

La cinétique chimique

Rappel

Le mécanisme réactionnel

Chaque réaction a une vitesse de transformation propre, indépendante de sa stœchiométrie et de ses paramètres thermodynamiques.



En fait une transformation chimique est souvent complexe et se déroule en plusieurs étapes. Elle se caractérise par un chemin (ou mécanisme) réactionnel :

Etape élémentaire

Etape Lente

mécanisme réactionnel (cinétique)

Réactifs

Produits

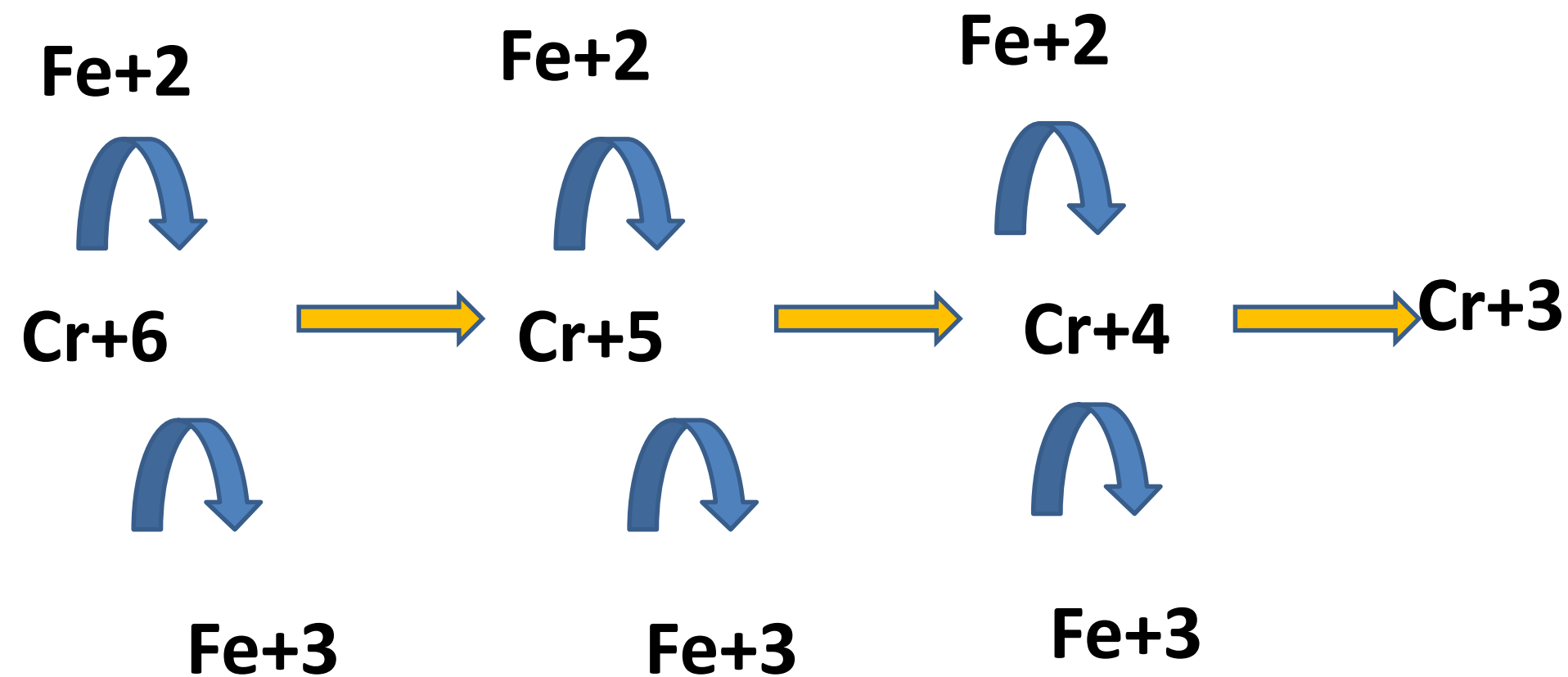
bilans massique et énergétique

Exemple



Collision simultanée de 12 ions et transfert simultané de 3 électrons :

impossible ! La réduction se fait électron par électron



Chaque étape de réduction est encore scindée en sous-étapes

La vitesse de transformation est déterminée par l'étape la plus lente, appelée étape cinétiquement déterminante

Vitesse de réaction

La vitesse de réaction v est la rapidité de **disparition** d'un **réactif** ou d'**apparition** d'un **produit**. En $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Exemple : la décomposition de l'eau oxygéné



À $t = t_1 : [\text{O}_2]_1$ et à $t = t_2 > t_1 : [\text{O}_2]_2 > [\text{O}_2]_1$

$$v(\text{O}_2) = \frac{[\text{O}_2]_2 - [\text{O}_2]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

La relation entre $v(H_2O_2)$ et $v(O_2)$ est donnée par la stoechiométrie de la réaction.

