

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Polycopié de Cours

Cinétique Chimique

présenté par :

Mme BENKHATOU SOUMIA

Ce cours est destiné aux étudiants de 2^{ème} année Licence (ST),
Filière de Génie des Procédés

Algérie

2021

Avant Propos

Ce cours de cinétique chimique s'adresse aux étudiants de deuxième année Licence Sciences et Techniques (ST) de la filière de génie des procédés. D'après ce cours, l'étudiant sera capable de :

- ✓ Définir la vitesse de la réaction;
- ✓ Distinguer la vitesse de disparition des réactifs et celle de formation des produits;
- ✓ Déterminer les paramètres de la cinétique:
 - Ordre d'une réaction chimique;
 - constante de vitesse;
 - Énergie d'activation de la réaction;
- ✓ Exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction;
- ✓ Savoir tracer et exploiter les graphiques.

Table des matières

Avant Propos.....	i
Notations et Abréviations.....	ii
Introduction.....	01
Chapitre 1 Réactions chimiques homogènes.....	02
1.1 Vitesse de réaction.....	02
1.1.1 Vitesse absolue.....	03
1.1.2 Vitesse spécifique	03
1.2 Etude cinétique expérimentale d'une réaction	04
1.3 Facteurs expérimentaux influençant la vitesse.....	05
Chapitre 2 Influence des concentrations et de la température.....	07
2.1 Influence de la concentration.....	07
2.1.1 Ordre d'une réaction.....	07
2.1.2 Molécularité et Stœchiométrie d'une réaction.....	07
2.1.3 Règle de VANT'HOFF.....	08
2.2 Influence de la température.....	09
Chapitre 3 Cinétique formelle, réaction simple.....	13
3.1 Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné (Ordre 0,1,2 ,3et n).....	13
3.2 Détermination des ordres de réactions.....	20
3.3.1 Méthodes de détermination de l'ordre par Intégration.....	20
3.3.2 Méthodes différentielle de VANT'HOFF	21
3.3.3 Méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre.....	21
Chapitre 4 Réactions composées.....	24
4.1 Réactions opposées ou équilibrées.....	30
4.2 Réactions parallèles.....	33
4.3 Réactions successives.....	34
Références	37

Notations et Abréviations

v : Vitesse de réaction

[] : Concentration

t : Temps

T : Température

V : Volume

$\alpha, \beta, \gamma, \lambda$: Ordres partiels

κ : Constante de vitesse

P : Pression

R : Constante des gaz parfaits

E_a : Energie d'activation

K_e : Constante d'équilibre

Introduction

La notion de cinétique chimique a été mise en évidence au début du 18^{ème} siècle par l'introduction du facteur temps dans la cinétique chimique car en thermodynamique le facteur temps n'intervient pas et ne s'intéresse qu'à des états d'équilibre (initiaux et finaux).

L'objet de la cinétique chimique est de déterminer les modalités d'une transformation qui se produit au cours d'une réaction, et de tracer son chemin réactionnel. La cinétique permet également l'identification des espèces chimiques affectant la durée de la réaction comme les catalyseurs.

Le polycopié s'articule autour de quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous :

Le chapitre 1 donnera *les réactions chimiques homogènes*, on y trouve la définition générale et la mesure de la vitesse d'une réaction chimique, la vitesse de disparition des réactifs et celle de formation des produits. Nous décrirons aussi les méthodes expérimentales de l'étude cinétique à savoir les méthodes chimiques et physiques ainsi que les facteurs influençant la vitesse de réaction, comme la température, la concentration des réactifs ou la présence d'un catalyseur.

Le chapitre 2 portera sur *l'étude de l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse*, l'ordre, la molécularité et la stœchiométrie d'une réaction. La règle de VANT'HOFF sera également traitée.

Le chapitre 3 sera consacré à *la Cinétique formelle de réaction simple*. En premier lieu la détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné (Ordre 0, 1, 2, 3 et n) sera présentée. En second lieu, on va développer les méthodes de détermination des ordres de réactions, telles que les méthodes par intégration, méthode différentielle et méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre.

Le chapitre 4 présentera *l'étude des réactions composées*. On va décrire d'abord les réactions opposées ou équilibrées, ensuite les réactions parallèles et enfin les réactions successives.

A la fin de chaque chapitre, nous donnerons des exercices d'application.

Chapitre 1 Réactions chimiques homogènes

L'étude de la cinétique d'une réaction se ramène à la mesure de la vitesse à différents instants et qui se traduit par la détermination d'une quantité de matière par unité de temps (en nombre de moles, concentration ou pression partielle).

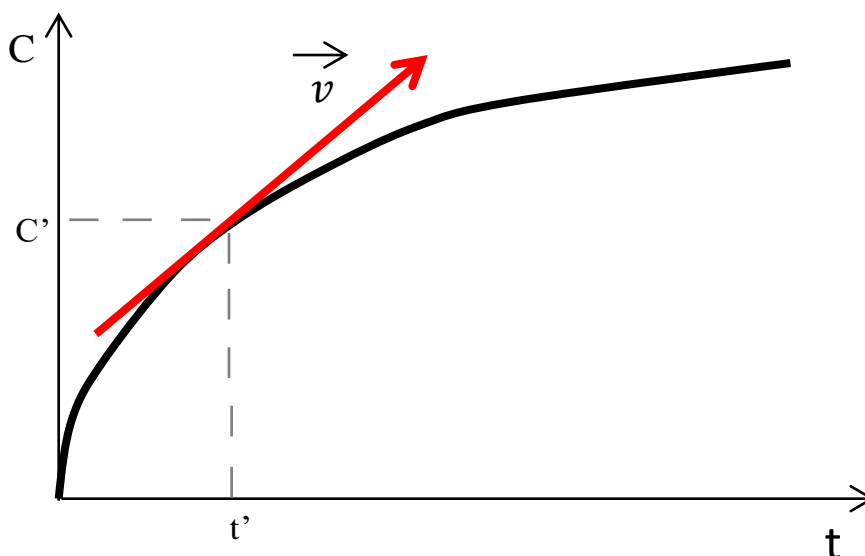


Figure 1: Variation de la concentration en fonction du temps

Pour calculer la vitesse instantanée d'une réaction à partir de la courbe représentant l'évolution de la concentration en fonction du temps, nous traçons la tangente à la courbe à l'instant cherché puis nous calculons la pente de cette tangente (figure 1).

Pour calculer la pente, nous prenons deux points A et B et nous évaluons la variation de la concentration dc correspondant à la variation de temps dt .

La pente s'obtient par le calcul dc/dt

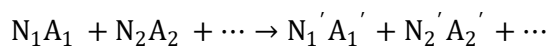
Donc, La vitesse instantanée au temps t est donnée par la relation : $v = \left| \frac{dC'}{dt'} \right|$

C' : la concentration molaire, t' : temps de la réaction, v : vitesse de la réaction

1.1 Vitesse de la réaction

1.1.1 vitesse absolue

Soit la réaction hypothétique :



Où

A_1, A_2 : les réactifs

A_1', A_2' : les produits

N_1, N_2 : coefficients stœchiométriques des réactifs

N_1', N_2' : coefficients stœchiométriques des produits

n_1, n_2 : les nombres de moles des réactifs

n_1', n_2' : les nombres de moles des produits

- dn_1 : est la plus petite variation qui exprime la perte des réactifs.

+ dn_1' : est la plus petite variation qui exprime la perte des produits.

$$-\frac{dn_1}{N_1} = -\frac{dn_2}{N_2} = \dots = +\frac{dn_1'}{N_1'} = +\frac{dn_2'}{N_2'} = d\lambda$$

$d\lambda$: la variation du degrés d'avancement de la réaction au cours du temps dt .

λ : Le degré d'avancement d'une réaction au cours du temps.

L'évolution de la réaction s'accompagne de la disparition $\lambda N_1, \lambda N_2 \dots$ des réactifs $A_1, A_2 \dots$. Alors que d'autre part il s'est formé $\lambda N_1', \lambda N_2' \dots$ des produits $A_1', A_2' \dots$.

On définit :

v_i : vitesse de disparition des réactifs

$$v_i = -\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} = -N_1 \frac{d\lambda}{dt} = -N_2 \frac{d\lambda}{dt}$$

v_i' : vitesse de formation des produits

$$v_i' = \frac{dn_1'}{dt} = \frac{dn_2'}{dt} = N_1' \frac{d\lambda}{dt} = N_2' \frac{d\lambda}{dt}$$

La vitesse d'une réaction est toujours positive et s'exprime en mole/temps.

$v_1', v_2', v_3' \dots$: vitesse de formation de $A_1', A_2', A_3' \dots$

$$v_1 = -\frac{dn_1}{dt} = -N_1 \frac{d\lambda}{dt} \longrightarrow v_1 = -\frac{1}{N_1} \frac{dn_1}{dt}$$
$$v_1' = \frac{1}{N_1'} \frac{dn_1'}{dt}$$

1.1.2 Vitesse spécifique ou vitesse volumique

Un système étant mieux défini par ses propriétés intensives, il est préférable de définir la vitesse par ses variables intensives.

➤ *Système homogène* est une phase liquide dont le volume est constant.

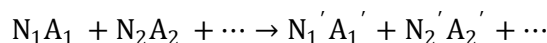
$$C_1 = \frac{n_1}{v}, \quad C_2 = \frac{n_2}{v}, \quad v_1 = -\frac{1}{N_1} \frac{dn_1}{dt}$$

On définit la vitesse volumique, ou vitesse spécifique par :

$$v_1 = -\frac{v}{N_1} \frac{dC_1}{dt} = -\frac{v}{N_2} \frac{dC_2}{dt} = \dots = \frac{v}{N_1'} \frac{dC_1'}{dt} = \frac{v}{N_2'} \frac{dC_2'}{dt} = \dots = \frac{d\lambda}{dt}$$

➤ *Système réactionnel homogène* est une phase gazeuse à l'instant (t).

