

MU4MEE03: Combustion - Energétique et impact environnemental

CINÉTIQUE

De l'équation globale à la réaction élémentaire...

MU4MEE04: Combustion - Energétique et impact environnemental

COURS , ÉNONCÉS DE TD SUR
MOODLE
MU4MEE04 ...

MU4MEE04: Combustion - Energétique et impact environnemental

Il y a deux domaines d'étude :

A) Cinétique formelle

Etude mathématique et expérimentale des quantités de matières (bilan **macroscopique**)

B) Mécanisme réactionnel

Etude de la réaction d'un point de vue **microscopique**

MU4MEE04: Combustion - Energétique et impact environnemental

POUR COMMENCER : OBJECTIFS ET DEFINITIONS

MU4MEE04: Combustion - Energétique et impact environnemental

- Qualitativement, on remarque qu'il existe :
 - des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage
 - et des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.
- La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions

...Introduction de la variable temps

MU4MEE04: Combustion - Energétique et impact environnemental

- Savoir définir et déterminer les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Savoir définir la vitesse de réaction et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces
- Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques :
 - Savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique, la dégénérescence de l'ordre
 - Loi empirique d'Arrhenius, énergie d'activation
- Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction
- Savoir identifier et écrire un mécanisme réactionnel lié à la combustion ou dépollution
- Connaître les bases de la catalyse

MU4MEE04: Combustion - Energétique et impact environnemental



réaction globale (bilan matière, pas de signification cinétique)



réaction globale **proche** de l'équilibre



étape élémentaire **proche** de l'équilibre



étape élémentaire **bidirectionnelle, loin** de l'équilibre



étape élémentaire **unidirectionnelle, loin** de l'équilibre



edv, unidirectionnelle, loin équilibre



edv , bidirectionnelle, loin équilibre



IRPA Intermédiaire réactionnel le plus abondant

Symbolisme
(on n'est pas en thermo...)

Cinétique Globale ou formelle

Vitesse de réaction

- Avancement d'une réaction
- Vitesses de réaction
- Loi de vitesse

Etude expérimentale d'une cinétique

- Suivi d'une cinétique
- Méthodes d'étude expérimentales : différentielle, intégrale ,
dégénérescence de l'ordre

Etude mathématique des schémas cinétiques principaux

- Les schémas cinétiques simple d'ordre entier
 - Ordre 0 , 1 et 2
- Les schémas cinétiques plus complexes (plusieurs réactions)
 - Réactions opposées, parallèles, successives

Cinétique formelle

Vitesse de réaction

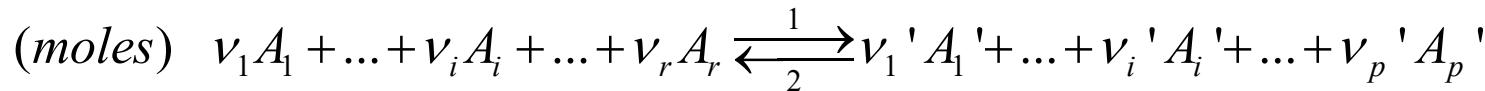
Avancement d'une réaction

Vitesses de réaction

Loi de vitesse

Avancement d'une réaction

Cas d'une seule réaction dans le milieu. Son tableau d'avancement (en moles) est :



$$\begin{array}{ccccccc} t=0 & n_{10} & n_{i0} & n_{r0} & n_{10}^{\prime } & n_{i0}^{\prime } & n_{p0}^{\prime } \\ \hline t & n_1 & n_i & n_r & n_1^{\prime } & n_i^{\prime } & n_p^{\prime } \end{array}$$

n_{10} , n_{i0} , etc... sont les nombres de moles des corps à l'instant initial.

Ces nombres ne dépendent pas des coefficients stœchiométriques v_i.

C'est ce qu'on appelle l'état initial de u système.

n_1 , n_i , etc... sont les nombres de moles des corps à l'instant quelconque t , ceux là dépendent de l'état initial et des coefficients stœchiométriques

Les termes sans le prime (') sont liés aux réactifs (premier membre), ceux avec le prime sont liés aux produits. Il y a r réactifs et p produits. Il peut y avoir des produits à t=0.

Définition de l'avancement

On définit l'avancement ξ (ksi, unité = mole) par la relation :

Avancement d'une réaction (suite)

L'avancement est algébrique

- $\xi = 0$ la réaction n'a pas eu lieu à l'instant
- $\xi > 0$ la réaction a eu lieu dans le sens 1 (direct)
- $\xi < 0$ la réaction a eu lieu dans le sens 2 (indirect)

On définit aussi l'avancement volumique x (en mol L⁻¹) par :

(V = volume de la solution ou du système gazeux)

Note : dans chaque énoncé, utiliser les notations proposées, et bien voir s'il s'agit d'un avancement (en mole) ou un avancement volumique (en mol L⁻¹).

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Réaction totale

Ce n'est pas lorsque tous les réactifs disparaissent, il suffit d'un : le **corps en défaut**

Pour le déterminer rapidement, former les rapports suivants, selon que l'on cherche le corps en défaut pour le sens 1 ou le

$$\frac{n_{10}}{v_1}; \dots; \frac{n_{i0}}{v_i}; \dots; \frac{n_{r0}}{v_r} \quad \text{ou bien} \quad \frac{n_{10}'}{v_1'}; \dots; \frac{n_{i0}'}{v_i'}; \dots; \frac{n_{p0}'}{v_p'}$$

sens 2. Le plus petit rapport correspond au corps en défaut.

Propriétés de l'avancement

Pour un état initial donné et une réaction donnée, l'avancement ne peut varier que dans l'intervalle $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$

$\xi_{\max} (> 0)$ est l'avancement lorsque la réaction est totale dans le sens 1

$\xi_{\min} (< 0)$ est l'avancement lorsque la réaction est totale dans le sens 2

Avancement de la réaction (rappels) : ξ

	αA	$+$	βB	$=$	γC	$+$	δD
Etat initial	$n_A(t=0)$		$n_B(t=0)$		$n_C(t=0)$		$n_D(t=0)$
Etat instant t	$n_A(0) - \alpha \xi$		$n_B(0) - \beta \xi$		$n_C(0) + \gamma \xi$		$n_D(0) + \delta \xi$

$$\xi = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{\alpha} = \frac{n_B(0) - n_B(t)}{\beta} = \frac{n_C(0) - n_C(t)}{\gamma} = \frac{n_D(0) - n_D(t)}{\delta}$$

Dérivée de l'avancement par rapport au temps en fonction de n_A :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{(n_A(0) - n_A(t))}{\alpha} \right) = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A(t)}{dt}$$

Dérivée de l'avancement par rapport au temps en fonction de n_C :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(-\frac{(n_C(0) - n_C(t))}{\gamma} \right) = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_C(t)}{dt}$$

Avancement d'une réaction (exercices types)

Soit la réaction : $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$

L'état initial est (moles) 1 2,4 3

1) Déterminer l'avancement maximum et minimum de la réaction

2) On donne à l'instant t, un avancement de :