2 moles de H_2O_2 \longrightarrow **1** mole de O_2

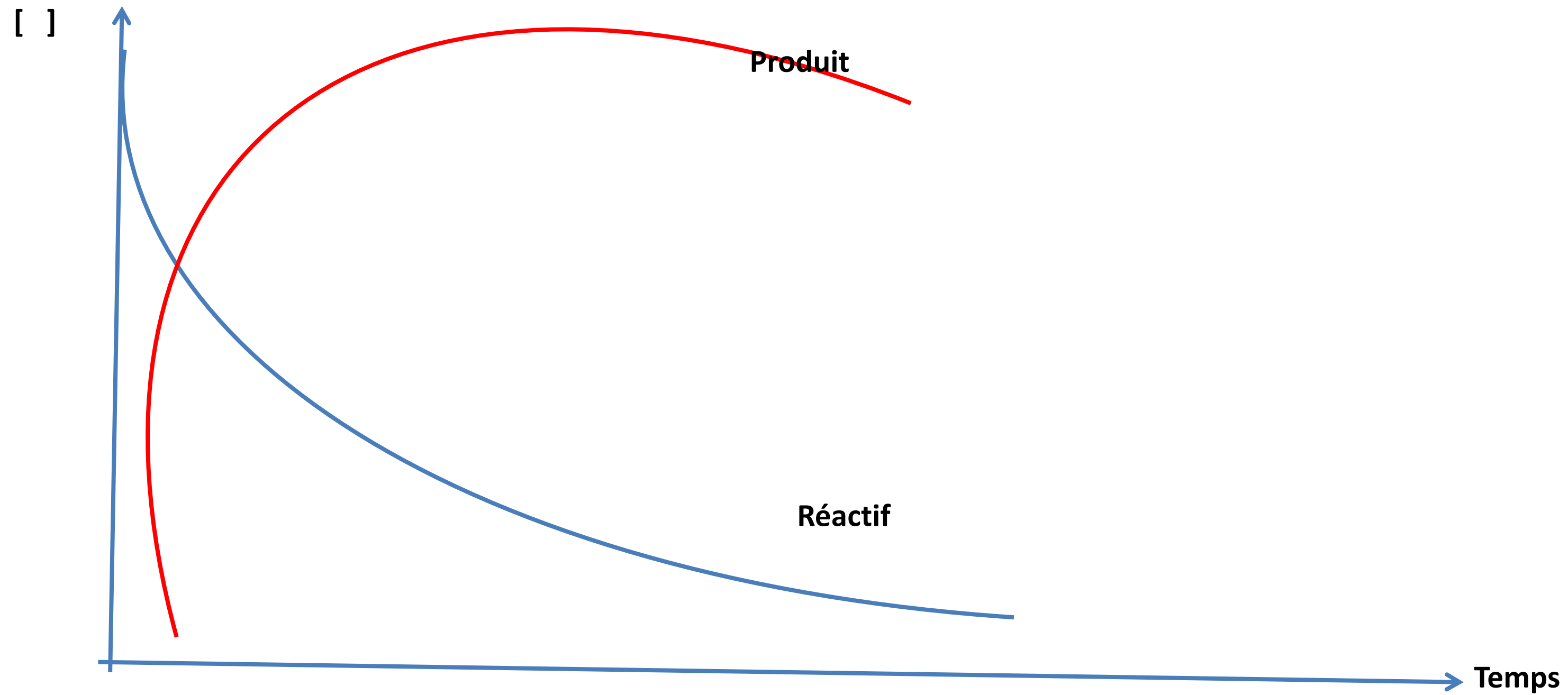
$$v(H_2O_2) = 2 v(O_2)$$

- **Vitesse instantanée de réaction**

Une notion plus avancée est celle de vitesse instantanée, définie au moyen des dérivées :

$$v = - \frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$
$$v = + \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

Le signe – est introduit afin que la vitesse soit toujours un nombre positif



Pour une réaction de type



$$V = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Les lois de vitesse

- La vitesse d'une réaction dépend de:
- Concentration , Température, la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur .

$$v = f([], T, \text{cat./inh.})$$

Loi de vitesse expérimentale: $v = f ([])$



$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \dots$$

$k = k(T) = \text{constante de vitesse ; unités : } M^{-(\alpha+\beta+\gamma+\dots-1)}s^{-1}$

- $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ sont les **ordres partiels** de réaction p.r. à A, B, C, ...
- $\alpha+\beta+\gamma+\dots$ est **l'ordre total** de réaction.

Comme celle de K, les valeurs α, β, γ doivent être déterminées expérimentalement.

- il n'y a aucune relation prévisible entre les coefficients stoechiométriques et les ordres de réaction
 $\alpha \neq a, \beta \neq b, \gamma \neq c$

L'ordre d'une réaction nous permet de mieux saisir l'effet des concentrations des réactifs sur la vitesse.

$\alpha = 1$ et $\beta = 2$, la vitesse pour cette réaction est $v = k[A][B]^2$

La réaction est de l'ordre de **1** en A et **2** en B et de l'ordre global **3**.

Supposant qu'initialement $[A] = 1M$ et $[B] = 1M$

Si on double la concentration de A et que [B] reste constant, on double également la vitesse

$$[A] = 1 M, v_1 = k[1][1]^2$$

$$[A] = 2M, v_2 = k[2][1]^2 = 2v_1$$

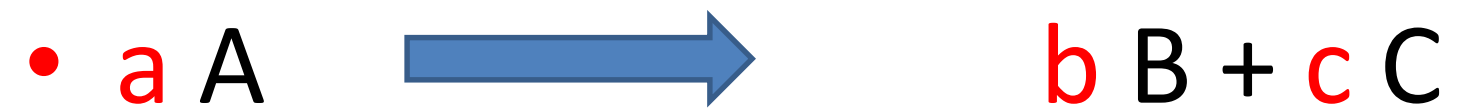
Même si on double la concentration de B de 2 et que [A] reste constant,

La vitesse de réaction augmentera d'un facteur de **4**.

Si pour une réaction donnée, $\alpha = 0$ et $\beta = 1$, la loi de vitesse $v = [A]^0[B] = k[B]$, la vitesse est indépendante de la concentration de A.

Relation concentration/temps : Equation Cinétique

- **Systeme comportant un seul reactif.**



- $v = - 1/a \, d[A]/dt = k [A]^\alpha$

- La vitesse possède un ordre α par rapport à A.