Soit la réaction :



$$P_1 V = n_1 RT \Rightarrow P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

$$P_1' = \frac{n_1' RT}{V}, \quad P_2' = \frac{n_2' RT}{V}$$

Où :

R : constante des gaz parfaits, T : température absolue, V : volume constant de mélange réactionnel.

P_1, P_2 : pression partielles des réactifs, P_1', P_2' : pression partielles des produits

$$v = -\frac{1}{N_1} \frac{dP_1}{dt} = -\frac{1}{N_2} \frac{dP_2}{dt} = \dots = +\frac{1}{N_1'} \frac{dP_1'}{dt} = +\frac{1}{N_2'} \frac{dP_2'}{dt} = \dots$$

$$v = -\frac{1}{N_1} \frac{d\left(\frac{n_1 RT}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{N_1} \frac{RT}{V} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{N_2} \frac{RT}{V} \frac{dn_2}{dt} = +\frac{1}{N_1'} \frac{RT}{V} \frac{dn_1'}{dt} = +\frac{1}{N_2'} \frac{RT}{V} \frac{dn_2'}{dt} = \dots$$

1.2 Etude cinétique expérimentale d'une réaction

Consiste à calculer ou à mesurer la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps et donc, il est nécessaire que, pendant le dosage la réaction ne se déroule pas, pour cela il suffit d'abaisser la température.

Les méthodes utilisées pour connaître la composition d'un mélange réactionnel se classe en deux catégories chimique ou physique. Quelque soit la méthode utilisée, une expérience doit être conduit à température constante.

A- *Méthodes chimiques* : nous citons,

- ✓ Gravimétrie : précipitation
- ✓ Titrimétrie : dosage classique
- ✓ Analyses fonctionnelles : détermine les différentes fonctions existantes dans la réaction.

B- *Méthodes physiques* :

Consiste à mesurer à différents instants une grandeur physique qui dépend de la concentration d'un ou plusieurs constituants du système au cours de l'évolution. Parmi ces méthodes : la variation de pression,

la variation des propriétés optiques (pouvoir rotatoire, spectrophotométrie), variation des propriétés électriques (potentiométrie, conductimétrie,...), viscosité, chromatographie,.....etc.

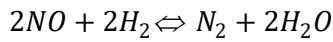
1.3 Facteurs expérimentaux influençant la vitesse

La vitesse de la réaction dépend d'un grand nombre de facteurs, nous citons :

- ✓ La nature des réactifs et leurs concentrations
- ✓ La température et la pression
- ✓ La lumière et le phénomène de surface
- ✓ La présence de catalyseur.....etc.

Exercice 1 :

Soit la réaction en phase gaz et à volume constant :



P : pression totale au temps (t).

- Indiquer la relation liant : $\frac{dP}{dt}$ et la vitesse $\frac{d[N_2]}{dt}$

$$\frac{dP}{dt} = f\left(v \sim \frac{d[N_2]}{dt}\right)$$

$$\frac{dP}{dt} = f\left(v \sim \frac{d[H_2O]}{dt}\right)$$

Solution :

$$v_{NO} = -\frac{dP_{NO}}{2dt} = -\frac{d\left(\frac{n_{NO}RT}{V}\right)}{2dt} = -\frac{1}{2} \frac{RT}{V} \frac{dn_{NO}}{dt}$$

$$v_{H_2} = -\frac{dP_{H_2}}{2dt} = -\frac{d\left(\frac{n_{H_2}RT}{V}\right)}{2dt} = -\frac{1}{2} \frac{RT}{V} \frac{dn_{H_2}}{dt}$$

$$v_{N_2} = +\frac{dP_{N_2}}{dt} = +\frac{d\left(\frac{n_{N_2}RT}{V}\right)}{dt} = +\frac{RT}{V} \frac{dn_{N_2}}{dt}$$

$$v_{H_2O} = +\frac{dP_{H_2O}}{2dt} = +\frac{d\left(\frac{n_{H_2O}RT}{V}\right)}{2dt} = +\frac{RT}{2V} \frac{dn_{H_2O}}{dt}$$

$$v_{(réaction)} = v_{NO} = v_{H_2} = v_{N_2} = v_{H_2O}$$

a, b: nombres de mole initiaux de NO et H₂

x : nombres de mole de N₂ et H₂O

	$2NO$	$+$	$2H_2$	\Leftrightarrow	N_2	$+$	$2H_2O$	n_t
t_0	a		b		0		0	$a+b$
t_{eq}	$a-2x$		$b-2x$		x		$2x$	$a+b-x$

- $P_t V = n_t RT = (a + b - x)RT$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{(a + b - x)RT}{V} \right) = \frac{RT}{V} \frac{d}{dt} (a + b - x) \Rightarrow \frac{dP}{dt} = - \frac{RT}{V} \frac{dx}{dt}$$

- $P_{N_2} V = n_{N_2} RT = xRT \Rightarrow P_{N_2} = \frac{x}{V} RT = [N_2]RT$

$$v_{N_2} = \frac{d[N_2]}{dt}, v_{N_2} = \frac{dP_{N_2}}{dt} = \frac{d}{dt} ([N_2]RT) = RT \frac{d[N_2]}{dt}$$

- $P_{H_2O} V = n_{H_2O} RT = 2xRT \Rightarrow P_{H_2O} = \frac{2x}{V} RT = [H_2O]RT$

$$v'_{H_2O} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

$$V'_{H_2O} = \frac{1}{2} \frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} ([H_2O]RT)$$

$$V'_{H_2O} = \frac{RT}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

$$P_{N_2} = \frac{x}{V} RT \Rightarrow v = \frac{dP_{N_2}}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dx}{dt}$$

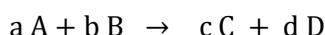
$$P_{H_2O} = \frac{2x}{V} RT \Rightarrow v' = \frac{1}{2} \frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{2RT}{2V} \frac{dx}{dt}$$

Donc $v = v'$

Chapitre 2 Influence des concentrations et de la température sur la vitesse de réaction

2.1 Influence de la concentration

2.1.1 Ordre de la réaction : soit la réaction :



La vitesse de la réaction s'exprime en fonction des réactifs A et B par la relation suivante :

$$v = k_{exp} [A]^{m_1} [B]^{m_2}$$

Où

v : vitesse de réaction

k_{exp} : constante de vitesse déterminée expérimentalement et ne dépend que de la nature des réactifs et de la température.

A, B : réactifs

m_1, m_2 : sont des entiers (ou décimaux) appelés ordres partiels par rapport à A et B respectivement.

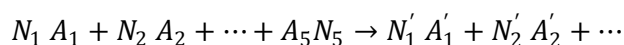
$m_1, m_2 \neq a, b$ (sauf pour les réactions simples).

- $\sum m = m_1 + m_2$: est appelé ordre global de la réaction (purement expérimental)

$m = 1, 2, \dots, \dots$ rarement 3.

"m" peut être négatif ; il arrive que $m = 0$ (les réactions photochimique ou la concentration de réactif n'intervient pas). "m" peut être un nombre fractionnel comme par exemple la décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

2.1.2 Molécularité et stœchiométrie d'une réaction :



$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = S$$

On appelle *molécularité*, la somme $\sum N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$ et qui est une donnée théorique caractérisant uniquement la réaction élémentaire.

N_1, N_2, N_3 : coefficients stœchiométriques de réaction.

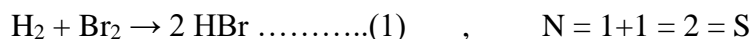
- Une réaction est dite simple si elle admet un ordre ; si non elle est complexe (formé d'une succession d'étape élémentaire).

- Réaction simple \neq réaction élémentaire, (le terme réaction simple ne veut pas dire réaction élémentaire).

Remarque : la réaction simple peut être décomposé en réactions élémentaires (en sous réaction), tandis que la réaction élémentaire, ne peut pas être plus simple.

- Molécularité et stœchiométrie peuvent se confondre dans le cas d'une réaction élémentaire.

Exp:



2.1.3 Règle de VANT'HOFF :

$$v = k_{ex} [A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} [A_3]^{m_3} \dots [A_5]^{m_5}$$

m_1, m_2, \dots, m_5 : ordres partiels par rapport à A_1 et A_2, \dots, A_5

$$m = \sum_{i=1}^5 m_i = N = S$$

Remarque : Si une réaction élémentaire admet pour ordre global, sa molécularité ou sa stœchiométrie, on dit que cette réaction obéit à la règle de VANT'HOFF.

Dans l'équation (1) : si $m = 2 = N = S$: cette équation obéit à la règle de VANT'HOFF.

- La règle de VANT'HOFF est une condition nécessaire mais non suffisante pour une réaction élémentaire.

Exemple :



L'étape lente est l'étape déterminante de la vitesse de réaction.

$$v_{it} = k_{ex} C^1 D^1 \quad m = 2$$

$$1^{\text{ère}} \text{ étape: } k = \frac{[C]}{[A][B]} \Rightarrow [C] = k [A][B]$$

$$v_{it} = k_{exp} k [A][B][D] \quad \text{et } k' = k_{exp} \cdot k$$

$$v_{it} = k' [A][B][D] \quad m = 3$$

$A + B + D \rightarrow E$ (produit), L'ordre global réel de la réaction = 3

2.2 Influence de la température - Loi d'Arrhenius -

La loi de la vitesse ainsi que la constante de vitesse k sont déduites à une température T donnée. On réalise des expériences à différentes températures, On trouve que la vitesse d'une réaction augmente généralement lorsque la température (T) augmente sauf pour les processus explosifs et les réactions catalysés par les enzymes.

