain temps :

$$\xi = -((n_A)_t - (n_A)_0) / a = -((n_B)_t - (n_B)_0) / b = ((n_M)_t - (n_M)_0) / m \dots$$

$(n_A)_0$  représente le nombre de moles du réactif A présentes dans le réacteur au temps  $t = 0$  et  $(n_A)_t$  le même nombre observé au temps  $t = t$ .

Le signe négatif est introduit pour tenir compte du fait que le nombre de moles des produits augmente avec le temps, ceux relatifs aux réactifs diminuent.

- **Degré d'avancement de la réaction** (aussi appelé le degré d'avancement de JOUGUET-DEDONDER)  $d\xi$ :

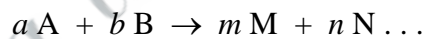
En prenant l'exemple de la réaction générale précédente :

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_N}{n} = \dots$$

### **I.3. Différentes formes de la vitesse de réaction :**

#### **I.3.1. Vitesse de formation d'un produit et disparition d'un réactif :**

Soit la réaction faisant intervenir  $a$  moles de A,  $b$  moles de B, etc. pour produire  $m$  moles de M,  $n$  moles de N, etc.



On peut exprimer la vitesse par rapport à la disparition d'un réactif ou tout aussi bien par rapport à l'apparition d'un produit. Comme étant le nombre de moles de l'un ou l'autre des réactifs qui disparaissent ou de produits qui apparaissent par unité de temps :

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt}; v_B = -\frac{dn_B}{dt}; v_M = \frac{dn_M}{dt}; v_N = \frac{dn_N}{dt}$$

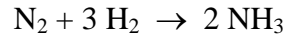
Si le volume est constant on peut définir les vitesses d'apparition et de disparition à l'aide des concentrations (cas isochore le plus fréquent) :

$$v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}; v_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}; v_M = \frac{1}{V} \frac{dn_M}{dt}; v_N = \frac{1}{V} \frac{dn_N}{dt}$$

Donc :

$$v_A = -\frac{[A]}{dt}; v_B = -\frac{[B]}{dt}; v_M = \frac{[M]}{dt}; v_N = \frac{[N]}{dt}$$

**Exemple :** Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



La vitesse de formation de l'ammoniac est égale au nombre de moles d'ammoniac qui apparaissent pendant l'unité de temps ou encore que la vitesse de disparition de l'hydrogène est égale au nombre de moles d'hydrogène qui disparaissent pendant l'unité de temps.

$$v_{\text{NH}_3} = \left( \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \right); v_{\text{H}_2} = \left( \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \right); v_{\text{N}_2} = \left( \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} \right)$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, il apparaît que la vitesse de disparition de l'hydrogène est trois fois plus grande que celle relative à l'azote. La vitesse d'apparition de l'ammoniac est 2 fois plus grande que celle de disparition de l'azote.

$$v_{\text{NH}_3} = 3 v_{\text{H}_2} = 2 v_{\text{N}_2}$$

### **I.3.2. Vitesse moyenne de réaction :**

La vitesse d'une réaction n'est généralement pas constante. Il faut donc préciser à quel moment elle est mesurée.

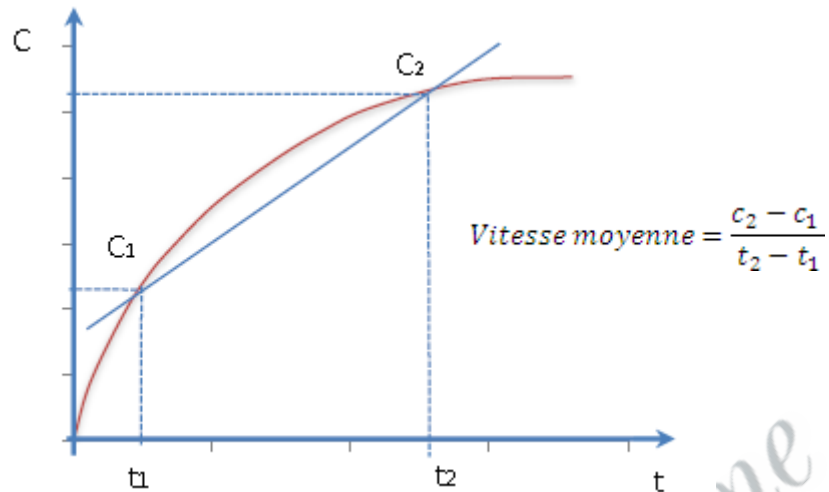
- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.

La vitesse moyenne de formation d'un produit entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  est donnée par la relation:

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Où  $c_2$  et  $c_1$  représentent les concentrations d'une substance impliquée dans une réaction aux temps respectifs  $t_2$  et  $t_1$ .



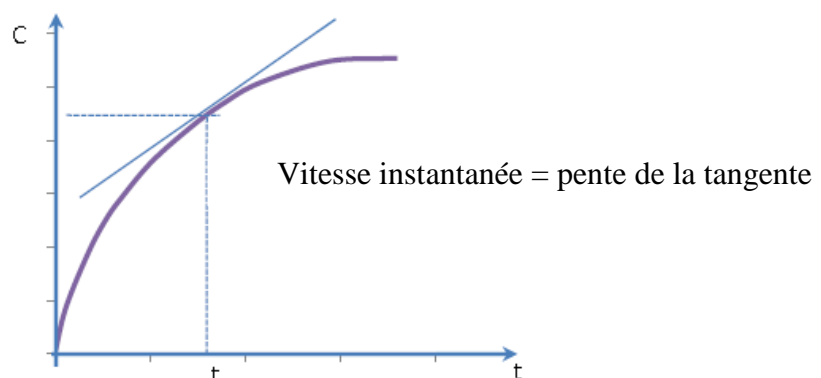


### I.3.3. Vitesse instantanée :

La vitesse de la réaction à un moment précis de la réaction est la vitesse instantanée. Elle est égale à la pente de la tangente à la courbe, au point qui correspond à ce moment.

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

- Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné.
- Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse initiale de réaction**.



### I.3.4. Vitesse globale de la réaction :

Par définition, la vitesse globale  $v$  d'une réaction est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction  $\xi$  :

Soit la réaction générale :  $a A + b B \rightarrow m M + n N$  la vitesse globale  $v$  de la réaction est :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dn_M}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn_N}{dt} \quad \text{en mol/temps}$$

Pour une réaction en phase homogène (gaz ou liquide) et 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 :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A/V}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B/V}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dn_M/V}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn_N/V}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{[B]}{dt} = \frac{1}{m} \frac{[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{[N]}{dt} \quad \text{en mol/ L. temps}$$

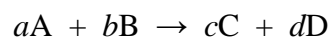
**Exemple :** Soit la réaction :  $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 I^- \rightarrow 2 H_2O + I_2$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn_{I^-}}{V \cdot dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{H^+}}{V \cdot dt} = -\frac{dn_{H_2O_2}}{V \cdot dt} = \frac{dn_{I_2}}{V \cdot dt}$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

### I.3.5. Loi de vitesse d'une réaction chimique :

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



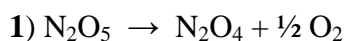
Les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k [A]^m [B]^n$$

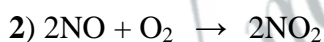
- La constante de proportionnalité  $k$  est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants  $m$  et  $n$  sont les **ordres partiels de réaction**.
- L'ordre est généralement un petit entier positif (1, 2, 3), mais peut aussi être nul, ou fractionnaire (1/2, 1/3, 3/4, ...) ou extrêmement compliqué (sans ordre).
- On dit que la réaction est d'ordre  $m$  par rapport à A, et d'ordre  $n$  par rapport à B.
- La **somme** de  $m$  et  $n$  est l'**ordre global** de la réaction.
- **Les ordres partiels de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique.** Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

#### a) l'ordre peut être simple :

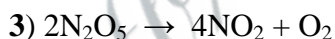
##### Exemples :



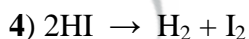
L'ordre partiel est 0 par rapport à  $\text{N}_2\text{O}_5$ , Ordre global 0



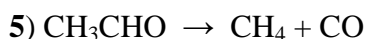
L'ordre partiel est 2 par rapport à NO et 1 par rapport à  $\text{O}_2$ , Ordre global 3



L'ordre partiel est 1 par rapport à  $\text{N}_2\text{O}_5$ , Ordre global 1



L'ordre partiel est 2 par rapport à HI, Ordre global 2



L'ordre partiel est 3/2 par rapport à  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , Ordre global 3/2

#### b) l'ordre peut être compliqué :

Exemple : La synthèse de HBr :  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$

$$v = \frac{k [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

### **EN RÉSUMÉ :**

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  $k$ .

Il est important de noter qu'**une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stœchiométrie de la réaction**. Seules des mesures expérimentales de vitesse permettent de le faire.

### **I.4. Méthodes expérimentales de suivre l'évolution de la vitesse au cours du temps :**

Afin de suivre expérimentalement l'évolution au cours du temps de la vitesse d'une réaction, il faut être capable d'étudier en fonction du temps une concentration ou une quantité de matière d'un réactif ou d'un produit de cette réaction. Par exemple de l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée, il est possible de déterminer par des dosages successifs d'un prélèvement, la concentration en diiode en fonction du temps.

