

Cinétique chimique – Fiche de cours

1. Vitesse de disparition et d'apparition

Soit la réaction chimique $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a. Vitesse de disparition des réactifs

$$v_A(t) = -\frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad v_B(t) = -\frac{d[B]}{dt}$$

b. Vitesse d'apparition des produits

$$v_C(t) = \frac{d[C]}{dt} \quad ; \quad v_D(t) = \frac{d[D]}{dt}$$

2. Vitesse de réaction

Soit la réaction chimique $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La vitesse de réaction est définie par :

$$v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

3. Loi de vitesse

Soit la réaction chimique $aA + bB \rightarrow cC + dD$

On étudie l'évolution de la concentration de A

On prend la seconde pour unité de temps

a. Ordre partiel et ordre total

On définit $v(t) = k[A]^p \cdot [B]^q$

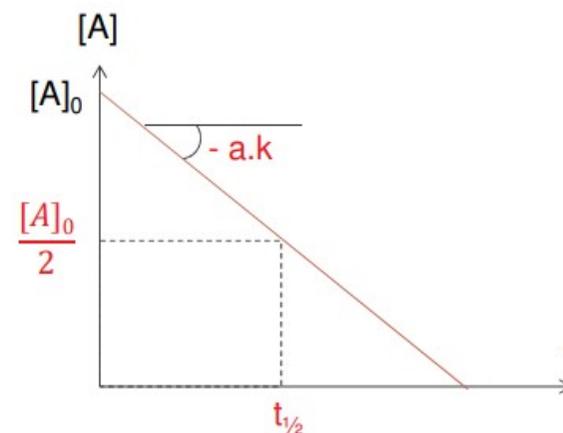
p et q sont les ordres partiels de la réaction

$n = p + q$ est l'ordre total de la réaction

b. Loi d'ordre 0

$v(t) = k[A]^0$ avec k en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

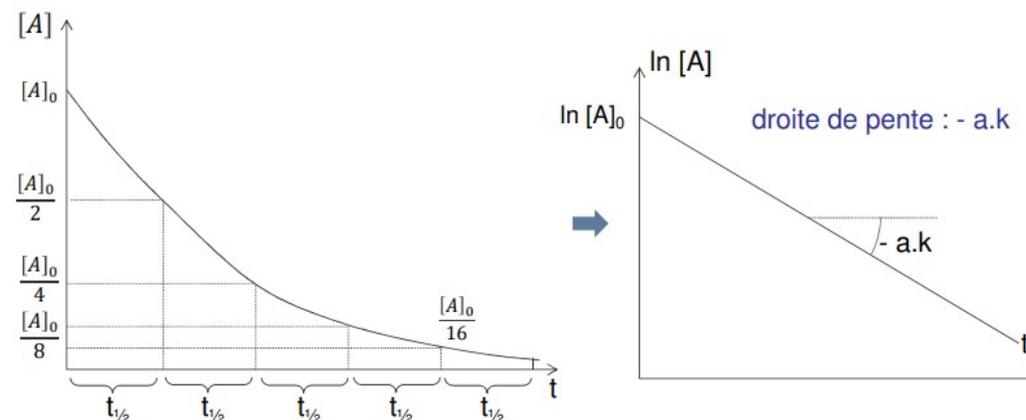
$$[A]_t = [A]_0 - a \cdot k \cdot t \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2a \cdot k}$$



c. Loi d'ordre 1

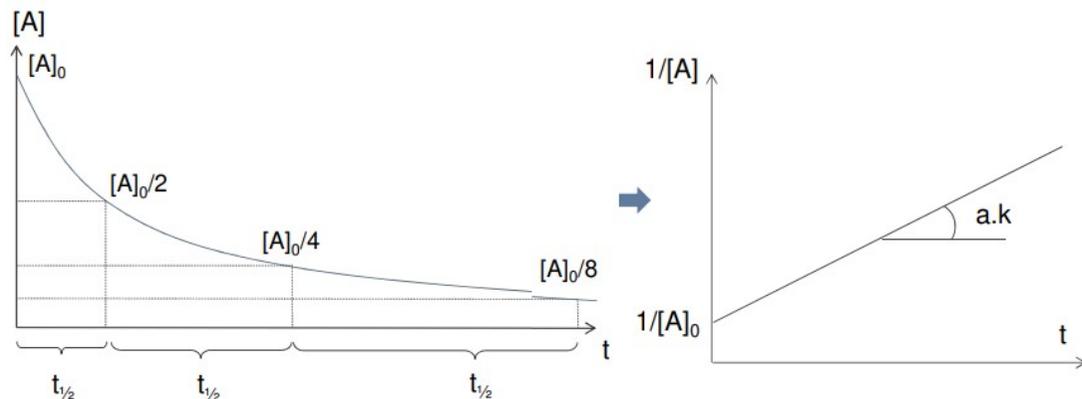
$v(t) = k[A]^1$ avec k en s^{-1}

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-a \cdot k \cdot t} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



d. Loi d'ordre 2

$$v(t) = k[A]^2 \quad \text{avec } k \text{ en } L \cdot mol^{-1} s^{-1}$$
$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a \cdot k \cdot t \quad t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k \cdot [A]_0}$$



e. Dégénérescence de l'ordre

Pour une réaction d'ordre 2 avec $v(t) = k[A] \cdot [B]$

Si B est un réactif versé en excès on peut considérer que sa concentration est quasi-constante et $v(t) = k_{app}[A]$