Loi d'Arrhenius :
$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E_a}{R T^2}$$

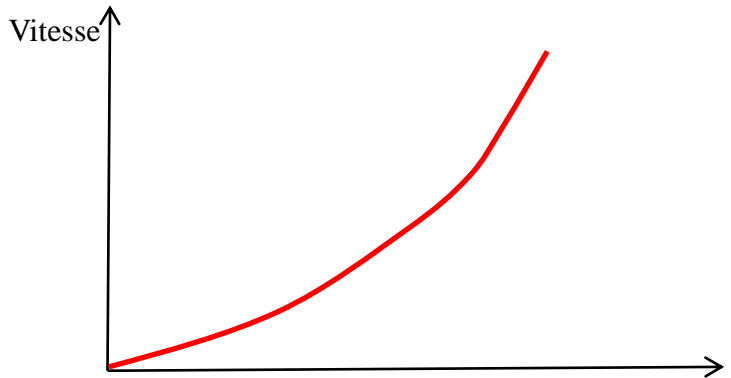


Figure 2: Variation de la vitesse de réaction en fonction T de l'augmentation de la Température

Où :

E_a : Energie d'activation, indépendante de la température, c'est une énergie molaire qui s'exprime en KJ.mol^{-1} . E_a est positive.

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T : Température absolue en K.

En intégrant cette expression par rapport à T (en supposant que E_a est indépendante de T), on obtient deux autres expressions de la loi d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T} \dots \dots (1) \quad \text{et} \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \dots \dots (2)$$

'A' est appelé facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

Si on trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$: on obtient une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine est égale $\ln A$.

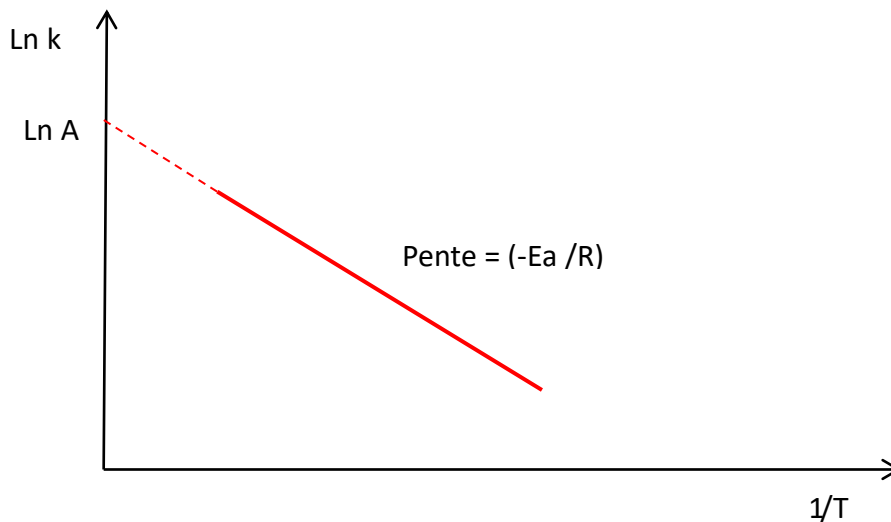


Figure 3: Détermination de l'énergie d'activation

Connaissant k à deux températures, on peut accéder à l'énergie d'activation d'une réaction.

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

Sens physique de E_a :

Soit la réaction : $A + B \rightarrow \text{produits (C+D)}$

On applique la loi d'Arrhenius, il faut que les espèces rentrent en collision pour atteindre une énergie minimum nécessaire à la réaction. Ce phénomène est décrit sous le nom de la théorie des collisions ou du complexe activé des réactions en phase gazeuse ou liquide.

Selon cette théorie, une réaction ne se produit que si les réactifs acquièrent suffisamment d'énergie, pour former un complexe activé et franchir la barrière d'énergie.

E_a : Energie nécessaire pour réagir $A + B$

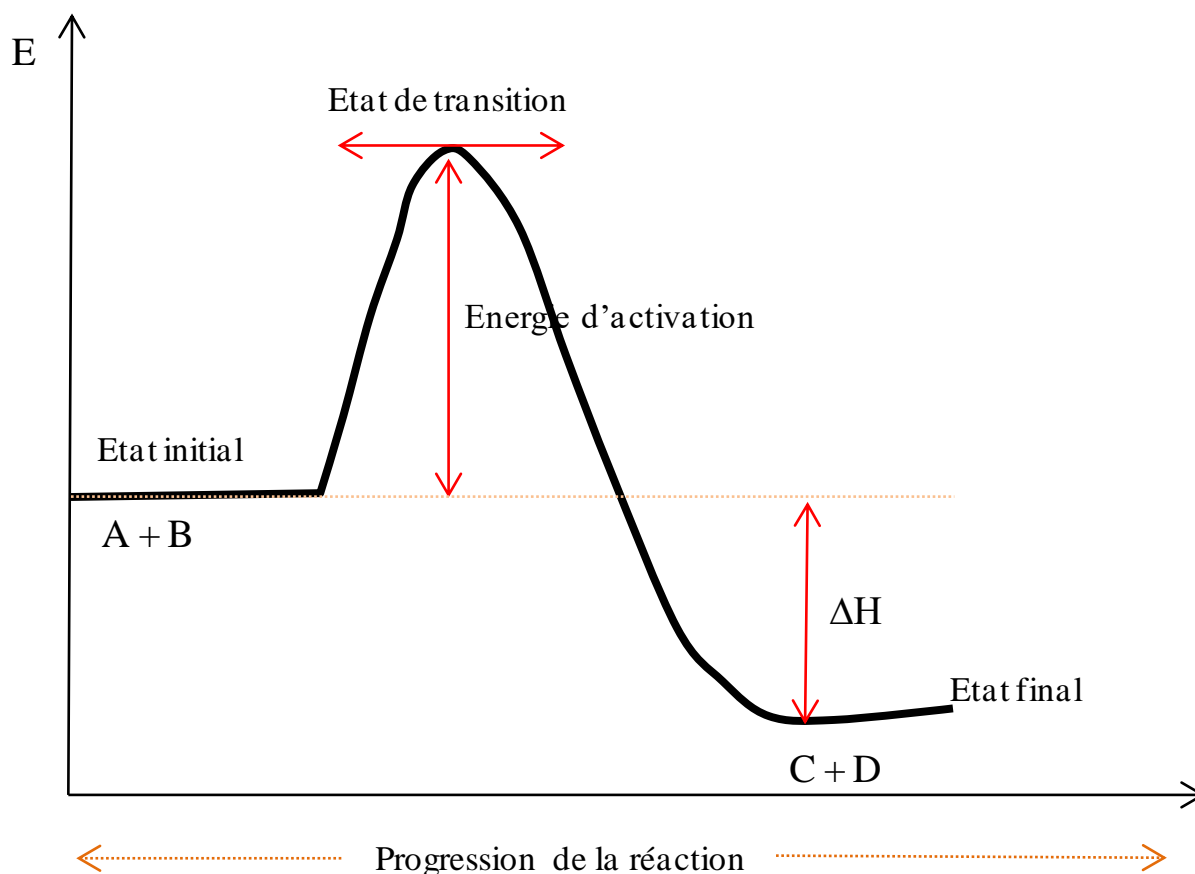
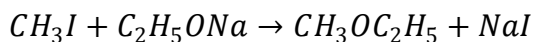


Figure 4 : Barrière énergétique à franchir lors d'une réaction chimique

Exercice :

Soit la réaction :



On établit les résultats expérimentaux :

T (°C)	0	6	12	18	24	30
K (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5,6.10 ⁻⁵	11,8.10 ⁻⁵	24,5.10 ⁻⁵	48,8.10 ⁻⁵	100.10 ⁻⁵	208.10 ⁻⁵

- 1- La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhenius.
- 2- Quel est la valeur d'énergie d'activation.
- 3- Quel est la valeur du facteur de fréquence (A, K₀).

Solution :

La loi d'Arrhenius $k = k_0 e^{-E_a/RT}$

On trace le graphe $k = f(T)$ ou bien $\ln k = f(\frac{1}{T})$

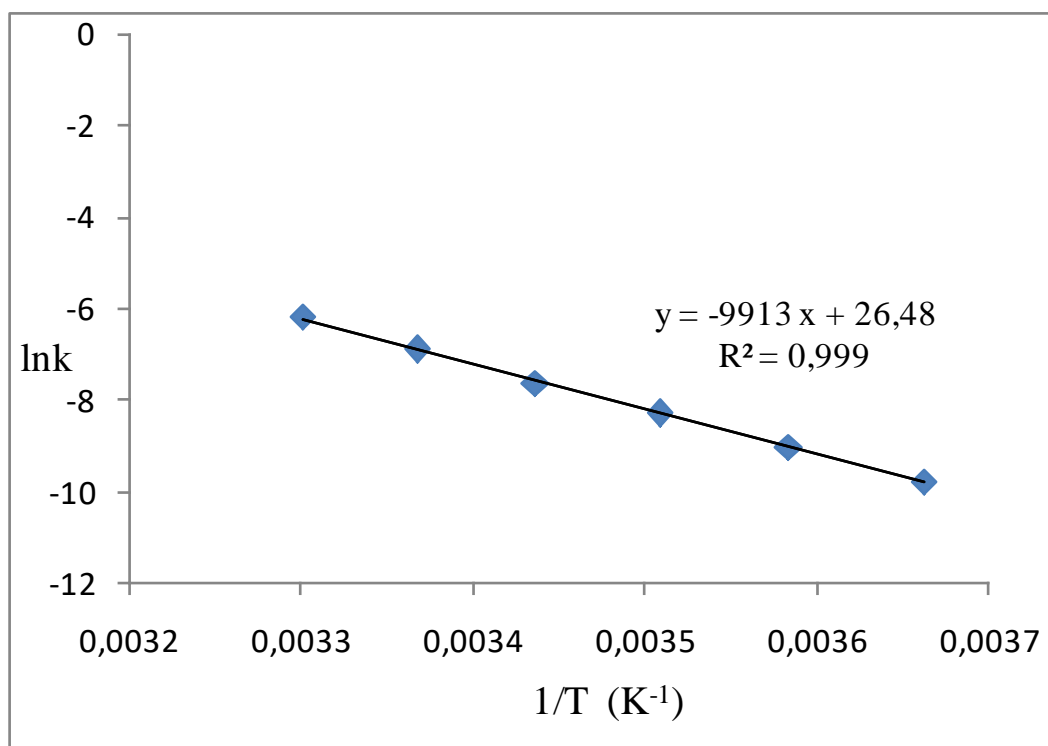


Figure 5 : Détermination de l'énergie d'activation

Le tracé de $\ln k = f(1/T)$ donne une droite donc elle obéit bien à la loi d'Arrhenius.