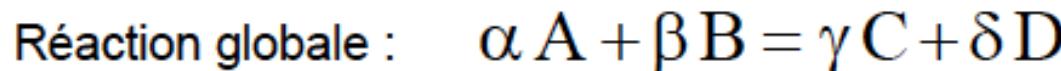
a) 0,6 mole b) 1 mole c) -1 mole d) -2 moles

Dire si l'état du système à l'instant t existe, et dans ce cas donner cet état

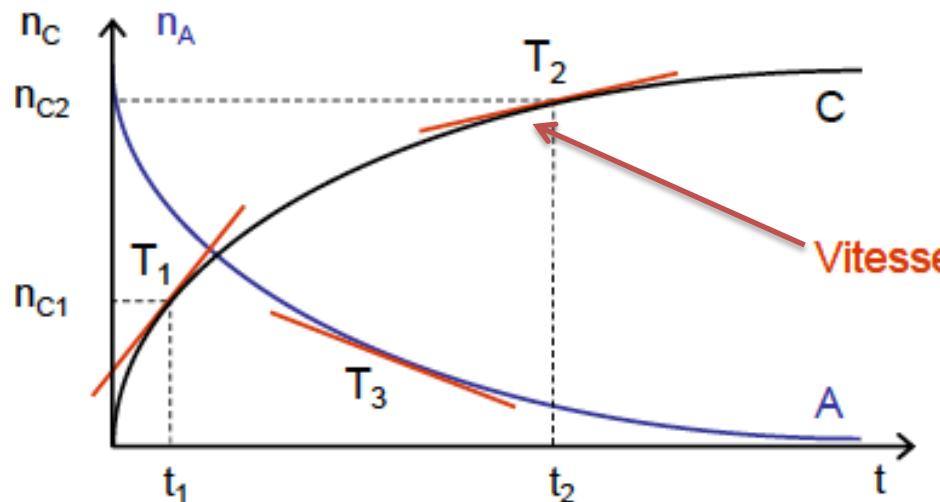
Vitesses d'une réaction

1. Vitesse de réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition



Interprétation graphique des vitesses de formation et de disparition



V de formation
et de disparition
sont
Proportionnelles à
la pente de
tangente de la
courbe

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

Vitesses d'une réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

Définitions : vitesses instantanées (à un instant t)

Vitesse de formation des produits C et D : v_{fc} et v_{fd}

$$v_{fc}(t) = + \frac{dn_C}{dt}$$

$$v_{fd}(t) = + \frac{dn_D}{dt}$$

Vitesse de disparition des réactifs A et B : v_{da} et v_{db}

$$v_{da}(t) = - \frac{dn_A}{dt}$$

$$v_{db}(t) = - \frac{dn_B}{dt}$$

→ Exprimées en mol.s⁻¹ (ou mol.min⁻¹, mol.h⁻¹)

Vitesses d'une réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

On peut aussi définir d'autres vitesses :

- Vitesse moyenne : v_{moy}
 - Formation du produit C entre t_1 et t_2

$$v_{f\text{moy}}(C) = \frac{n_{C2} - n_{C1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t}$$

Vitesses d'une réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

On peut aussi définir d'autres vitesses :

– Vitesse moyenne : v_{moy}

- Formation du produit C entre t_1 et t_2

$$v_{f\text{moy}}(C) = \frac{n_{C2} - n_{C1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t}$$

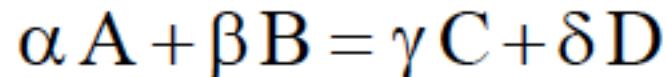
- Disparition du réactif A entre t_1 et t_2

$$v_{d\text{moy}}(A) = -\frac{(n_{A2} - n_{A1})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$$

– Vitesse initiale : v_i ou v_0 au temps $t=0$

Vitesses d'une réaction

1.2. Vitesse de réaction



Les variations des quantités de matière des différents constituants ne sont pas indépendantes mais proportionnelles.

Mais attention :

$$v_{dA} = -\frac{dn_A}{dt} \neq v_{dB} = -\frac{dn_B}{dt} \neq v_{fC} = +\frac{dn_C}{dt} \neq v_{fD} = +\frac{dn_D}{dt}$$

Vitesses d'une réaction

1.2. Vitesse de réaction

Les vitesses de disparition et de formation sont proportionnelles entre elles de la manière suivante :

$$\frac{1}{\alpha} \mathcal{V}_{dA} = \frac{1}{\beta} \mathcal{V}_{dB} = \frac{1}{\gamma} \mathcal{V}_{fC} = \frac{1}{\delta} \mathcal{V}_{fD}$$

D'où :

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{dn_D}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Définition

Vitesse de réaction : \mathcal{V}

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt}$$

en mol.s⁻¹
(ou mol.h⁻¹...)

On a donc aussi:

$$\mathcal{V} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{dn_D}{dt}$$

Vitesses d'une réaction

1.3. Vitesses volumiques

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

Définition

Vitesse volumique de la réaction : v

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

en mol.L⁻¹.s⁻¹
(ou mol.L⁻¹.h⁻¹...)

ATTENTION de ne pas confondre v et \mathcal{V}

Relation liant v et \mathcal{V} :

$$v = \frac{\mathcal{V}}{V}$$

Pour le produit C : $\mathcal{V} = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt}$

$$\text{Donc : } v = \frac{\mathcal{V}}{V} = \frac{1}{\gamma V} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = v$$

Vitesses d'une réaction

1.3. Vitesses volumiques (suite)

On peut donc définir la vitesse volumique v de la réaction en fonction des concentrations des différents constituants :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

De même pour les vitesses volumiques de disparition et de formation :

$$v_{fc}(t) = \frac{\nu_{fc}(t)}{V} = +\frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} \quad v_{fd}(t) = +\frac{d[D]}{dt}$$

$$v_{dA}(t) = -\frac{d[A]}{dt} \quad v_{dB}(t) = -\frac{d[B]}{dt}$$

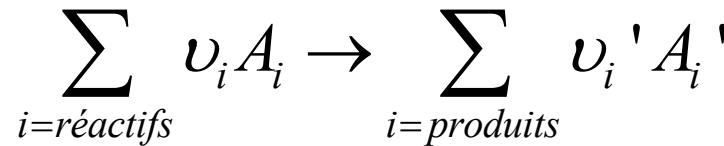
On a donc : $v = \frac{1}{\alpha} v_{dA} = \frac{1}{\beta} v_{dB} = \frac{1}{\gamma} v_{fc} = \frac{1}{\delta} v_{fd}$

Vitesses d'une réaction

Soit une réaction générale

Vitesse globale

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$



- V est le volume du système supposé constant dans ce cours
- la vitesse v n'est pas une constante (varie en fonction de nombreux facteurs dont t)
- Unité : mol L⁻¹ temps⁻¹ (temps = s, min, h, ...)
- Si à un instant t , $v = 0$, en ce moment la réaction n'a plus lieu (mais peut reprendre l'instant d'après)
- Si à un instant t , $v > 0$, en ce moment la réaction a lieu dans le sens 1.