- **a) Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$**

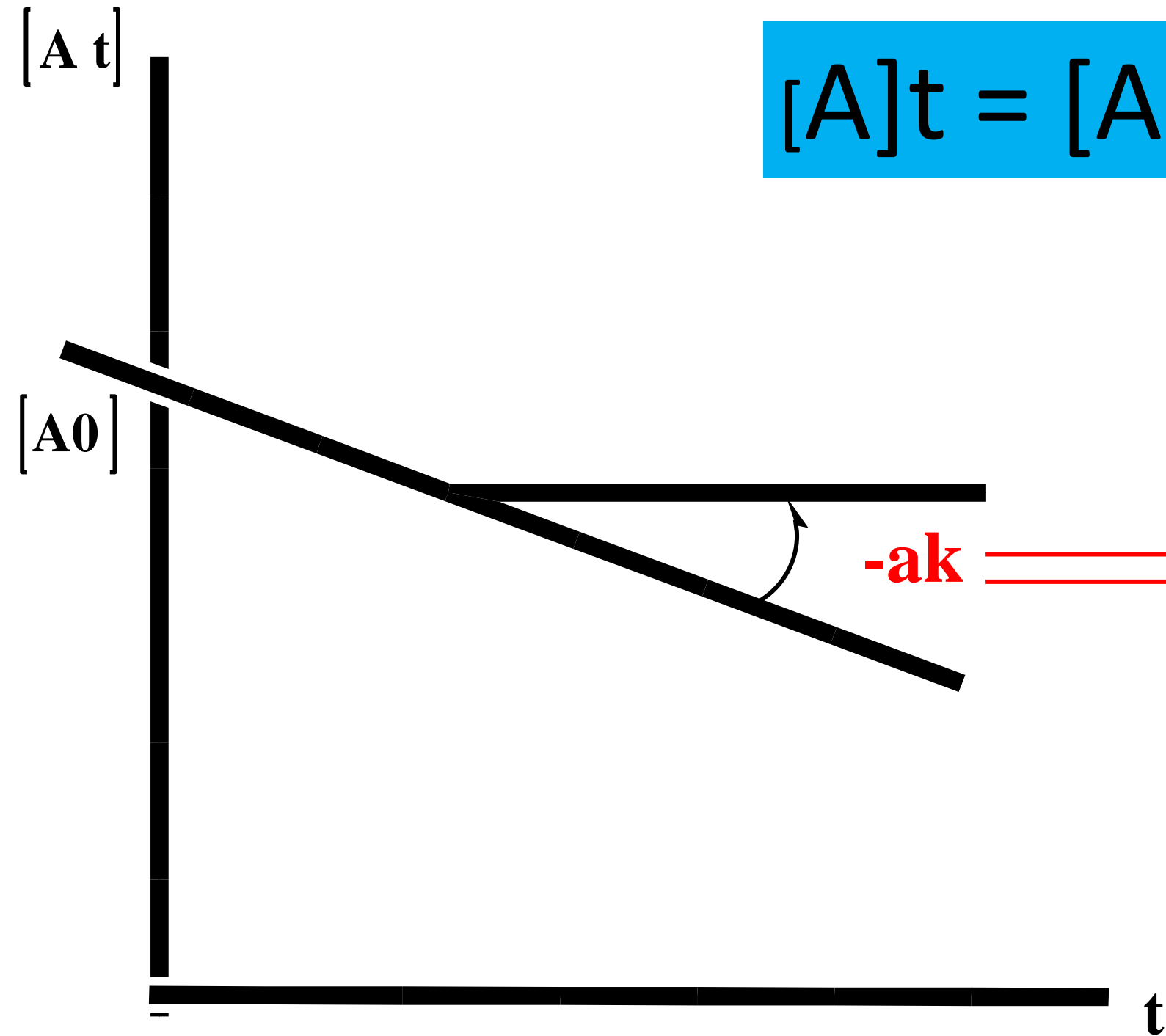
$$v = - 1/a \, d[A]/dt = k [A]^0 = K$$

$$d[A] = - a k \, dt \implies$$

on intègre

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A] = - a k \int_{t=0}^t dt \text{ Après intégration : } [A]_t - [A]_0 = - a k t$$

$$[A]_t = [A]_0 - a k t$$



$$[A]_t = [A]_0 - a k t$$

$-ak \implies$ pente

Ordre 0 : $v = k = \text{constante}$
 k en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Loi du 1^o ordre

Nous supposons qu'une réaction chimique se déroule selon une loi de 1er ordre et calculons l'évolution des concentrations en fonction du temps

Réactif R  Produit P

$$t = 0 [R] = [R]_0$$

$$t = t [R] = [R]$$

Puisque la loi de vitesse est de premier ordre, nous pouvons écrire:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k [R]^1$$

k est la constante de vitesse de 1^{er} ordre en s⁻¹ (mn⁻¹, h⁻¹)

$$\frac{d[R]}{[R]} = -k dt$$

Séparons les variables : équation différentielle de 1er ordre sans second terme .