On peut classer les méthodes expérimentales de diverses manières. Notons :

#### **I.4.1. Méthode chimique par dosage d'un prélèvement :**

Ceci nécessite de pouvoir stopper la réaction dans la prise d'essai en utilisant deux techniques : la trempe (refroidissement dans un bain froid) et la dilution (ajout d'eau). En

effet une baisse de température diminue dans la majorité des cas la vitesse de réaction et une baisse des concentrations diminue toujours la vitesse de réaction.

#### **I.4.2. Méthodes physiques avec mesure *in situ* :**

On mesure directement dans le mélange réactionnel une grandeur physique liée par une loi connue à une ou plusieurs concentrations. L'avantage de cette méthode est qu'elle est non destructive. Quelques méthodes physiques sont exposées ci-dessous :

**a) Mesure de pression :** Pour des réactions s'effectuant en phase gazeuse à volume et température constants (on assimile le système à un mélange idéal de gaz parfaits :  $PV = nRT$ ).

**b) Conductimétrie :** Lorsque la conductivité de la solution varie au cours de la réaction chimique ; la conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique..

**c) Potentiométrie :** Cas des réactions d'oxydo-réduction.

**d) Ph-métrie :** Lorsque le pH de la solution varie en cours de réaction (cas particulier de la potentiométrie).

**e) Spectrophotométrie :** Lorsque la réaction met en jeu une espèce qui absorbe des radiations (spectre visible, infra rouge ou ultraviolet), l'étude de l'absorbance de la solution permet de mesurer la concentration de cette espèce et de suivre la réaction.

On irradie avec une intensité  $I_0$  une cuve contenant une solution d'un composé absorbant à la longueur de travail. Le faisceau lumineux traverse sur une longueur "  $l$  " la solution.

L'intensité lumineuse récupérée à la sortie de la cuve vérifie la loi de Beer-Lambert (valable pour des absorbances inférieures à environ 1,2, au delà il n'y a plus linéarité):

$$A = DO = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

$A$  est l'absorbance,  $DO$  la densité optique,  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce et  $c$  la concentration de l'espèce. Le coefficient d'extinction molaire est une caractéristique du

composé mais dépend de la longueur d'onde utilisée.  $\epsilon$  est généralement en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $l$  en dm et donc  $\epsilon$  en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ .

## **1.5. Réactions d'ordre simple :**

### **1.5.1. Réactions d'ordre 1 :**

**Exemple:** Une réaction en phase gazeuse :  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$

On peut également déterminer la loi de vitesse en suivant la variation des concentrations en fonction du temps et ce, au cours d'une même expérience. Dans cette section, on ne considérera que les réactions comportant un seul réactif ( $\text{A} \rightarrow \text{produits}$ ).

Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

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

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt$$

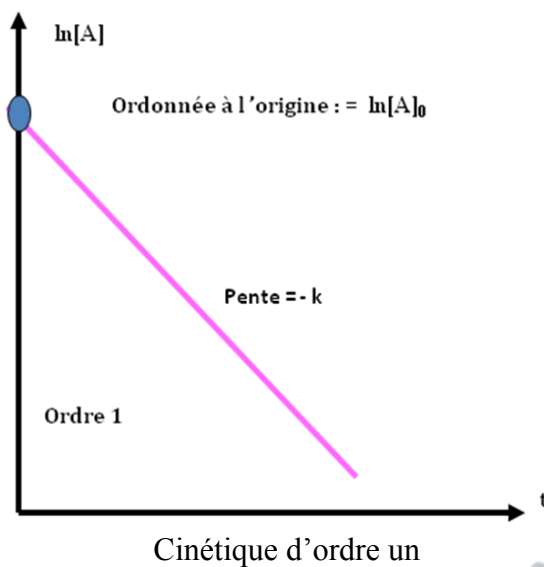
$$[\ln[\text{A}]]_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} = -k[t]_0^t$$

$$\ln[\text{A}] - \ln[\text{A}]_0 = -kt \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$$

Ou encore :

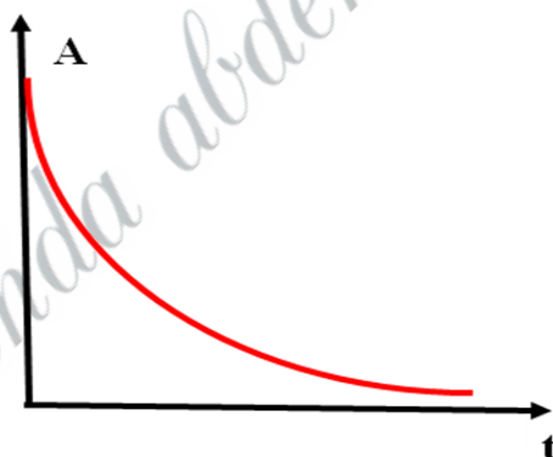
$$\boxed{\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt}$$

Cette expression prend la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ) où  $-k$  est la pente,  $t$  est le temps en secondes, et  $\ln [\text{A}]_0$  est l'ordonnée à l'origine, comme illustré ici :



On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$



Variation de [A] en fonction du temps

Cette équation décrit une **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

### I.5.2. Réactions d'ordre zéro :

#### Exemples :

- Décomposition de certaines molécules sous l'effet de la lumière.
- De nombreuses réactions enzymatiques.
- Cas de la décomposition de  $N_2O_5$  en présence du solide.

Ce dernier cas est révélateur. En effet, il arrive que la décomposition se fait en phase gazeuse. Il en résulte une diminution de la pression partielle du pentoxyde d'azote. Celle-ci est immédiatement restaurée par sublimation du solide. On pourrait donc croire que la réaction est d'ordre zéro. En fait, expérimentalement on mesure seulement la vitesse de sublimation et non la vitesse de réaction chimique. En d'autres termes, c'est le processus physique qui gouverne la cinétique globale. La même situation s'observe dans le cas des réactions photochimiques.

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

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

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

La dernière équation est la **loi de vitesse différentielle** car son expression a la forme d'une équation différentielle.

$$d[A] = -kdt$$

On peut intégrer l'expression pour obtenir la **loi de vitesse intégrée** :

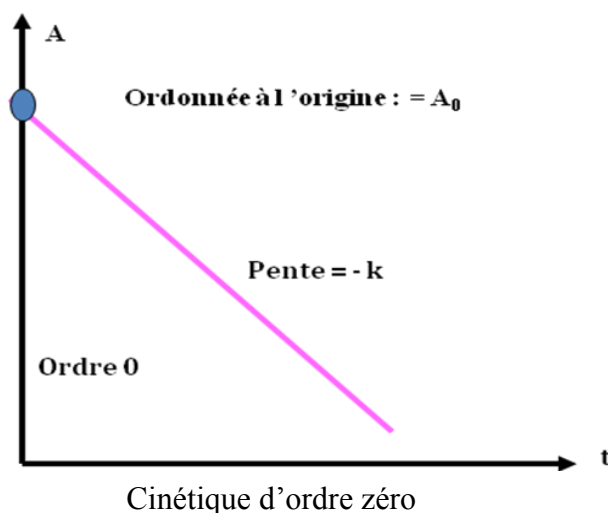
$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -kdt = -k \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$\boxed{[A] = [A]_0 - kt}$$

La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ( $y = b + mx$ ) dont la pente est  $-k$  et l'ordonnée à l'origine  $[A]_0$ .





### EN RÉSUMÉ :

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- 1) On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro.**
- 2) Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**
- 3) Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

### I.5.3. Réactions d'ordre 2 :

#### Exemples :

- Les réactions de type  $SN_2$  en chimie organique
- La plupart des réactions de saponification

On considère encore une réaction du type  $A \rightarrow$  produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

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

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

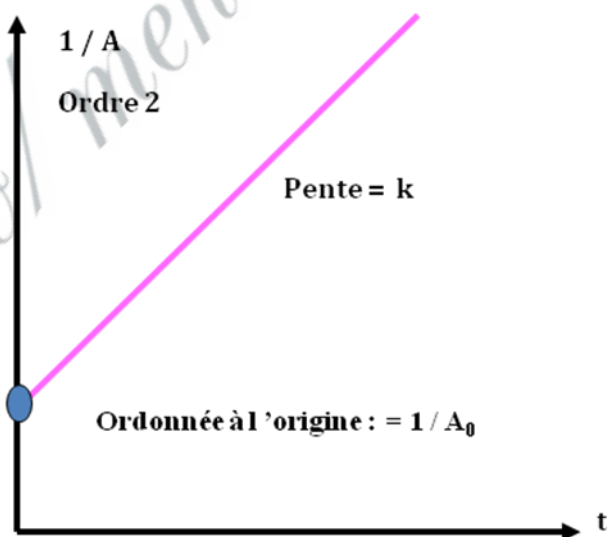
$$\frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt$$

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

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

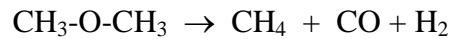
On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ). Donc, si on trace un graphique de  $1/[A]$  en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2 par rapport à A. La pente est égale à  $k$ , et l'ordonnée à l'origine est  $1/[A]_0$ .



