



République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued



Faculté de la Technologie
Département de génie des procédés et pétrochimie
(GP) 2ème année LMD

كلية التكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

Cour

Chimie Cinétique

2ème GP

2019/2020

Préparée par : **Dr. A. TABET**

Introduction

Cinétique chimique : étude des processus par lesquels les changements chimiques se produisent avec le temps (vitesses des réactions, facteurs influant celles-ci mécanisme réactionnel).

Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

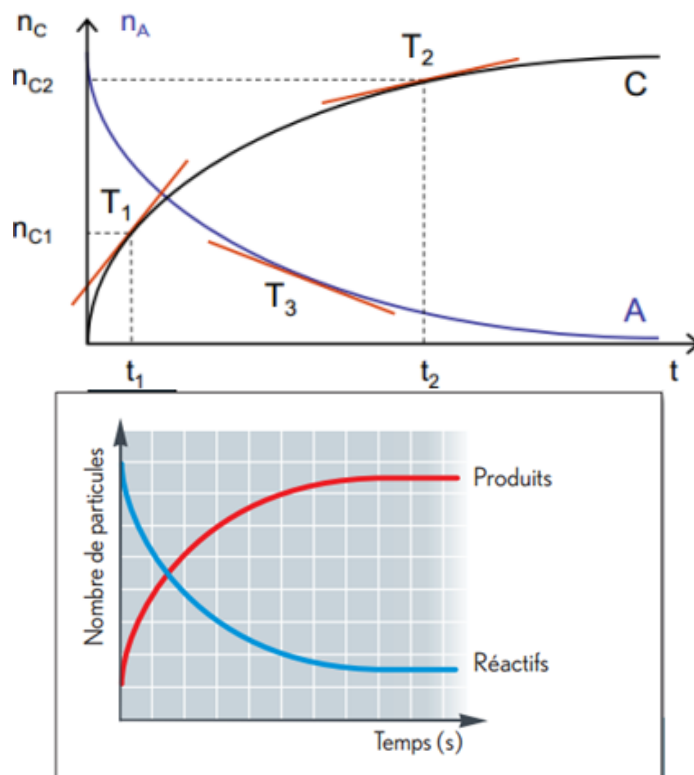
1. La concentration des réactifs ; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.
2. La température ; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
3. La surface de contact ; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la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

I.1. Définition de la vitesse de réaction

I.1.1. Vitesse moyenne

La vitesse d'une réaction chimique v est le rapport entre la variation de concentration (ou quantité de matière, pression, pouvoir rotatoire etc...) et le temps.

- ✓ Ici on s'intéresse à la quantité de produit formé, on parlera ainsi d'une **vitesse de formation (courbe C)**.
- ✓ Par contre, si on s'intéresse à un réactif, dont la quantité diminue en fonction du temps, on parlera de **vitesse de disparition (courbe A)**.



On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné. Cette vitesse est égale à la quantité de matière en produit formé entre t_1 et t_2 divisée par l'écart entre ces deux temps (La vitesse d'une réaction chimique v est une valeur absolue de la tangente à la courbe en dessus) :

$$v = \left| \frac{dn}{dt} \right| = \left| \frac{\Delta n}{\Delta t} \right| = \left| \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \right|$$

n_i : nombre de molécules de réactif i à l'instant t

$$v = \left| \frac{dN}{V dt} \right| = \left| \frac{\Delta N}{V \Delta t} \right| = \left| \frac{N_2 - N_1}{V(t_2 - t_1)} \right|$$

N_i : nombre de moles de réactif i à l'instant t

V : volume de réacteur

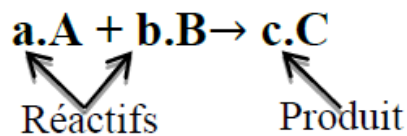
A l'instant $t = 0$ la vitesse de formation du produit est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe pour $t = 0$.

I.1.2. Vitesse instantanée

□ Avancement de la réaction

L'avancement de la réaction est une grandeur exprimée en mole, qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours d'une transformation chimique.

