

Chapitre I : Réactions chimiques homogènes

I.1-Introduction

La cinétique chimique a pour objet l'étude de la vitesse des transformations chimiques. Lorsque le milieu réactionnel ne comporte qu'une phase, on parle de **cinétique homogène**.

Importance pratique

La maîtrise de la *vitesse de réaction* est fondamentale pour un bon usage des substances chimiques et éviter des catastrophes : emballement des réactions, explosions.

Quelques exemples :

- La vitesse de combustion des mélanges utilisés dans les moteurs à explosion, les réacteurs d'avions, les moteurs de fusées.
- Les vitesses d'action, de dégradation et d'élimination des médicaments (pharmacocinétique).

➤ Intérêt théorique

La cinétique chimique permet d'établir des lois de vitesse qui servent à valider ou infirmer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques.

I.2-Vitesse de réaction (Vitesse absolue, vitesse spécifique)

I.2.1-La vitesse : variation d'une grandeur par une unité de temps.

La vitesse d'une réaction chimique est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif R (V_R), soit par rapport à l'apparition d'un produit P (V_P). Elle s'exprime généralement en unités de concentration par unité de temps, typiquement : $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse de réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

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

Variation de la concentration du réactif est **négative** (le réactif disparaît).

Variation de la concentration du produit est **positive** (le produit apparaît).

L'expression de la vitesse générale de réaction est la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stœchiométrique dans l'équation chimique équilibrée.

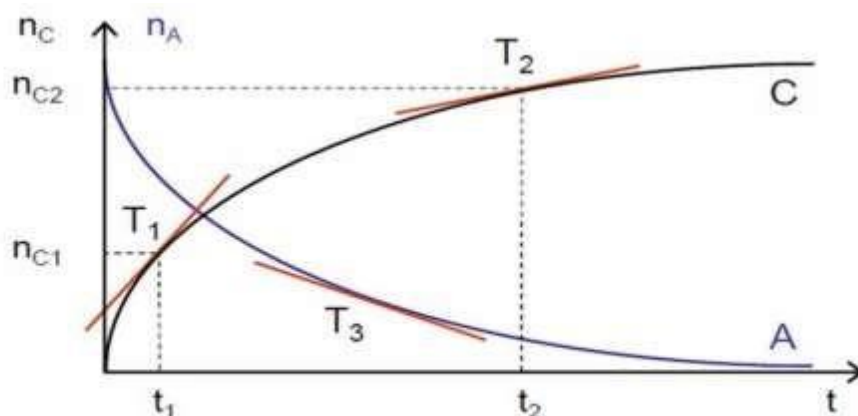
Donc, pour la réaction : $2 \text{HBr(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$

L'expression de la vitesse générale de réaction est définie par :

$$\text{Vitesse} = \Delta[\text{Br}_2] / \Delta t = \Delta[\text{H}_2] / \Delta t = -\Delta[\text{HBr}] / 2\Delta t$$

Considérons la forme générale de toute réaction chimique : $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D}$

On peut définir la vitesse de cette réaction par la variation de la quantité de matière (d'un produit ou d'un réactif) au cours du temps (voir figure I.1). Pour le produit **C**:
$$V_c = \frac{n_c(t_2) - n_c(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_c}{\Delta t}$$



Variation dans le temps des quantités de matière du produit C et du réactif A

Fig.I.1 : Variation dans le temps des quantités de matière du produit C et du réactif A

Mais attention : cette formulation est rarement utilisé car elle ne tient pas compte des coefficients stœchiométrique à chaque espèce. Cette vitesse est basée sur la prise de deux temps précis, elle n'est pas valable à chaque instant t.

$$V_c = (\Delta n_c / \Delta t) \neq V_D = (\Delta n_D / \Delta t) \neq V_A = -(\Delta n_A / \Delta t) = -(\Delta n_B / \Delta t)$$

Les vitesses de disparition et de formation sont proportionnelles entre elles de la manière suivante : $V = (1/c) \cdot (\Delta n_c / \Delta t) = (1/d) \cdot (\Delta n_D / \Delta t) = -(1/a) \cdot (\Delta n_A / \Delta t) = -(1/b) \cdot (\Delta n_B / \Delta t)$

I.2.2-La vitesse instantanée : La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$V_{\text{instantanée}} = (-\Delta[\text{réactif}] / \Delta t)_{\Delta t \rightarrow 0} = -d[\text{réactif}] / dt$$

Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné (**figure I.2**).