- Calcul de E_a :

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}.$$

La pente de la droite donne $-\frac{E_a}{RT}$ et donne à l'origine $\ln k_0$.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-E_a}{RT}$$

$$\frac{-E_a}{RT} = -9913$$

$$E_a = R * 9913 = 8.31 * 9913 = 82377.03 \text{ Joul/mol}$$

$$\ln k_0 = 26.48 \rightarrow k_0 = 3.16 * 10^{11} \text{ L/mol.s}$$

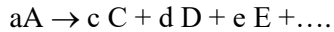
Chapitre 3 Cinétique formelle, Réaction simple

3.1 Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné

Il ressort de l'expression de la vitesse que la constante K est une fonction implicite de l'ordre. Pour la détermination de celle-ci, on envisage les cas particuliers suivants :

3.1.1 Réaction d'ordre zéro

Exemple : Halogénéation des cétones ou la vitesse ne dépend pas de concentration des réactifs.



On définit la vitesse : $v = k[A]^0 = k = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

On sépare les variables, on intègre en posant bien les bornes d'intégration:

$$\Rightarrow \int_{t=0}^t ak \, dt = \int_{[A]_0}^{[A]} -d[A]$$

L'intégration donne : $akt = [A]_0 - [A]$

$[A] = -akt + [A]_0$, équation cinétique d'une réaction d'ordre Zéro.

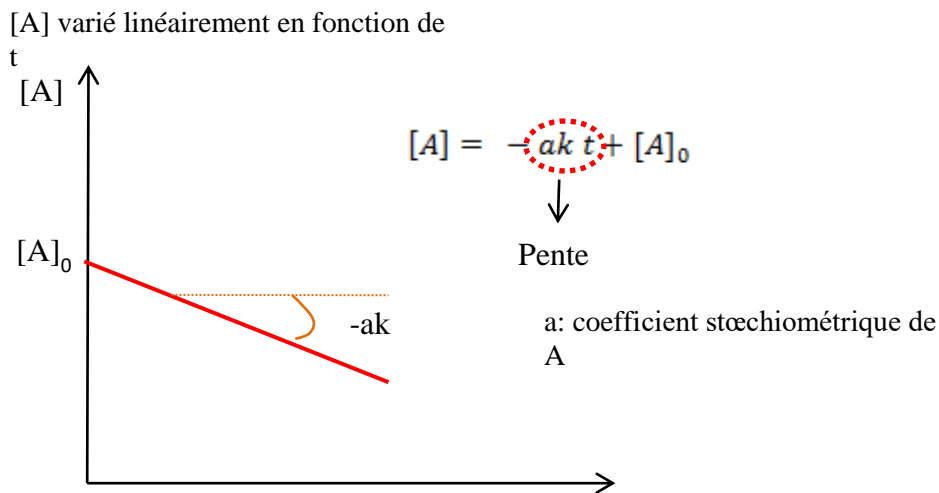


Figure 6 : variation de la concentration de A en fonction du temps

Ordre 0 $\Rightarrow v =$ constante k en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ (quand on prend les concentrations, car l'unité change au cas des pressions partielles ou nombre de mole)

- Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

On appelle $t_{1/2}$: le temps ou bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée, c'est-à-dire :
à $t = t_{1/2}$: $[A] = [A]_0 / 2$

On a l'équation cinétique : $[A] = -ak t + [A]_0$
 $akt_{1/2} = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2}$

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

⇒ Le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale de A pour une réaction d'ordre 0.

3.1.2 Réaction d'ordre 1 :

Soit la réaction : $aA \rightarrow c C + d D + \dots$

Equation cinétique : $v = k[A]^1 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{t=0}^t ak dt = \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]}$$

On obtient : $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = akt$

Ou bien : $\ln[A] = -akt + \ln[A]_0$

La représentation graphique :

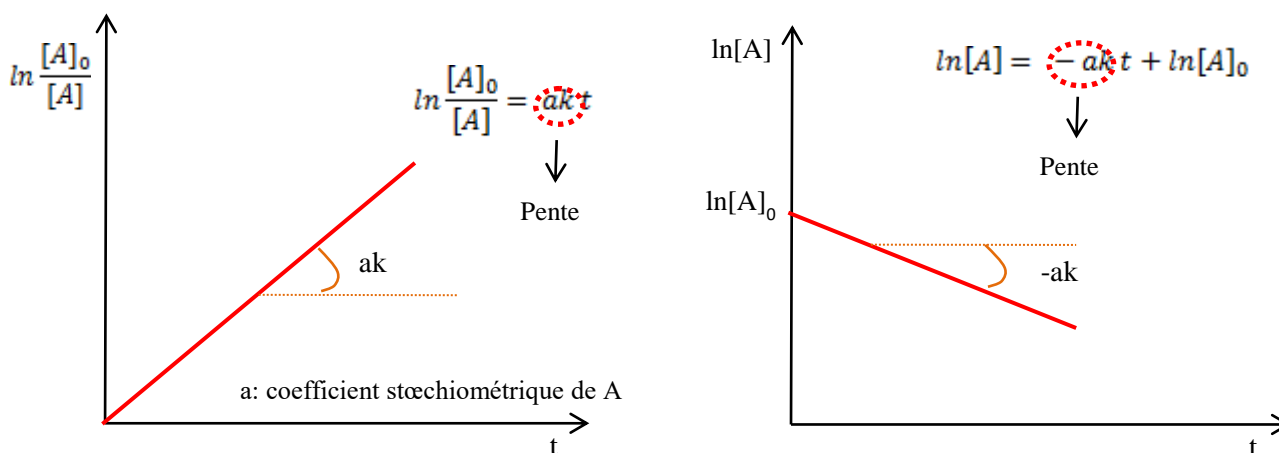


Figure 7 : Évolution d'une réaction d'ordre 1

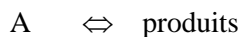
En conclusion, lorsque la réaction est d'ordre 1; $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = akt$ est une fonction linéaire de pente ak .

- Calcul de k :

La constante de vitesse k est calculée par deux méthodes:

1. Moyenne Arithmétique :

Exp : soit la réaction;



$$t=0 \quad a \quad 0$$

$$t_{eq} \quad a-x \quad x$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \text{ou bien} \quad (a-x) = ae^{-kt}$$

Et 'a' : la concentration initiale de réactif A (connue).

t	t_1	t_2	t_3	t_4
x	x_1	x_2	x_3	x_4
$\frac{a}{a-x}$	$\frac{a}{a-x_1}$	$\frac{a}{a-x_2}$	$\frac{a}{a-x_3}$	$\frac{a}{a-x_4}$
$\ln \frac{a}{a-x}$	$\ln \frac{a}{a-x_1}$	$\ln \frac{a}{a-x_2}$	$\ln \frac{a}{a-x_3}$	$\ln \frac{a}{a-x_4}$
k	k_1	k_2	k_3	k_4

$$k_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i}{n} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4}$$

2. Méthode graphique (méthode plus précise): En traçant $\ln \frac{a}{a-x} = f(t)$, on obtient une droite dont la pente est k

- Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :

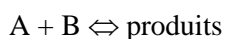
$$\text{à } t_{1/2} = x = \frac{a}{2} \quad , \quad \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-\frac{a}{2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69}{k}$$

On remarque que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif pour une réaction d'ordre 1.

Ordre 1 : k s'exprime en s^{-1}

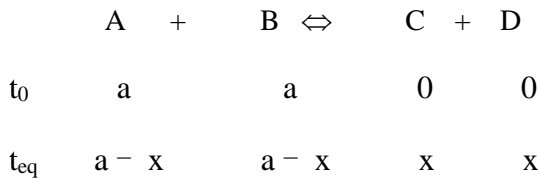
3.1.3 Réaction d'ordre 2



$$\text{Équation de vitesse : } v = k [A][B]$$

1^{er} cas : [A] = [B]

$$v = k [A]^2 = k [B]^2$$



$$v = k_2(a - x)^2 = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$k_2(a - x)^2 = \frac{dx}{dt}$$

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a-x)^2}$$

On intègre en posant bien les bornes d'intégration :

$$\int_{t=0}^t k_2 dt = \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2}$$

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

En traçant $1/(a-x) = f(t)$ on aura la pente k et l'ordonnée à l'origine $1/a$, ou bien le tracé de $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = f(t)$, donne une droite passant par l'origine de pente k (voir figure 8).

