

Cinétique Chimique

Définition

La cinétique chimique a pour objet l'étude de la vitesse des transformations chimiques.

Certaines réactions se déroulent avec des vitesses très lentes (géochimie, formation du pétrole, énergie fossile, à partir des substances organiques) d'autres sont instantanées (explosions).

Entre ces 2 exemples extrêmes la vitesse d'une réaction peut être très variable.

Cinétique Chimique

Applications

Industries pharmaceutiques:

Pharmacocinétique: Le principe actif d'un médicament dépend de la posologie et des vitesses de transport, passage à travers les membranes, métabolisme dans le corps...

Date de péremption: Dégradation du produit actif, durée de perte de $n\%$ du principe actif

Métallurgie:

Corrosion des métaux: La vitesse d'oxydation dépend de la diffusion des ions et de l'oxygène au contact du métal

Cinétique Chimique

Avancement d'une réaction ξ

Il permet d'étudier l'évolution d'une réaction en fonction du temps avec v_i coefficient stœchiométrique de i (négatif pour les réactifs, positif pour les produits). $(n_i - n_{i,0})$ négatif pour les réactifs qui ont tendance à disparaître et positif pour les produits qui apparaissent.

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i}$$

Vitesse de réaction

C'est la dérivée de l'avancement d'une réaction (toujours >0)

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

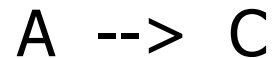
v (en $\text{mol.l}^{-1}/\text{s}^{-1}$ ou en $\text{mol.l}^{-1}/\text{min}^{-1}$)

Autre expression de la vitesse en fonction de la constante de vitesse et de l'ordre de réaction

Exemple: $v = k [A]^1 = k [A]$ ordre 1

Cinétique d'ordre 0

Réaction chimique



Vitesse de réaction v , k cte de vitesse

$$v = -\frac{dA}{dt} = \frac{dC}{dt} = k$$

Equations différentielles

$$0 \leq t \leq \frac{A_0}{k} \Rightarrow A = A_0 - kt \text{ et } C = kt$$

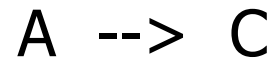
$$t > \frac{A_0}{k} \Rightarrow A = 0 \text{ et } C = A_0$$

Demi vie : temps au bout duquel la moitié du réactif est épuisé

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

Cinétique d'ordre 1

Réaction chimique



Vitesse de réaction

$$v = -\frac{dA}{dt} = \frac{dC}{dt} = k A$$

Equations différentielles

$$A = A_0 e^{-k t}$$

Demi vie

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

Cinétique d'ordre 2

Réaction chimique (orde 2 par rapport à un seul réactif)
 $2A \rightarrow C$

Vitesse de réaction

$$v = -\frac{1}{2} \times \frac{dA}{dt} = \frac{dC}{dt} = k A^2$$

Equations différentielles

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + 2 k t$$

$$C = \frac{1}{2}(A_0 - A)$$

Demi vie

$$t_{1/2} = 1/2kA_0$$

Cinétique d'ordre 1

Réactions chimiques jumelles d'ordre 1



Vitesse de réaction

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 A$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A$$

Equations différentielles

$$A = A_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Cinétique d'ordre 1

Réactions chimiques opposées d'ordre 1



Vitesse de réaction

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} \\ &= k_1 A - k_{-1} B \end{aligned}$$

Equations différentielles

$$\mathbf{A = A_0 \frac{k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}}$$

$$\mathbf{B = A_0 - A}$$

Cinétique d'ordre 1

Réactions successives d'ordre 1



Vitesse de réaction

$$\mathbf{A = A_0 e^{-k_1 t}}$$

$$\mathbf{k_1 \neq k_2 : B = A_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})}$$

$$\mathbf{k_1 = k_2 : B = A_0 k_1 t e^{-k_1 t}}$$

$$\mathbf{C = A_0 - A - B}$$