

4. CINÉTIQUE CHIMIQUE

(Réf.: Ch. 10, Atkins, 3^e éd.)

⇒ Cinétique chimique:

- étude des vitesses des réactions chimiques
- dépendance de la vitesse sur des paramètres tels que la concentration des réactifs, la température et la présence d'un catalyseur
- comprendre le mécanisme de la réaction: nb. d'étapes élémentaires et nature des espèces intermédiaires

4.1 Vitesses de réaction

La vitesse d'une réaction est exprimée comme la variation de la concentration d'une espèce désignée (réactif ou produit) avec le temps.

⇒ Pour une réaction simple:



$[R]_1$ = concn (mol/L) de R à un temps t_1

$[R]_2$ = concn (mol/L) de R à un temps t_2 ($t_2 > t_1$)

- La vitesse de la réaction sur l'intervalle de temps ($t_2 - t_1$):

$$\text{vitesse} = \frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{[R]}{t} \quad ([R]_2 > [R]_1)$$

- La vitesse de réaction exprimée en terme de l'apparence du produit

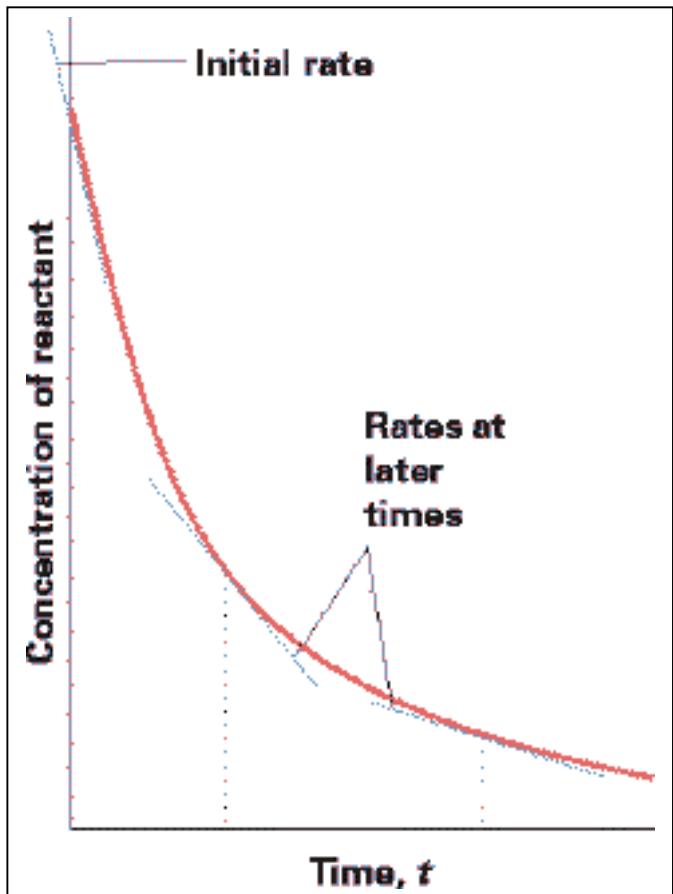
$$\text{vitesse} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1} = \frac{[P]}{t} \quad ([P]_2 > [P]_1)$$

- La vitesse à laquelle les réactifs sont consommés (ou produits formés) change au cours d'une réaction

- Donc, il faut plutôt étudier la **vitesse instantanée de la réaction**

$$\text{vitesse} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

(unités: Ms^{-1})



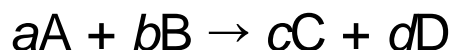
⇒ Pour une réaction plus complexe:



Le réactif est consommé deux fois plus rapidement que le produit est formé.

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

⇒ Pour une réaction générale:

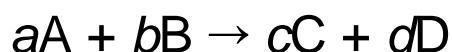


$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

où [] = concn des réactifs et des produits à un temps t après le début de la réaction

4.2 Ordre d'une réaction

- La vitesse de réaction est souvent proportionnelle à la concentration molaire des réactifs élevée à une puissance simple.
- La vitesse de la réaction générale



peut être exprimée comme

$$\text{vitesse} \propto [A]^x [B]^y$$

$$\text{vitesse} = k[A]^x [B]^y \quad \Rightarrow \quad \text{loi de vitesse}$$

où k , la constante de vitesse, est indépendant des concentrations des réactifs, mais dépend seulement de la température

- L'ordre d'une réaction exprime la dépendance empirique de la vitesse sur les concentrations des réactifs. La réaction donnée est d'ordre x en A et d'ordre y en B.
- L'ordre global d'une réaction est la somme des ordres de tous les composants présents dans la

loi de vitesse. Pour la réaction donnée, l'ordre global est $x+y$.