4. Mécanisme réactionnel

a. Molécularité d'une réaction

Nombre de molécules réagissant (somme des coefficients stoechiométriques des réactifs)

b. Réactions élémentaires et complexes

Une réaction chimique peut se décomposer en :

- étapes (réactions élémentaires)

Une réaction complexe est composée de plusieurs étapes

L'ordre d'une réaction élémentaire est égale à sa molécularité

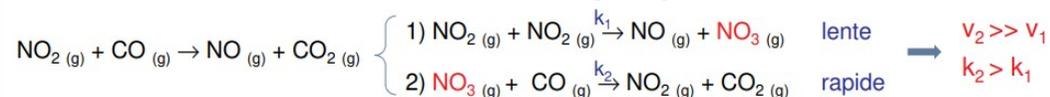
Si l'ordre est égal à la molécularité la réaction n'est pas nécessairement élémentaire

Si l'ordre n'est pas égal à la molécularité la réaction n'est pas élémentaire

c. Etape déterminante d'une réaction complexe

Lors d'une réaction complexe lorsque $v_1 \ll v_2$, on considère

$$[NO_3] = cste \quad \text{ou bien que } v(t) = k_1[NO_2]^2$$

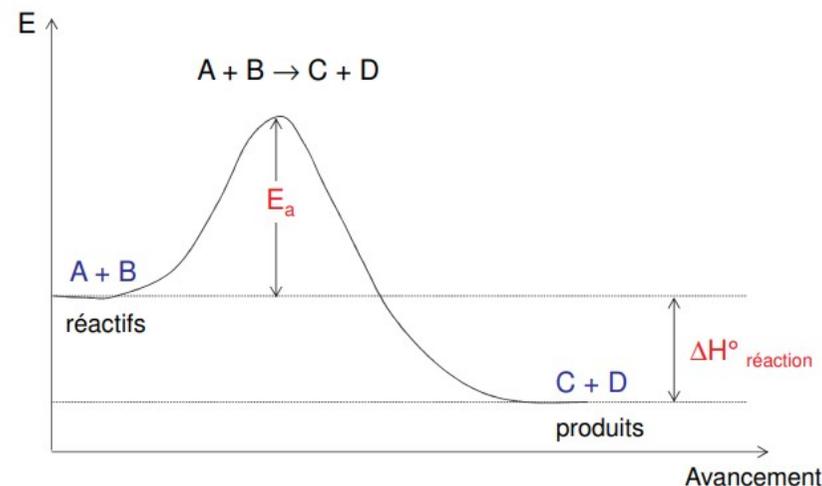


d. Vitesse de réaction

- Théorie des collisions

Pour pouvoir réagir les molécules doivent entrer en collision

L'énergie d'activation E_a est la valeur minimale suffisante pour que la réaction ait lieu (hauteur de la barrière d'énergie réactifs / produits)



- Facteurs contrôlant la réaction

- facteur d'orientation

Lors du choc les molécules doivent être bien orientées

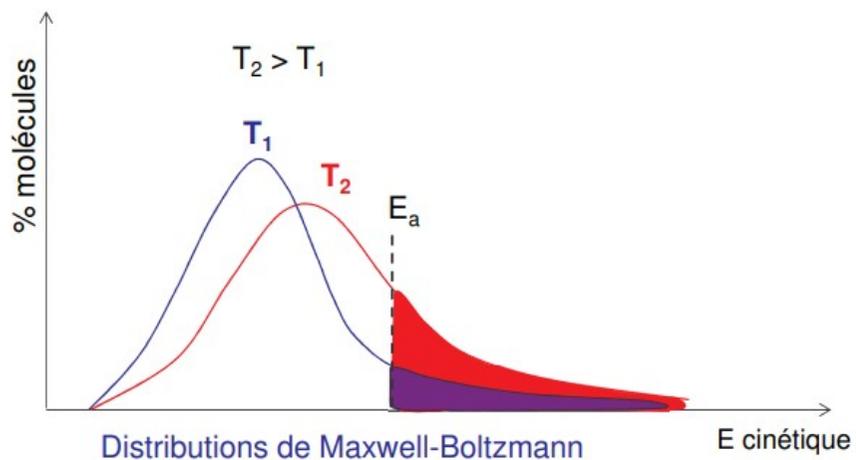
- fréquence des collisions

Augmente avec la concentration et la température

- effet de la température

La proportion de collisions suit la distribution de Maxwell-

Boltzmann et est proportionnelle à $e^{-\frac{E_a}{RT}}$



e. Loi d'Arrhénius

La constante de vitesse est définie par :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