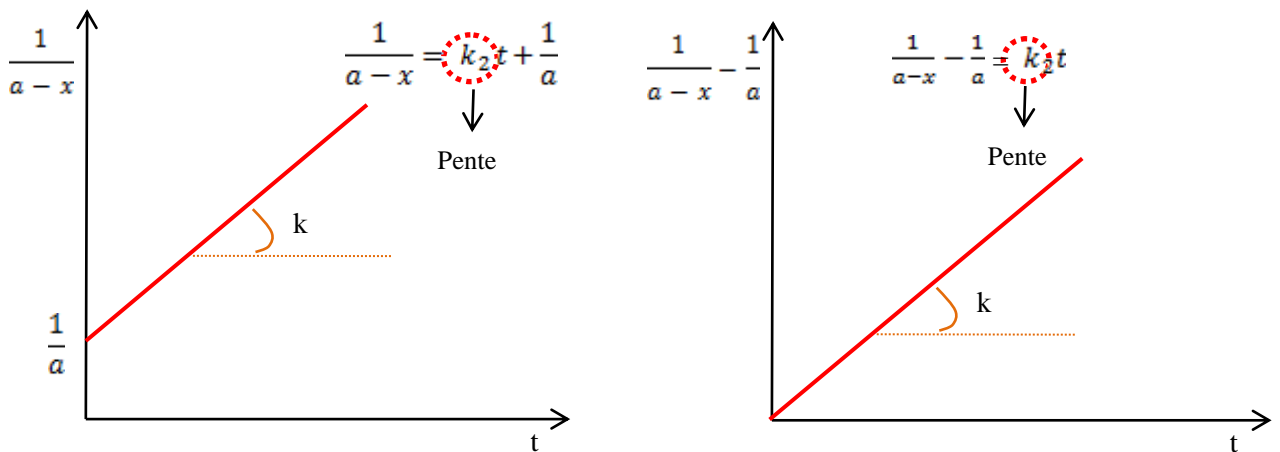


Figure 8 : Évolution d'une réaction d'ordre 2

➤ Temps de demi-réaction :

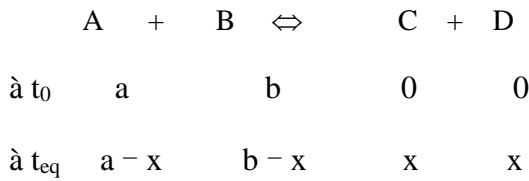
$$t_{\frac{1}{2}} \left(x = \frac{a}{2} \right) \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a}$$

- Unité de k : k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} / \text{mol} \cdot \text{s}$

→ $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale du réactif A.

2^{ème} cas : [A] ≠ [B]

Équation de vitesse : $v = k [A][B]$



$$v = k_2(a-x)(b-x) = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$k_2(a-x)(b-x) = \frac{dx}{dt}$$

On intègre et on obtient :

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right]$$

- Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) :

Le $t_{1/2}$ ne peut avoir sa signification que si on spécifié le corps considéré.

- Si on considère la réduction de B à $[B]/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2(a-b)} \left[\ln \frac{a - \frac{b}{2}}{b - \frac{b}{2}} - \ln \frac{a}{b} \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2(a-b)} \left[\ln \frac{2a-b}{a} \right] \Rightarrow \text{ceci est possible que si } 2a > b$$

3^{ème} cas : [B] >>> [A]

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right]$$

$$\frac{b-x}{b} \approx 1 ; x \ll b \Rightarrow$$

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{a}{a-x} \right]$$

b en excès $\Rightarrow a-b \sim b \Rightarrow$

$$k_1 t = \frac{1}{b} \left[\ln \frac{a}{a-x} \right]$$

On pose $k_2 b = k' \Rightarrow$

$$k' t = \ln \frac{a}{a-x}$$

3.1.4. Réaction d'ordre trois



$$t=0 \quad a \quad b \quad c \quad 0$$

$$t_{\text{eq}} \quad a-x \quad b-x \quad c-x \quad x$$

$$v = k_3 [A][B][C] = k_3(a-x)(b-x)(c-x) = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$k_3 dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)}$$

1^{er} cas $a = b = c$

$$v = k_3(a-x)^3 = \frac{dx}{dt}$$

$$\Rightarrow \int_{t=0}^t k_3 dt = \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^3}$$

$$k_3 t = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \Rightarrow \text{Equation cinétique d'une réaction d'ordre 3}$$

$$t_{\frac{1}{2}} \left(x = \frac{a}{2} \right) = \frac{1}{k_3} - \frac{3}{2a^2}$$

2^{ème} cas : $a = c \neq b$

$$v = k_3(a-x)^2(b-x) = \frac{dx}{dt}$$

$$k_3 dt = \frac{dx}{(a-x)^2(b-x)}$$

Après intégration on obtient :

$$k_3 t = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)^2} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right)$$

- si [B] est en excès :

$$v = k_3(a-x)^2 \cdot b \approx k'(a-x)^2 \quad \text{ou } k' = k_3 b$$

3^{ème} cas $a \neq c \neq b$

$$v = k_3(a-x)(b-x)(c-x) = \frac{dx}{dt}$$

$$\int_{t=0}^t k_3 dt = \int_{a,b,c}^{(a-x),(b-x),(c-x)} \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)}$$

Après intégration on obtient :

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \left[(b-c) \ln \frac{a}{a-x} + (c-a) \ln \frac{b}{b-x} + (a-b) \ln \frac{c}{c-x} \right]$$

⇒ Équation cinétique d'une réaction du 3^{ème} ordre lorsque les concentrations sont différentes.

3.1.4 Réaction d'ordre n

A + B + C + ... → Produits

$$v = k_n (a-x)^n = \frac{dx}{dt}$$

$$\int_{t=0}^t k_n dt = \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^n}$$

$$k_n t = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$t_{\frac{1}{2}} \left(x = \frac{a}{2} \right) = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n a^{(n-1)}}$$

3.2. Détermination des ordres de réaction

Il existe plusieurs méthodes :

3.2.1. Détermination par la méthode d'intégration

A- Variation des concentrations en fonction de temps :

Cette méthode consiste à examiner les différentes lois de vitesse et de trouver pour une série de données expérimentales à T constante une valeur de k qui ne varie pas lorsque t varie car pour un ordre donné la valeur de k est constante.

B- Méthode du temps partiel de réaction :

$$k_n t = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

B.1. Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

Réaction de 1^{er} ordre : $t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$

Réaction d'ordre (n) : $t_{\frac{1}{2}} \left(x = \frac{a}{2} \right) = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n a^{(n-1)}}$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \log a$$

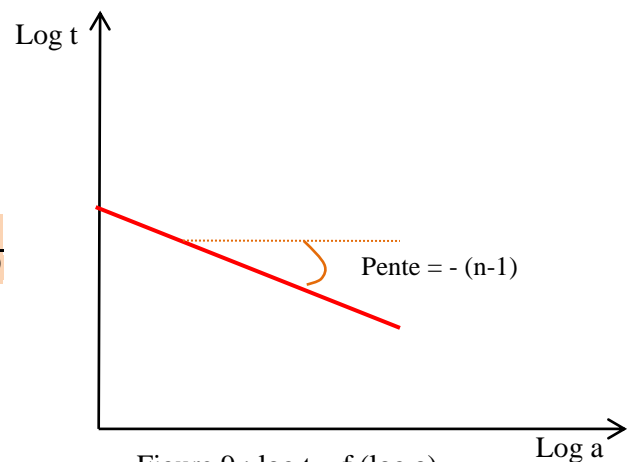


Figure 9 : $\log t = f(\log a)$

B.2. Rapport de temps partiels : noté R

$$R = \frac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}}$$

Ordre de réaction	0	1	2	3
R	1/2	1	2	4

Comparaison des pourcentages de réaction :

Ordres	1	2	3
$\frac{t_1}{2} / \frac{t_1}{4}$	2.41	3	3.86
$\frac{t_1}{2} / \frac{t_1}{3}$	1.71	2	2.4
$\frac{t_1}{3} / \frac{t_1}{4}$	1.41	1.5	1.61

3.2.2. Méthode différentielle de VANT'HOFF

$v = k_n(a - x)^n$: cas général ou la vitesse ne dépend que de la concentration des réactifs.

$$v_1 = k(a - x_1)^n \text{ pour } t_1$$

$$v_2 = k(a - x_2)^n \text{ pour } t_2$$

On applique le 'log' pour les deux expressions :

$$\log v_1 = \log k + n \log(a - x_1)$$

$$\log v_2 = \log k + n \log(a - x_2)$$

$$\log v_2 - \log v_1 = n[\log(a - x_2) - \log(a - x_1)]$$

$$n = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log \frac{(a-x_2)}{(a-x_1)}}$$

- Si plusieurs vitesses et concentrations sont données ; On peut déduire l'ordre « n » en traçant le graphe $\log v = f[\log(a-x)]$

3.2.3. Méthode basée sur la dégénérescence de l'ordre

C'est la méthode de détermination des ordres partiels, c'est la méthode d'isolement d'Ostwald.

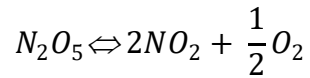
$$v = [A]^\alpha [B]^\beta = k(a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

α, β : Ordres partiels par rapport à A et B respectivement.

- Si 'B' est en excès, on détermine l'ordre partiel par rapport à A, en prenant $v = k'[A]^\alpha$, $k' = k \cdot b$
- Pour avoir l'ordre par rapport à 'B', on fait varier la concentration de ce dernier et on porte sur un graphe $\log k = f(\log b)$ qui donnera une droite dont la pente est B.

Exercice :

Soit la réaction suivante :



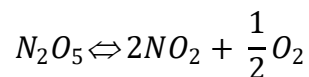
Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau :

$[N_2O_5](\text{mol/L})$	0,085	0,170	0,255
$\frac{-d[N_2O_5]}{dt}(\text{mol/L.h})$	0,025	0,05	0,075

- 1- Quel est l'ordre de la réaction ?
- 2- Quel est la valeur de la constante de vitesse ?
- 3- Indiquer la valeur du temps de demi-réaction.

