

Introduction

Traditionnellement, la cinétique est considérée comme une branche de la chimie physique. Toutefois, elle est un sujet fédérateur qui couvre l'ensemble de la chimie et de nombreux aspects de la biochimie et de la biologie. Il revêt également une importance primordiale dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

En réalité, on distingue deux types de cinétique : la cinétique physique, qui s'intéresse à la façon dont les réactifs s'approchent l'un de l'autre (par diffusion, migration ou convection) et la cinétique chimique dont le but est la compréhension de la façon avec laquelle se produisent les commutations de liaisons entre les réactifs et les produits.

La cinétique chimique permet de mesurer les vitesses de réaction et l'analyse des données expérimentales au sein d'un système soumis à des transformations chimiques. Elle a trois objectifs principaux :

- 1) Mesurer les vitesses de réaction dans divers types de réacteurs.
- 2) Prédire les facteurs pouvant influencer la vitesse de réaction tels que : la température, la pression, la concentration, présence de catalyseurs, ...
- 3) Relier la vitesse de réaction au mécanisme de la réaction qui est une succession de réactions élémentaires.

Selon la nature mono ou polyphasée du système, on distingue deux grandes classes de la cinétique :

- **Cinétique homogène** : La réaction se passe complètement dans une seule phase (phase liquide ou phase gazeuse)
- **Cinétique hétérogène** : Le milieu réactionnel compte 2 ou plusieurs phases et la réaction chimique s'effectue à l'interface de deux phases (surface de contact entre les deux phases).

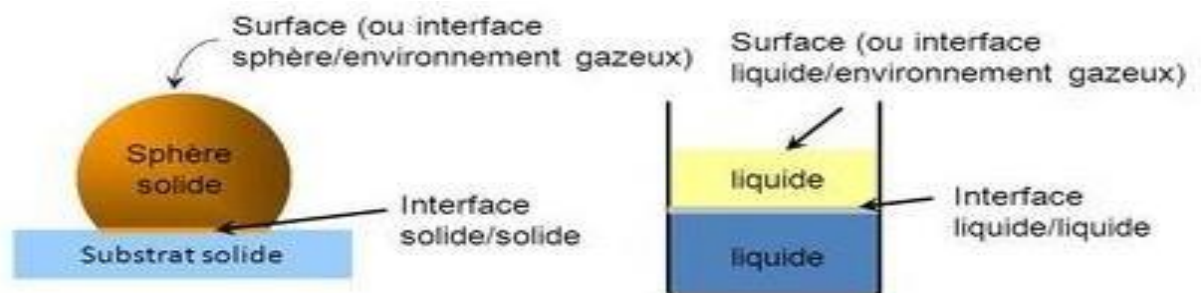


Figure-1-1-Surface de contact entre deux phases

Chapitre I : Vitesse des réactions

I.1. Définition : La vitesse d'une réaction représente la quantité de réactifs transformés ou la quantité de produits formés par unité de temps. Pour évaluer quantitativement la rapidité d'une réaction chimique, nous avons besoin de déterminer la vitesse de réaction, qui représente la variation de la quantité de matière des réactifs ou des produits de réaction en fonction du temps. Elle peut être exprimée en fonction de n (nombre de moles), de C (concentration molaire) ou p (pression).

La figure I. 2 illustre la variation de la quantité de matière en fonction du temps et permet de calculer la vitesse d'une réaction.

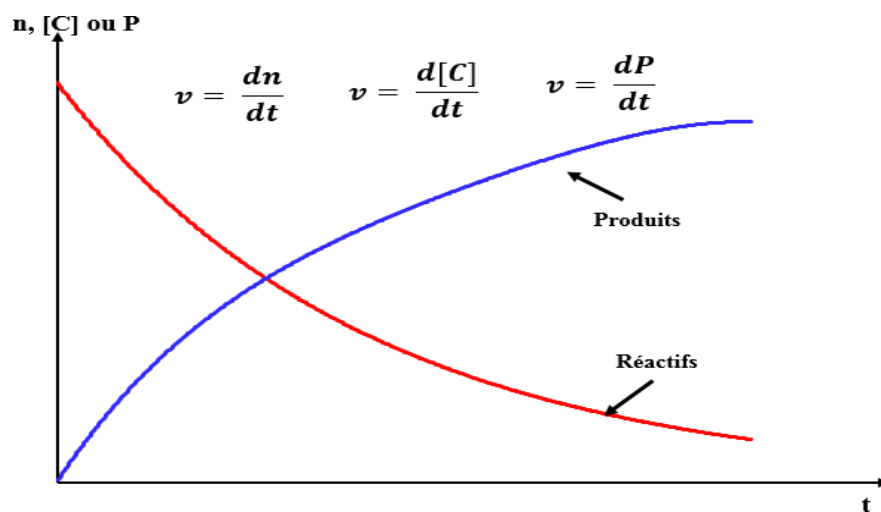
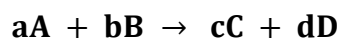