Vitesse d'apparition d'un corps X

(que ce corps X soit un réactif ou un produit)

Si $v_a(X) > 0$; X apparaît effectivement à cet instant

Si $v_a(X) < 0$; X disparaît à cet instant

$$v_a(X) = + \frac{d[X]}{dt}$$

Vitesse de disparition d'un corps X

(que ce corps X soit un réactif ou un produit)

Si $v_d(X) > 0$; X disparaît effectivement à cet instant

Si $v_d(X) < 0$; X apparaît à cet instant

$$v_d(X) = - \frac{d[X]}{dt} = -v_a(X)$$

Vitesses d'une réaction

Relation entre vitesse globale et vitesse d'apparition des corps

Partons de la définition de l'avancement (on a écrit les termes généraux uniquement) et dérivons par rapport au temps :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \dots = \frac{1}{V} \frac{d\left(-\frac{n_i - n_{i0}}{v_i}\right)}{dt} = \dots = \frac{1}{V} \frac{d\left(+\frac{n_i' - n_{i0}'}{v_i'}\right)}{dt} = \dots$$

$$v = -\frac{1}{v_i V} \frac{d(n_i - n_{i0})}{dt} = \dots = \dots = +\frac{1}{v_i' V} \frac{d(n_i' - n_{i0}')}{dt}$$

Car V , n_{i0} et n_{i0}' sont constants

$$v = -\frac{1}{v_i} \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \dots = \dots = +\frac{1}{v_i'} \frac{d\left(\frac{n_i'}{V}\right)}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \dots = \dots = +\frac{1}{v_i'} \frac{d[A_i']}{dt}$$

On obtient donc :

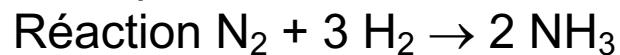
$$v = -\frac{1}{v_i} v_a(A_i) = \dots = +\frac{1}{v_i'} v_a(A_i')$$

$$v_a(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt} = -v_i v \quad (\text{réactifs})$$

$$v_a(A_i') = \frac{d[A_i']}{dt} = +v_i' v \quad (\text{produits})$$

Vitesses d'une réaction

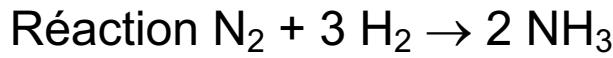
Exemple 1



Si on note v la vitesse globale
on obtient les relations :

Vitesses d'une réaction

Exemple 1

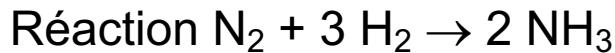


Si on note v la vitesse globale
on obtient les relations :

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -v \quad ; \quad \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -3v \quad ; \quad \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = +2v$$

Vitesses d'une réaction

Exemple 1



Si on note v la vitesse globale
on obtient les relations :

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -v \quad ; \quad \frac{d[H_2]}{dt} = -3v \quad ; \quad \frac{d[NH_3]}{dt} = +2v$$

Exemple 2

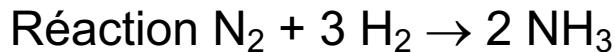


Les relations plus haut ne s'appliquent
que si on réduit le bilan en : $A + B \rightarrow C$

$$\frac{d[A]}{dt} = -v \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} = -v \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = v$$

Vitesses d'une réaction

Exemple 1



Si on note v la vitesse globale
on obtient les relations :

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -v ; \quad \frac{d[H_2]}{dt} = -3v ; \quad \frac{d[NH_3]}{dt} = +2v$$

Exemple 2

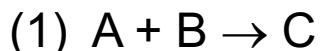


Les relations plus haut ne s'appliquent
que si on réduit le bilan en : $A + B \rightarrow C$

$$\frac{d[A]}{dt} = -v ; \quad \frac{d[B]}{dt} = -v ; \quad \frac{d[C]}{dt} = v$$

Exemple 3

Réactions simultanées



Dans ce cas les vitesses d'apparition dans chaque réaction s'ajoutent.

Si on note v_1 et v_2 les vitesses globales de (1) et (2), on obtient les relations :

Il serait faux d'écrire :

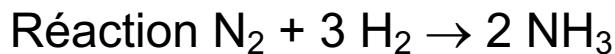
car une partie de la variation

de $[A]$ provient aussi de la réaction (2)

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1$$

Vitesses d'une réaction

Exemple 1



Si on note v la vitesse globale
on obtient les relations :

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -v ; \quad \frac{d[H_2]}{dt} = -3v ; \quad \frac{d[NH_3]}{dt} = +2v$$

Exemple 2

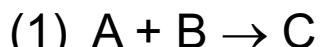


Les relations plus haut ne s'appliquent
que si on réduit le bilan en : $A + B \rightarrow C$

$$\frac{d[A]}{dt} = -v ; \quad \frac{d[B]}{dt} = -v ; \quad \frac{d[C]}{dt} = v$$

Exemple 3

Réactions simultanées



Dans ce cas les vitesses d'apparition dans chaque réaction s'ajoutent.

Si on note v_1 et v_2 les vitesses globales de (1) et (2), on obtient les relations :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 + 3v_2 ; \quad \frac{d[B]}{dt} = -v_1 - 2v_2 ; \quad \frac{d[C]}{dt} = +v_1 + v_2 ; \quad \frac{d[D]}{dt} = -v_2$$

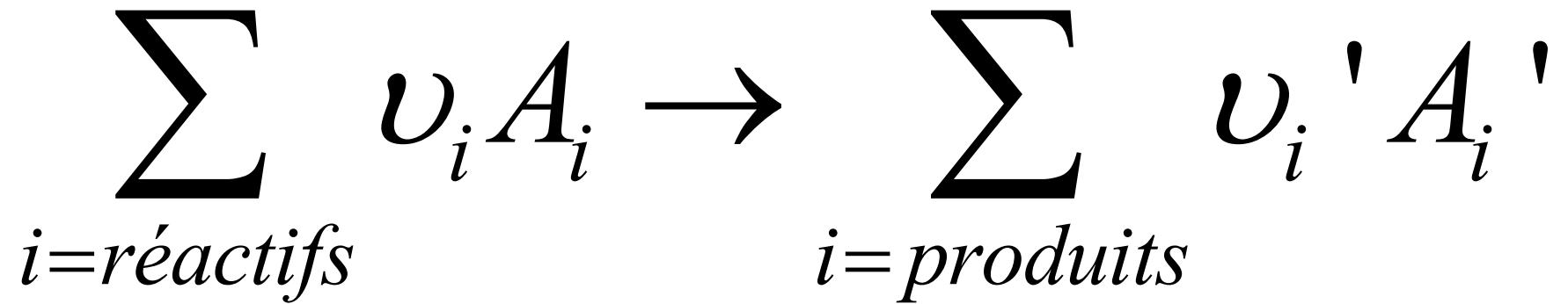
Il serait faux d'écrire :

car une partie de la variation

~~de [A] provient aussi de la réaction (2)~~

$$\cancel{\frac{d[A]}{dt} = -v_1}$$

Loi de vitesse d'une réaction



Loi de vitesse d'une réaction

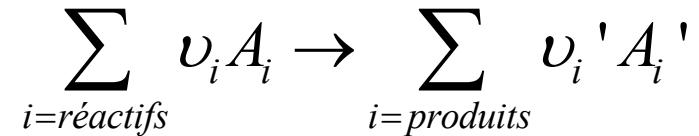
Soit la réaction générale

On note v sa vitesse globale

Cette vitesse dépend de très nombreux facteurs

qu'on peut rassembler dans la relation appelée **loi de vitesse** :