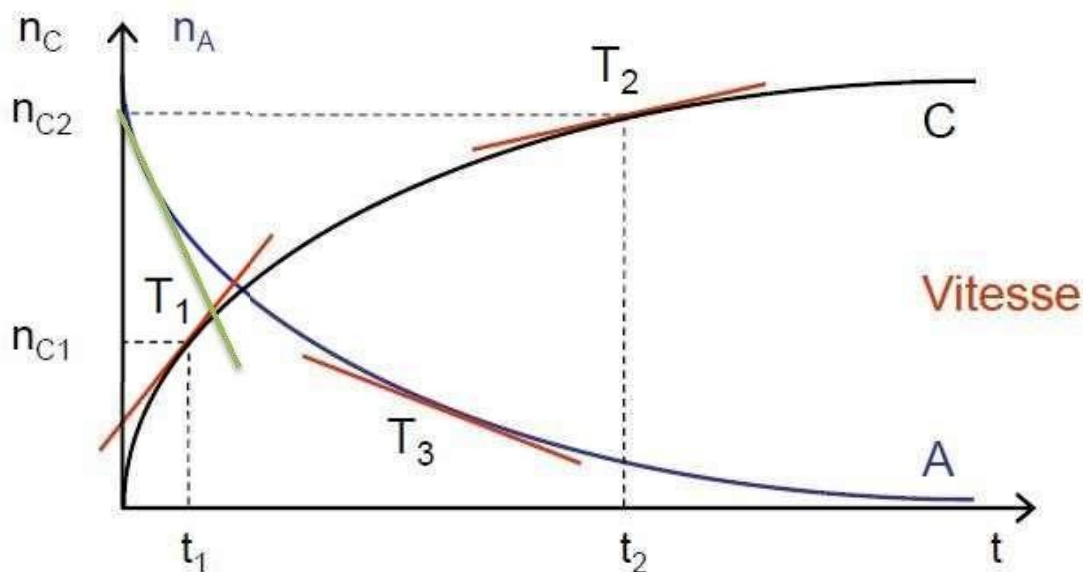


Fig.I.2 : La variation dans le temps des quantités de matière du réactif A et produit C. Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**. Elle est représentée par **la droite Verte** dans le graphique.

I.3-Avancement de la réaction : ξ

L'avancement est noté par ξ (ksi) et est défini par :

$$\xi \text{ (mole)} = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

$n_i(t=0)$ est la quantité initiale de l'espèce i ; $n_i(t)$ étant sa quantité dans l'état d'avancement considéré ν_i la valeur algébrique du coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i.

Appliquée à notre réaction chimique : **$a A + b B \rightarrow c C + d D$**

$$\xi_{(t=0)} = - \frac{n_A(t) - n_A(t=0)}{a} = - \frac{n_B(t) - n_B(t=0)}{b} = \frac{n_C(t) - n_C(t=0)}{c} = \frac{n_D(t) - n_D(t=0)}{d}$$

On peut donc définir la vitesse spécifique associée à l'expression générale d'une réaction chimique :

$$v = \frac{d}{d\xi} - \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{en mol.s}^{-1} \text{ (ou mol.h}^{-1}\text{...)}$$

Appliquée à notre réaction :

$$V = (d\xi/dt) = -(1/a) \cdot (dn_A/dt) = -(1/b) \cdot (dn_B/dt) = (1/c) \cdot (dn_C/dt) = (1/d) \cdot (dn_D/dt)$$

I.4-La vitesse volumique

En pratique, on préfère utiliser une définition de la vitesse de réaction indépendante de la quantité de matière que contient le système :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d}{dt}$$

L'objectif est d'établir une expression de la vitesse de la réaction à partir de la connaissance de son mécanisme réactionnel. Du fait que cette expression ne fait pas intervenir de facteur empirique, on l'appelle souvent "**vitesse absolue**". Dans le cas fréquent de réactions s'effectuant dans un système de volume constant (c'est en particulier les cas des réactions en solution). On l'appelle alors **vitesse spécifique ou globale volumique** de réaction.