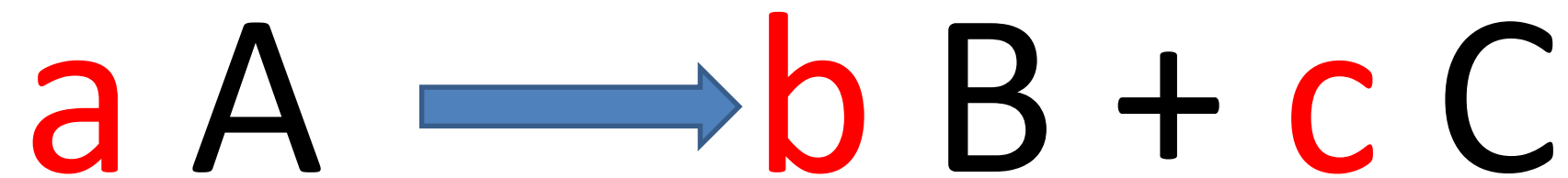
L'intégration entre $\{[R]_0, 0\}$ et $\{[R], t\}$ donne:

La loi de vitesse
intégrée pour
une réaction
d'ordre 1

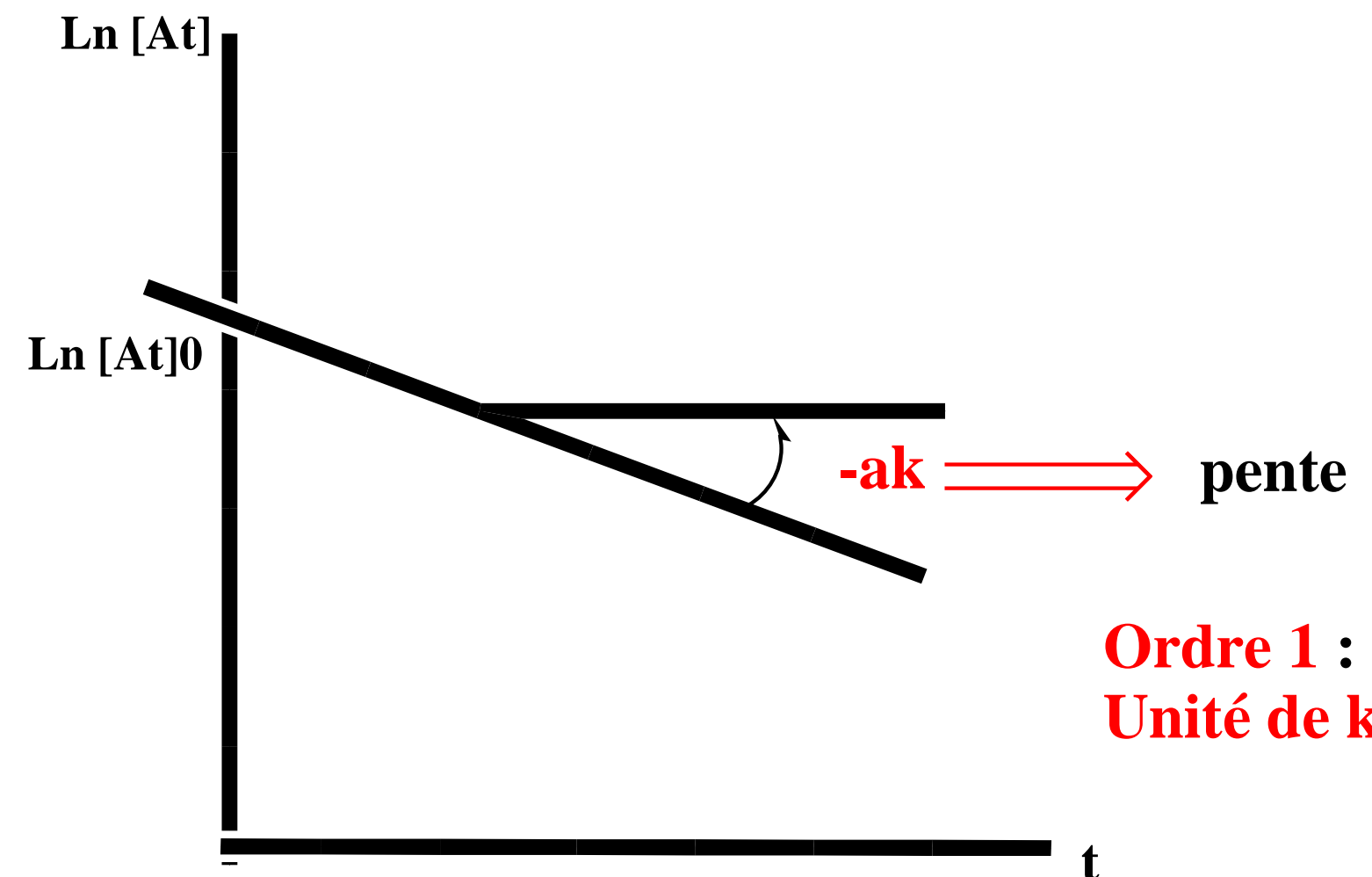
$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt \quad \text{ou} \quad [R] = [R]_0 \cdot e^{-kt}$$

R sera égale 0 seulement si t devient l'infini

$\ln [R] = -Kt + \ln[R_0]$, a la forme de $y = mx + b$, Donc, une courbe de $\ln[A]$ en fonction de temps donne une ligne droite de pente $-k$, cela permet de calculer la constante de vitesse K .



$$\ln [R] = \ln [R]_0 - akt$$



Ordre 1 :
Unité de k : $(\text{temps})^{-1}$

Expression plus générale

- Si l'équation chimique est : $rR \longrightarrow pP$
- r moles de R donnent p moles de P et $[P] = (p/r) \cdot ([R]_0 - [R])$
- $[P] = p/r([R]_0 - [R]_0 \cdot e^{-kt})$

$$[P] = \frac{p}{r} [R]_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

Temps de demi-vie $t_{1/2}$

C'est le temps qu'il faut pour consommer la moitié du réactif

$$[R] = \frac{1}{2}[R]_0, \text{ donc } \ln(\frac{1}{2}[R]_0) - \ln[R]_0 = -kt_{1/2}$$

Et

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

et pour $a A \longrightarrow b B + c C$
 $\ln(\frac{1}{2}[R]_0) - \ln[R]_0 = -akt_{1/2}$ et $t_{1/2} = 0,693/aK$

Cette équation indique que la demi-vie d'une réaction ne dépend pas de concentration initiale de réactif.

