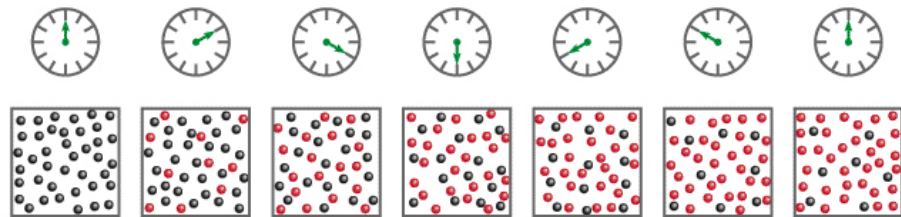


La cinétique chimique

La vitesse de réaction

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Progress of Reaction $A \rightarrow B$

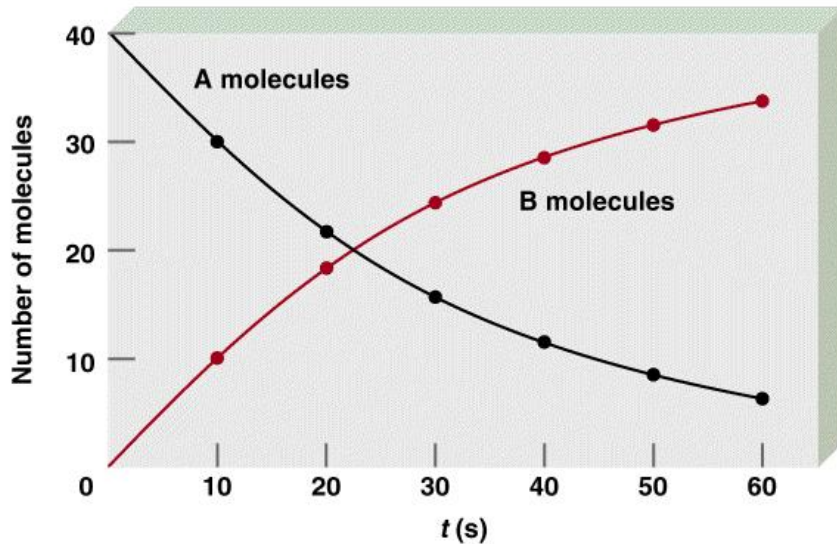


- la cinétique chimique s'intéresse à la vitesse à laquelle s'effectue les réactions chimiques
- la vitesse de réaction est la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit dans le temps (en M/s)

La vitesse de réaction

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Rate of Reaction



- pour la réaction $A \rightarrow B$

$$\text{vitesse} = v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

- on veut que la vitesse de la réaction soit positive, donc pour un réactif, on met un signe négatif car

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0$$

La vitesse de réaction

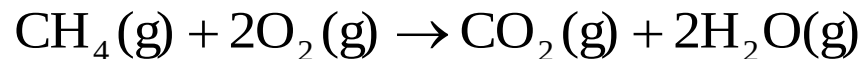
- pour la réaction $2A \rightarrow B$:
$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

car A disparaît deux fois plus vite que B apparaît

- en général, pour la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

- Exemple: Écrivez l'expression de la vitesse de la réaction suivante:



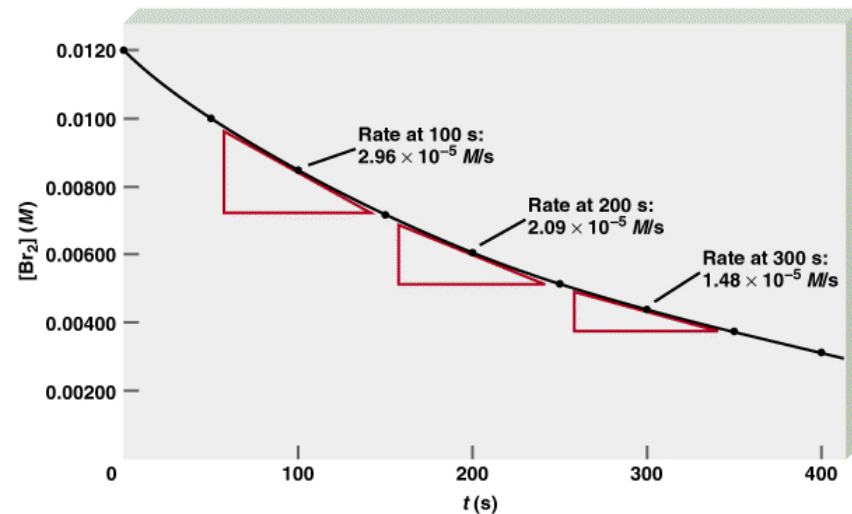
- Solution:

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

La vitesse de réaction

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Instantaneous Rates of the Reaction between Molecular Bromine and Formic Acid



- la vitesse de réaction est déterminée à partir d'un graphique de la concentration d'un réactif ou produit versus le temps
- la vitesse de réaction à un temps particulier est donnée par la pente de la tangente à cet instant
- la vitesse de réaction diminue avec le temps car les réactifs s'épuisent

Les lois de vitesse

- la loi de vitesse relie la vitesse d'une réaction aux concentrations des réactifs et une constante de proportionnalité (la constante de vitesse)
- l'effet de la concentration d'un réactif est mieux déterminé en mesurant la vitesse initiale d'une réaction
 - la vitesse de la réaction inverse (produits $\rightarrow$ réactifs) est négligeable car il n'y a pas encore de produits à faire réagir
- afin de déterminer l'effet de la concentration d'un réactif sur la vitesse de la réaction, les concentrations des autres réactifs doivent être fixes

Les lois de vitesse

- eg.; $\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{ClO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{FClO}_2(\text{g})$

$[\text{F}_2] \text{ (M)}$	$[\text{ClO}_2] \text{ (M)}$	vitesse initial (M/s)
0.10	0.010	1.2×10^{-3}
0.10	0.040	4.8×10^{-3}
0.20	0.010	2.4×10^{-3}

- si on garde $[\text{F}_2]$ fixe, on observe que la vitesse initiale augmente par un facteur de quatre si $[\text{ClO}_2]$ augmente par un facteur de quatre

$$v \propto [\text{ClO}_2]$$

- si on garde $[\text{ClO}_2]$ fixe, on observe que la vitesse initiale augmente par un facteur deux si $[\text{F}_2]$ augmente par un facteur de deux

$$v \propto [\text{F}_2]$$

Les lois de vitesse

$$\text{vitesse} \propto [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

$$v = k[\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

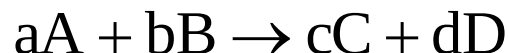
- k est la constante de vitesse pour la réaction
- on peut prendre n'importe lequel de nos points de données empiriques pour trouver la valeur de k
- prennant le premier essai: $v = k[\text{F}_2][\text{ClO}_2] \quad \therefore \quad k = \frac{v}{[\text{F}_2][\text{ClO}_2]}$

$$k = \frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})(0.01 \text{ M})} = 1.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- cette méthode s'appelle la méthode d'isolation

Les lois de vitesse

- en général, pour la réaction



$$v = k[A]^x[B]^y$$

- N.B. la plupart du temps: $x \neq a, \quad y \neq b$
- la somme des exposants dans la loi de vitesse (dans cet exemple, $x + y$) est l'ordre global de la réaction
- dans cet exemple, la réaction est d'ordre x en A et d'ordre y en B

Les lois de vitesse

- Exemple: On a mesuré la vitesse de la réaction $A + 2 B \rightarrow C$ à 25°C. D'après les données suivantes, déterminez la loi de vitesse et la constante de vitesse de cette réaction.

Expérience	[A] initiale	[B] initiale	vitesse initiale (M/s)
1	0.100	0.100	5.50×10^{-6}
2	0.200	0.100	2.20×10^{-5}
3	0.400	0.100	8.80×10^{-5}
4	0.100	0.300	1.65×10^{-5}
5	0.100	0.600	3.30×10^{-5}

Les lois de vitesse

- Solution: Dans la deuxième et troisième expérience, [B] initiale est fixe, et on voit que la vitesse se quadruple si on double [A]: $v \propto [A]^2$

Dans la quatrième et cinquième expérience, [A] initiale est fixe, et on voit que la vitesse se double si on double [B]: $v \propto [B]$

La loi de vitesse est donc: $v = k[A]^2[B]$

N.B. on aurait pu utiliser d'autres paires d'expériences aussi. Pour déterminer la valeur de k, on utilise la première expérience:

$$k = \frac{v}{[A]^2[B]} = \frac{(5.50 \times 10^{-6} \text{ M/s})}{(0.100 \text{ M})^2 (0.100 \text{ M})}$$
$$k = 5.50 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