Solution :

- Calcul de l'ordre de la réaction et la constante de vitesse :



L'équation cinétique :

$$v = k[N_2O_5]^\alpha = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$$

$$\ln v = \ln k + \alpha \ln [N_2O_5]$$

On trace $\ln v = f(\ln [N_2O_5])$

Les résultats de calcul sont résumés dans le tableau suivant :

$[N_2O_5]$	0,085	0,170	0,255
$v = \frac{-d[N_2O_5]}{dt}$	0,025	0,05	0,075
$\ln[N_2O_5]$	-2,4651	-1,7719	-1,3664
$\ln v$	-3,68887	-2,9957	-2,5902

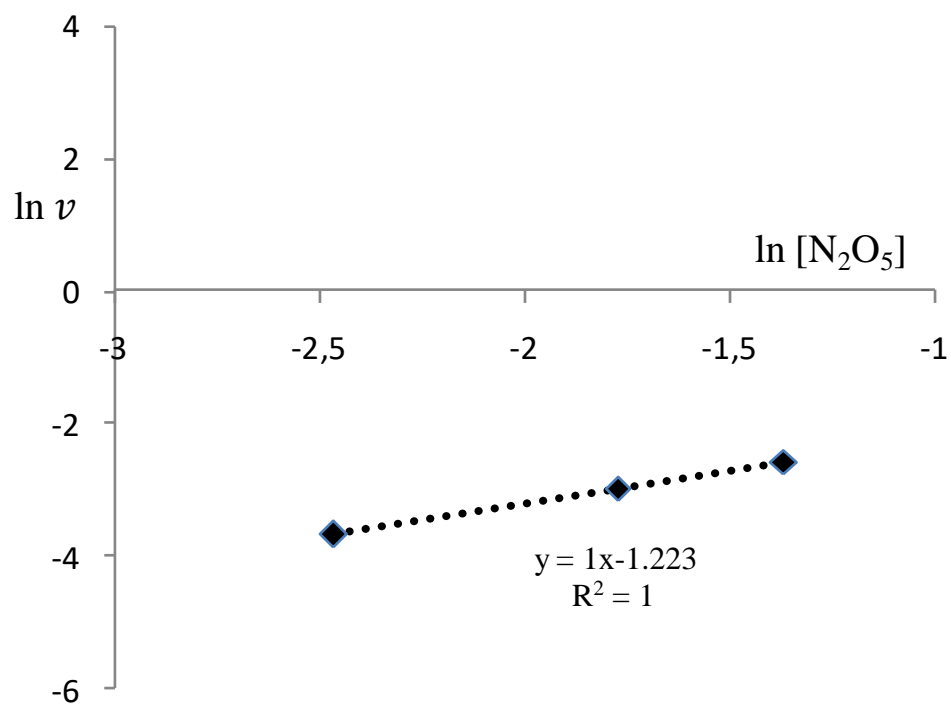


Figure 10 : Détermination de l'ordre de la réaction

Le tracé de $\ln v = f(\ln [\text{N}_2\text{O}_5])$, donne une droite de pente $\alpha=1$, donc l'ordre = 1

L'ordonnée à l'origine : $k = 0.294$

- $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69}{k} = 2.34\text{h}^{-1}$

Chapitre 4 Les réactions complexes (composées)

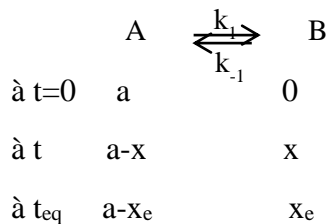
Les réactions complexes sont constituées de réactions simples pouvant s'effectuer soit successivement soit simultanément. Elles sont classées en trois catégories :

- Les réactions opposées (équilibrées)
- Les réactions parallèles
- Les réactions successives

4.1. Les réactions opposées ou équilibrées

4.1.1. Réaction directe (RD) et inverse (RI)

- Loi cinétique :



$\vec{v} = k_1(a-x)^\alpha = \frac{dx}{dt}$: vitesse de transformation directe, réaction directe sens (1).

\tilde{v} : vitesse de réaction inverse: c'est une vitesse à lequel il se forme A à partir des produits.

$$\tilde{v} = k_{-1}(x)^\beta = -\frac{dx}{dt}$$

La vitesse nette de transformation :

$$v = \vec{v} - \tilde{v} = k_1(a-x)^\alpha - k_{-1}x^\beta$$

$$x \nearrow \Rightarrow \vec{v} \searrow \Rightarrow \tilde{v} \nearrow$$

- Si x croit, la vitesse \vec{v} diminue et la vitesse \tilde{v} augmente jusqu'à arriver à l'égalité $\vec{v} = \tilde{v}$ et la vitesse nette s'annule :

$$\vec{v} = \tilde{v} \Rightarrow k_1(a-x_e)^\alpha = k_{-1}x_e^\beta \Rightarrow k_1 = k_{-1} \frac{x_e^\beta}{(a-x_e)^\alpha}$$

$$\text{Alors } k_{-1} = k_1 \frac{(a-x_e)^\alpha}{x_e^\beta}$$

$$v = \vec{v} - \tilde{v} = k_1(a-x)^\alpha - x^\beta \cdot k_1 \frac{(a-x_e)^\alpha}{x_e^\beta}$$

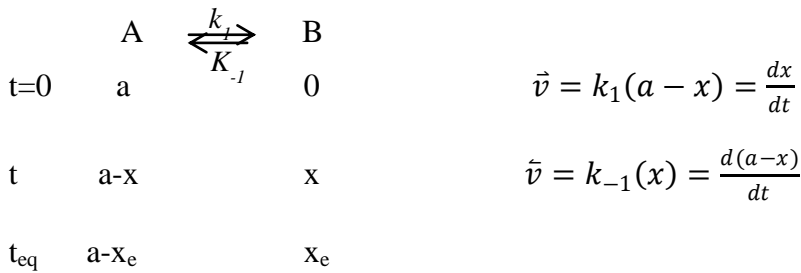
$$v = \frac{k_1}{x_e^\beta} [(a-x)^\alpha \cdot x_e^\beta - (a-x_e)^\alpha \cdot x^\beta]$$

Si α et β sont entier $\alpha > \beta \Rightarrow$ la vitesse v sera un polynôme d'ordre α et dans l'une des racines serait $x = x_e$

$$v = k' [(x_e - x)(x_1 - x)(x_2 - x) \dots (x_{\alpha-1} - x)]$$

A. Exemple de réaction opposée :

A.1. Les deux réactions sont d'ordre '1'



$$v = \vec{v} - \hat{v} = k_1(a - x) - k_{-1} \cdot x = \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (1)$$

À l'équilibre les vitesses sont égales : $\vec{v} = \hat{v}$

$$\Rightarrow k_1(a - x_e) = k_{-1} \cdot x_e \Rightarrow k_1(a - x_e) - k_{-1} \cdot x_e = 0 \dots \dots \dots (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = [k_1(a - x) - k_{-1} \cdot x] - [k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1[(a - x) - (a - x_e)] + k_{-1}(x_e - x)$$

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

$$v = k'(x_e - x) = \frac{dx}{dt} \text{ avec } k' = k_1 + k_{-1}$$

$$\frac{dx}{dt} = k'(x_e - x)$$

$$\int k' dt = \int \frac{dx}{x_e - x}$$

Après intégration on obtient :

$$k' t = (k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

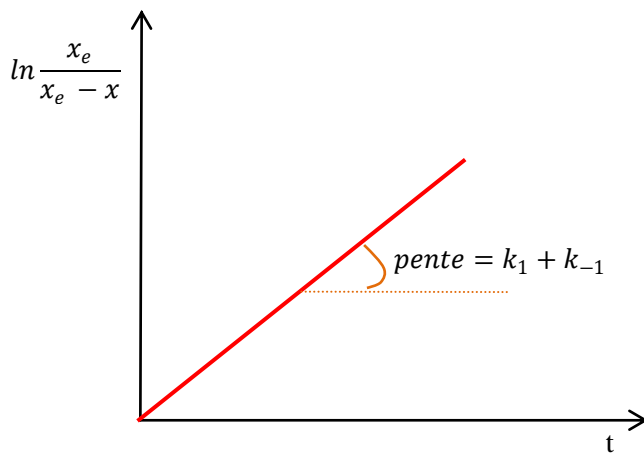
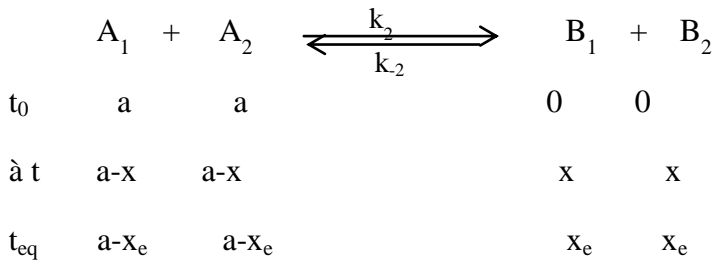


Figure 11 : Courbe représentative de deux réactions équilibrées d'ordre (1)

A.2. Les deux réactions sont d'ordre '2' : (même concentration initiale a=b)



$$\vec{v} = k_2(a-x)^2 = \frac{dx}{dt}$$

$$\vec{v} = k_{-2}(x)^2$$

$$v = \vec{v} - \vec{v} = k_2(a-x)^2 - k_{-2} \cdot x^2 = \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{A l'équilibre : } \vec{v} = \vec{v} \Rightarrow k_2(a-x_e)^2 = k_{-2}x_e^2 \dots \dots \dots (2)$$

$$k_{-2} = k_2 \frac{(a-x_e)^2}{x_e^2}$$

$$(1) \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k_2 \frac{(a-x_e)^2}{x_e^2} x^2$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x_e^2} [(a-x)^2 \cdot x_e^2 - (a-x_e)^2 \cdot x^2]$$

$$v = k_2 \frac{a(2x_e - a)}{x_e^2} (x_e - x) \left(\frac{ax_e}{2x_e - a} - x \right)$$