Cinétique d'ordre deux

## I.6. Influence de la pression :

Soit la réaction en phase gazeuse homogène de décomposition thermique du méthoxyméthane :



Si cette réaction admet un ordre, on peut écrire :  $v = k [A]^\alpha$  en notant A le méthoxyméthane. On a donc en supposant que les gaz sont parfaits :

$$v = k [A]^\alpha = k \left( \frac{P_a}{RT} \right)^\alpha = k' P_a^\alpha$$

$$k' = \frac{k}{(RT)^\alpha}$$

La pression est donc un facteur cinétique. Si la pression partielle de gaz A augmente la vitesse augmente. Cette augmentation de pression partielle peut être due à une modification de la composition du système (ajout de A) ou à une augmentation de la pression totale sans modification de composition (diminution du volume réactionnel à température constante).

Le suivi de la pression en fonction du temps est souvent utilisé pour suivre une cinétique de réaction en phase gazeuse. Pour vérifier l'hypothèse cinétique, on cherche alors la relation entre  $P$  et  $t$  qui en découle.

Sur l'exemple de la réaction précédente cela donnerait avec une hypothèse d'ordre 1 :

	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4$	$+$	$\text{CO}$	$+$	$\text{H}_2$	Total gaz
Initial	$n_0$		0		0		0	$n_0$
$t$ quelconque	$n$		$n_0 - n$		$n_0 - n$		$n_0 - n$	$3 n_0 - 2n$

L'hypothèse cinétique conduit à :  $\ln [\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \ln [\text{CH}_3\text{OCH}_3]_0 - kt$

$$P = \left( \frac{3n_0 - 2n}{V} \right) RT = 3P_0 - 2 [\text{CH}_3\text{OCH}_3] RT$$

La loi des gaz parfaits donne :  $[\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \frac{3P_0 - P}{2RT}$

$$\ln (3P_0 - P) = \ln (2P_0) - kt$$

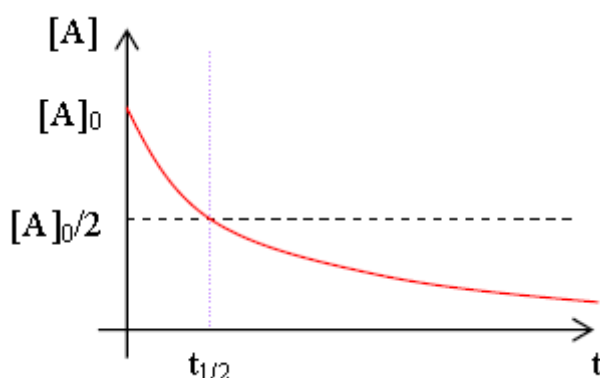
On trace donc  $\ln(3P_0 - P)$  en fonction de  $t$  et si une droite est obtenue alors cela valide l'hypothèse mécanistique.

### I.7. Temps de demi-réaction ( demi-vie ) :

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est  $t_{1/2}$ .

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;

Selon la définition, lorsque  $t$  est égal à  $t_{1/2}$ ,  $[A]$  est égale à  $0,5[A]_0$ .



On peut calculer la valeur de  $t_{1/2}$  à partir des lois de vitesse intégrées :

#### Pour une réaction d'ordre zéro :

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

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

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration initiale du réactif.

#### Pour une réaction d'ordre 1 :

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

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, le temps de demi-vie est indépendant de la concentration du réactif.

### Pour une réaction d'ordre 2 :

On peut également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes :

$$\frac{1}{\frac{1}{2} [A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

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

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration initiale de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

### EN RÉSUMÉ :

- Si le graphique de [A] en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre zéro**.
- Si le graphique de  $\ln [A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre 1**.
- Si le graphique de  $1/[A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre 2**.

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	$k$	Unités de $k$	Demi-vie
0	Vitesse = $k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	[A] fonction de $t$	-pente	mol/L.s	$[A]_0/2k$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln([A]_t/[A]_0) = -kt$	$\ln [A]$ fonction de $t$	-pente	$s^{-1}$	$\ln 2/k$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$(1/[A]_t) = kt + (1/[A]_0)$	$(1/[A])$ fonction de $t$	pente	L/mol.s	$1/k[A]_0$

## I.8. Détermination de l'ordre :

Différentes méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesses quand elles existent ont été mises au point. Le choix de la méthode expérimentale dépend de deux choses :

**a. Conditions initiales utilisées :** conditions stœchiométriques (détermination de l'ordre global) ou méthode de dégénérescence de l'ordre (un réactif en large défaut par rapport aux autres : détermination de l'ordre partiel de ce réactif).

**b. Exploitation des résultats expérimentaux :** méthode différentielle, méthode d'intégration, méthode des temps de demi-réaction.

Comme on le verra chaque méthode d'exploitation peut être combinée à l'une ou l'autre des conditions initiales.

### I.8.1. Méthode graphique:

On trace la variable  $t$  en fonction d'une combinaison convenable des concentrations (voir les figures précédentes). Quand on a trouvé la bonne droite, on peut alors conclure quant à l'ordre. Par exemple, on essaie de voir si la valeur de  $t_{1/2}$  demeure constante dans le domaine expérimental considéré. Le tableau suivant résume les propriétés déjà observées de la valeur du temps de demi-réaction ainsi que certaines propriétés de  $k$ .

Ordre de la réaction	$t_{1/2}$	$k$	Unité de $k$	Remarques
0	$[A]_0 / (2k)$	$= \frac{([A]_0 - [A])}{t}$	$[M] [\text{temps}]^{-1}$	
1	$0,693 / k$	$= \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$[\text{temps}]^{-1}$	$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$
2	$1 / (k [A]_0)$	$= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$	$[M]^{-1} [\text{temps}]^{-1}$	

### **I.8.2. Méthode du temps de demi-réaction:**

A étant le réactif limitant, la manière dont  $t_{1/2}$  dépend de  $[A]_0$  est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

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  
 $t_{1/2} = 1/(k.[A]_0)$

### **I.8.3. Méthode basée sur les variations de temps:**

Une variante de cette méthode est basée sur le concept que le temps requis pour réduire la concentration de moitié ou des trois-quarts contient l'information sur l'ordre de la réaction. Ainsi le rapport du temps requis pour réduire la concentration du constituant A de moitié sur le temps requis pour réduire la concentration du même constituant de 75 % prend les valeurs indiquées dans le tableau qui suit :

<b>Ordre de la réaction</b>	<b>Rapport <math>t_{3/4}/t_{1/2}</math></b>
0	1,5
1	Ln 2
2	3
3	5

Variation du rapport  $t_{3/4}/t_{1/2}$  avec l'ordre de la réaction.

### **I.8.4. Méthode différentielle de VAN'T HOFF:**

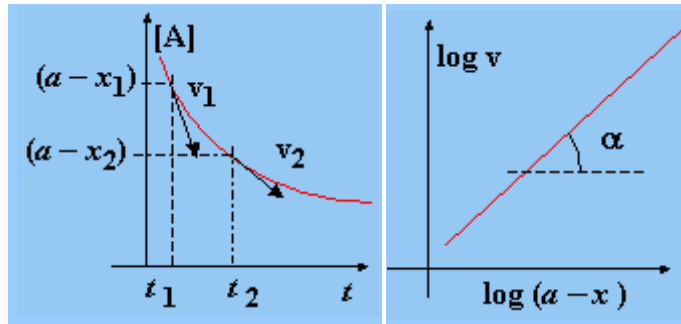
Si on connaît  $[A] = f(t)$ , on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants,  $[A]_0 = a$ ,  $[A]_t = a - x$ .

$v_1 = k(a - x_1)^\alpha$  à  $t_1$  ou encore :  $\log v_1 = \log k + \alpha \ln(a - x_1)$  et

$v_2 = k(a - x_2)^\alpha$  à  $t_2$  ou encore :  $\log v_1 = \log k + \alpha \ln(a - x_2)$

$$\text{et} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log (a - x_2) - \log (a - x_1)}$$

Cette méthode est intéressante, car elle ne limite pas la détermination de l'ordre aux seules réactions d'ordre entier. On peut, en effet, avec cette méthode déterminer des ordres fractionnaires.



Représentations graphiques de la méthode différentielle de la détermination de l'ordre

### I.8.5. Méthode systématique ou encore basée sur la vitesse initiale:

Cette méthode s'utilise si l'expression de la vitesse est de la forme:  $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Exprimée sous la forme logarithmique, cette relation devient :

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

Pour un seul réactif la vitesse initiale  $v_0$  dépend de la concentration initiale  $[A]_0$  affectée de l'exposant  $\alpha$  représentant l'ordre de la réaction :

$$v_0 = -d[A]_0/dt = k [A]_0^\alpha \quad \text{et} \quad \ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [A]_0$$

On procède à plusieurs expériences avec des concentrations initiales différentes et on trace  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln [A]_0$ .