Soit la réaction :



a, b, c : Coefficients stœchiométriques

à t=0	n_{A0}	n_{B0}	n_{C0}
à un instant t	n_{At}	n_{Bt}	n_{Ct}
à un instant dt	$dn_{At} = n_{A0} - \delta n_A$	$dn_{Bt} = n_{B0} - \delta n_B$	$dn_{Ct} = n_{C0} - \delta n_C$

$$-\frac{dn_{At}}{a} = -\frac{dn_{Bt}}{b} = +\frac{dn_{Ct}}{c} = d\delta$$

dδ : Avancement de la réaction [mole]

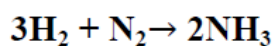
La **vitesse instantanée**, exprimée en mol/s, correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$v_A = \frac{d\delta}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt}$$

{ "-" il s'agit des réactifs
 "+" il s'agit des produits

Exemple :



$$v_{\text{H}_2} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}$$

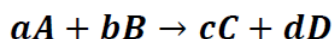
$$v_{\text{N}_2} = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt}$$

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$$

I.1.3. Vitesse généralisation

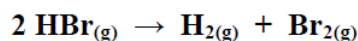
On définit la **vitesse générale de réaction** comme étant la vitesse de la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stœchiométrique dans l'équation chimique équilibrée.

Soit la réaction :



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

Exemple



$$v = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{HBr}_r]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

I.2. Conversion

Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique.

La conversion "X" de l'espace A

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = 1 - \frac{n_A}{n_{A0}} (<1)$$

Avec

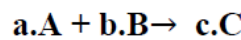
n_{A0} : nombre de mole initial de A

n_A : nombre de mole de A à l'instant "t"

I.3. Relation entre l'avancement de la réaction et la conversion

$$\int_0^\delta d\delta = \int_{n_{i0}}^{n_i} \frac{dn_i}{\nu_i}$$

ν_i : Coefficients stœchiométrique
Pour le constituant "A"



$$\delta_i = \frac{n_i - n_0}{\nu_i}$$

$$\delta_A = \frac{n_A - n_0}{\nu_A} = \frac{n_A - n_{A0}}{-a} = \frac{n_{A0} - n_A}{a}$$

$$a \cdot \delta_A = n_{A0} - n_A \quad \text{Soit} \quad X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1)$$

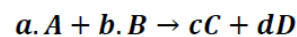
$$x_A \cdot n_{A0} = n_{A0} - n_A \quad (2)$$

$$(1)=(2) \Leftrightarrow a \cdot \delta_A = x_A \cdot n_{A0}$$

$$X_A = \frac{a \cdot \delta_A}{n_{A0}}$$

I.4. Tableau d'avancement d'une réaction chimique

Soit la réaction



Equation cinétique		$a.A + b.B \rightarrow cC + dD$			
		$a.A$	$b.B$	cC	dD
Etat du système	Avancement	n_A	n_B	n_C	n_D
Etat initiale	0	n_{A0}	n_{B0}	0	0
En cours de transformation " Intermédiaire"	x	$n_{A0} - a \cdot x$	$n_{B0} - b \cdot x$	$c \cdot x$	$d \cdot x$
État final	$x_f = x_{max}$	$n_{A0} - a \cdot x_f$	$n_{B0} - b \cdot x_f$	$c \cdot x_f$	$d \cdot x_f$

Exemple : L'oxyde de cuivre réagit avec le carbone pour former du dioxyde de carbone et du cuivre métal. Soit 0.020 mol de CuO et 0.050 mol de C.

Équation cinétique		$2\text{CuO}_s + \text{C}_s \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cu}_s$			
		CuO	C	CO	Cu
État du système	Avancement	n_{CuO}	n_{C}	n_{CO}	n_{Cu}
EI	0	0.020	0.050	0	0
Intermédiaire	x	$0.020 - 2 \cdot x$	$0.050 - x$	x	$2 \cdot x$
EF	$x_f = 0.010$	0	0.040	0.010	0.020

Recherche de la valeur x_f : C'est-à-dire du réactif limitant.

$$n_{\text{CuO}} = 0 \text{ Si } 0.020 - 2 \cdot x = 0 \text{ soit } x = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}} = 0 \text{ Si } 0.050 - x = 0 \text{ soit } x = 0.050 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est celui qui disparaît le premier.

