

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**CENTRE UNIVERSITAIRE AHMED ZABANA  
RELIZANE**

**INSTITUT : SESNV**

**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**Cinétique des réaction Chimique**

**Filière « Chimie »**

## **PARTIE CINETIQUE CHIMIQUE**

### **I- Réactions Chimiques Homogènes**

#### **Chapitre 1. Vitesse des réactions :**

Mesure, expressions, ordre expérimental, moléculaire, réactions composées influence de température.

#### **Chapitre 2. Réactions d'ordre simple :**

Détermination de l'ordre global et des ordres partiels, méthode d'intégration, méthode différentielle, méthode d'isolement, ordre en fonction du temps et en fonction des concentrations initiales.

#### **Chapitre 3. Réactions composées :**

Réactions opposées (inverses), parallèles et successives, réactions complexes, combinaisons des réactions composées, Réactions complexes avec état stationnaire des composées intermédiaires, réactions par stade, réactions en chaînes.

#### **Chapitre 4. Théorie de l'acte élémentaire :**

Théorie des collisions, réaction pseudo mono moléculaire, théorie du complexe activé, énergie d'activation, sa mesure ; activation photochimique.

## **II - Réactions Chimiques Hétérogènes**

### **Chapitre 5. Catalyse hétérogène :**

Adsorption physique et chimisorption, Etudes physico-chimiques des catalyseurs, mécanismes d'action, cinétique de catalyse ; Influence de la température.

### **Chapitre 6. Réactions hétérogènes :**

Méthodes d'étude, Loi de la nucléation, Phénomène de diffusion, Cinétique d'une réaction d'ordre 2, Cinétique d'une réaction par polarimétrie, détermination d'une énergie d'activation, Caractérisation physique des catalyseurs par adsorption, Adsorption d'un soluté sur solide, Cinétique d'une réaction.

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

La cinétique chimique traite des taux de réactions chimiques, des facteurs qui influencent les taux et l'explication des taux en termes de mécanismes de réaction des processus chimiques.

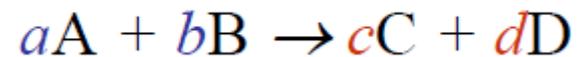
- En équilibre chimique, les relations énergétiques entre les réactifs et les produits sont régies par la thermodynamique sans concerner les états intermédiaires ou le temps.
- En cinétique chimique, la variable temporelle est introduite et le taux de variation de la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps est suivi.

La cinétique chimique s'intéresse donc à la détermination quantitative de la vitesse des réactions chimiques et des facteurs dont dépendent les vitesses. Avec la connaissance de l'effet de divers facteurs, tels que la concentration, la pression, la température, le milieu, l'effet du catalyseur, etc., sur la vitesse de réaction,

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

## Réaction chimique :

Une réaction chimique est le phénomène qui transforme une espèce chimique instable ou un mélange chimique instable dans la condition d'expérience en d'autres espèces chimiques stables.



Ces équations-bilans comportent, outre que l'espèce chimique mise en jeu, des nombres placés devant chaque espèce que l'on appelle les coefficients stœchiométriques, comme (a, b, c et d),

# Chapitre 1- Vitesse des réactions

## Avancement de la réaction chimique

On appelle avancement de la réaction noté  $\xi$  on mole la quantité de matière disparue pour les réactifs au apparue pour les produits devise par le nombre stœchiométrique correspondant dans l'équation-billon

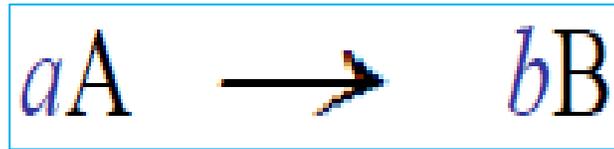
$$\xi_t(R) = - \frac{n_R(t) - n_R(t = 0)}{a}$$

$$\xi_t(P) = \frac{n_P(t) - n_P(t = 0)}{b}$$

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

## Vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction peut être exprimée en termes de variation du nombre de molécules de réactif ou de produit par unité de temps, c'est-à-dire la dérivée de l'avancement  $\xi$  par rapport au temps



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_p}{dt}$$

$dn_R$  et  $dn_p$  sont les changements du nombre de molécules de réactif et de produit, respectivement, pour un petit intervalle de temps  $dt$ .

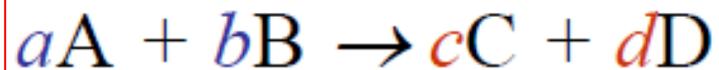
Le réactif est consommé, c'est-à-dire que le nombre de molécules de réactif diminue avec le temps. Par conséquent, le signe moins est attaché de sorte que le taux soit positif numériquement.