Lorsqu'il y a plusieurs réactifs du type, on applique cette méthode en obtenant 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, si la concentration initiale du réactif B,  $[B]_0$ , a été gardée constante, on peut porter en graphique  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln [A]_0$  et obtenir une droite dont la pente est égale à  $\alpha$  et dont l'ordonnée à l'origine est  $\ln k + \beta \ln [B]_0$ . Il s'agit ensuite de faire une seconde série d'expériences où cette



fois la concentration initiale du réactif A,  $[A]_0$ , sera gardée constante. Un graphique semblable au précédent permettra alors de déterminer  $\beta$  et donc d'obtenir l'ordre global  $n$  de la réaction.

$$v_0 = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]_0^\alpha [B]_0^\beta \dots$$

$$\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [A]_0 + \beta \ln [B]_0 \dots$$

La pente de  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln[A]_0$  donne  $\alpha$ .

La pente de  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln[B]_0$  donne  $\beta$ .

### **I.8.6. Méthode d'isolement d'Oswald (ou de dégénérescence de l'ordre):**

On peut évaluer l'ordre partiel par rapport à un réactif par la méthode d'isolement.

Soit une réaction  $aA + bB \rightarrow cC$  admettant un ordre avec :  $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Pour déterminer l'ordre partiel  $\alpha$ , on part d'un large excès de réactif B. Sa concentration [B] peut donc être considéré comme constante au cours du temps. Dans ce cas :

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

On peut alors assimiler  $\alpha$  à un ordre global et le calculer comme tel par la méthode intégrale ou la méthode des vitesses initiales.

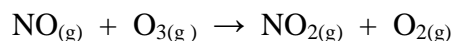
## **II. Théories de la cinétique chimique**

### **II.1. Théorie des collisions :**

Cette théorie repose une hypothèse :

- **Les molécules doivent entrer en collision pour réagir.**
- La *fréquence de collisions*,  $Z$ , est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires.
- La fréquence dépend directement de la concentration des espèces présentes.

Si on considère encore la réaction du monoxyde d'azote et de l'ozone :



- Si  $[\text{O}_3]$  double, la fréquence de collisions entre  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}$  double aussi.
- Donc, la fréquence des collisions  $\propto [\text{NO}][\text{O}_3]$ .

- On peut aussi l'exprimer par  $Z = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3]$ , où  $Z$  est la fréquence de collisions (par seconde), et  $Z_0$  une constante de proportionnalité qui dépend de la taille des molécules de réactifs impliqués.
- Si la température augmente, les molécules se déplacent plus rapidement.
- Ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.

Toutefois, les mesures expérimentales montrent que la théorie cinétique des gaz prévoit des fréquences de collisions beaucoup plus élevées que celles indiquées par les vitesses de réactions mesurées au laboratoire. Ceci montre que la théorie des collisions ne suffit pas à expliquer complètement l'effet de la température sur la vitesse de réaction.

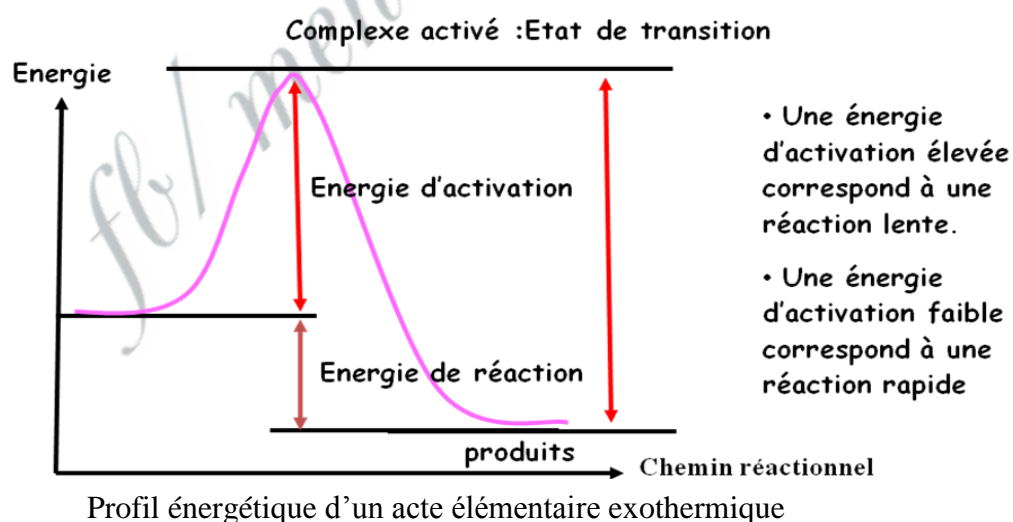
## II.2. Energie d'activation :

Un chimiste suédois, Svante Arrhenius, étend le modèle des collisions pour inclure la possibilité que les collisions n'entraînent pas toutes la formation de produits.

Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques.

**Energie d'activation ( $E_a$ )**, 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.



- Energie des produits inférieure à celle des réactifs ; réaction exothermique.
- Les réactifs ont à passer une barrière énergétique pour que la réaction se produise.

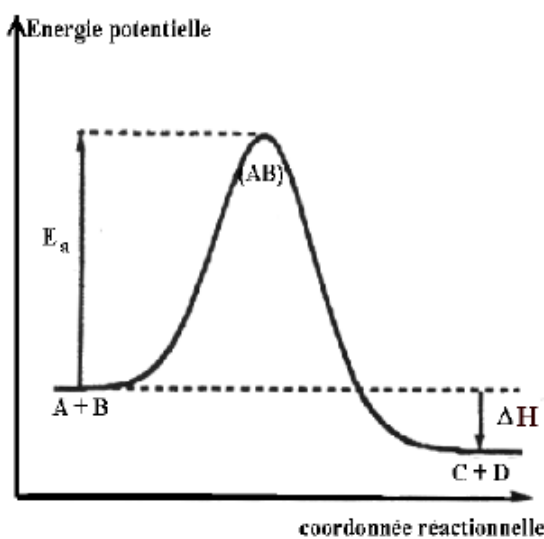
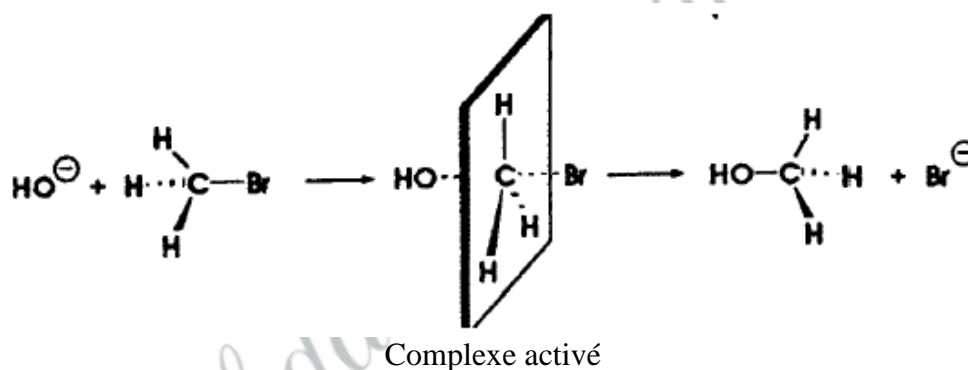
- $E_a$  est la différence entre l'énergie des réactifs et le sommet de la barrière énergétique.
- L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé **complexe activé** ; c'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

### II.3. Complexe activé :

On appelle **état de transition** (noté ‡) l'état du système lorsqu'il se trouve au col de potentiel (au sommet de la barrière de potentiel).

L'association des atomes à l'état de transition s'appelle le **complexe activé** : le complexe activé n'a pas de durée de vie mesurable, non isolable et non observable par des méthodes physiques, et n'est donc pas détectable expérimentalement.

**Exemple :** Une réaction de type  $S_N2$  (substitution nucléophile d'ordre 2)



Energie du complexe activé en fonction  
des coordonnées de la réaction

## **II.4. Influence de la température sur l'énergie cinétique :**

L'effet de la température sur la constante de vitesse est fortement influencé par la grandeur de l'énergie d'activation

La proportion des collisions où l'énergie d'activation est supérieure à  $E_a$  est exprimée par :

$$f_r = e^{-E_a/RT}$$

- La fraction  $f_r$  est un nombre compris entre 0 et 1.
- Si est  $f_r$  égal à 0,05, ceci veut dire que l'énergie cinétique des molécules est supérieure à  $E_a$  dans 5% des collisions.
- $f_r$  augmente lorsque la température augmente.

Si on combine l'expression de  $f_r$  et celle de la fréquence des collisions  $Z$  pour la réaction vue précédemment, on obtient une expression théorique de la loi de vitesse:

$$\text{vitesse théorique} = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3] e^{-E_a/RT}$$

Que l'on peut comparer à la loi de vitesse déterminée expérimentalement :

$$\text{vitesse expérimentale} = k [\text{NO}][\text{O}_3]$$

Donc, si le modèle est adéquat, on peut supposer que :

$$k = Z_0 e^{-E_a/RT}$$

- Expression qui prévoit correctement le sens de la variation de la constante de vitesse en fonction de la température, mais elle prédit des vitesses beaucoup plus grandes que celles observées.