$0.010 < 0.050$ donc le réactif limitant est CuO

$$\text{et } x_{\text{max}} = 0.010 \text{ mol}$$

Le carbone C est en excès par rapport à l'oxyde de cuivre ().

Remarque

- ✓ Les réactifs sont proportionnelles à leurs coefficients stœchiométriques \Rightarrow un mélange stœchiométrique et avancement maximal.

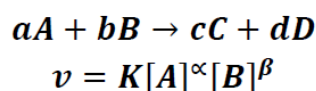
II. Lois simples des vitesses de réactions chimiques

II.1. Ordre de réaction

II.1.1. Constante de vitesse et ordre de la réaction

L'expérience montre que la vitesse d'une réaction complète s'effectue à température constante peut se mettre selon la forme suivante :

Soit la réaction



Avec

K : Constante de vitesse qui dépend de la température, coefficient de vitesse est une mesure de la vitesse d'une réaction chimique.

α et β : Ordres partiels de la réaction

$\alpha + \beta$: Ordre globale de la réaction

D'une manière générale

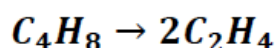
$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{+1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{+1}{d} \frac{d[D]}{dt} = K[A]^\alpha [B]^\beta$$

II.1.2. Molécularité

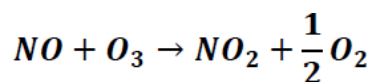
- ☼ C'est le nombre des espaces chimiques participant dans la réaction chimique (molécules, ions, ...).
- ☼ la molécularité ne peut prendre que la valeur 1, 2, 3.

Exemple

◆ La décomposition du cyclobutane, fait intervenir une seule molécule de cyclobutane lors de la décomposition. La molécularité est égale à un et La réaction est dite *monomoléculaire*.



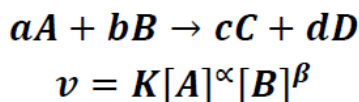
◆ Il y a participation de deux molécules dans la réaction chimique. On dira que la molécularité est égale à deux. On parle alors de réaction *bimoléculaire*.



Remarque : Les réactions monomoléculaires le sont moins, les réactions bimoléculaires sont les plus fréquentes et les réactions trimoléculaires sont beaucoup plus rares.

Règle de Van't Hoff

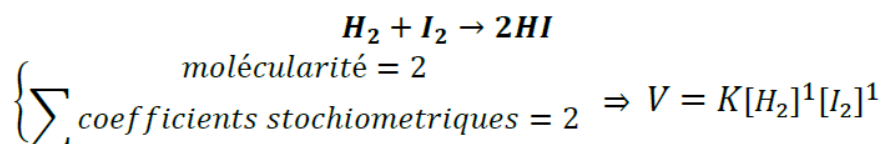
Soit la réaction



Si la molécularité = la somme des coefficients stœchiométrique (a+b) = l'ordre de la réaction = la molécularité

$$\begin{cases} \alpha = a \\ \beta = b \end{cases} \Rightarrow v = K[A]^a [B]^b$$

Exemple

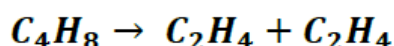


II.1.3. Réaction élémentaire et mécanisme réactionnel

Lorsqu'une réaction s'effectue simplement en une seule étape, faisant intervenir seulement les réactifs, on dit qu'il s'agit d'une réaction élémentaire.

Exemple

La décomposition thermique du cyclobutane en phase gazeuse en deux molécules d'éthylène :



II.2. Influence de la température sur la vitesse de la réaction

La température a une importance capitale sur la vitesse de la réaction, enfin pour presque toute la réaction, la vitesse croit d'une manière promené avec la température.