- les lois de vitesse nous permettent de déterminer les concentrations des réactifs à n'importe quel instant
- par exemple, pour une réaction d'ordre global 1 qui est d'ordre 1 par rapport à A:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ et } v = k[A] \quad \text{donc} \quad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

$$-\frac{\Delta[A]}{[A]} = k\Delta t$$

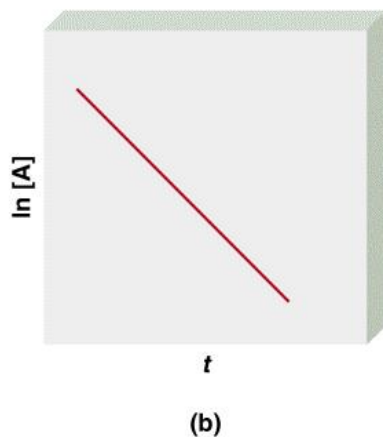
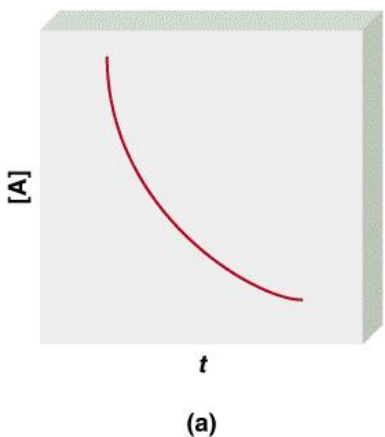
avec l'aide du calcul intégral, on obtient : $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$

où $[A]_0$ est la concentration de A à $t = 0$ (qui n'est pas nécessairement le début de l'expérience)

La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

First-Order Reaction Characteristics



- la formule $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$

est la loi de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre 1

- on peut modifier la formule

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

- cette forme de la loi de vitesse intégrée nous dit qu'un graphique de $\ln[A]$ versus le temps est une ligne droite avec une pente de $-k$
- expérimentalement, on détermine k de cette façon

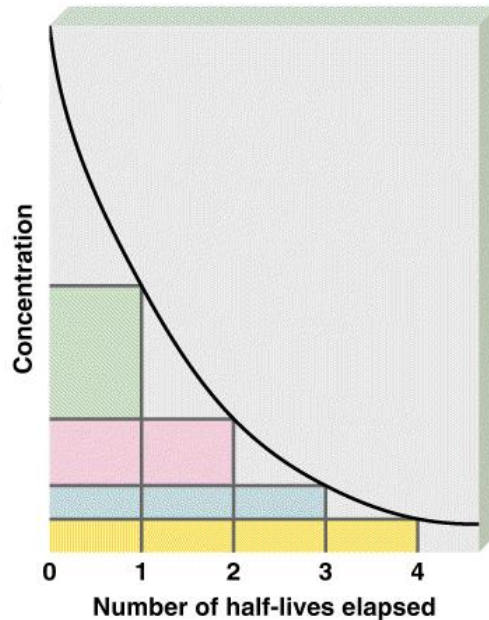
La relation entre les concentrations des réactifs et le temps

- Exemple: La réaction $2A \rightarrow B$ est d'ordre 1 en A, et sa constante de vitesse est de $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 80°C . Combien de temps (en secondes) faudra-t-il pour que [A] diminue de 0.88 M à 0.14 M.

La demi-vie

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Change in
Concentration of a
Reactant with
Number of
Half-Lives for a
First-Order
Reaction**



- la demi-vie d'une réaction, $t_{1/2}$, est le temps requis pour que la concentration d'un réactif diminue de moitié
- pour une réaction d'ordre global 1

$$t = \frac{\ln [A]_0 / [A]}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln \left[\frac{[A]_0}{([A]_0 / 2)} \right]}{k} \quad \therefore \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

- pour une réaction d'ordre global 1, la demi-vie est indépendante de la concentration initiale

La demi-vie

- Exemple: La demi-vie d'une réaction d'ordre 1 est de 84.1 min. Calculez la constante de vitesse de la réaction.