Exemple

Soit la réaction suivante :



Résultats expérimentaux pour cette réaction sont:

$$k(318) = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad t_{1/2} = 0.693 / 6.2 \cdot 10^{-4} = 1118 \text{ mn} = 19\text{h}$$

- $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

Admettons une concentration initiale de

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}, \text{ alors}$$

$$[\text{NO}_2] = 2 \cdot ([\text{N}_2\text{O}_5]_0 - [\text{N}_2\text{O}_5])$$

- Nous pouvons dresser le tableau des concentrations:

<i>t /mn</i>	<i>[N₂O₅]/M</i>	<i>[NO₂]/M</i>	<i>[O₂]/M</i>
0	0,8	0	0
1118	0,4	0,8	0,2
2236	0,2	1,2	0,3
3354	0,1	1,4	0,35
∞	0	1,6	0,4

Les concentrations sont calculées à $t_{1/2}$, $2t_{1/2}$, $3t_{1/2}$, et à la fin de la réaction

Il faudra tjr le même temps pour que la concentration de réactif diminue de moitié

Temps	[R]	[P] = [R]₀ - [R]
0	[R]₀	0
1 $t_{1/2}$	$[R]₀/2$	$[R]₀/2$
2 $t_{1/2}$	$[R]₀/4$	$3[R]₀/4$
3 $t_{1/2}$	$[R]₀/8$	$7[R]₀/8$
4 $t_{1/2}$	$[R]₀/16$	$15[R]₀/16$
.....
$n t_{1/2}$	$[R]₀/2^n$	$(2^n - 1) [R]₀/2^n$

Près **10 $t_{1/2}$** il reste **1/1024 [R]**, on considère que la réaction est terminée

Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$



$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad - \frac{d[A]}{[A]^2} = a k dt$$

$$[A] \int_{A_0} - \frac{d[A]}{[A]} = a k \int_{t=0} dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a kt$$

D'où

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + a [A]_0 kt}$$

$$\frac{1}{[A_t]} = \frac{1}{[A_0]} + akt$$

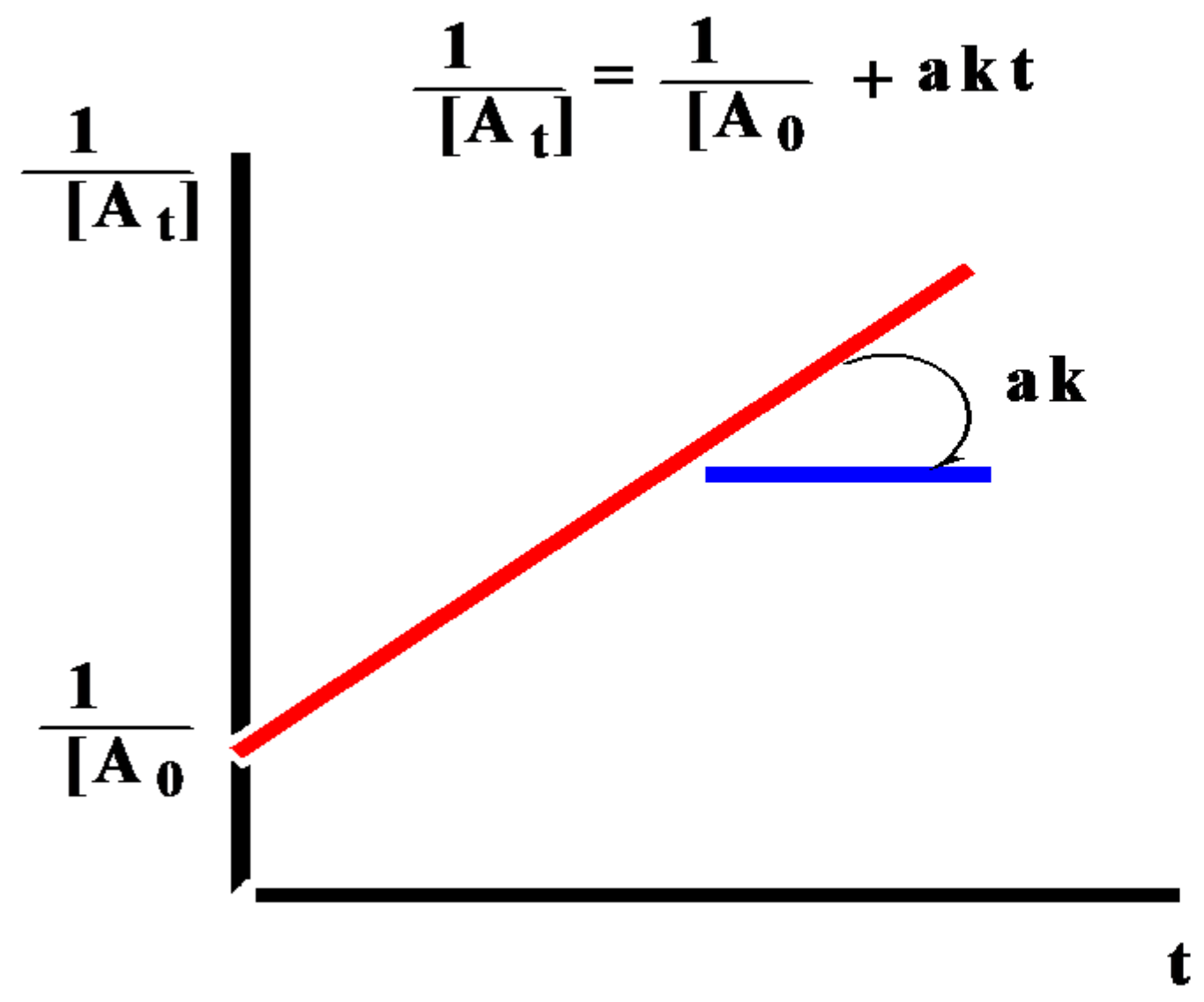
à $t = t_{1/2} : [A]_t = [A]_0/2$

k : concentration⁻¹. temps⁻¹
(mol⁻¹.L.s⁻¹)

$$\frac{1}{[A_0]/2} - \frac{1}{[A_0]} = akt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A_0]}$$