Figure I-2-L'évolution de la quantité de matière en fonction du temps :

I.1.2. Expression de la vitesse

Soit la réaction chimique dont l'équation bilan s'écrit :



Avec :

a, b, c et d coefficients stœchiométriques

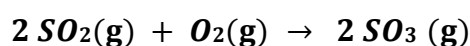
La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par rapport à la disparition d'un réactif ou bien par rapport à l'apparition d'un produit par unité de temps :

$$v_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}, v_B = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}, v_C = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}, v_D = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Dans le cas où on introduit le degré d'avancement de la réaction ξ , la vitesse se définit par :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Exemple : Réaction d'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) en phase gazeuse :



La vitesse de formation de trioxyde de soufre correspond au nombre de moles de SO_3 qui se forment

pendant l'unité de temps, ou encore la vitesse de disparition de l'oxygène est égale au nombre de moles d'oxygène qui disparaissent pendant l'unité de temps t .

$$v_{SO_3} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_3]}{dt}, v_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt}, v_{SO_2} = -\frac{1}{2} \frac{d[SO_2]}{dt}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, il apparaît que la vitesse d'apparition de trioxyde de soufre est 2 fois plus grande que celle de disparition de l'oxygène : $v_{SO_3} = v_{SO_2} = 2v_{O_2}$

I.1.2.1. Vitesse moyenne de réaction

Soit la réaction : $A \rightarrow B$, et soient $[B]_1$ et $[B]_2$ les concentrations du produit B aux instants t_1 et t_2 .

La vitesse moyenne de formation d'un produit B entre les instants t_1 et t_2 est donnée par l'expression :

$$v_{\text{moy}} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

La figure I. 3 illustre la méthode de calcul de la vitesse moyenne graphiquement.

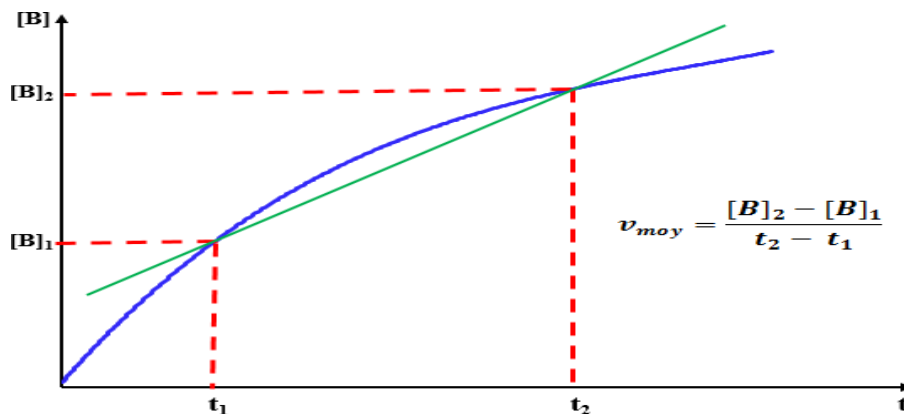


Figure I. 3 : Vitesse moyenne

I.1.2.2. Vitesse instantanée

La vitesse instantanée V_i représente la vitesse de la réaction à un instant bien précis t_i , elle est définie par :

$$v_i = \frac{d[B]}{dt}$$

Graphiquement, elle est égale à la pente de la tangente de la courbe au point considéré, comme illustré sur la figure I. 4.