$v = f([A_1], \dots, [A_r], [A'_1], \dots, [A'_p], \text{température, catalyseurs, inhibiteurs, \dots})$



Cette fonction ne peut pas être déterminée exactement, ni par la théorie ni par l'expérience. On ne considérera que certaines formes (notées *) de loi de vitesse :

Loi de vitesse d'une réaction

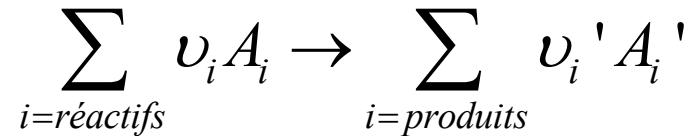
Soit la réaction générale

On note v sa vitesse globale

Cette vitesse dépend de très nombreux facteurs

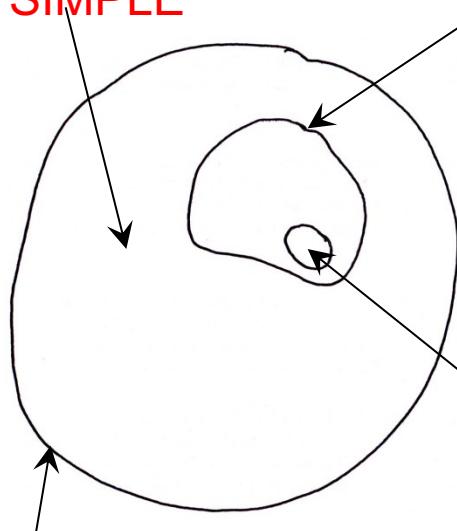
qu'on peut rassembler dans la relation appelée **loi de vitesse** :

$v = f([A_1], \dots, [A_r], [A_1'], \dots, [A_p'], \text{température, catalyseurs, inhibiteurs, \dots})$



Cette fonction ne peut pas être déterminée exactement, ni par la théorie ni par l'expérience. On ne considérera que certaines formes (notées *) de loi de vitesse :

**réactions sans ordre
SIMPLE**



réactions admettant un ordre *

$$v = k [A_1]^{p_1} \dots [A_i]^{p_i} \dots [A_r]^{p_r}$$

$p_1 \dots p_i \dots p_r$ sont les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs $A_1, \dots, A_i, \dots, A_r$ (sans d'unité)

$n = p_1 + \dots + p_i + \dots + p_r$ est l'ordre total de la réaction (sans d'unité)
 k est la constante de vitesse

réactions suivant la loi de Van't Hoff *

réactions admettant un ordre mais les ordres $p_1, \dots, p_i, \dots, p_r$ sont les coefficient stœchiométriques des réactifs $A_1 A_i A_r$

Exemple : si $A + 2B$ suit la loi de Van't Hoff alors $v = k [A][B]^2$

Loi de vitesse d'une réaction

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

- les concentrations des réactifs
- la température du milieu
- l'éclairement
- la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs)

Loi de vitesse d'une réaction

- 2.1. Loi de vitesse : définition

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

- 2.2. Exemples de lois de vitesse

- La vitesse de décomposition, en phase gazeuse ou en solution, du pentaoxyde de diazote selon : $2 \text{N}_2\text{O}_5 = 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ obéit à la relation : $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^1$

- Pour la réaction, en phase gazeuse, du dihydrogène avec le dibrome selon : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$

la vitesse de formation de HBr est donnée par : $v = k \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k'[\text{Br}_2]^1 + k''[\text{HBr}]^1}$

Loi de vitesse d'une réaction

Une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

k : constante de vitesse de la réaction

p, q : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B

p+q = n : ordre global de la réaction

Pas de lien entre les coefficients stoechiométriques et les ordres partiels

exemple pour la réaction : $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

la vitesse s'exprime : $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$

Loi de vitesse d'une réaction

Constante de vitesse k

Dans l'expression de la vitesse :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

- k est indépendant des concentrations et du temps
- k dépend de la réaction étudiée et de la température

Pour une réaction d'ordre global ($p+q$), on a : $k = \frac{v}{[A]^p \cdot [B]^q}$

L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global $n = 0$: $k = \frac{v}{[A]^0 \cdot [B]^0}$ $\Rightarrow k$ en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

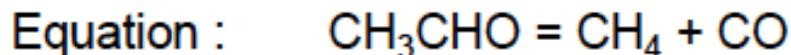
Ordre global $n = 1$: $k = \frac{v}{[A]^1 \cdot [B]^0}$ $\Rightarrow k$ en s^{-1}

Ordre global $n = 2$: $k = \frac{v}{[A]^1 \cdot [B]^1}$ $\Rightarrow k$ en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Loi de vitesse d'une réaction

Constante de vitesse k

Exemple : constante de vitesse de l'hydrolyse de l'éthanal



d'ordre 2 : $v = k(T) \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

T (K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

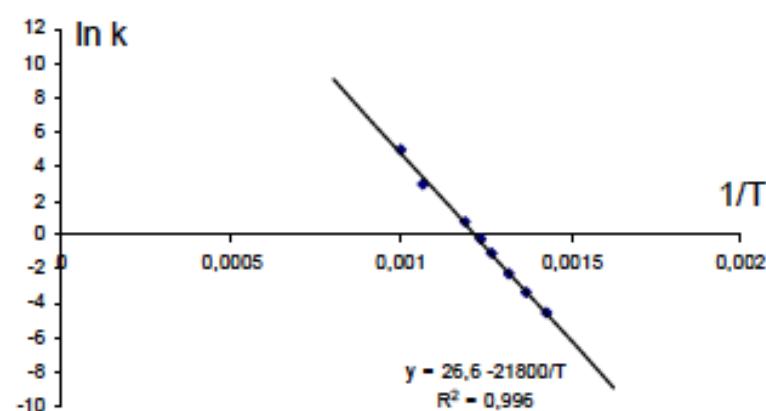
Loi d'Arrhenius : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Si on trace $\ln k = f(1/T)$:

droite d'équation : $\ln k = 26,6 - 21800 / T$

Donc : $A = e^{26,6} = 3,57 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Et $E_a = 21800 * 8,314 = 181 \text{ kJ.mol}^{-1}$



Loi de vitesse d'une réaction

Constante de vitesse k

Soit une réaction admettant un ordre

Unité de la constante de vitesse k

k a une unité qui dépend de l'ordre total n de la réaction

k est en $(\text{mol L}^{-1})^{1-n} \text{ temps}^{-1}$

Exemple des ordres classiques qu'on retrouve dans tous les exercices

Ordre total n = 1 k en temps⁻¹

Ordre total n = 2 k en L mol⁻¹ temps⁻¹

etc...

