## Cinétique des réactions chimiques

## I – Notions et résultats essentiels :

On considère l'exemple de réaction suivant :

$$H_2 O_{2\,(aq)} + 2\,I_{(aq)}^- + 2 H_{(aq)}^+ = I_{2\,(aq)} + 2\,H_2 O_{(l)}.$$

La réaction a lieu en réacteur fermé, de volume fixe  $V_0$ .

▶₁ La vitesse de réaction est  $v_{\xi} = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$ , où  $\xi(t)$  est l'avancement de la réaction (en moles).

On utilise plus souvent la vitesse volumique de réaction :

$$v = \frac{1}{V_0} \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \quad [\text{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{s}^{-1}]$$

 $ightharpoonup_2$  On montre alors qu'on a, pour chaque réactif ou produit  $B_i$ :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}[B_i]}{\mathrm{d}t} = \nu_i \times v, \text{ avec } \nu_i \text{ le nombre stœchiométrique de } B_i}$$

- \* Si  $B_i$  est un produit, alors  $\nu_i > 0$ . On définit sa vitesse de formation  $v_{\text{formation}} = \frac{d[B_i]}{dt}$ .
- \* Si  $B_i$  est un réactif, alors  $\nu_i < 0$ . On définit sa vitesse de disparition  $v_{\text{disp}} = -\frac{\mathrm{d}[B_i]}{\mathrm{d}t}$ .

Dans l'exemple:

- pour 
$$H_2O_{2(aq)}$$
,  $\nu = -1$  et  $v_{disp} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = v$ ;

- pour 
$$I_{(aq)}^-$$
:  $\nu = -2$  et  $v_{disp} = -\frac{d[I^-]}{dt} = 2v$ ;

$$- \ pour \ {\rm I_{2\,(aq)}} \ : \nu = +1 \ et \ v_{\rm formation} = + \frac{d[{\rm I_2}]}{dt} = v \ ; \ldots$$

▶₃ Une réaction admet un ordre si sa vitesse de réaction (volumique) s'écrit sous la forme

$$v = k \times \prod_{\text{réactifs}} [\text{réactif } i]^{p_i}.$$

- -k est la constante de vitesse de la réaction. Elle dépend de la température T et augmente si T augmente (sauf rares exceptions).
- $-p_i$  est l'ordre partiel par rapport au réactif i.
- $-\sum_{i} p_{i}$  est l'ordre global.

Une réaction peut ne pas admettre d'ordre. Ou admettre un ordre seulement au départ.

Dans l'exemple : si on annonce que la réaction admet un ordre, alors il existe k, p, q, r, tels que la vitesse volumique de réaction est  $v = k[H_2O_2]^p[I^-]^q[H^+]^r$ .

On peut donc écrire des choses comme  $-\frac{d[\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2]}{dt} = +v = k[\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2]^p[\mathrm{I}^-]^q[\mathrm{H}^+]^r.$