## **II.5. Facteur stérique :**

- Les collisions dont l'énergie dépasse  $E_a$  ne conduisent pas toutes à la formation de produits ; on les dit inefficaces.
- L'orientation des atomes lors de la collision peut influencer la formation de produits, ou le retour aux réactifs.

- On peut inclure le **facteur stérique**,  $p$ , dans l'expression de la loi de vitesse théorique. Sa valeur se situe entre 0 et 1.

$$vitesse = p \times Z_0 [NO][O_3] \times e^{-E_a/RT}$$

facteur stérique
fréquence des collisions
fraction excédant  $E_a$

- Le facteur stérique et  $Z_0$  peuvent être réunis en un seul terme, appelé **facteur préexponentiel**, représenté par le symbole  $A$ .
- La loi de vitesse théorique devient :
- 

$$v = A e^{-E_a/RT} [NO][O_3]$$

La constante de vitesse  $k$  déterminée expérimentalement s'exprime alors :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Cette équation s'appelle **équation d'Arrhenius**.

## II.6. Equation d'Arrhenius :

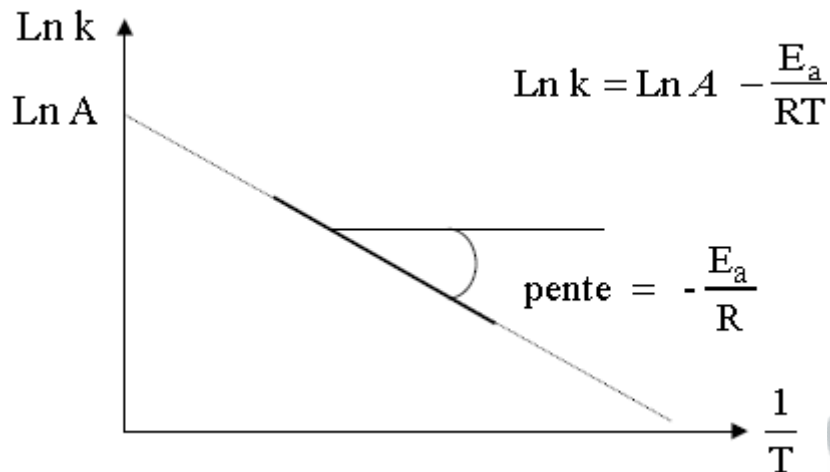
- Permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

- Si on manipule un peu l'équation :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Cette équation prend la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ), pour laquelle  $(\ln A)$  est l'ordonnée à l'origine, et  $(-E_a/R)$  est la pente, dans un graphique de  $(\ln k)$  en fonction de  $(1/T)$ .



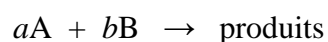
## II.7. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits.

Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision. D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

## II.8. Réactions élémentaires :

Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stœchiométriques, ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.



La loi de vitesse s'écrit :

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

Si cette réaction se fait en une seule étape

- La **molécularité** est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire.
- Une réaction élémentaire est dite **monomoléculaire** si elle consiste en la décomposition spontanée d'une seule molécule ; elle est décrite par une loi de vitesse d'ordre 1.

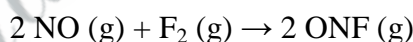
- Si elle implique une collision entre 2 espèces, elle est dite **bimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 2.
- Si elle implique une collision entre 3 espèces, elle est dite **trimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 3.

Réaction	Vitesse	Ordre	Molécularité
$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}^\bullet$	$v = k [\text{Br}_2]$ mise en jeu d'une molécule	1	1
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	$v = k [\text{H}_2][\text{F}_2]$ le choc de deux molécules provoque la réaction	2	2
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$v = k [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ la réaction implique le choc entre trois molécules	3	3

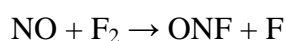
### II.9. Etape limitante :

- L'étape limitante d'une réaction est la plus lente d'une réaction à plusieurs étapes.
- Elle détermine souvent la vitesse globale de la réaction.

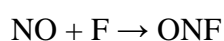
**Exemple :** supposons que la réaction



Se produit en deux étapes :



étape lente



étape rapide

(La somme des étapes donne bien la réaction globale.)

La loi de vitesse de l'étape lente est :

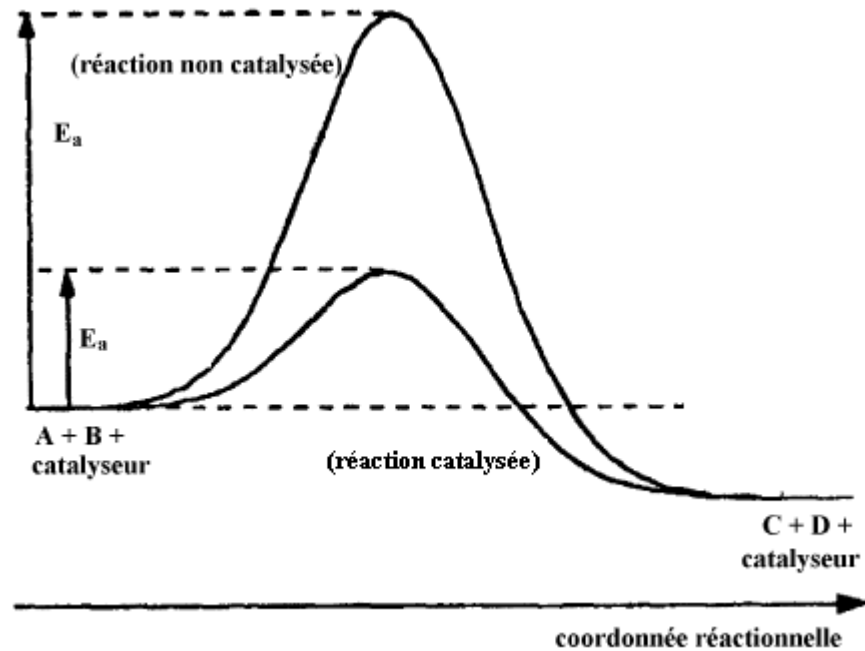
$$v = k [\text{NO}][\text{F}_2]$$

Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente  $\Rightarrow$  la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

### III. Catalyse

- Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction sans être consommé au cours de cette dernière.

- Il participe directement à la réaction ; il contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits.
- Il agit en permettant un mécanisme dans lequel l'énergie d'activation est plus basse que dans la réaction non catalysée.
- Ainsi, plus de molécules possèdent assez d'énergie pour réagir.
- Le catalyseur ne subit aucun changement permanent durant la réaction.



Coordonnées réactionnelles d'un système catalysé ou non catalysé

### III.1. Catalyse homogène :

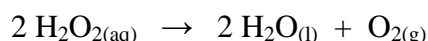
Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de **catalyse homogène**. Le catalyseur et les réactifs sont donc dans la même phase.

En catalyse homogène, les réactions peuvent être classées en trois grandes familles :

1. Les réactions autocatalytiques : le produit formé lors de la réaction joue un rôle catalytique
2. Les réactions acido-basiques : le catalyseur est soit l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , soit l'ion hydroxyle  $\text{OH}^-$
3. Les réactions enzymatiques : le catalyseur dans ce cas est un catalyseur biologique (une enzyme)

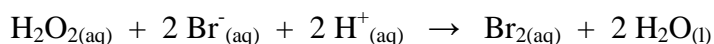


**Exemple :** La décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion bromure :

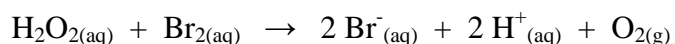


Cette catalyse se fait en 2 étapes :

Etape 1 : Les ions bromure réagissent avec le peroxyde pour former du brome moléculaire et de l'eau :



Etape 2 : Le brome formé réagit avec une autre molécule de peroxyde pour former de l'oxygène :

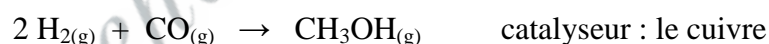


La somme des deux étapes donne une réaction globale qui ne contient pas d'ions bromure.

### **III.2. Catalyse hétérogène :**

- Dans la **catalyse hétérogène**, le catalyseur et les réactifs occupent des phases différentes.
- Des exemples de catalyseurs utilisés dans des catalyses hétérogènes sont des métaux comme le platine, le palladium ou le nickel.

**Exemple :** synthèse du méthanol à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone :



### **III.3. Catalyse enzymatique :**

La catalyse enzymatique est vitale. C'est grâce à elle qu'ont lieu les transformations chimiques dans les organismes vivants. La connaissance de la catalyse enzymatique a donc de nombreuses implications aussi bien en biologie et en pharmacie qu'en chimie.

Du point de vue historique, la mise en évidence de la catalyse enzymatique s'est faite grâce aux **fermentations**.

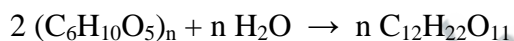
Progressivement, le champ d'application des fermentations s'est élargi du secteur alimentaire jusqu'à la production de médicaments (notamment des antibiotiques et des stéroïdes).