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

Pour comparer les vitesses de diverses réactions, le volume du système de réaction doit être spécifié et la vitesse de réaction est exprimée par unité de volume. Si  $v$  est le volume du mélange réactionnel, alors:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d\frac{n_R}{V}}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d\frac{n_P}{V}}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_R}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_P}{dt}$$



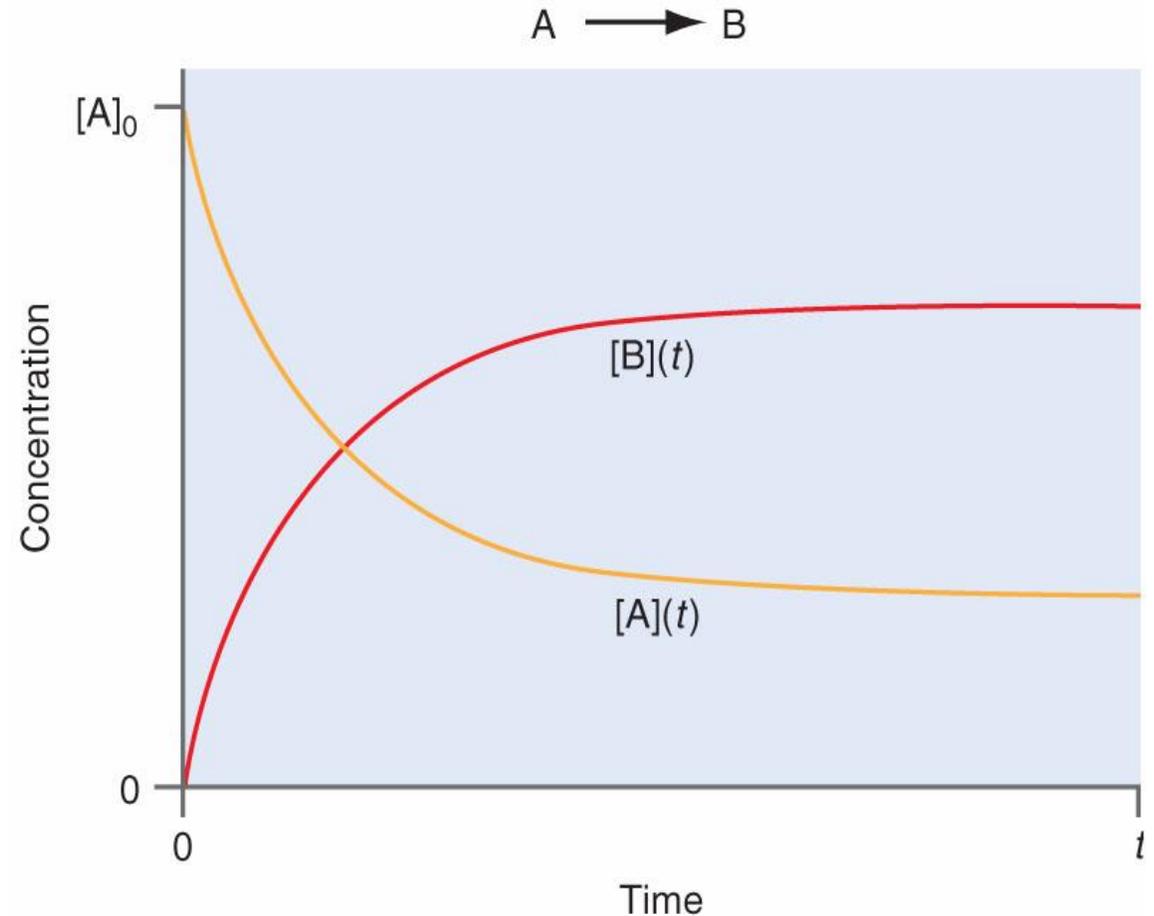
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

## Variation de la concentrations des réactifs et des produits

- Diminution de la concentration molaire d'un réactif par unité de temps
- Augmentation de la concentration molaire d'un produit par unité de temps

Au lieu de la concentration du réactif ou du produit, toute propriété physique directement liée à la concentration, telle que la viscosité, la tension superficielle, l'indice de réfraction, l'absorbance, etc. peut être mesurée pour la détermination de la vitesse de réaction.



# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

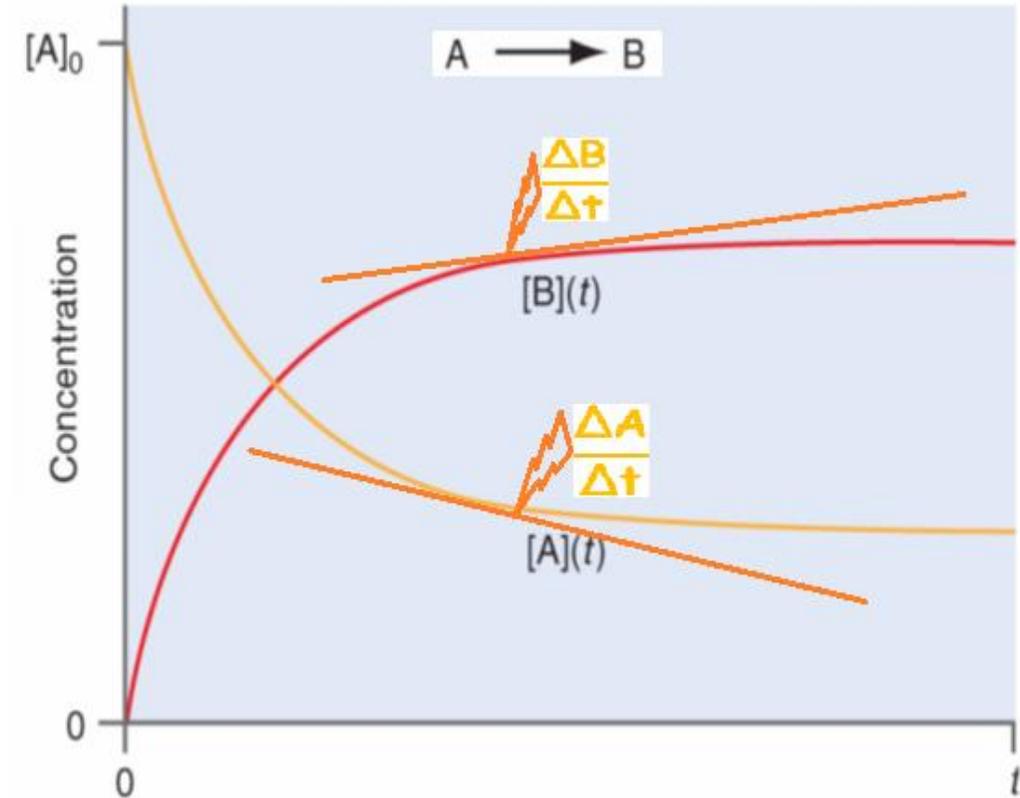
## Détermination expérimentale de la vitesse

La concentration d'un réactif ou d'un produit choisi est déterminée à différents intervalles de temps. On obtient le changement de concentration  $\Delta C$ , pour un intervalle de temps donné  $\Delta t = (t_2 - t_1)$ . Une vitesse moyenne de

réaction est alors obtenue en calculant  $\frac{\Delta A}{\Delta t}$ .

Plus la valeur de  $\Delta t$  est petite, plus la valeur de la vitesse sera proche de la vitesse réel au

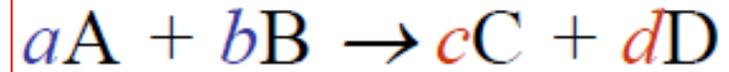
moment  $\frac{t_1 + t_2}{2}$



# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

## Constante de vitesse

Pour une réaction générale



La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de A et B  
c'est-à-dire

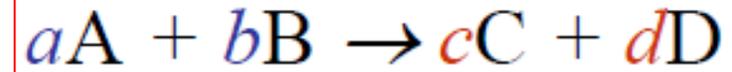
$$v = k [A]^a [B]^b$$
$$aA \rightarrow bB$$

où la constante de proportionnalité **k**, reliant la vitesse aux termes de concentration, est connue sous le nom de constante de vitesse à une température donnée.,

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

## Ordre et molécularité

Pour une réaction



la vitesse de la réaction est proportionnelle à  $\alpha$  la puissance de concentration de A, à la  $\beta$  puissance de concentration de B, c'est-à-dire

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

On dirait alors que la réaction est d'ordre  $\alpha$  par rapport à A, d'ordre  $\beta$  par rapport à B, . . . et l'ordre global de réaction serait  $\alpha + \beta$

## Chapitre 1 - Vitesse des réactions

L'ordre de réaction par rapport à un réactif est la puissance à laquelle la concentration du réactif est élevée dans la loi de vitesse, et l'ordre global de réaction est la somme des puissances des concentrations impliquées dans la loi de vitesse.

Le terme «**molécularité**» est la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs impliqués dans l'équation stœchiométrique de la réaction. Par exemple, une réaction dont l'équation stœchiométrique est



les coefficients stœchiométriques de **NO** et **Br<sub>2</sub>** sont respectivement de **2** et **1** et, par conséquent, la molécularité serait de  $2 + 1 = 3$ . Il n'y a pas nécessairement une relation simple entre la molécularité et l'ordre de réaction.