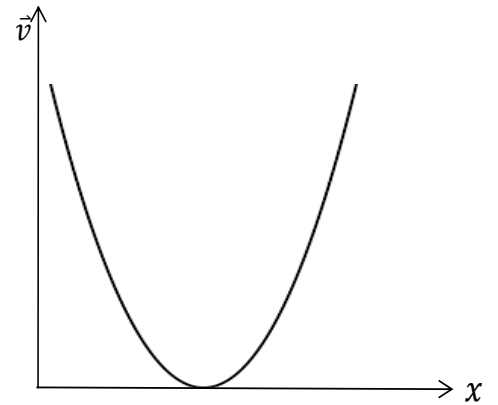


Figure 12: la variation de la vitesse d'ordre (2) en fonction de la concentration

A.3. Les deux réactions inverse et directe sont d'ordre deux (2) : (concentrations initiales différentes «a différent de b »)

$$v = (a-x)(b-x) = \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (1)$$

$$v = k_2 \frac{a(2x_e - a)}{x_e^2} (x_e - x) \left(\frac{ax_e}{2x_e - a} - x \right)$$

Par analogie à une réaction simple d'ordre (2) et dont la concentration a ≠ b.

$$k = k_2 \frac{a(2x_e - a)}{x_e^2}$$

$$a = x_e \quad ; \quad b = \frac{ax_e}{2x_e - a}$$

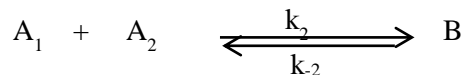
$$(1) \Leftrightarrow kt = \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

$$\Rightarrow k_2 \frac{a(2x_e - a)}{x_e^2} t = \frac{1}{\frac{a-x_e}{2x_e-a} - x_e} \ln \frac{x_e \left(\frac{ax_e}{2x_e-a} - x \right)}{\frac{ax_e(x_e-x)}{2x_e-a}}$$

⇒ C'est l'équation cinétique de deux réactions opposées d'ordre (2) par analogie à une réaction simple d'ordre (2) et dont les concentrations initiales sont différentes.

$$k_2 \frac{a(2x_e - a)}{x_e^2} t = \frac{1}{2x_e} \ln \frac{\left(\frac{ax_e^2}{2x_e-a} - xx_e \right)}{\frac{ax_e}{2x_e-a} (x_e - x)}$$

A.4. Réaction d'ordre (2) opposés à une réaction d'ordre (1)



à t=0	a	a	0
à t	a-x	a-x	x
à t _{eq}	a-x _e	a-x _e	x _e

Les expressions de vitesses :

$$\vec{v} = k_2(a-x)^2 = \frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad \vec{v} = k_{-1}x = \frac{d(a-x)}{dt}$$

$$v = \vec{v} - \vec{v} = k_2(a-x)^2 - k_{-1}x = \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (1)$$

A l'équilibre : $v = 0 \Rightarrow \vec{v} = \vec{v} \Rightarrow k_2(a-x_e)^2 - k_{-1}x_e = 0$

$$k_{-1} = k_2 \frac{(a-x_e)^2}{x_e} \dots \dots \dots (2)$$

On remplace (2) dans (1) :

$$v = k_2(a-x)^2 - k_2 \frac{(a-x_e)^2}{x_e} x$$

$$v = k_2 \left[(a-x)^2 - \frac{(a-x_e)^2}{x_e} x \right]$$

$$v = k_2(x_e - x) \left(\frac{a^2}{x_e} - x \right)$$

Par analogie à une réaction simple d'ordre (2) et dont les concentrations initiales sont différentes :

$$k = k_2 : a = x_e, b = \frac{a^2}{x_e}$$

$$kt = \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

$$kt = \frac{1}{\frac{a^2}{x_e} - x_e} \ln \frac{x_e \left(\frac{a^2}{x_e} - x \right)}{\frac{a^2}{x_e} (x_e - x)}$$

$$k_2 t = \frac{x^2}{a^2 - x^2} \ln \frac{x_e(a^2 - x x_e)}{a^2(x_e - x)}$$

⇒ C'est l'équation cinétique de deux réactions opposées l'une d'ordre (2) et l'autre d'ordre (1), par analogie à une réaction simple d'ordre (2) et dont les concentrations initiales sont différentes.

B. Equilibre et vitesse de réaction :

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

$$\vec{v} = \vec{k}[A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\vec{v} = \vec{k}[C]^\gamma [D]^\lambda$$

$$\text{à } t_{\text{eq}} : \vec{v} = \vec{v} \Rightarrow k[A]^\alpha [B]^\beta = \tilde{k}[C]^\gamma [D]^\lambda$$

$$\frac{\vec{k}}{\tilde{k}} = \frac{[C]^\gamma [D]^\lambda}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

En thermodynamique ce rapport se traduit par une constante que l'on appelle couramment *constante thermodynamique d'équilibre* ' K_e '.

On applique la loi d'action de masse :

$$K_e = \frac{(a_C)_e^c (a_D)_e^d}{(a_A)_e^a (a_B)_e^b}$$

Pour des solutions infiniment diluées, on assimile les activités aux concentrations et on réécrit la constante en fonction des concentrations :

$$K_e = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b}$$

$$(K_e)^\delta = \left(\frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b} \right)^\delta, \text{ Avec : } \delta = \frac{\alpha}{a} = \frac{\beta}{b} = \frac{\gamma}{c}$$

a, b, c, d: Coefficients stœchiométriques et $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$: les ordres partiels.

$$(K_e)^\delta = \left(\frac{[C]^\gamma [D]^\lambda}{[A]^\alpha [B]^\beta} \right) = \frac{\vec{k}}{\tilde{k}}$$

Exp : $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$

$$\vec{v} = \vec{k}[H_2][I_2], \quad \vec{v} = \tilde{k}[HI]^2$$

$$K_e = \frac{[HI]_e^2}{[H_2]_e [I_2]_e}$$

$$\text{à l'équilibre : } \vec{v} = \vec{v} \Rightarrow \frac{\vec{k}}{\tilde{k}} = \frac{[HI]_e^2}{[H_2]_e [I_2]_e}$$

Ce n'est possible lorsqu'es les deux chemins réactionnels (directe et inverse) suivent un processus élémentaire dans lequel on confond ordre et moléularité.

4.2. Réactions parallèles

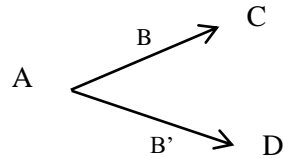
4.2.1. Généralités :

De nombreux systèmes surtout organique donnent lieu à des réactions parallèles. Elles correspondent au cas où les produits initiaux réagissent suivant deux ou plusieurs processus réactionnels indépendants.

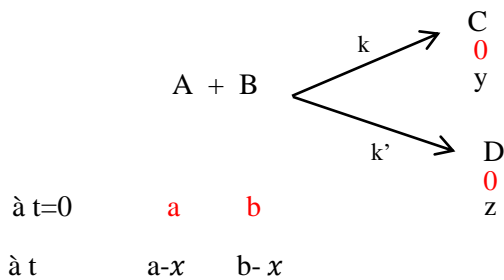
- Elles sont dite 'Jumelles' lorsqu'elles font appel au même réactif, c'est à dire :



- Elles sont dite concurrentes ou compétitives lorsque certain réactif B et B' ne sont pas communs aux deux réactions.



4.2.2. Réaction Jumelles :



$$v = k(a - x)^m (b - x)^n = \frac{dy}{dt}$$

$$v = k'(a - x)^{m'} (b - x)^{n'} = \frac{dz}{dt}$$

Loi de conservation de masse : $x = y + z$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$$

$$v = k(a - x)^m (b - x)^n + k'(a - x)^{m'} (b - x)^{n'}$$

m, n, m', n': sont les ordres partiels et \vec{k} et \vec{k}' sont les constantes de vitesse.

1^{er} cas : $m=m'$; $n=n'$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^m(b-x)^n + k'(a-x)^m(b-x)^n$$

$$\frac{dx}{dt} = (k+k')(a-x)^m(b-x)^n$$

$$\frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{dy}{dx} = \frac{k(a-x)^m(b-x)^n}{(k+k')(a-x)^m(b-x)^n} = \frac{k}{k+k'}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{k}{k+k'} \Rightarrow y = \left(\frac{k}{k+k'}\right)x$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{k'(a-x)^{m'}(b-x)^{n'}}{(k+k')(a-x)^m(b-x)^n} = \frac{k'}{k+k'}$$

$$\frac{z}{x} = \frac{k'}{k+k'} \Rightarrow z = \left(\frac{k'}{k+k'}\right)x$$

$$\Rightarrow \frac{y}{z} = \frac{k}{k'}$$

2^{ème} cas : $a=b$, $m \neq m'$, $n \neq n'$

$$\frac{dy}{dt} = k(a-x)^m(a-x)^n = k(a-x)^{m+n}$$

On pose $m+n = \nu$; $m'+n' = \nu'$

$$\frac{dy}{dt} = k(a-x)^\nu$$

$$\frac{dz}{dt} = k'(a-x)^{m'}(a-x)^{n'} = k'(a-x)^{\nu'}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = k(a-x)^\nu + k'(a-x)^{\nu'}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k(a-x)^\nu}{k(a-x)^\nu + k'(a-x)^{\nu'}}$$