L'analyse médicale a largement bénéficié de la catalyse enzymatique et de nombreux dosages font appel à des enzymes.

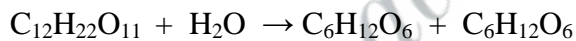
À présent, l'étude des enzymes (**enzymologie**) fait partie des connaissances du chimiste et l'emploi des enzymes est à envisager dans les transformations chimiques, au même titre que toute autre méthode.

- Les **enzymes** sont des macromolécules thermolabiles. Elles sont constituées par une partie protéique et un groupement prostétique. Les enzymes sont des catalyseurs biologiques hautement spécifiques et ne peuvent en aucune façon modifier le sens d'une réaction.
- Elles accélèrent les réactions en augmentant le facteur stérique et non pas en diminuant l'énergie d'activation.
- Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment.

**Exemples :** 1) Hydrolyse de l'amidon par l'amylase :



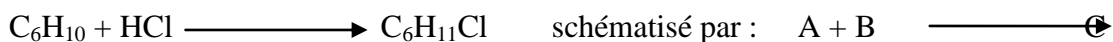
2) Hydrolyse du saccharose par la saccharase :



Saccharose    eau            glucose            fructose

## Exercices corrigés

**Ex.1.** Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales  $[\text{A}]_0$  en cyclohexène et  $[\text{B}]_0$  en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

expérience	1	2	3	4
$[\text{A}]_0$ (mol/L)	0.470	0.470	0.470	0.313
$[\text{B}]_0$ (mol/L)	0.235	0.328	0.448	0.448
$V_0$ (mol /L s)	$15.7 \times 10^{-9}$	$30.6 \times 10^{-9}$	$57.1 \times 10^{-9}$	$38 \times 10^{-9}$

1. On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q.
2. Déterminer p
3. Déterminer q, puis l'ordre global de la réaction.

**Solution :**

$$v = k [\text{A}]^p [\text{B}]^q. \text{ d'où } \ln v = \ln k + p \ln [\text{A}] + q \ln [\text{B}]$$

expériences 1 et 2 :  $[\text{A}]_0$  constante

$$\ln v_{0,1} = \ln k + p \ln [\text{A}]_0 + q \ln [\text{B}]_{0,1}$$

$$\ln v_{0,2} = \ln k + p \ln [\text{A}]_0 + q \ln [\text{B}]_{0,2}$$

$$\text{d'où } \ln (v_{0,1} / v_{0,2}) = q \cdot \ln ([\text{B}]_{0,1} / [\text{B}]_{0,2}) \text{ d'où } q = 2$$

expériences 3 et 4 :  $[\text{B}]_0$  constante

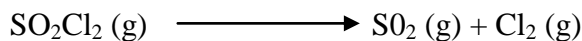
$$\ln v_{0,3} = \ln k + q \ln [\text{B}]_0 + p \ln [\text{A}]_{0,3}$$

$$\ln v_{0,4} = \ln k + q \ln [\text{B}]_0 + p \ln [\text{A}]_{0,4}$$

$$\text{d'où } \ln (v_{0,3} / v_{0,4}) = p \ln ([\text{A}]_{0,3} / [\text{A}]_{0,4}) \text{ d'où } p = 1$$

L'ordre global  $p + q = 3$

**Ex.2.** A 270 °C, le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  noté. A se dissocie totalement selon l'équation bilan



Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C. On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale  $P$  dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

$t$ (min)	0	50	100	150	200	250
$P$ (Pa)	40786	43985	46784	49450	51982	54248

1. En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle  $P_A$  de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée  $P_0$  de la constante de vitesse  $k$  et du temps  $t$ .

- Montrer que :  $P_A = 2 P_0 - P$

- Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre 1.

- Calculer la constante de vitesse  $k$ .

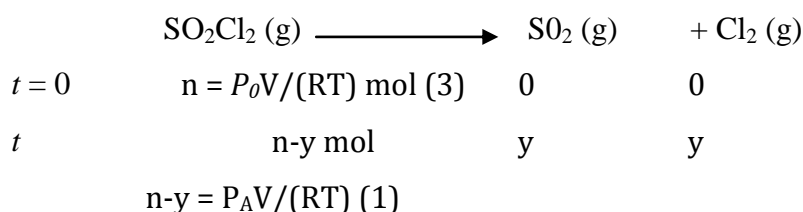
- Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.

2. On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude  $T_1 = 280$  °C;  $t_{1/2}(1) = 187$  min.  $T_2 = 330$  °C;  $t_{1/2}(2) = 4.21$  min. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

**Solution :**

1)  $v = -d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/dt = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ ;  $-d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]/[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = -k dt$  puis intégrer

$\ln([\text{SO}_2\text{Cl}_2]/[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0) = -kt$ ;  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = P_A/RT$ ;  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = P_0/RT$  d'où  $\ln(P_A/P_0) = -k t$



Nombre total de mol à l'instant  $t$  :  $n+y = PV/(RT)$  (2)

Additionner (1) et (2) :  $2n = (P_A+P)V/(RT)$

En tenant compte de (3) :  $2P_0V/(RT) = (P_A+P)V/(RT)$  ;  $2P_0 = P_A + P$  ;  $P_A = 2P_0 - P$ .

On trace  $\ln((2P_0-P)/P_0) = f(t)$ ; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut  $-k$

D'où  $k = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . à  $t = t_{1/2}$  alors  $P_A = \frac{1}{2} P_0$  soit  $P_A/P_0 = 0,5$  or  $\ln(P_A/P_0) = -kt$ , d'où :

$$\ln 0,5 = -\ln 2 = -k t_{1/2}.$$

$$t_{1/2} = 1/(k \ln 2) = 1/(1.6 \cdot 10^{-3} \times \ln 2) = 902 \text{ min}.$$

$$2) k = A \exp(-E_a/(RT)) \text{ ou } \ln k = \ln A - E_a/(RT) \quad \ln k_1 = \ln A - E_a/(RT_1) \quad (4);$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/(RT_2) \quad (5)$$

$$\text{soustraire (4)-(5) : } \ln k_1 - \ln k_2 = \ln(k_1/k_2) = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\text{avec } \ln(k_1/k_2) = \ln(t_{1/2,2}/t_{1/2,1}) ; E_a = R \ln(t_{1/2,2}/t_{1/2,1}) / ((1/T_2) - (1/T_1))$$

$$\ln(t_{1/2,2}/t_{1/2,1}) = \ln(4,21/187) = -3,8 ; T_1 = 273+280 = 553 \text{ K} ; T_2 = 273 + 330 = 603 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$E_a = 2 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

**Ex.3.** L'énergie d'activation d'une des réactions du cycle de Krebs de l'acide citrique est de  $87 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Quelle est la variation de la constante de vitesse quand la température passe de  $37^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$ ?

**Solution :**

$$T = 37 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 310 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T' = 15 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 288 \text{ }^\circ\text{K}$$

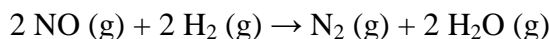
$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) = \frac{87 \times 10^3}{8.3145} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{288} \right)$$

$$\ln \frac{k'}{k} = -2,5784$$

$$k' = k \cdot e^{-2,5784} \quad \text{donc } k' = 0,0759 k$$

## Exercices avec solutions abrégées

**Ex.1.** Soit la réaction :



Trouver la loi de vitesse de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Essai	Concentration initiale (mol/L)		Vitesse initiale (mol/L.s)
	NO	H <sub>2</sub>	
1	0.050	0.20	1.9
2	0.050	0.40	3.8
3	0.050	0.60	5.7
4	0.10	0.20	7.7
5	0.15	0.20	17.2

**Réponse :**  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$  où  $k = 3800 \text{ L}^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{s}$

**Ex.2.** Soit la réaction d'oxydation de l'ammoniac :  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Sachant qu'à l'instant  $t$ ,  $\text{NH}_3$  disparaît à la vitesse de  $0.2 \text{ mol} / \text{L} \cdot \text{s}$ .

Calculer la vitesse de disparition de  $\text{O}_2$  et les vitesses d'apparition de  $\text{NO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au même instant.

**Réponse :**  $v_{t \text{NH}_3} = 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $v_{t \text{O}_2} = (5/4) v_{t \text{NH}_3} = (5/4) 0.2 = 0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$v_{t \text{NO}} = v_{t \text{NH}_3} = 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}, v_{t \text{H}_2\text{O}} = (6/4) v_{t \text{NH}_3} = (6/4) 0.2 = 0.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Ex.3.** La réaction d'hydrolyse du saccharose à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  en milieu acide est d'ordre 1 par rapport au saccharose. La constante de vitesse de la réaction est de  $3.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Combien de temps prendra l'hydrolyse de 50% de la quantité de saccharose?