I.5- Etude cinétique expérimentale d'une réaction (Méthodes chimiques et physiques

1°-Méthodes physiques

Ces méthodes offrent l'avantage de faire des mesures en continu sans perturber en général le milieu réactionnel. De plus ces méthodes ne nécessitent souvent que de faibles quantités de réactifs et sont souvent très rapides.

a-mesure de pression

Lorsqu'une réaction s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse, on peut mesurer l'évolution de la pression totale du système. En assimilant le mélange gazeux à un mélange idéal de gaz parfaits, on a :

$$v = \frac{1}{\Delta \nu_{\text{gaz}}} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{p}{R \cdot T} \right)$$

b-mesure d'absorbance

Le principe est d'envoyer sur une cuve remplie de la solution à étudier un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et de mesurer son intensité à l'entrée et à la sortie de la cuve.

La loi de Beer-Lambert donne : $I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$ où l est la longueur de la cuve, c la concentration de l'espèce absorbante et ϵ le coefficient d'absorption molaire de cette espèce qui dépend de

l'espèce considérée, de la longueur d'onde incidente, de la température et éventuellement du solvant utilisé dans la solution.

L'absorbance ou densité optique A définie par donne directement la concentration de l'espèce absorbante. On aura ainsi accès à la vitesse de réaction.

$$A = \frac{I_0}{I}$$

c-Calorimétrie

Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité de chaleur au cours de la réaction.

d-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.

e-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 :

$\alpha = \alpha_0 \cdot l \cdot C$, α_0 : Pouvoir rotatoire spécifique.

f-Spectrophotométrie

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

2-Méthodes chimiques

Si on utilise une mesure de pH, le milieu réactionnel ne sera pas perturbé et on aura les mêmes avantages que pour une mesure physique.

Par contre, dès qu'il faudra faire appel à une réaction de dosage de l'espèce étudiée dans le milieu réactionnel, il faudra opérer à des prélèvements successifs dans le mélange d'où modification de ce dernier. De plus, dans les échantillons prélevés, la réaction continuera.

Il faudra donc faire un dosage très rapide ou alors faire une trempe de l'échantillon afin de « geler » la réaction par forte dilution ou par refroidissement.

Les méthodes chimiques ne seront donc employées que lorsqu'on ne pourra pas faire autrement.

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...

I.6-Facteurs influençant la vitesse des réactions

La vitesse des réactions est sous la dépendance de plusieurs [facteurs](#) :

- la température,
- la quantité des réactifs présents (en solution c'est la concentration des réactifs qui intervient),
- la pression pour les réactions en phase gazeuse,
- le degré de mélange des réactifs (ségrégation),
- la surface ou l'aire de contact des réactifs dans le cas de systèmes hétérogènes,
- la présence d'un catalyseur qui peut accélérer la réaction ou d'un inhibiteur qui peut la ralentir,
- l'intensité lumineuse (UV ou visible), dans le cas des réactions [photochimiques](#).

Le facteur le plus important est la température, car l'énergie thermique permet en effet dans de nombreux cas de franchir la barrière énergétique qui existe entre le système dans son état initial (mélange de réactifs) et son état final (produits formés).

Un autre paramètre important est l'état de la matière. De ce point de vue, les réactions les plus favorisées sont les réactions qui se déroulent au sein d'une seule phase (liquide : solution, mélange de liquides miscibles ou gazeuse). En effet, dans ces cas, les molécules des réactifs sont dans une même phase et peuvent donc facilement entrer en contact pour réagir. En solution liquide, les vitesses des réactions rapides sont limitées par la [diffusion des réactifs](#) les uns vers les autres.