$t_{1/2}$ est inversement
proportionnel à $[A]_0$ ($\alpha = 2$)



Summary of the Kinetics of Zero-Order, First-Order, and Second-Order Reactions

Order	Rate Law	Time Equation	Concentration-Half-Life
0	k	$[A]_t = -akt + [A]_0$	$[A]_0 / a2k$
1	$k[A]$	$\ln [A]_t/[A]_0 = - akt$	$0.693/ak$
2	$k[A]^2$	$1/[A]_t = akt / [A] + 1/[A]_0$	$1/aK[A]_0$

En étudiant l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$, on peut en déduire l'ordre de la réaction.

Etude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction

Généralités :

- Il faut étudier l'évolution de la composition du système.**
- On détermine la concentration à différents instants de l'espèce choisie : $C = f(t)$**

2 types de méthodes : chimiques et physiques

1. Méthodes chimiques

- Définition :

- Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.

- Inconvénients :

- Prélèvements nécessaires

- Réaction de titrage très rapide par rapport à la réaction étudiée

- « trempe » parfois nécessaire

2. Méthodes physiques

- Définition :

- La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, ...) opportunément choisie.

- Avantages :

- Mesures en continu

- Faibles quantités de réactifs possibles

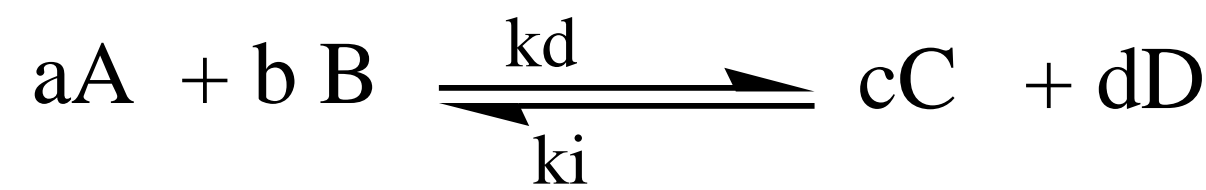
- Pas de perturbation du milieu réactionnel

- Permettent de suivre des réactions très rapides

- Très grande sensibilité

Réactions conduisant à un équilibre

L'équilibre est constitué de deux réactions antagonistes



k_d = constante de vitesse de la réaction **directe**

k_i = constante de vitesse de la réaction **inverse**



$$v_d = k_d [A]^\alpha [B]^\beta$$



$$v_i = k_i [C]^{\alpha'} [D]^{\beta'}$$

La vitesse globale de la réaction est $v = v_d - v_i$

$$v = k_d [A]^\alpha [B]^\beta - k_i [C]^{\alpha'} [D]^{\beta'}$$

À l'équilibre

$$v_d = v_i \text{ donc}$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^{\alpha'} [D]^{\beta'}}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

Si les réactions dans les sens direct et inverse sont élémentaires; donc

• $\alpha = a, \quad \beta = b, \quad \alpha' = c, \quad \beta' = d$

$$k = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K = constante d'équilibre

Énergie d'activation

Loi d'Arrhénius

Svante Arrhenius (1859-1927)

Suède, prix Nobel en 1903)

Influence de la température sur la vitesse des réactions

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

$$k = A_0 \exp(-E_a/RT) \quad \text{où} \quad \ln k = \ln A_0 - E_a/RT$$

A₀ : facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence de collisions.