- Solution:
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \therefore \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{\ln 2}{84.1 \text{ min}} = 8.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

ou

$$k = \frac{\ln 2}{(84.1 \text{ min})(60 \text{ s/min})} = 1.37 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

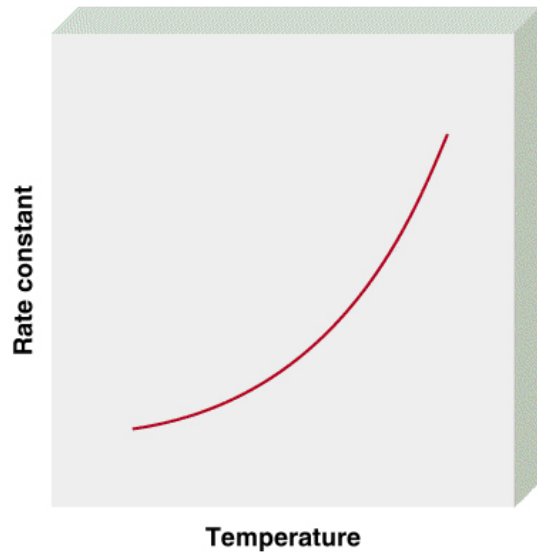
La demi-vie

- Exemple: Le ^{14}C est un isotope radioactif qui s'incorpore dans un organisme lorsqu'il est vivant. La demi-vie du ^{14}C est 5730 ans (la désintégration nucléaire est une réaction d'ordre global 1). Si on trouve un morceau de chair qui contient seulement 10% du ^{14}C qu'il contiendrait si il serait vivant, quel est l'âge de ce morceau de tissue.

L'effet de la température sur la constante de vitesse

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Dependence of Rate Constant on Temperature

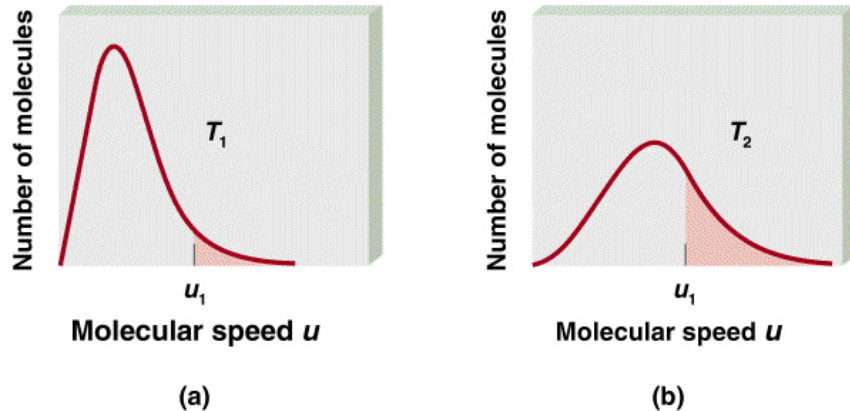


- les vitesses de réaction augmentent, et donc les constantes de vitesse augmentent, lorsque la température augmente
- il y a très peu d'exceptions à cette règle
 - une exception est une réaction catalysée par un enzyme (à haute température, l'enzyme se dénature et ne fonctionne plus)

L'énergie d'activation

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Maxwell Speed Distribution Curves at Two Different Temperatures



- l'énergie d'activation est la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits (que la réaction soit endothermique ou exothermique)
- lorsqu'on augmente la température, la fraction des molécules qui possèdent une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation augmente
- donc lorsqu'on augmente la température, on augmente la chance qu'une collision soit efficace

L'équation d'Arrhenius

- l'équation d'Arrhenius exprime la constante de vitesse comme

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

où E_a est l'énergie d'activation, $R=8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, T est la température en kelvins, et A est le facteur de fréquence (la fréquence des collisions)

- la valeur de A ne change pas beaucoup lorsqu'on varie la température

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \therefore \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

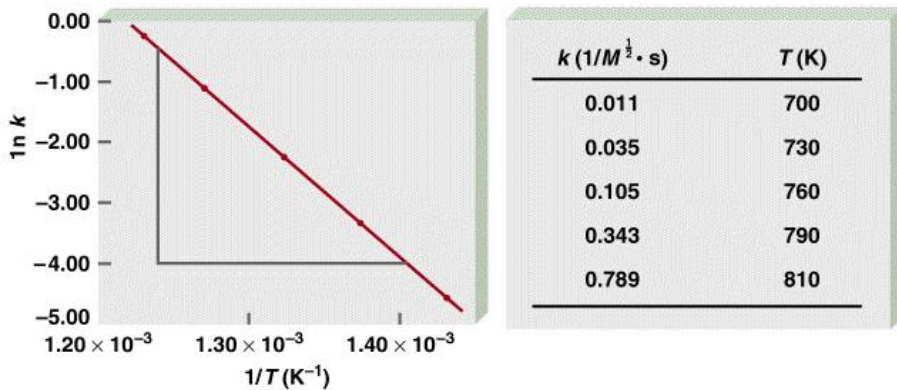
$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