k dépend de la température

Le modèle le plus courant pour décrire

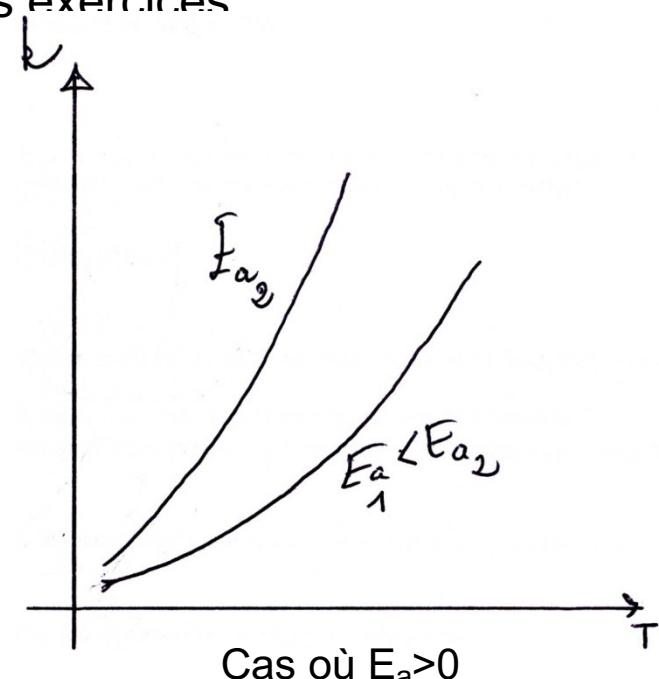
cette dépendance est la **loi d'Arrhénius**

- A est le facteur pré-exponentiel (même unité que k)
- E_a est l'énergie d'activation de la réaction
(en J mol⁻¹, presque toujours > 0)
- R est la constante des gaz parfaits R = 8,31 J K⁻¹ mol⁻¹
- T est la température, impérativement en Kelvin
Approximativement T (K) = t(°C) + 273

$$v = k [A_1]^{p_1} \dots [A_i]^{p_i} \dots [A_r]^{p_r}$$

mol L⁻¹ temps⁻¹ mol L⁻¹

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Plus E_a est grand, plus la constante de vitesse est sensible à la température

Loi de vitesse d'une réaction

Constante de vitesse k

- Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température.

⇒ k est une fonction **croissante** de la température

- Loi d'Arrhenius :

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

- E_a : énergie d'activation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- T : température absolue (en K)

Loi de vitesse d'une réaction

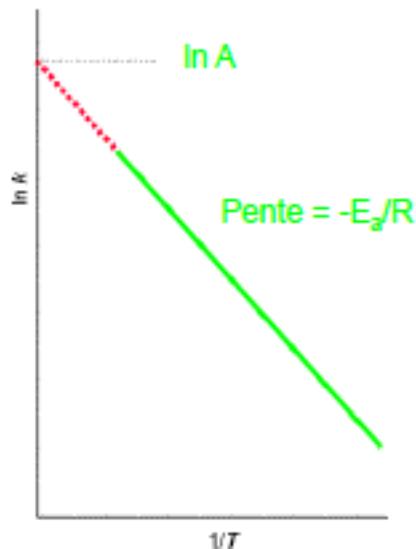
Constante de vitesse k

En intégrant cette expression par rapport à T (en supposant que E_a est indépendant de T), on obtient deux autres expressions de la loi d'Arrhenius :

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1) \quad \text{et}$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$



A est appelé facteur pré-exponentiel d'Arrhenius

Si on trace $\ln k = f(1/T)$:
droite de pente $-E_a/R$

Loi de vitesse d'une réaction

Calculs classiques autour de la loi d'Arrhénius

Exercice 1

On connaît l'énergie d'activation E_a d'une réaction ainsi que sa constante de vitesse k_1 à la température T_1 . Calculer sa constante de vitesse k_2 à la température T_2 .

On écrit la loi
d'Arrhénius deux fois et
on fait le rapport pour
éliminer A.

Vérifier que $k_2 > k_1$
si $T_2 > T_1$ (cas $E_a > 0$)

Exercice 2

On a mesuré les constantes de vitesse k_1 et k_2 d'une réaction aux températures T_1 .
et T_2 . Déterminer son énergie d'activation E_a .

Comme au dessus, et on
passe au log.

Vérifier si $E_a > 0$
(si $k_2 > k_1$ et $T_2 > T_1$)

Loi de vitesse d'une réaction

Calculs classiques autour de la loi d'Arrhénius

Exercice 1

On connaît l'énergie d'activation E_a d'une réaction ainsi que sa constante de vitesse k_1 à la température T_1 . Calculer sa constante de vitesse k_2 à la température T_2 .

On écrit la loi
d'Arrhénius deux fois et
on fait le rapport pour
éliminer A.
Vérifier que $k_2 > k_1$
si $T_2 > T_1$ (cas $E_a > 0$)

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad ; \quad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

d'où $k_2 = k_1 e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$

Exercice 2

On a mesuré les constantes de vitesse k_1 et k_2 d'une réaction aux températures T_1 et T_2 . Déterminer son énergie d'activation E_a .

Comme au dessus, et on passe au log.

Vérifier si $E_a > 0$
(si $k_2 > k_1$ et $T_2 > T_1$)

Loi de vitesse d'une réaction

Calculs classiques autour de la loi d'Arrhénius

Exercice 1

On connaît l'énergie d'activation E_a d'une réaction ainsi que sa constante de vitesse k_1 à la température T_1 . Calculer sa constante de vitesse k_2 à la température T_2 .

On écrit la loi
d'Arrhénius deux fois et
on fait le rapport pour
éliminer A.
Vérifier que $k_2 > k_1$
si $T_2 > T_1$ (cas $E_a > 0$)

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad ; \quad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad \text{d'où} \quad k_2 = k_1 e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Exercice 2

On a mesuré les constantes de vitesse k_1 et k_2 d'une réaction aux températures T_1 et T_2 . Déterminer son énergie d'activation E_a .

Comme au dessus, et on
passe au log.
Vérifier si $E_a > 0$
(si $k_2 > k_1$ et $T_2 > T_1$)

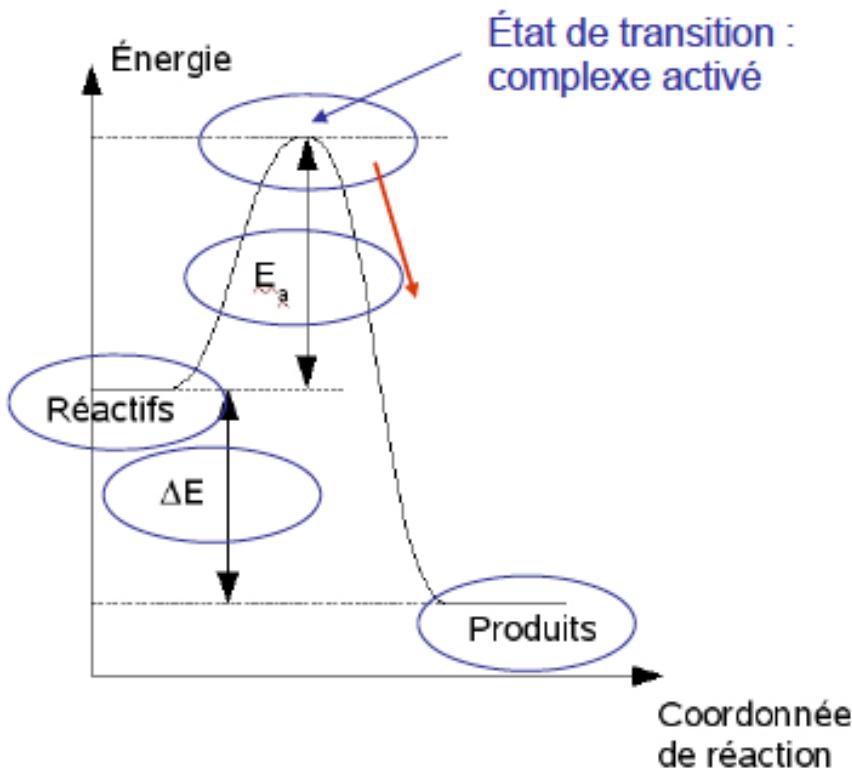
$$e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{d'où} \quad E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