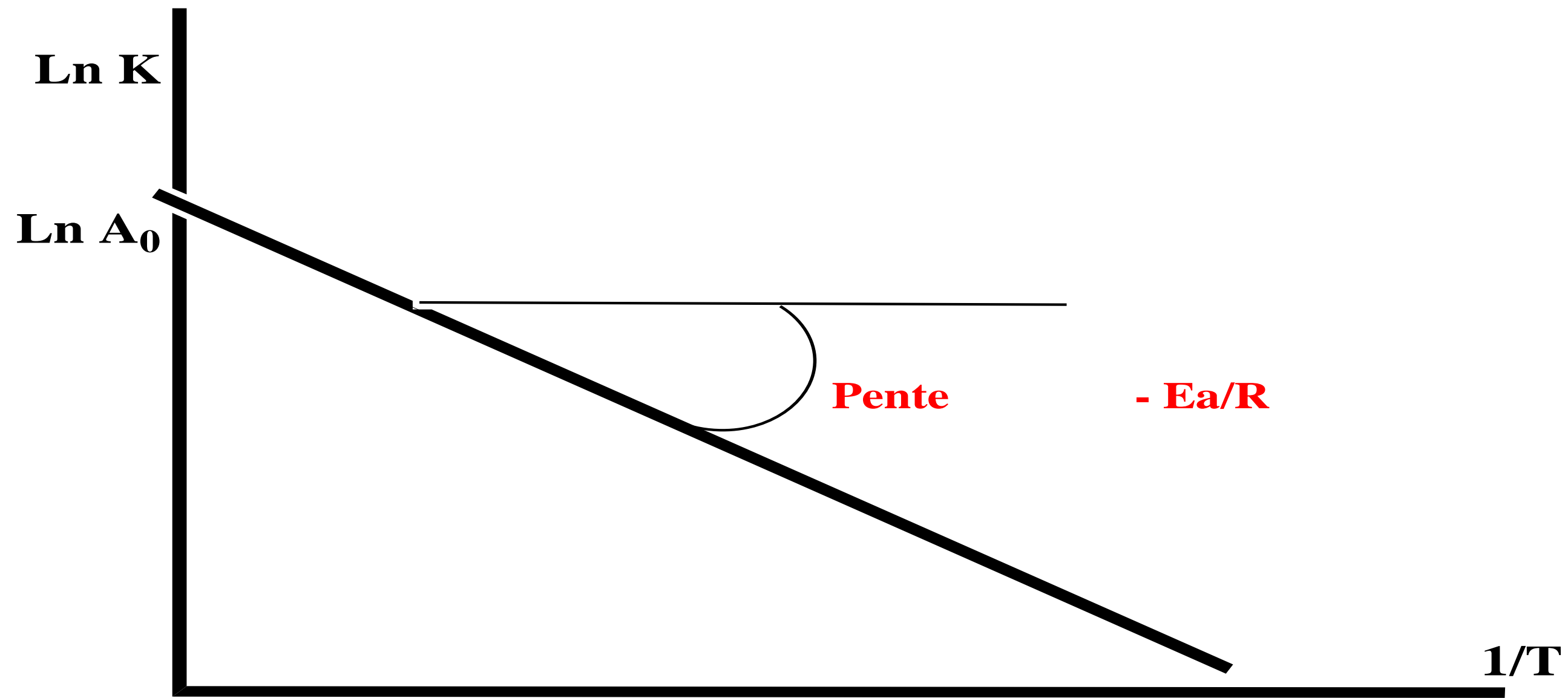
- *A₀ est indépendant de la température.*

- *A₀ a les mêmes unités que k.*

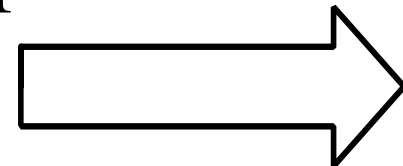
E_a : Energie d'activation. Elle a les mêmes unités que RT (J.mol⁻¹).

- **La température augmente le nombre de collisions entre A et B**

k augmente avec T



à T1 $\text{Ln } K_1 = \text{Ln } A_0 - E_a/RT_1$

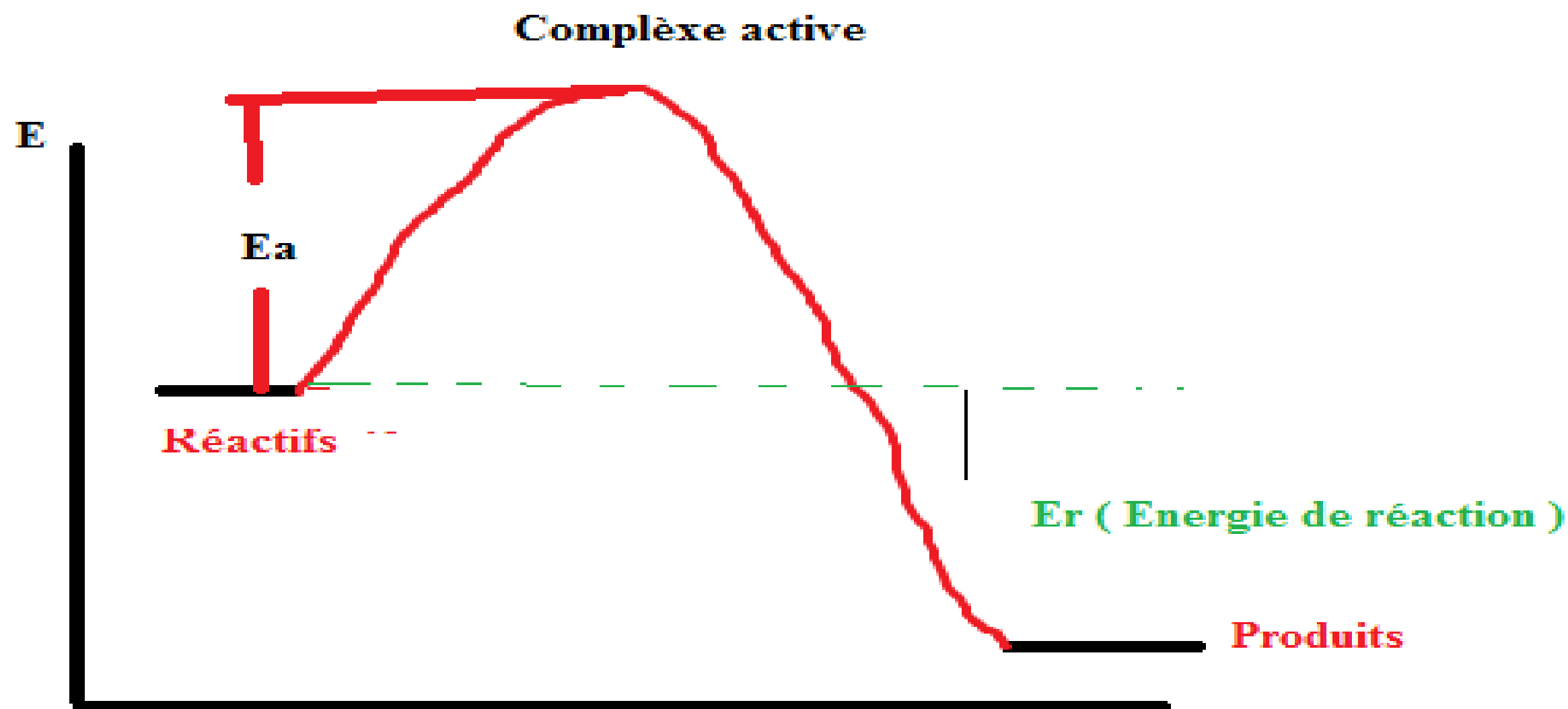
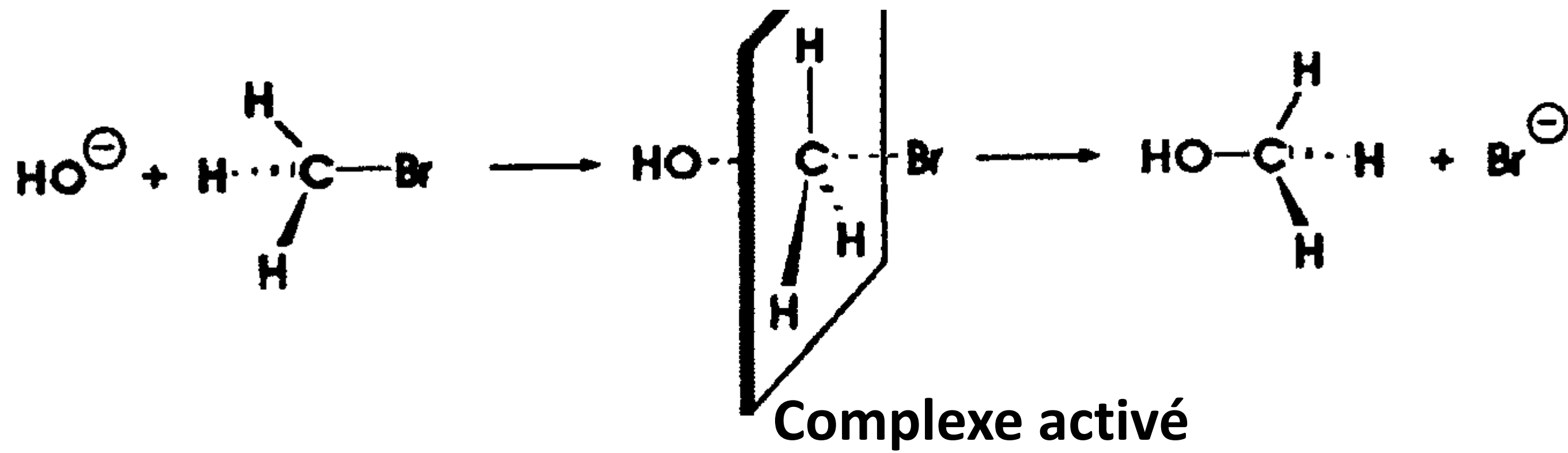