☼ Relation empirique d'ARRHENIUS

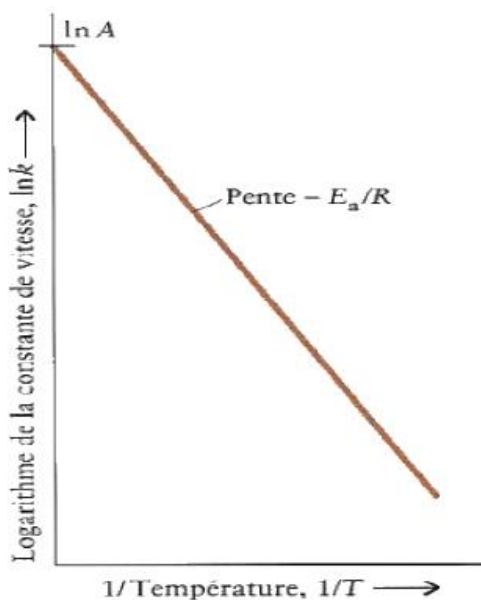
$$K = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

K : Constante de vitesse

T : Température (K)

E_a : Energie d'activation (cal/mole ; J/mole)

R : Constante des gaz parfait (8.314 J/mole.K)



A : facteur de fréquence (même unité que K)

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

Exemple

La décomposition de NO_2 suite une loi du type $V=K[\text{NO}_2]$. On trouve les valeurs de constante de vitesse à différents de températures.

T(K)°	502	603.2	627	651.5	656
K(h⁻¹)	522	755	1700	4020	5030

- Vérifier que ci donner abaisse à la loi d'arrhenius.

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

III : Méthodes de mesure de la vitesse de réaction

III.1.Méthodes chimiques

Ce sont des méthodes de dosage par prélèvement d'échantillon à différents temps de réaction.

Les étapes nécessaires pour effectuer ce prélèvement sont schématisées comme suit :

Réaction chimique (température constante : thermostat)



Echantillon (prélèvement)



Trempe chimique (arrêt de la réaction par refroidissement)



Dosage (acidimétrie, précipitation, complexation, oxydo-réduction....)

III.2.Méthodes physiques

Ce sont des méthodes basées sur l'enregistrement (ou la lecture) d'une grandeur physique liée à la concentration d'un réactif, ou à l'évolution d'un phénomène. L'objectif n'est pas d'étudier les méthodes d'analyse mais de citer quelques unes qui sont largement utilisées.

- **Calorimétrie :**

Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité de chaleur au cours de la réaction. Si cette quantité est faible, on parle du microcalorimétrie.

- **Gravimétrie :**

Il s'agit de suivre la perte de poids d'une réaction. Si la réaction se fait à haute température on utilisera une thermo-balance qui est une balance précise même à haute température.

- **Méthodes nanométriques :**

On suit la variation de la pression pour une réaction en phase gazeuse lorsqu'il y a variation du nombre de moles.

- **Méthodes électrique**

Ces méthodes sont adaptées aux réactions qui mettent en jeu des ions en solutions aqueuses.

On peut citer : la conductimétrie, la potentiométrie, la pH-métrie. En effet la conductivité, le pH ou la ddp entre deux électrodes sont indirectement liés au degré d'avancement de la réaction.

• Polarimétrie

Elle est utilisée lorsqu'il y a des composés optiquement actifs. Quand la lumière polarisée traverse une cellule de longueur l contenant un réactif optiquement actif de concentration C , le plan de polarisation de la lumière dévie d'un angle α :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot l \cdot C ; \alpha_0 \text{ pouvoir rotatoire spécifique.}$$

Spectrophotométrie

L'intensité des spectres d'absorption IR, UV et Visible permet de déterminer la concentration de l'espèce absorbante.