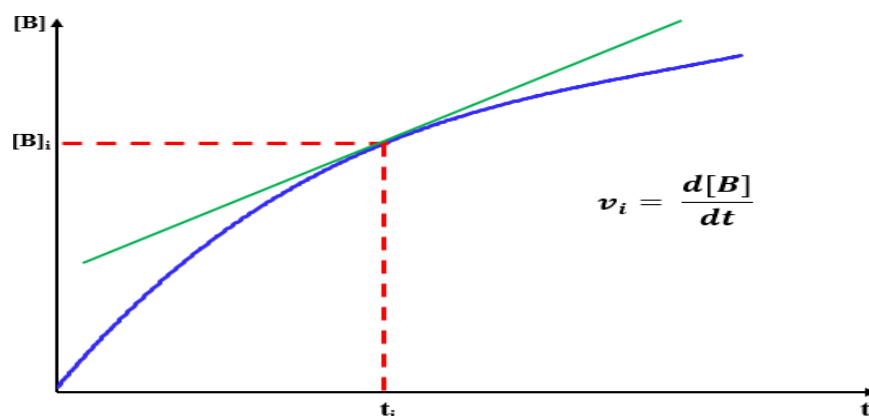


Figure I. 4 : Vitesse instantanée

I.1.2.3. Vitesse globale de la réaction

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

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

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

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{en mol l}^{-1}/\text{temps}$$

I.1.2.4. Vitesse spécifique : La vitesse de réaction est une grandeur extensive (sa valeur dépend du volume du système). Afin de s'affranchir de ce problème, on définit la vitesse volumique de réaction qui est une grandeur intensive. Elle représente la vitesse reportée à l'unité de volume du système réactionnel.

$$V_i = \frac{1}{V} v_i$$

Où :

V_i : vitesse spécifique

v_i : vitesse de la substance i

V : volume

Dans le cas d'une réaction isochore ($V = \text{Cst}$), pour les réactifs on a :

$$V_i = \frac{1}{V} v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d(n_i/V)}{dt} = -\frac{dC_i}{dt}$$

Pour les réactions en phase gazeuse : $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \Rightarrow C_i = \frac{P_i}{RT}$

$$v_i = -\frac{dC_i}{dt} = -\frac{d\left(\frac{P_i}{RT}\right)}{dt} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dt}$$

I.1.3. Méthodes expérimentales de détermination de la vitesse de réaction

Soit la réaction : $A + B \rightarrow C + D$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

Pour déterminer la vitesse d'une réaction, il suffit de mesurer en fonction du temps la concentration d'un réactif ou d'un produit. Les méthodes permettant de suivre l'évolution d'une transformation chimique sont de deux types :

I.1.3.1. Méthode chimique

On utilise souvent des méthodes de dosage chimique pour les substances ayant une propriété acido-basique ou oxydo-réductrice. Cette méthode est peu commode pour les raisons suivantes :

- L'étude est effectuée en discontinu ;
- Il faut effectuer des prélèvements dans le milieu réactionnel ;
- Il faut travailler sur des quantités relativement importantes ;

I.1.3.2. Méthodes physiques

Ces méthodes sont utilisées lorsque certaines grandeurs physiques dépendent de la concentration de certaines espèces peuvent être mesurés dans le milieu réactionnel. Les méthodes physiques les plus utilisées sont exposées ci-dessous :

a) Conductimétrie

Pour les milieux réactionnels contenant des ions subissant une transformation, la mesure de la conductivité permet d'accéder à la concentration de ces ions par la relation :

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i$$

σ : Conductivité de la solution en $S.m^{-1}$

λ_i : Conductivité ionique molaire des ions en $S.m^2.mol^{-1}$

C_i : Concentration molaire des ions en $mol.L^{-1}$

b) Mesure de pression

Dans le cas des réactions qui s'effectuent en phase gazeuse à volume et température constants, on assimile le système à un mélange idéal de gaz parfaits :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT = CRT \text{ donc } P = CRT$$

c) **Potentiométrie** : Cette méthode est appliquée dans le cas des réactions d'oxydo-réduction.

d) **pH-métrie** : elle est utilisée lorsque le pH de la solution varie en cours de réaction. Dans le cas

des milieux contenant les ions $[H_3O^+]$, la mesure du pH donne accès à la concentration de ces ions.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

e) Spectrophotométrie : Pour la réaction qui met en jeu une espèce qui absorbe les radiations (infrarouge, spectre visible ou ultraviolet), la mesure de l'absorbance de la solution nous permet de mesurer la concentration de cette espèce et de suivre la réaction, par l'application de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum \epsilon_i l c_i$$

Avec :

A : Absorbance

ϵ_i : Coefficient d'extinction (d'absorption) molaire de l'espèce en $(L \cdot mol^{-1} \cdot dm^{-1})$.