- un graphique de $\ln k$ versus $1/T$ a une pente de $-E_a/R$

L'équation d'Arrhenius

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

ln k Versus 1/T



- on peut déterminer la valeur de l'énergie d'activation à partir de deux constantes de vitesse, k_1 et k_2 , aux températures T_1 et T_2

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

- on soustrait la première équation de la deuxième

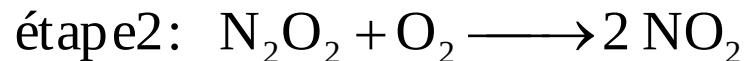
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

L'équation d'Arrhenius

- Exemple: La constante de vitesse de la réaction (d'ordre 1) du chlorure de méthyle (CH_3Cl) avec l'eau pour former du méthanol (CH_3OH) et de l'acide chlorhydrique (HCl) est de $3.32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ à 25°C . Calculez la constante de vitesse à 40°C si l'énergie d'activation est de 116 kJ/mol .

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

- la réaction globale est souvent la somme d'une série de réactions simples (étapes élémentaires)
- la séquence d'étapes élémentaires qui mène aux produits est le mécanisme réactionnel
- eg.; pour la réaction $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
le mécanisme réactionnel est



- la somme des deux étapes élémentaires est la réaction globale
- dans cet exemple, N_2O_2 est un intermédiaire, i.e., une espèce qui apparaît dans le mécanisme réactionnel mais non pas dans la réaction globale équilibrée
 - un intermédiaire est produit et ensuite détruit

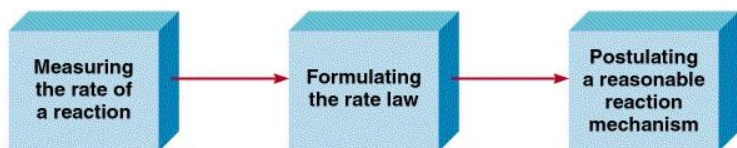
Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

- le nombre de molécules réagissant dans une étape élémentaire est la molécularité de cette étape
 - une étape unimoléculaire implique une seule molécule
 - une étape bimoléculaire implique deux molécules
 - une étape trimoléculaire implique trois molécules
 - une étape trimoléculaire est rare car il est peu probable que trois molécules se heurtent simultanément
- la loi de vitesse pour une étape élémentaire est donnée par la stoechiométrie de l'étape, i.e.,
 - pour $A \rightarrow \text{produits}$, $v = k[A]$
 - pour $A + B \rightarrow \text{produits}$, $v = k[A][B]$
 - pour $2 A \rightarrow \text{produits}$, $v = k[A]^2$

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Sequence of Steps in the Study of a Reaction Mechanism



- on déduit un mécanisme à partir des observations expérimentales
- le mécanisme réactionnel doit obéir deux règles
 - la somme des étapes élémentaires doit correspondre à l'équation équilibrée de la réaction globale
 - l'étape élémentaire la plus lente de la série, l'étape déterminante, doit nous permettre d'obtenir une loi de vitesse identique à celle de la réaction globale
- l'étape déterminante détermine la vitesse de la réaction globale

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

Decomposition of Hydrogen Peroxide

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

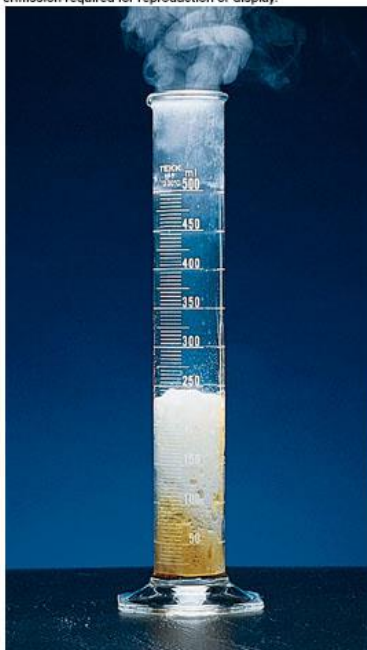


Photo by Ken Karp

- prenons, comme exemple, la réaction
$$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$$
- toute seule, cette réaction est lente
- cependant, avec la présence d'ions iodures, la réaction est rapide et on trouve que la loi de vitesse est
$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$
- le mécanisme ne peut pas être tout simplement deux molécules de H_2O_2 qui se heurtent et qui réagissent par la suite