V. Cinétique formelle des réactions composées

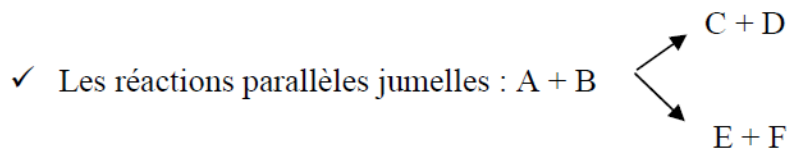
Introduction

Dans un mécanisme les réactions élémentaires se combinent de différentes manières et de ce fait on distingue :

a) Les réactions opposées (réversibles ou équilibrées) : $A + B \rightleftharpoons C + D$

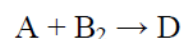
b) Les réactions parallèles :

b) Les réactions parallèles :



Les réactifs sont communs et les produits différents.

✓ Les réactions parallèles compétitives : $A + B_1 \rightarrow C$



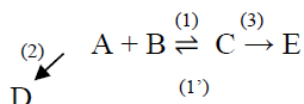
A est un réactif commun et B_1 et B_2 se sont deux réactifs spécifiques ou des co-réactifs.

c) Les réactions successives (consécutives) : $A + B \rightarrow C + D \rightarrow E + F$

Ces réactions sont appelées les réactions **composées**.

Exercice d'application :

Déterminer le sens de chaque flèche.



(1) et (2) : réactions composés parallèles jumelles.

(1) et (1') : réactions composés opposées.

(1) et (3) : réactions composés successives.

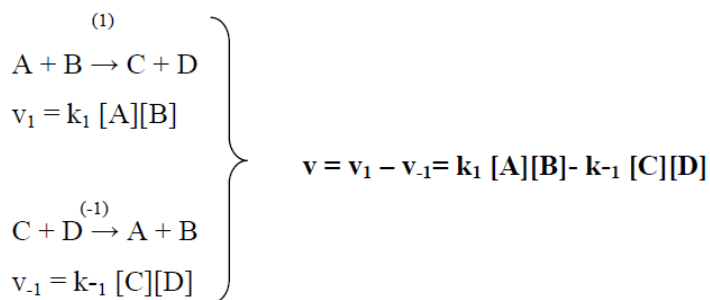
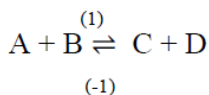
(1') et (2) : réactions composés successives.

V.1. Réactions opposées

Exemples :

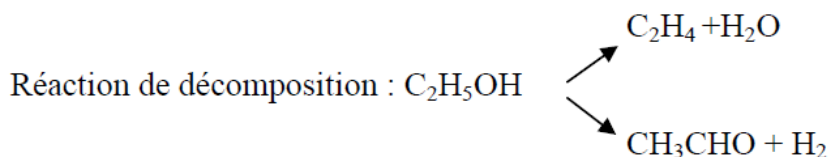
Réaction d'estérification : $R\text{-COOH} + R'\text{OH} \rightleftharpoons R\text{-COOR}' + \text{H}_2\text{O}$

Formation de l'iodure d'hydrogène : $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$



V.2. Réactions parallèles

Exemples :

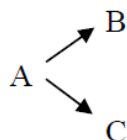




V.2.1. Le rendement et la sélectivité

Ils mesurent la performance ou la qualité d'une transformation chimique.

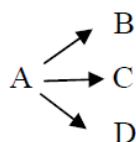
- Le rendement r_c c'est la fraction d'un réactif qui s'est en un produit donné.



$X_B = r_B$: partie de A qui s'est transformée en B. Il est dit aussi taux de transformation.

$$r_B = \frac{[B]}{[A]_0} < 1 ; \quad r_C = \frac{[C]}{[A]_0} < 1$$

- ❖ La sélectivité S c'est le rapport d'une quantité d'un produit à la quantité d'un autre produit.



$$S_1 = \frac{[B]}{[C]} ; \quad S_2 = \frac{[B]}{[D]} ; \quad S_3 = \frac{[C]}{[D]}$$

Si $S > 1$: Réaction bénéficière par rapport à tel produit.