C_i : Concentration molaire de l'espèce absorbante i en $(mol \cdot L^{-1})$

l : la largeur de cuve en dm

Expérimentalement, la vitesse d'une réaction peut être mesurée par différentes manières. Afin de choisir la méthode la plus appropriée, il faut tenir compte de l'état physique de la substance à mesurer. Le **Tableau 1** présente les différentes méthodes utilisées pour mesurer la quantité de matière transformée ou formée et les méthodes de calcul de la vitesse de réaction en fonction de l'état physique de la substance à mesurer.

Tableau 1 : Méthodes de mesure d'une quantité de matière en fonction de l'état physique de la substance et formule de calcul de la vitesse.

État physique de la substance	Mesure de la quantité de matière	Calcul de vitesse	Unité la vitesse
Solide	Masse, nombre de particules	$Vitesse = \frac{\Delta \text{masse}}{\Delta \text{temps}}$	g/s
		$Vitesse = \frac{\Delta \text{nombre de particules}}{\Delta \text{temps}}$	mol /s
Liquide	Volume, masse, nombre de particules	$Vitesse = \frac{\Delta \text{volume}}{\Delta \text{temps}}$	L/s ou ml/s
Gaz	Pression, volume, masse, concentration, nombre de particules	$Vitesse = \frac{\Delta \text{pression}}{\Delta \text{temps}}$	Pa/s
Solution aqueuse	Concentration	$Vitesse = \frac{\Delta \text{Concentration molaire}}{\Delta \text{temps}}$	mol/L. s

I.1.4. Ordre et molécularité

- **L'ordre de réaction** représente l'influence d'un réactif dans la cinétique de la réaction. L'expérience a montré que la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la concentration des réactifs.

Considérons une réaction dont l'équation bilan s'écrit : **a. A + b. B → c. C + d. D**

La vitesse de cette réaction peut se mettre sous une forme simple de type :

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

Avec :

v : vitesse de réaction

k : Constante de vitesse; elle dépend de la température et elle est calculable grâce à la loi d'Arrhenius.

n : Ordre partiel de réaction par rapport à A

m : Ordre partiel de réaction par rapport à B

Généralement l'ordre est un entier positif (1, 2, 3), comme il peut être nul, ou fractionnaire (1/2, 1/3, 3/4, ...). Dans le cas d'une réaction à plusieurs réactifs, l'ordre global de la réaction est :

$$n = \sum_i n_i$$

- **La molécularité** est un concept théorique, qui est défini comme le nombre exact d'entités moléculaires (atomes, molécules, ions,...) des réactifs qui entrent simultanément en collision lors d'une réaction élémentaire pour donner les produits de réaction.

$$\sum (\text{coefficients stœchiométriques des réactifs}) = \text{molécularité}$$

Pour l'équation bilan précédente, la molécularité = $a + b$.

I.1.5. Réaction élémentaire et réaction composée

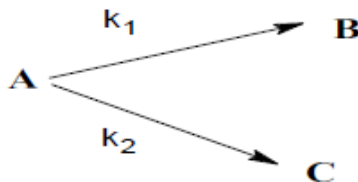
- Une réaction élémentaire est une réaction simple qu'on ne peut plus dissocier en d'autres étapes plus simples. Elle se produit en une seule étape, et passe par un seul état de transition.

- Une réaction composée est la somme de 2 réactions simples ou plus. Il peut s'agir de :

a) Réaction réversible : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

b) Réaction successive : $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C \xrightarrow{K_3} D$

c) Réaction parallèle :



I.1.6. Loi d'Arrhenius : Influence de la température sur la vitesse de la réaction

Dans la plupart des cas une augmentation de température entraînent une augmentation de la vitesse de la réaction chimique. Cet effet se manifeste par une variation de la constante de vitesse k avec la température selon l'équation d'Arrhenius :

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

Avec :

k : Constante de vitesse ou (coefficient de vitesse) ;

T : Température en K (kelvin) ;

A : Facteur pré-exponentiel (facteur de fréquence)

R : Constante des gaz parfaits

E_a : Energie d'activation.

La forme de la loi d'Arrhenius montre que la constante de vitesse k augmente avec l'augmentation de la température, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de réaction.

I.1.7. Energie d'activation

Elle correspond à la quantité d'énergie qui doit être apportée à un système chimique pour que la réaction ait lieu. Elle est de nature thermique et elle est toujours positive.