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

Decomposition of Hydrogen Peroxide

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

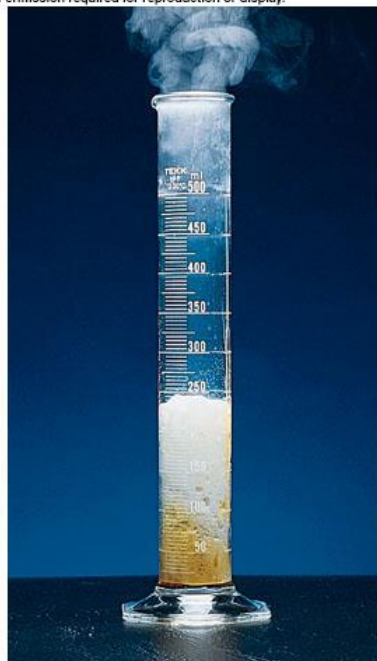
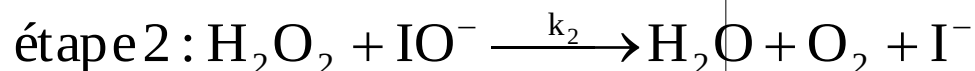
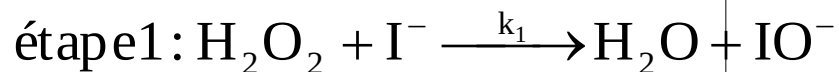


Photo by Ken Karp

- un mécanisme possible est



- si l'étape 1 est l'étape déterminante, la loi de vitesse pour la réaction globale serait

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

- on observe une telle loi de vitesse expérimentalement, donc le mécanisme est plausible

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

Decomposition of Hydrogen Peroxide

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

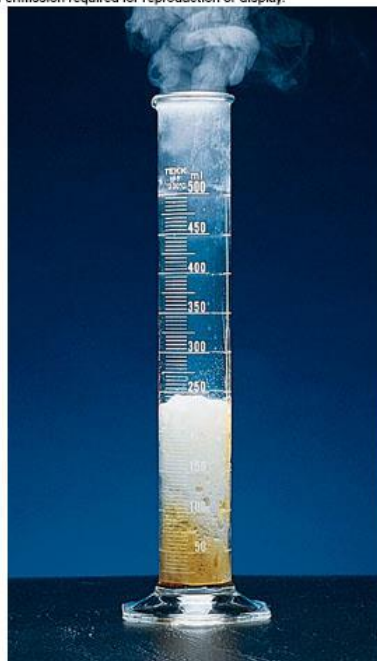


Photo by Ken Karp

- dans le mécanisme proposé, IO^- est un intermédiaire car il est produit dans la première étape et détruit dans la deuxième
- dans le mécanisme proposé, I^- n'est pas un intermédiaire car il est présent avant que la réaction se produise ainsi qu'après
- le I^- est un catalyseur

Les mécanismes réactionnels et les lois de vitesse

- Exemple: On croit que la formation de NO et de CO₂ à partir de NO₂ et de CO se produit en deux étapes:



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est $v = k[\text{NO}_2]^2$. (a) Ecrivez l'équation de la réaction globale. (b) Indiquez l'intermédiaire. (c) Que peut-on dire à propos des vitesses relatives des étapes 1 et 2?

- Solution:
 - (a) la somme des étapes 1 et 2 est: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$
 - (b) NO₃ est un intermédiaire
 - (c) l'étape 1 est l'étape lente car sa cinétique correspond à celle de la réaction globale (la valeur de [CO] serait dans la loi de vitesse si l'étape 2 était l'étape déterminante)

- La réaction $A(aq) \rightarrow B(aq)$ est une réaction d'ordre un par rapport à A. La demi-vie à 25.0°C est 875.3 s. Si l'énergie d'activation de cette réaction est 35.1 kJ/mol, quelle serait la concentration de A après 1000.0 s si on avait une concentration initiale de A de 0.500 M et on gardait la température fixe à 50.0°C?