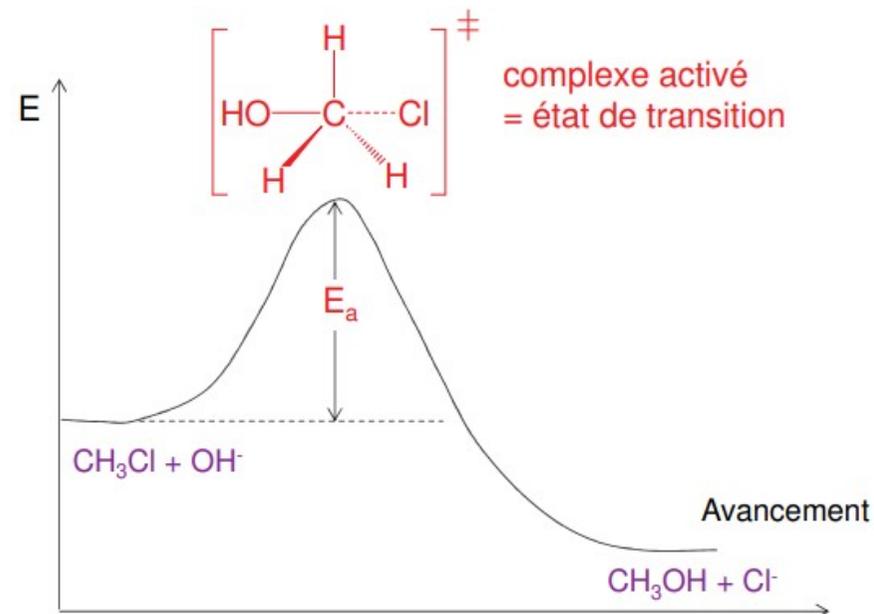
A est appelé facteur pré-exponentiel (lié aux fréquences)

g. Théorie du complexe activé

La collision de molécules provoque un intermédiaire réactionnel, le complexe activé

Le complexe activé se situe au sommet de la barrière énergétique

Durée de vie est d'environ 10^{-10} s



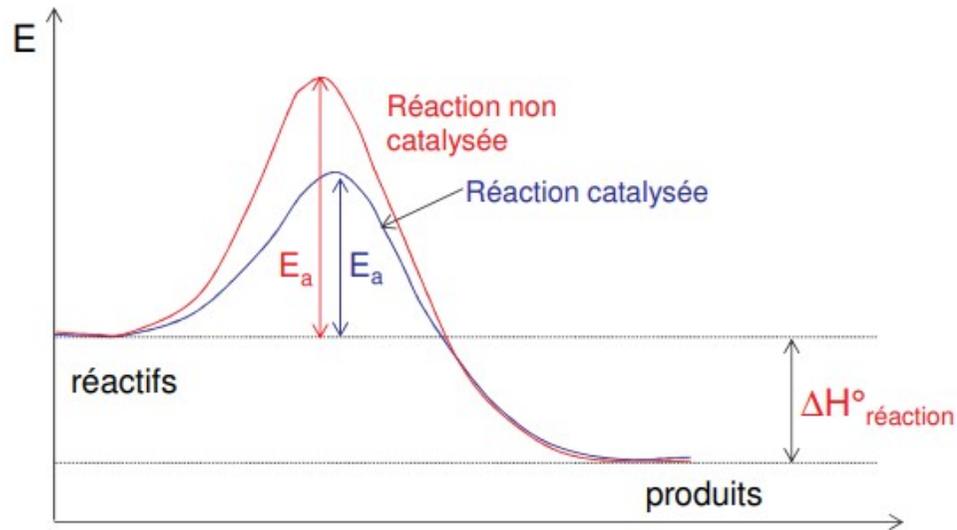
h. Catalyse

- Définition et propriétés d'un catalyseur

- substance chimique qui augmente la vitesse cinétique sans être consommé
- agit en très faible quantité
- ne modifie pas les paramètres thermodynamiques (équilibre)
- peut être solide, liquide gazeux

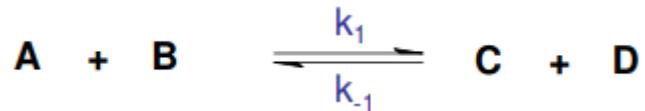
- Mécanisme d'action

Sous l'action d'un catalyseur, la constante de réaction augmente et l'énergie d'activation diminue



i. Vitesse et équilibre chimique

On considère la réaction chimique élémentaire suivante :



$$K = \frac{[C]_{\text{éq}} \cdot [D]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} \cdot [B]_{\text{éq}}} ; \quad v_1 = k_1 [A] \cdot [B] ; \quad v_{-1} = k_{-1} [C] \cdot [D]$$

$$\text{A l'équilibre : } v_{1\text{éq}} = v_{-1\text{éq}} \quad \text{et} \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$