**Réponse :**  $t = 200 \text{ min}$

**Ex.4.** Soit la réaction :



Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Temps (s)	[NOCl] (mol/L)
0	0.500
20	0.175
40	0.106
60	0.076
90	0.054
120	0.041
240	0.022

**Réponse :**  $v = k [\text{NOCl}]^2$  où  $k = 0.181 \text{ L} / \text{mol.s}$

**Ex.5.** Pour la réaction :  $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$  on a les résultats expérimentaux suivants :

Expérience	$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = C_0$ en mol/L	Vitesse initiale= $v_0$ en mol/(L.min)
1	0.01	0.018
2	0.02	0.036
3	0.04	0.072

- Déterminer l'ordre de la réaction (justifier).
- Calculer la constante cinétique à la température de l'expérience
- Calculer la demi-vie de cette réaction

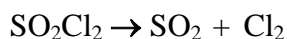
**Réponse :**  $(v_{01} / v_{02}) = k [\text{N}_2\text{O}_5]^{\alpha} / k [\text{N}_2\text{O}_5]^{\alpha}$   $\alpha = 1$ ,  $k = 1.8 \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 23 \text{ sec}$

**Ex.6.** On considère la réaction :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$  à  $48^\circ\text{C}$ . On observe que la moitié du réactif est décomposé en 16.4 min. quelle que soit la concentration initiale en réactif. Quel est l'ordre de cette réaction?

Quelle est la valeur de sa constante de vitesse ? Au bout de combien de temps la concentration du réactif est-elle réduite à 30 % ?

**Réponse :**  $1$  ;  $7.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ;  $28.5 \text{ min}$

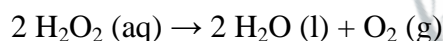
**Ex.7.** Il a été démontré expérimentalement que la décomposition du chlorure de sulfuryle est une réaction d'ordre 1. A 600 K, sa constante de vitesse vaut  $1.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .



- a) Quel est le pourcentage de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  dissocié après 20 minutes de réaction ?  
 b) Quel est le temps de réaction nécessaire pour que 80 % du chlorure de sulfuryle soit dissocié ?

**Réponse :**  $t = 169.04814 \text{ min} \approx 1.7 \times 10^2 \text{ min}$

**Ex.8.** Soit la réaction :



Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Temps (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)
0	0.1000
20	0.0931
40	0.0862
60	0.0792
80	0.0723
100	0.0654
120	0.0585

**Réponse :**  $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^0 = k = 3.46 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{L} \cdot \text{s}$

**Ex.9.** Soit la réaction :

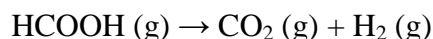


Le facteur pré-exponentiel  $A = 8.3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et l'énergie d'activation  $E_a = 28.9 \text{ kJ/mol}$  sont connus pour la réaction ci-dessous. Cette réaction est d'ordre partiel 1 pour  $\text{NOCl}_2$  et également d'ordre 1 pour  $\text{NO}$ . Que vaut la constante de vitesse à  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  ?

**Réponse :**  $k = 7.7 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$



**Ex.10.** Soit la réaction :

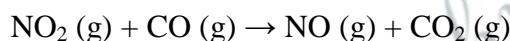


Trouver l'énergie d'activation de cette réaction à l'aide des données suivantes :

Température (°K)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
800	$2.7 \times 10^{-4}$
825	$4.9 \times 10^{-4}$
850	$8.6 \times 10^{-4}$
875	$14.3 \times 10^{-4}$
900	$23.4 \times 10^{-4}$
925	$37.2 \times 10^{-4}$

**Réponse :** pente = - 15507 = -  $E_a / R \Rightarrow E_a = 128\,925 \text{ J/mol} = 129 \text{ kJ/mol}$ .

**Ex.11.** Soit la réaction :



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est  $v = k[\text{NO}_2]^2$ .

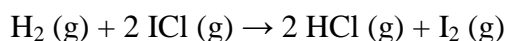
Le mécanisme suivant est-il en accord avec l'expérience ?



**Réponse :** La réaction est séparée en étapes, qui sont des réactions élémentaires. Dans ces réactions, les ordres de réactions sont identiques aux coefficients stœchiométriques.

La vitesse de réaction est déterminée par l'étape lente. Selon l'étape lente, la vitesse de réaction est  $v = k [\text{NO}_2][\text{NO}_2] = k[\text{NO}_2]^2$  ; l'affirmation est donc vraie.

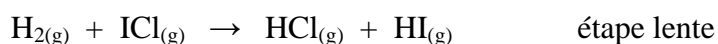
**Ex.12.** Soit la réaction :



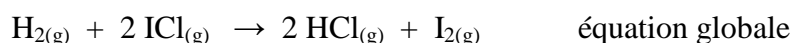
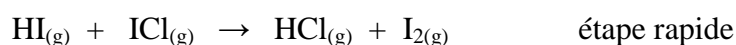
La loi de vitesse déterminée expérimentalement est  $v = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ .

Proposer un mécanisme en accord avec l'expérience.

**Réponse :** Il faut trouver des réactions élémentaires qui respectent la loi de vitesse énoncée.

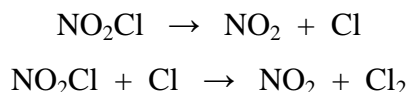


+



$v = \text{vitesse de l'étape lente} = k [\text{H}_2][\text{ICl}]$ .

**Ex.13.** On a proposé le mécanisme suivant pour la réaction d'ordre 1 où le chlorure de nitryle ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ) se décompose en  $\text{NO}_2$  et en  $\text{Cl}_2$ . Identifiez l'étape limitante et écrivez l'équation globale de réaction. Quel est l'intermédiaire de réaction?

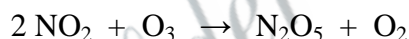


**Réponse :**  $2 \text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$  ;

Etape limitante :  $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$  (ordre 1)

Intermédiaire de réaction :  $\text{Cl}$

**Ex.14.** Le dioxyde d'azote peut réagir avec l'ozone pour former du pentoxyde de diazote et de l'oxygène:



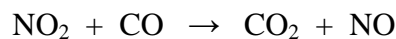
La loi de vitesse expérimentale pour cette réaction est  $v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$ . Proposez un mécanisme de réaction en deux étapes, en précisant l'étape lente et l'étape rapide. Quel est l'intermédiaire de réaction?

**Réponse :** Etape 1 :  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$  (lente)

Etape 2:  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$  (rapide)

Intermédiaire:  $\text{NO}_3$

**Ex.15.** Le dioxyde d'azote réagit avec le monoxyde de carbone pour former du dioxyde de carbone et du monoxyde d'azote :



Le mécanisme proposé pour cette réaction est:

$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$  (rapide)

$\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$  (lente)

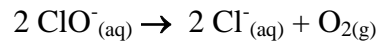
La loi de vitesse expérimentale pour cette réaction est  $v = k[\text{NO}_2]^2$ . Est-ce que le mécanisme proposé correspond à la loi de vitesse expérimentale? Justifier.

**Réponse :** Non; la vitesse expérimentale est déterminée par la réaction la plus lente; donc La loi de vitesse expérimentale doit correspondre à l'étape la plus lente. Dans l'énoncé, la loi de vitesse expérimentale correspond à l'étape la plus rapide.

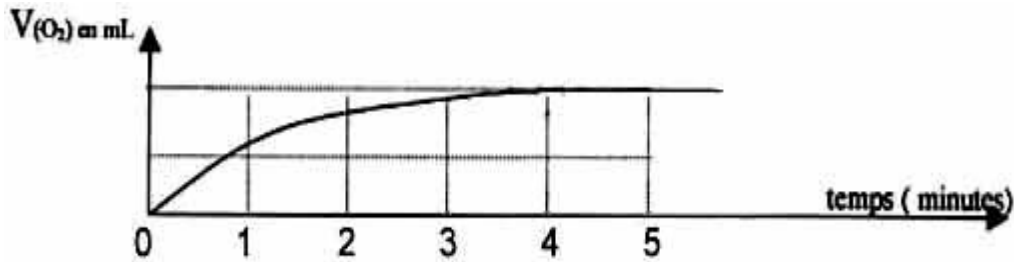
fb/ mehda abderrahmane

## Exercices supplémentaires

**Ex.1.** On étudie la cinétique de la décomposition d'un hypochlorite :



On mesure le volume de  $\text{O}_2$  dégagé au cours du temps à  $25^\circ\text{C}$  et on le met en graphique.



- Quelle est la durée en minute de cette réaction ?
- Parmi les 3 graphiques ci-dessous, quel est celui qui traduit l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps ? (Justifie ton choix)



**Ex.2.** Le tableau ci-dessous reprend les résultats obtenus au cours de la réaction :



Temps (secondes)	15	30	40	50	70	90	110	130
Concentration $\text{Ca}^{2+}$ (mmol/L)	1.34	3.13	4.02	4.91	6.47	7.59	8.48	9.38

- Tracer la courbe représentative de l'évolution de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  en fonction du temps.
- Calculer la vitesse moyenne de disparition du carbonate de calcium entre 30 et 50 s.
- Calculer la vitesse instantanée de disparition du carbonate de calcium à 90 sec.