$$\text{Ln } K_2 - \text{Ln } K_1 = E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

à T2 $\text{Ln } K_2 = \text{Ln } A_0 - E_a/RT_2$

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ln } K_2/K_1 = E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$



Exercice

A 37°C, un antibiotique A est métabolisé avec une constante de vitesse k égale à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

L'efficacité d'un traitement par cet antibiotique implique de maintenir une concentration toujours supérieure à 2 mg par kg de poids corporel.

Un patient dont le poids est de 70 kg absorbe à intervalles réguliers des comprimés renfermant 400 mg de cet antibiotique.

1. A quel type de loi cinétique le métabolisme de l'antibiotique obéit-il ?
2. On suppose que la distribution du médicament est instantanée et uniforme dans tout l'organisme.

Quel doit être l'intervalle maximum de temps entre deux prises de médicaments ?

Donnée : $\ln(400/140) = 1,05$

3. Que devient cet intervalle de temps pour un patient fébrile à 39°C ? (la constante de vitesse est alors égale à $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)

4. Quelle est l'énergie d'activation de la réaction de dégradation métabolique de l'antibiotique ?

Données : $\ln(4/3) = 0,3$; $1/312 - 1/310 = 2 \cdot 10^{-5}$; $R = 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

5. Calculer le temps de demi-vie métabolique de l'antibiotique à 37°C et à 39°C ?

Donnée : $\ln 2 = 0,7$

1. La cinétique de la réaction est du 1^{er} ordre parce que la constante de vitesse a une unité de **S⁻¹**, elle est indépendante de la concentration

2. L'intervalle du temps

La cinétique est du 1^{er} ordre donc: $\ln[A]/[A]_0 = -kt$ donc $\ln[A]_0/[A] = kt$ donc $t = \ln[A]_0/[A]/k$

$[A]_0$ est la concentration initiale de l'antibiotique = 400 mg

A un moment donné $[A] = 2 \times 70 = 140$ mg donc

$$t = \ln 400/140/3.10^{-5} = 9.72\text{h} = \mathbf{9\text{h et }43\text{min}}$$

3. Pour une personne fébrile, la température change, donc la constante k change et le temps changera aussi

$$t = \ln 400/140/4.10^{-5} = \mathbf{7\text{h et }17\text{ min.}}$$

4. l'énergie d'activation se calcule en appliquant la loi d'ARRHENIUS

$$\ln K_2/K_1 = E_a/R (1/T_1 - 1/T_2) \text{ donc } E_a = \ln K_2/K_1 \cdot R (1/T_1 - 1/T_2)$$

Donc A.N

$$E_a = \ln 4/3.8. 2.10^{-5} = 0,3.8.2.10^{-5} = 4,8.10^{-5} \text{ J /mol.K}$$

5. Le temps de demi de vie: $t_{1/2} = \ln 2/k = 0,7/3.10^{-5} = 6,48\text{h} = \mathbf{6\text{h et }29\text{ min}}$