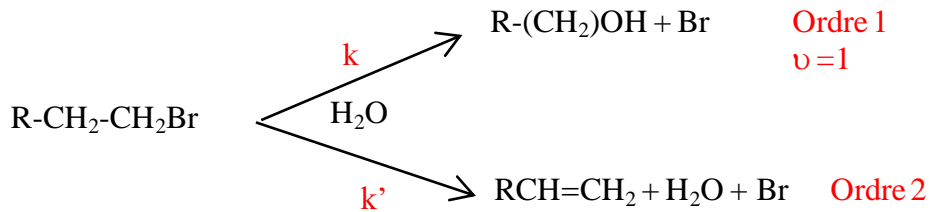
$$\Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{k}{k+k' \frac{(a-x)^{\nu'}}{(a-x)^\nu}} = \frac{k}{k+k'(a-x)^{\nu'-\nu}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k'}{k}\right)(a-x)^{\nu'-\nu}}$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{k'(a-x)^{\nu'}}{k(a-x)^\nu + k'(a-x)^{\nu'}}$$

On pose : $r = \frac{k'}{k} \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{1}{1+r(a-x)^{v'-v}}$

Cas ou $v' - v = 1$:

Citons un exemple : l'hydrolyse des halogénures d'alkyle



$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{1+r(a-x)} \Rightarrow dy(1+r(a-x)) = dx, \text{ avec } r = \frac{k'}{k}$$

$$\Rightarrow dy + rady - rxdy = dx$$

$$\Rightarrow dy + rady = dx + rxdy \dots \dots (*)$$

L'intégrale de cette expression (*) donne :

$$yr = \ln(1+ra) - \ln[1+r(a-x)]$$

$$\Rightarrow$$

$$yr = \frac{\ln(1+ra)}{1+r(a-x)} \dots \dots (1)$$

L'étude graphique de la fonction $y = f(x)$ de la relation (1), nous permet de déterminer le rapport $r = \frac{k'}{k}$

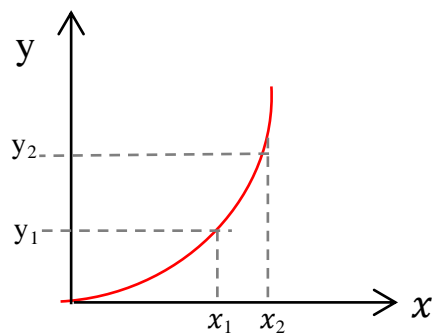
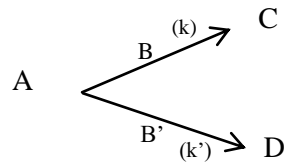


Figure 13 : détermination du rapport « r »

4.3. Les réactions compétitives



	A	B	B'	C	D
à t=0	a	b	b'	0	0
à t	a-x	b-y	b'-z	y	z

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = k(a-x)^m (b-y)^n \\ \frac{dz}{dt} = k'(a-x)^{m'} (b'-z)^{n'} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^m (b-y)^n + k'(a-x)^{m'} (b'-z)^{n'}$$

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{k'} (a-x)^{m-m'} \frac{(b-y)^n}{(b'-z)^{n'}}$$

Le traitement mathématique de cette expression est plus complexe, pour cela on va imposer des conditions spécifiques pour aboutir à la résolution.

1^{er} cas : m=m' ; n=n'=1

$$\int \frac{dy}{dz} = \int \frac{k}{k'} \frac{(b-y)}{(b'-z)} \Rightarrow \ln(b-y) + cte = \frac{k}{k'} \ln(b'-z)$$

La constante aux conditions initiales : y = 0, z = 0 \Rightarrow cte = $\frac{k}{k'} \ln b' - \ln b$

$$\ln \frac{b-y}{b} = \frac{k}{k'} \ln \frac{b'-z}{b'}$$

2^{ème} cas : m=m' ; n=n'=2

On trouve :

$$\frac{1}{b-y} - \frac{1}{b} = \frac{k}{k'} \left(\frac{1}{b'-z} - \frac{1}{b'} \right)$$

3^{ème} cas : m=m' ; n=1 ; n'=2

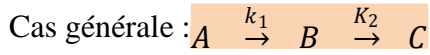
On trouve :

$$\ln \frac{b}{b-y} = \frac{k}{k'} \left(\frac{1}{b'-z} - \frac{1}{b'} \right)$$

4.4. Les réactions successives

Ce sont des réactions non réversible et le cas le plus simple et celui de deux réactions successives d'ordre 1.

Citons un exemple: *saponification d'un diesters*



$[A]_0 = a$; $x = [A]$ transformée en temps (t) .

$y = [B]_t$; $z = [C]_t$ formée au temps (t)

$x = y + z$ (conservation du nombre de mole)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{dz}{dt} = k_2[B] \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \dots \dots \dots (3), \text{ avec } [B]_0 = [C]_0 = 0$$

Après l'intégration de l'expression (1), on obtient : $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \dots \dots \dots (4)$

On remplace (4) dans (3), on obtient :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \dots \dots \dots (5)$$

Cette nouvelle équation admet comme solution :

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

Aux conditions initiales : $\lambda = \frac{-k_1}{k_2 - k_1} [A]_0$

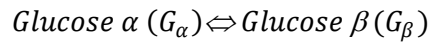
$$[B] = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

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

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

Exercice :

Le glucose α , (G_α) se transforme réversiblement en Glucose β selon la réaction suivante :



En solution aqueuse et à 25°C, la constante de vitesse directe $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{m}^{-1}$, celle de vitesse de réaction inverse $k_{-1} = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{m}^{-1}$.

$$t=0 ; [G_\alpha] = a_0 ; [G_\beta] = b_0 = 0$$

$$t[G_\alpha] = a ; [G_\beta] = b$$

On prend « y » la fraction de glucose α ayant réagit.

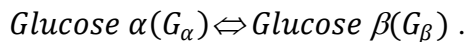
A. On suppose que la réaction directe (RD) et la réaction inverse (RI) ne comporte qu'une seule étape. Donner l'ordre et la molécularité pour les deux réactions

B. Exprimer $\overline{v}_1 = f(a) ; v_1 : \text{vitesse de RD}$

$$\overline{v}_2 = f(b) ; v_2 : \text{vitesse de RI}$$

- ✓ Exprimer v_1 et $v_2 = f(a_0, y)$
- ✓ Donner la vitesse nette de la réaction
- ✓ En déduire l'expression de $\frac{dy}{dt} = f(k_1, k_{-1})$
- ✓ A l'équilibre, préciser la valeur de v (vitesse globale). En déduire l'expression et la valeur de la constante d'équilibre.
- ✓ Calculer les concentrations de G_α et G_β sachant que $a_0 = 0.1 \text{ mol/L} ; b_0 = 0$.

Solution :



$$t=0 \quad \quad \quad a_0 \quad \quad \quad 0$$

$$\text{à } t \quad \quad \quad a = a_0(1-y) \quad \quad \quad b = a_0 y$$

A. Une seule étape :

⇒ Ordre de la réaction directe (RD) = molécularité (1 seule molécule) = 1

⇒ Ordre de la réaction inverse (RI) = molécularité = 1

B.

$$\overline{v}_1 = k_1 a \Rightarrow \overline{v}_1 = k_1 a_0(1 - y)$$

$$\overline{v}_2 = k_{-1} b \Rightarrow \overline{v}_2 = k_{-1} a_0 y$$

$$\Rightarrow v = \overline{v} - \hat{v} = k_1 a - k_{-1} b$$

$$v_{nette} = k_1 a_0(1 - y) - k_{-1} a_0 y \dots \dots (1)$$

$$v_{nette} = -\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt}$$

$$v_{nette} = \frac{-d[a_0(1 - y)]}{dt} = \frac{d(a_0 y)}{dt} = a_0 \frac{dy}{dt}$$

$$(1) \Leftrightarrow k_1 a_0(1 - y) - k_{-1} a_0 y = a_0 \frac{dy}{dt}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(1 - y) - k_{-1} y$$

A l'équilibre : $\overline{v} = \hat{v} \Rightarrow v = 0$

$$k_1 a_0(1 - y) = k_{-1} a_0 y$$

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

$$k_e = \frac{[G_\beta]_e}{[G_\alpha]_e} = \frac{a_0 y}{a_0(1 - y)} = \frac{y_e}{1 - y_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 1.875$$

$$\frac{y_e}{1 - y_e} = 1.875$$

$$y_e = 1.875 - 1.875 y_e \Rightarrow y_e = 0.65$$

$$[G_\alpha]_e = a_0(1 - y) = 0.1(1 - 0.65) = 0.035 \text{ mol/L}$$

$$[G_\beta]_e = a_0 y = 0.1 * 0.65 = 0.065 \text{ mol/L}$$

Références

- [1] A. Azzouz, Cinétique Chimique, Editions Berti, Tipaza, 1991.
- [2] A. Derdour, Cours de Cinétique Chimique, Editions OPU, Alger, 1988.
- [3] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut et O. Zahraa, Cinétique et Catalyse, Editions Technique & Documentation, Paris, 1996.
- [4] M. A. OTiuran et M. Robert., Thermodynamique chimique, Presses Universitaires de Grenoble, 1997.
- [5] R Ouahès, B Devallez, Chimie générale, PUBLISUD 4^{ème} édition, 1997.
- [6] Paul Arnaud, Exercices résolus de chimie physique. Dunod Paris 3^{ème} édition, 2008.
- [7] A. Choukchou-Braham, M.A.Didi, Cinétique chimique et catalyse, 2^{ème} édition, 2010.
- [8] M. Gruia, M. Polisset, La chimie générale (cinétique chimique) au PCEM, 2001.
- [9] G.Scacchi, M.Bouchy, J.F.Foucaut, O.Zahraa, R.Fournet, Cinétique et catalyse, 2^{ème} édition, 2011.