- De façon générale, il n'y a pas de relation entre l'ordre d'un réactif dans la loi de vitesse et le coefficient stoechiométrique dans l'équation chimique de la réaction.

ex.: pour la rxn $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

la vitesse = $k[\text{N}_2\text{O}_5]$ (et non $k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$)

- La loi de vitesse peut être utilisée pour déterminer les concentrations des réactifs à n'importe quel moment donné dans le cours d'une réaction.

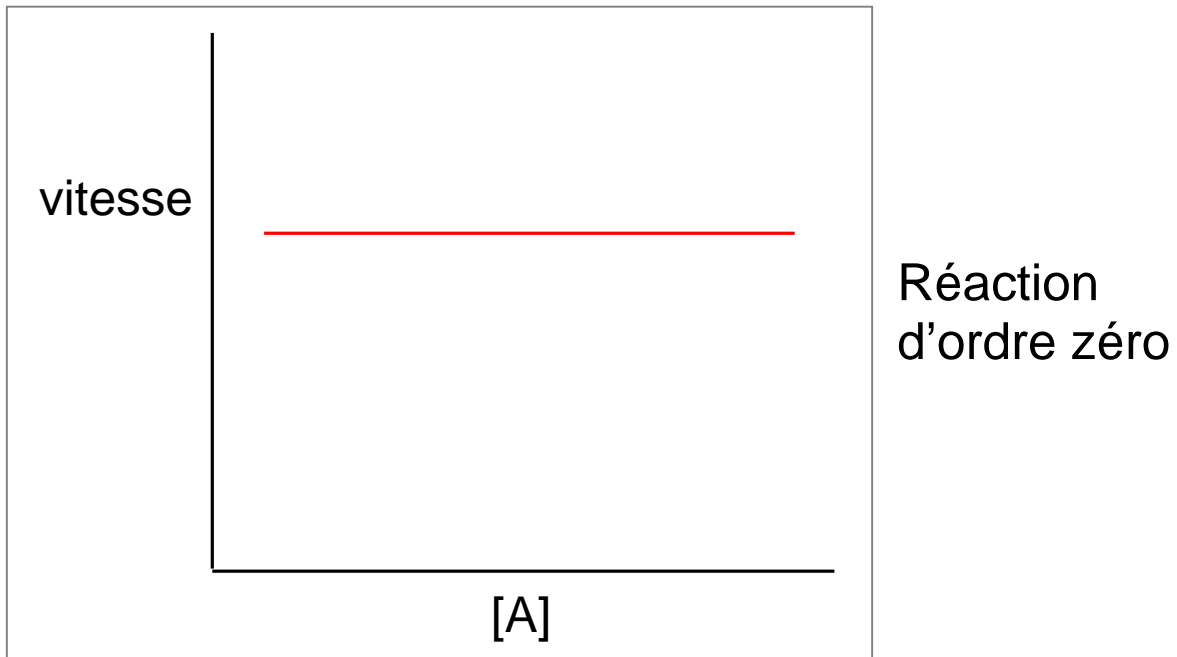
4.2.1 Réactions d'ordre zéro

- La loi de vitesse pour une réaction d'ordre zéro de type



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

où k ($M s^{-1}$) est la constante de vitesse d'ordre zéro



- Par réarrangement, on obtient $d[A] = -kdt$
- L'intégration de $t = 0$ à $t = t$ aux concns $[A]_0$ et $[A]$ donne

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

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

4.2.2 Réactions d'ordre un

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

où k (s^{-1}) est la constante de vitesse d'ordre un

- Par réarrangement, on obtient
$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$
- L'intégration de $t=0$ à $t=t$ aux concns $[A]_0$ et $[A]$ donne

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

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

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

- Exemple d'une réaction d'ordre un: la décomposition radioactive