Loi de vitesse d'une réaction

Les paramètres importants

Energie d'activation

Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction élémentaire**



Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques

$$\Delta E = E_p \text{ final} - E_p \text{ initial}$$

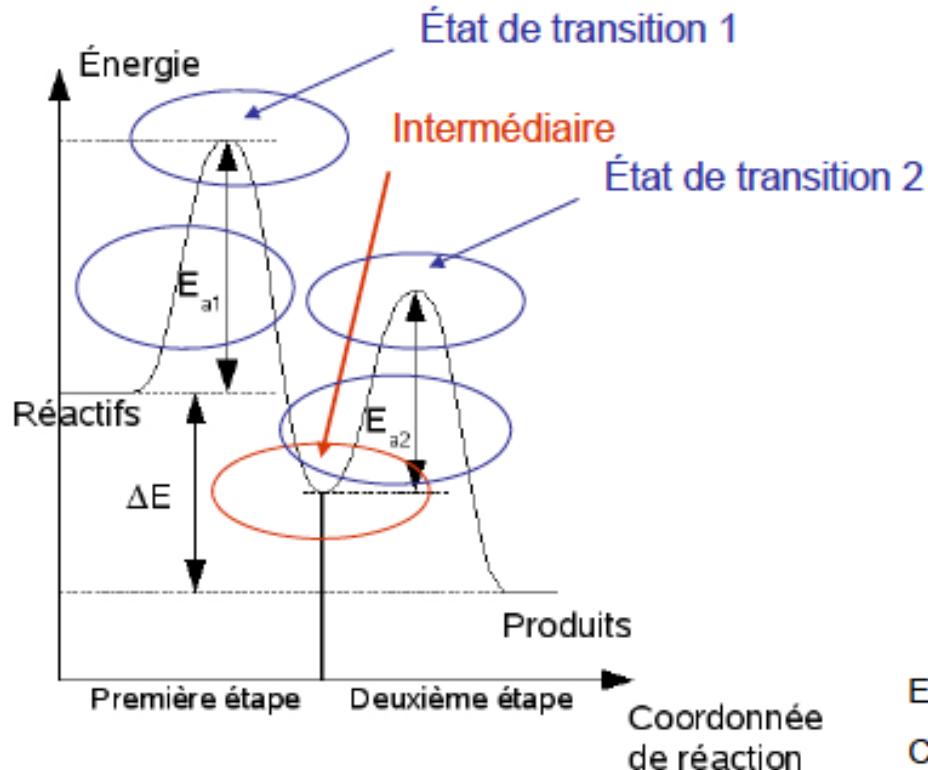
$$= \left(\begin{array}{l} \text{Somme des énergies} \\ \text{des liaisons rompues} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Somme des énergies} \\ \text{des liaisons formées} \end{array} \right)$$

Loi de vitesse d'une réaction

Les paramètres importants

Energie d'activation (suite)

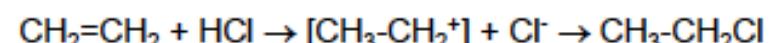
Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction complexe** :
2 états de transition ou plus



Différence entre état de transition et intermédiaire :

- Etat de transition : Espèce imaginaire, impossible à isoler
- Intermédiaire : Espèce pouvant être caractérisée et ayant une durée de vie

Exemple :

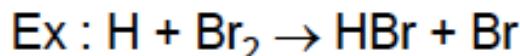


Loi de vitesse d'une réaction

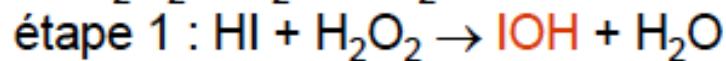
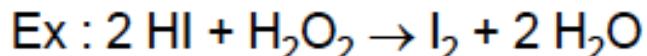
Les paramètres importants

Lois de vitesse

- **Molécularité** : nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) participant à une réaction.
- **Réaction élémentaire** : réaction se déroulant en une seule étape



- **Réaction complexe** : suite de réactions élémentaires successives



IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

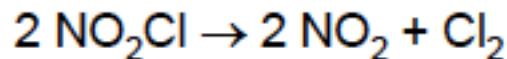
Loi de vitesse d'une réaction

Les paramètres importants

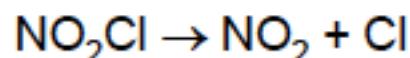
Lois de vitesse et mécanismes

Etape cinétiquement déterminante

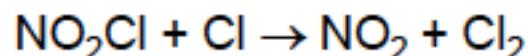
- Exemple :



Mécanisme :



(lente) X



Loi de vitesse : $v = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$

- Définition :

La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape la plus lente. Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

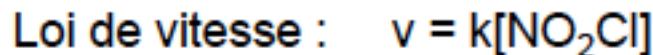
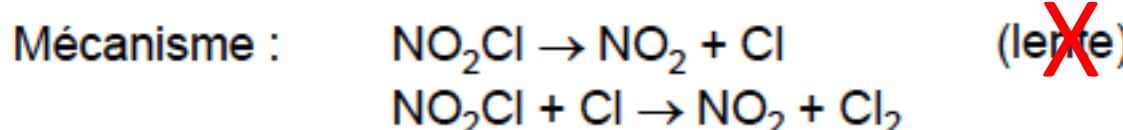
Loi de vitesse d'une réaction

Les paramètres importants

Lois de vitesse et mécanismes

Etape cinétiquement déterminante

- Exemple : $2 \text{NO}_2\text{Cl} = 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$



- Définition :

La ~~vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives~~ est déterminée par l'étape la plus lente. Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

Cinétique Globale ou formelle

Etude expérimentale d'une cinétique

Suivi d'une cinétique

Méthodes d'étude expérimentales : différentielle, intégrale ,
dégénérescence de l'ordre

Etude expérimentale d'une cinétique

Suivre une cinétique au cours du temps

A LIRE CHEZ VOUS

Etude expérimentale d'une cinétique

Suivre une cinétique au cours du temps

Il s'agit de relever une grandeur qui varie avec le temps et grâce à laquelle on pourra remonter aux concentrations des espèces.

En chimie générale on a :

Conductimétrie (uniquement si la réaction met en jeu des ions)

On mesure la conductance du milieu :

Spectrophotométrie (uniquement si l'un des réactif absorbe la lumière)

Mesure directe de concentrations ou de pression

Quelques formules importantes dans le cas des gaz

Pression partielle P_i d'un gaz parfait A_i

dont le nombre de mole est n_i

V : volume du récipient, T température (Kelvin)

R : constante des gaz parfaits

La pression partielle est proportionnelle à la concentration du gaz.