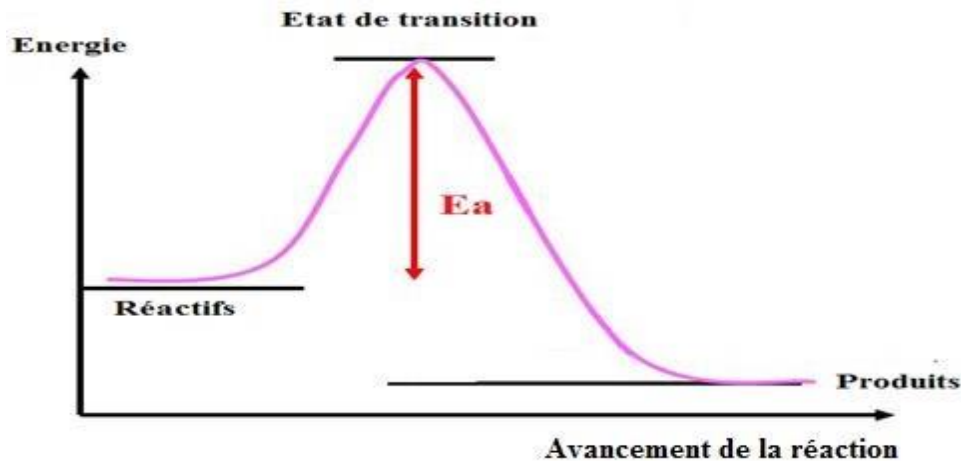


Figure I. 5 : Variation de l'énergie du système réactionnel en fonction des coordonnées de la réaction.

I.1.7.1. Détermination de l'énergie d'activation

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la valeur de l'énergie d'activation :

a) Méthode graphique :

par l'utilisation de l'équation d'Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Pour cela, il faut disposer de plusieurs valeurs du coefficient de vitesse déterminées à des températures différentes sur une plage assez large. La vérification de l'alignement des points $\ln(k) = f(1/T)$ permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation.

$$\tan(\alpha) = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -R \tan(\alpha)$$

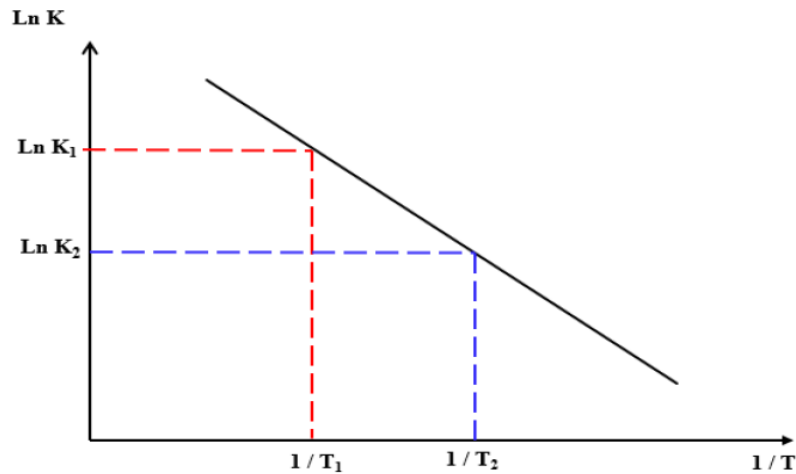


Figure I. 6 : Détermination de l'énergie d'activation

b) Méthode de calcul

Cette méthode consiste à mesurer la vitesse de réaction à deux températures différentes.

En admettant que la réaction ait bien un comportement d'Arrhenius, on peut écrire :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

La soustraction de ces deux expressions membre à membre, donne :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

D'où l'on tire :

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \times \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Table des matières

Introduction	1
I.1.2. Expression de la vitesse	2
I.1.2.1. Vitesse moyenne de réaction.....	3
I.1.2.2. Vitesse instantanée	3
I.1.2.3. Vitesse globale de la réaction.....	4
I.1.3. Méthodes expérimentales de détermination de la vitesse de réaction	5
I.1.3.1. Méthode chimique.....	5
I.1.3.2. Méthodes physiques	5
a) Conductimétrie.....	5
b) Mesure de pression	5
I.1.4. Ordre et molécularité	6
I.1.5. Réaction élémentaire et réaction composée	7
I.1.6. Loi d'Arrhenius : Influence de la température sur la vitesse de la réaction.....	8
I.1.7. Energie d'activation.....	8
I.1.7.1. Détermination de l'énergie d'activation	8
a) Méthode graphique :	8
b) Méthode de calcul	9