**Ex.3.** On étudie la cinétique de la réaction entre l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  par spectrophotométrie. Dans un bécher de 50 mL, on mélange un volume  $V = 10$  mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $C = 10^{-3}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  et acidifiée en excès. A l'instant  $t = 0$  s, on ajoute un volume  $V' = 10$  mL d'une solution d'acide oxalique de concentration  $C' = 10^{-2}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ . On verse une partie du mélange dans une cellule de spectrophotométrie et on note les valeurs de l'absorbance au cours du temps. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

$t$ (min)	1	2	3	4	5	6	7	8
A	0.650	0.420	0.275	0.175	0.115	0.075	0.045	0.030

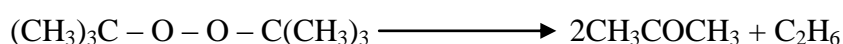
- 1) La réaction fait intervenir les couples d'oxydoréduction  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ . Ecrire l'équation de la réaction. Cette réaction est totale.
- 2) Le mélange est-il dans les proportions stœchiométriques ?
- 3) Représenter l'absorbance en fonction du temps.
- 4) A partir de la définition de la vitesse volumique de réaction, exprimer cette vitesse à l'aide de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps.
- 5) Sachant que la constante  $k = 2,0 \cdot 10^3$   $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , déterminer la vitesse de réaction à 2 minutes et à 7 minutes. Conclure.
- 6) A partir de la définition du temps de demi réaction, déterminer une relation implicite du temps de demi réaction à partir de l'absorbance. Déterminer le temps de demi-réaction.

**Ex.4.** La réaction de la dissociation isotherme en phase gazeuse de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  est suivie par la mesure du temps de demi-réaction ( $t_{1/2}$ ) pour des pressions initiales valables ( $P_0$ ). On obtient les résultats suivants :

$P_0$ (mmHg)	280	140	70
$t_{1/2}$	8.0	4.0	2.0

Déterminer l'ordre et la constante de vitesse apparente. (On supposera que les gaz se comportent comme des gaz parfaits).

**Ex.5.** On considère, en phase gazeuse, la décomposition du peroxyde de ditertiobutyle :



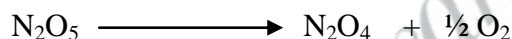
Une masse déterminée de réactif est enfermée à température constante dans un réacteur isochore et on suit les variations de pression en fonction du temps.

- Etablir la relation entre la concentration initiale  $C_0$  et la pression initiale  $P_0$ , puis entre la concentration en peroxyde à l'instant  $t$  et la pression totale  $P$  à l'instant  $t$ .
- Dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre, montrer que la loi de vitesse s'écrit :

$$\ln \frac{2P_0}{3P_0 - P} = kt$$

**Ex.6.** Une quantité de  $N_2O_5$  est dissoute dans  $CCl_4$ , la solution est à température constante de  $50^\circ C$ .  $N_2O_5$  se décompose en  $N_2O_4$ , lequel est dissout dans  $CCl_4$ , alors que  $O_2$  dégagé ne l'est pas,  $N_2O_4$  se transforme partiellement en  $NO_2$  ;

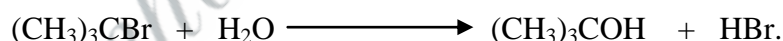
La réaction globale est :



On suit la cinétique de cette réaction en mesurant le volume  $V$  de  $O_2$  recueilli à  $20^\circ C$  et 1 atm. A  $t = 40$  min de réaction,  $V = 20$  ml pour  $t \rightarrow \infty$  ;  $V_\infty = 35$  mL.

- Calculer la constante de vitesse  $k$  sachant que la réaction est du 1<sup>er</sup> ordre.
- Calculer le temps de demi-réaction.

**Ex.7.** La réaction d'hydrolyse du 2-bromométhylpropane est réalisée dans un solvant constitué d'un mélange de 10 % d'eau et 90 % de propanone :



- Les résultats obtenus à  $25^\circ C$  sont les suivants :

$t$ (h)	0	2	4	8	12	20	30	40
$C$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.100	0.090	0.080	0.065	0.052	0.033	0.019	0.011

Dans le tableau,  $C$  représente la concentration en  $(CH_3)_3CBr$ .

Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du premier ordre par rapport au 2-bromométhylpropane et calculer la constante de vitesse.

- Dans les mêmes conditions mais à  $50^\circ C$ , le temps de demi-réaction est de 56 minutes. Calculer la constante de vitesse à cette température.
- En déduire l'énergie d'activation. On donne  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

**Ex.8.** On étudie la réaction :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$

En partant de concentrations initiales identiques  $C_0$  en dérivé halogéné et en hydroxyde de sodium, les temps de demi-réaction, mesurés à  $T_1 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$  pour différentes valeurs de  $C_0$ , sont les suivants :

$C_0$ (mol. $\text{L}^{-1}$ )	0.01	0.025	0.05	0.075	0.100
$t_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110

- a. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du second ordre.  
Calculer la constante de vitesse à  $298 \text{ }^\circ\text{K}$ .

L'énergie d'activation de la réaction est  $E_a = 89 \text{ K.J.mol}^{-1}$ ; calculer la constante de vitesse à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  et en déduire le temps de demi-réaction pour une concentration initiale en réactifs de  $0.05 \text{ mol. L}^{-1}$ . On donne  $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

**Ex.9.** On fait la saponification de l'éthanoate de méthyle selon la réaction :



La constante de vitesse de la réaction de saponification de l'éthanoate de méthyle vaut  $0.137 \text{ mol}^{-1}.\text{L.S}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'ordre partiel par rapport à chaque réactif vaut 1.

1. On prépare un mélange réactionnel avec des concentrations initiales en  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  et  $\text{OH}^-$  de  $C_0 = 0.1 \text{ mol. L}^{-1}$ .  
Combien de temps faudra-t-il pour que 5 % de l'éthanoate de méthyle ait réagi à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ?
2. On prépare à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , un mélange réactionnel avec des concentrations initiales de  $C_1 = 0.1 \text{ mol. L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  et  $C_2 = 0,200 \text{ mol. L}^{-1}$  en ions  $\text{OH}^-$ .  
Calculer le temps au bout duquel 5 % de l'éthanoate de méthyle a disparu.

## **BIBLIOGRAPHIE**

1. M. Robson Wright, An Introduction to Chemical Kinetics, Editions John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004
2. P. William Atkins, Eléments de Chimie Physique, Editions DeBoek Université, Bruxelles, 1997
3. E. James House, Principles of Chemical Kinetics, 2<sup>ème</sup> édition, Editions Elsevier Inc., London, 2007
4. A. Azzouz, Cinétique Chimique, Editions Berti, Tipaza, 1991
5. A. Derdour, Cours de Cinétique Chimique, Editions OPU, Alger, 1988
6. G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut et O. Zahraa, Cinétique et Catalyse, Editions Technique & Documentation, Paris, 1996

*fb/ mehda abderrahmane*



## TABLE DES MATIERES

1. Introduction à la cinétique chimique	4
2. Rôle de la cinétique chimique	4
3. Aperçu de la cinétique chimique	4
I. Réactions chimiques homogènes	5
I.1. Signification de la vitesse de réaction	5
I.2. Avancement et le degré d'avancement de la réaction	6
I.3. Différentes formes de la vitesse de réaction	7
I.3.1. Vitesse de formation d'un produit et disparition d'un réactif	7
I.3.2. Vitesse moyenne de réaction	8
I.3.3. Vitesse instantanée	9
I.3.4. Vitesse générale d'une réaction	10
I.3.5. Loi de vitesse d'une réaction chimique	10
I.4. Méthodes expérimentales de suivre l'évolution de la vitesse au cours du temps	12
I.4.1. Méthode chimique par dosage d'un prélèvement	12
I.4.2. Méthode physique avec mesure <i>in situ</i>	13
I.5. Réactions d'ordre simple	14
I.5.1. Réactions d'ordre 1	14
I.5.2. Réactions d'ordre zéro	15
I.5.3. Réactions d'ordre 2	17
I.6. Influence de la pression	19
I.7. Temps de demi-réaction (demi-vie)	20
I.8. Détermination de l'ordre	22
I.8.1. Méthode graphique	22
I.8.2. Méthode du temps de demi-réaction	23
I.8.3. Méthode basée sur les variations de temps	23
I.8.4. Méthode différentielle de VAN'T HOFF	23
I.8.5. Méthode systématique ou encore basée sur la vitesse initiale	24
I.8.6. Méthode d'isolement d'Oswald (ou de dégénérescence de l'ordre)	25
II. Théories de la cinétique chimique	25
II.1. Théorie des collisions	25

II.2. Energie d'activation	26
II.3. Complexe activé	27
II.4. Influence de la température sur l'énergie cinétique	28
II.5. Facteur stérique	28
II.6. Equation d'Arrhenius	29
II.7. Mécanismes réactionnels	30
II.8. Réactions élémentaires	30
II.9. Etape limitante	31
III. Catalyse	31
III.1. Catalyse homogène	32
III.2. Catalyse hétérogène	33
III.3. Catalyse enzymatique	33
Exercices corrigées	35
Exercices avec solutions abrégées	38
Exercices supplémentaires	44

*fb/ mehda abderrahmane*