Pression totale

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = [A_i]RT$$

(la somme est étendue sur tous les gaz)

$$P = \sum_i P_i = RT \sum_i [A_i]$$

MESURES D'ESPECES PAR TECHNIQUE LASER

Etude expérimentale d'une cinétique

Méthode différentielle

A LIRE CHEZ VOUS

Soit la réaction $A \rightarrow \dots$

Expérience :

Aux instants t_i , on a relevé une grandeur Y (conductance, absorbance, pression ...), ce qui nous a permis de connaître la concentration $[A]$ à ces mêmes instants t_i .

Exploitation (méthode différentielle) :

On trace alors la courbe $[A](t)$ et on détermine graphiquement la pente de cette courbe aux instants t_i . Cette pente représente $d[A]/dt$.

En changeant de signe, on obtient la vitesse globale

$v = -d[A]/dt$ que l'on ajoute dans le tableau de mesure sous la forme d'une ligne de plus.

Si la réaction admet un ordre, alors $v = k[A]^n$

On linéarise cette relation en passant aux log :

$$\ln v = \ln k + n \ln [A]$$

On ajoute $\ln v$ et $\ln [A]$ dans le tableau qui devient.

Il suffit de porter **ln v en fonction de ln [A]** pour obtenir :

- l'ordre n (pente de la droite) et $\ln k$ (ordonnée à l'origine)
- puis la constante de vitesse k

t_i	Mesuré
Y	Mesuré
$[A]$	Calculé
$v = -d[A]/dt$	Calculé
$\ln v$	Calculé
$\ln [A]$	Calculé

Etude expérimentale d'une cinétique

Méthode intégrale

Soit la réaction $A \rightarrow \dots$

Expérience :

Aux instants t_i , on a relevé une grandeur Y (conductance, absorbance, pression ...), ce qui nous a permis de connaître la concentration $[A]$ à ces mêmes instants t_i .

Exploitation (méthode intégrale) :

- On suppose un ordre simple (1 le plus souvent)
- On intègre l'équation différentielle vérifiée par $[A]$, obtenue grâce à la loi de v et la définition de v (voir plus loin pour l'intégration) :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A] ; \text{ soit après intégration : } \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt$$

- Après, il s'agit de vérifier que les mesures sont bien compatibles avec l'hypothèse de l'ordre 1. Pour cela il y a deux méthodes.
 - A) Méthode graphique : on se ramène au tracé d'une droite
Dans le cas de l'ordre 1, on va porter $\ln([A]_0/[A])$ en fonction de t .
Pour cela on ajoute un ligne dans le tableau : $\ln([A]_0/[A])$.
Si les points s'alignent l'hypothèse ordre=1 est juste, et la pente de la droite donne k . Sinon il faut faire une autre hypothèse.
 - B) Méthode par le calcul : on forme une grandeur constante
Dans le cas de l'ordre 1, on va calculer $1/t \ln([A]_0/[A])$
(on ajoute une ligne dans le tableau). Si cette grandeur est constante, l'hypothèse ordre=1 est juste, et cette constante est précisément k . Sinon il faut faire une autre hypothèse sur l'ordre.

t_i	Mesuré
Y	Mesuré
$[A]$	Calculé
$\ln ([A]_0/[A])$	Calculé

Etude expérimentale d'une cinétique

Méthode intégrale (exemples de linéarisation d'équations)

Exemple 1

On a mesuré la grandeur x au cours du temps.

On veut vérifier le modèle mathématique suivant :

(a et k sont des constantes)

Que faut-il tracer en fonction de quoi pour montrer que la relation (1) est compatible avec les résultats expérimentaux ?

Rappel : on doit se ramener au tracé d'une droite

Réponse : après transformation on obtient (1')

On tracera $1/x$ en fonction de t : droite de pente $-k$

$$(1) \quad \frac{1}{a} - \frac{1}{x} = kt$$

$$(1') \quad \frac{1}{x} = \frac{1}{a} - kt$$

Exemple 2

On a mesuré la grandeur x au cours du temps.

Comment montrer que la relation (2) est compatible avec les résultats expérimentaux ?

a et k sont des constantes mais on ne connaît pas précisément a .

Réponse : on ne peut pas tracer $1/(a-x)$ en fonction de t car a n'est pas bien connu. Après transformation on obtient (2')

On tracera $1/x$ en fonction de $1/t$: droite de pente $+1/(a^2 k)$

$$(2) \quad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$(2') \quad \frac{1}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a^2 k t}$$

Etude expérimentale d'une cinétique

A LIRE CHEZ VOUS

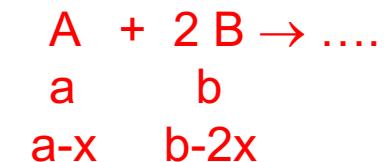
Influences des conditions initiales

Soit la réaction $A + 2 B \rightarrow \dots$

Expérience :

Les concentrations initiales sont notées $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = b$ $t=0$

Le tableau d'avancement est (en concentrations) :



Cas $a = b/2$ (proportions stœchiométriques)

Alors, à chaque instant, $[A] = [B]/2$ (en effet : $a-x = (b-2x)/2$)

Les proportions restent stœchiométriques tout le long de la cinétique.

La loi de vitesse (si la réaction admet un ordre) s'écrit :

$$v = k[A]^p[B]^q = 2^q k[A]^p[A]^q = 2^q k[A]^n$$

On a donc accès à l'ordre global $n = p+q$

Il faut faire une autre expérience pour déterminer p et q .

Cas $b \gg a$ (B en large excès = méthode de la dégénérescence de l'ordre)

Par suite, $x < a \ll b$, et on pourra écrire $[B] = b-2x \approx b$ ($[B]$ est quasi constant)

La loi de vitesse devient :

$$v = k[A]^p[B]^q \approx kb^p[A]^p = k_{app}[A]^p$$

On a donc accès à l'ordre partiel du corps en défaut, ainsi qu'à la constante de vitesse apparente $k_{app} = k [B]_0^q$

Il y a eu dégénérescence de l'ordre.

Etude mathématique des cinétiques classiques

Généralités

A LIRE CHEZ VOUS

On appelle schéma cinétique l'ensemble :

{réactions du système, leur ordre, leur constante de vitesse, l'état initial}

Schéma cinétique *simple* : une seule réaction

Schéma cinétique *complexe* : plusieurs réactions simultanées

Équations différentielles du système :

Il y en a autant qu'il y a de corps dans le système.

En combinant ses équations, on obtient des relations entre les concentrations des corps. Ce sont les lois de conservation de la matière (CM).

Les CM peuvent être aussi obtenues avec les tableaux d'avancement.