# Chapitre 1 - Vitesse des réactions

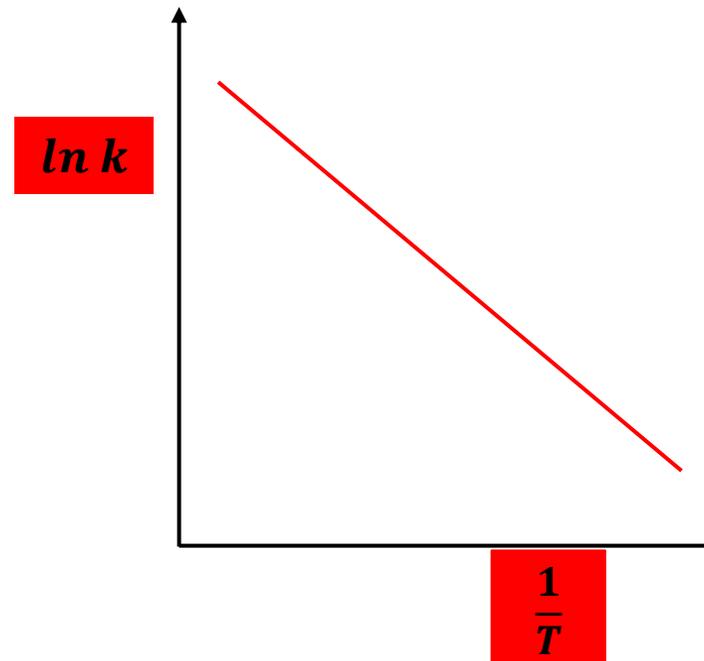
## influence de température

la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température décrire par la loi **d'Arrhenius**

$E_a$  ne dépende pas de la température, ce qui est une hypothèse raisonnable uniquement sur un intervalle de température limité, la loi d'Arrhenius s'intègre en :

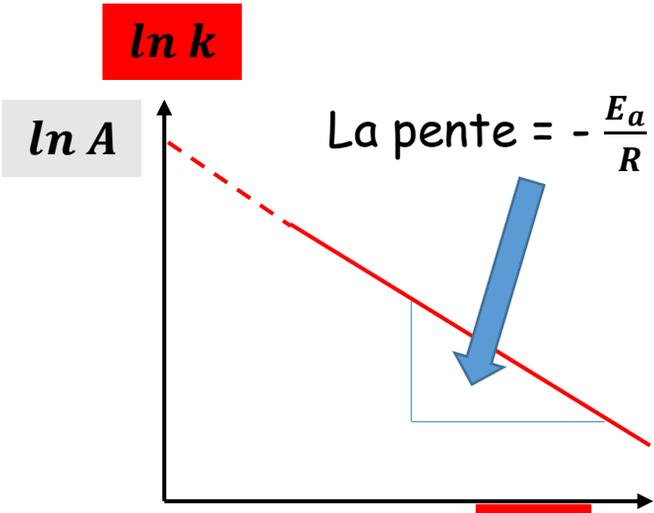
$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$



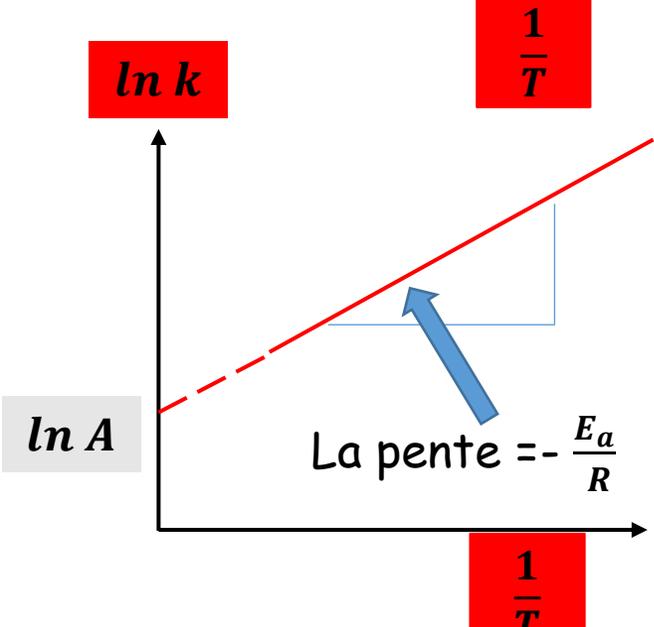
# Chapitre 1- Vitesse des réactions

## influence de température



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

La Valeurs de  $E_a$  est positifs alors que la vitesse de réaction augmente en fonction de température



La Valeurs de  $E_a$  est négatifs alors que la vitesse de la réaction diminue en fonction de température