Remarque :

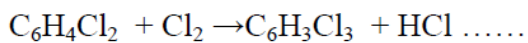
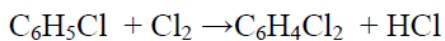
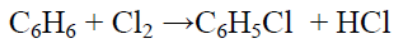
- ✓ Quand on a plusieurs produits on parlera de préférence de r .
- ✓ Si on a un couple de produits on parlera de préférence de S .

V.3. Réactions successives

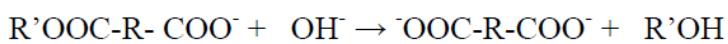
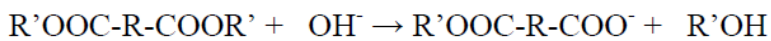
On les appelle aussi : réactions consécutives ou réactions en cascade. Ces réactions produisent des intermédiaires qui disparaissent.

Exemples :

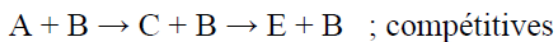
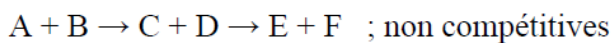
Chloration du Benzène :



Saponification d'un diester :



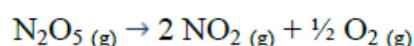
En réalité on distingue les cas suivants selon la participation ou non d'un réactif initial dans les étapes suivantes :



Bon courage

Série d'exercices de Cinétique Chimique

Exercice N°1: En mesurant la constante de vitesse de la réaction suivante à différentes températures, on a obtenu les résultats suivants :



T (°C)	0	25	35	45	55	65
K (S ⁻¹)	810 ⁻⁷	3,510 ⁻⁵	1,410 ⁻⁴	510 ⁻⁴	1,510 ⁻³	4,910 ⁻³

Déterminez graphiquement les paramètres suivants :

- 1°) L'énergie d'activation
- 2°) Le facteur de fréquence k₀
- 3°) La constante de vitesse à 30°C

Exercice N°2: Soit la transformation suivante : Ester + base → Sel + alcool

on dose la base restante en solution, et on trouve ceci :

Temps (S)	0	150	300	450	600	750
[Base] mole/l	10 ⁻²	7.710 ⁻³	6.2510 ⁻³	5.2510 ⁻³	4.5510 ⁻³	410 ⁻³

- 1°) Tracez la courbe donnant [Base] en fonction du (Temps)
- 2°) Déterminez la vitesse moyenne entre les instants t=150 s et t= 450 s

Exercice N°3 :

Au cours de la réaction : $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut, à un instant t₁ donné, $v_{d1}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

En déduire (à cet instant) la valeur de v₁, la vitesse globale de la réaction, ainsi que celles de v_{f1}(NO₂) et v_{f1}(O₂), vitesses de formation (d'apparition) des deux produits.

Exercice N°4:

On étudie la saponification du méthanoate d'éthyle qui produit de l'éthanol et l'ion méthanoate.

- 1- A $t = 0$, on dispose de 0,01 mol/L de soude et d'ester. On suit l'évolution de la réaction au cours du temps et on note les résultats suivants à 25°C:

t en s	0	180	240	300	360
[alcool] en mmol/L	0	2.6	3.17	3.66	4.11

a) Montrer que la réaction est d'ordre global 2.

b) En déduire dans l'hypothèse la plus simple, les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

- 2- Calculer en précisant les unités, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

Exercice N°5:

La concentration initiale d'un réactif A consommé par une réaction d'ordre zéro du type : $A \rightarrow B+C$ est divisée par 3 en 40s. Déterminer son temps de demi-réaction.

Exercice N°6:

Au cours d'une réaction de décomposition, on remarque que le $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale est égal à 100 secondes.

1°) Quel est l'ordre de la réaction ?

2°) Au bout de combien de temps, 80% du produit de départ aura-t-il disparu ?

Exercice N°7:

Soit une réaction du 2^{ème} Ordre : $A + B \rightarrow C$. Pour A et B, les [] initiales sont égales à 6 moles. Après 2 secondes, la $[A] = 4$ moles. Quelle est la $[C]$ après 4 secondes ?