Exemple1

Soit le schéma cinétique :

Les équations du système sont :



$$(1) \frac{d[A]}{dt} = -v \quad (2) \frac{d[B]}{dt} = 2v$$

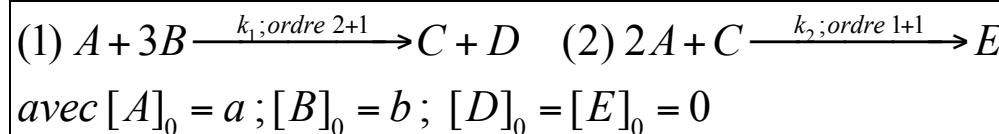
La somme 2(1)+(2) conduit à :

$$0 = 2 \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} = \frac{d(2[A]+[B])}{dt} \text{ soit } 2[A]+[B] = cte = 2a \quad (3)$$

La relation (3) exprime la conservation de la matière pour l'espèce A (ou B)

Exemple2

Soit le schéma cinétique :



Ecrire les équations du système. Montrer que $[A] + [D] + \frac{1}{2} [E] = a$; $[B] + 3 [D] = b$; $[D] = [C] + [E]$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples (ordre 0)

■ Schéma cinétique

On étudie la réaction $A \rightarrow B$

Le tableau d'avancement en concentration est :

On la suppose d'ordre 0

■ Loi de vitesse :

l'ordre= 0 est le seul cas où la vitesse est constante,
unité de k : mol L⁻¹ s⁻¹ (ou mn⁻¹ ; h⁻¹ ...)

■ Définition de la vitesse d'apparition de A (ou de B):

■ Equation différentielle vérifiée par [A] :

On rapproche les deux relations précédentes

■ Intégration de l'équation différentielle

On **sépare les variables** [A] et t, puis on **intègre chaque membre** :

[]	A	→ B
t=0	a	0
t	a-x	x

$$v = k[A]^0 = k$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -v$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k$$

$$d[A] = -kdt \quad ; \quad \int d[A] = \int -kdt \quad ; \quad [A] = -kt + C$$

■ On calcule la constante d'intégration, en considérant un instant où l'état du système est connu (souvent t = 0) : [A](0) = a = C, d'où le résultat :
Se poser la question : est-il valable pour tout instant t ?

$$[A] = a - kt$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

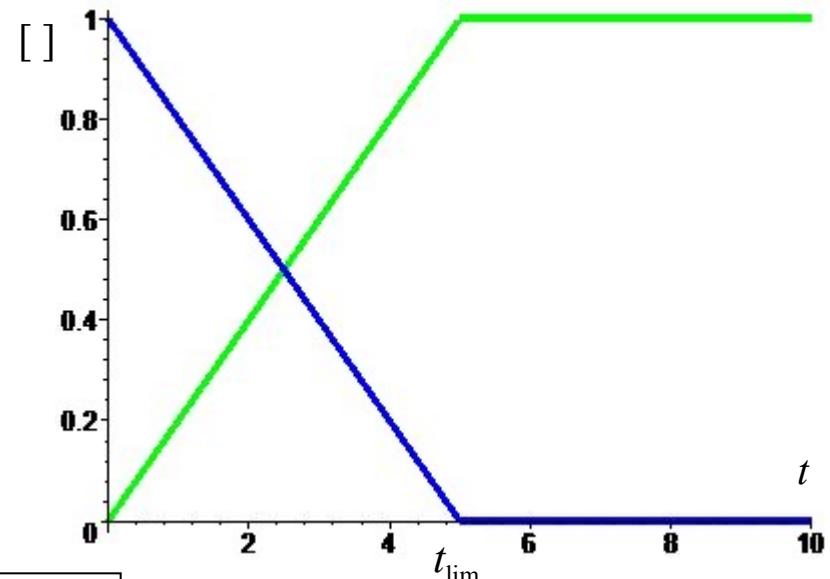
A LIRE CHEZ VOUS

Schémas cinétiques simples (ordre 0)

Ordre 0 : tracés des courbes

$$\forall t \leq t_{\text{lim}} = \frac{a}{k} : [A] = a - kt ; [B] = kt$$

$$\forall t \geq t_{\text{lim}} : [A] = 0 ; [B] = a$$



L'ordre 0 est le seul ordre pour lequel les variations des concentrations sont linéaires par rapport à t.

Définition du temps de demi réaction $t_{1/2}$ (dans le cas général)

C'est le temps au bout duquel le **réactif limitant** a diminué de moitié.

Il vérifie l'équation $[A](t_{1/2}) = [A](0)$

Note : on peut définir aussi le temps du tiers (la réaction s'est faite au tiers, c'est-à-dire que l'avancement n'est que le tiers de sa valeur maximale), du quart de réaction, etc...

Dans le cas de l'ordre 0, $t_{1/2}$ vérifie :

$$a - kt_{1/2} = a/2 \text{ soit } kt_{1/2} = a/2$$

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

Placer t_{lim} et $t_{1/2}$ sur le graphe.

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples (ordre 1)

A FAIRE CHEZ VOUS

▪ Schéma cinétique

On étudie la réaction $A \rightarrow B$

Tableau d'avancement en concentration :

[]	A	\rightarrow	B
t=0	a		0
t	a-x		x

On la suppose d'ordre 1

▪ Loi de vitesse :

unité de k :

▪ Définition de la vitesse d'apparition de A :

▪ Equation différentielle :

(1) vérifiée par $[A]$:

(2) vérifiée par x (variante) :

▪ Intégration de l'équation différentielle (1) puis la variante (2)

▪ Calcul de la constante d'intégration,

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples (ordre 0)

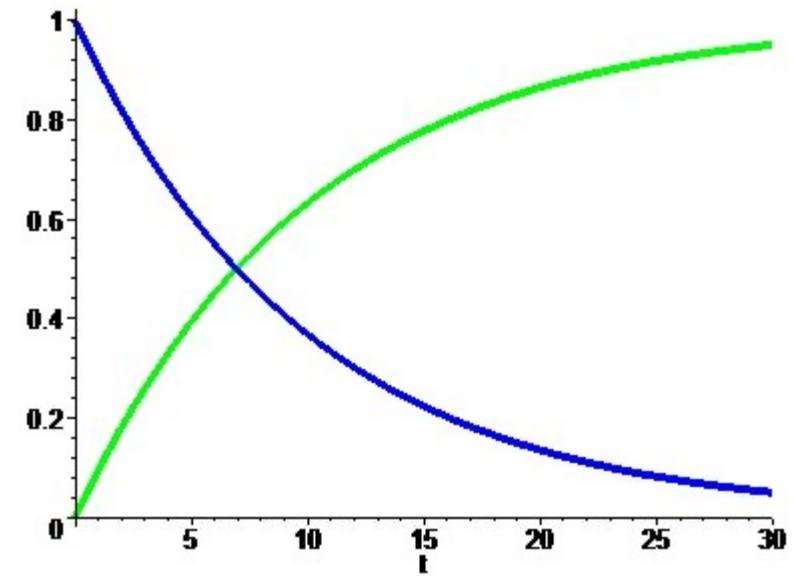
A FAIRE CHEZ VOUS

Ordre 1 : tracés des courbes

1/k est la constante de temps du système d'ordre 1
(analogie avec la charge ou décharge d'un condensateur à travers une résistance)

Montrer que le temps de demi réaction vaut :

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



On remarque l'absence de a (condition initiale)

L'ordre 1 est le seul ordre pour lequel le temps de demi réaction est indépendant de l'état initial.

Savoir tracer les tangentes initiales aux courbes $[A](t)$ et $[B](t)$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples (ordre 2)

▪ Schéma cinétique

On étudie la réaction $A \rightarrow B$

Tableau d'avancement en concentration :

[]	A	\rightarrow	B
t=0	a	0	
t	a-x	x	

On la suppose d'ordre 2. Etablir la relation entre x et t.

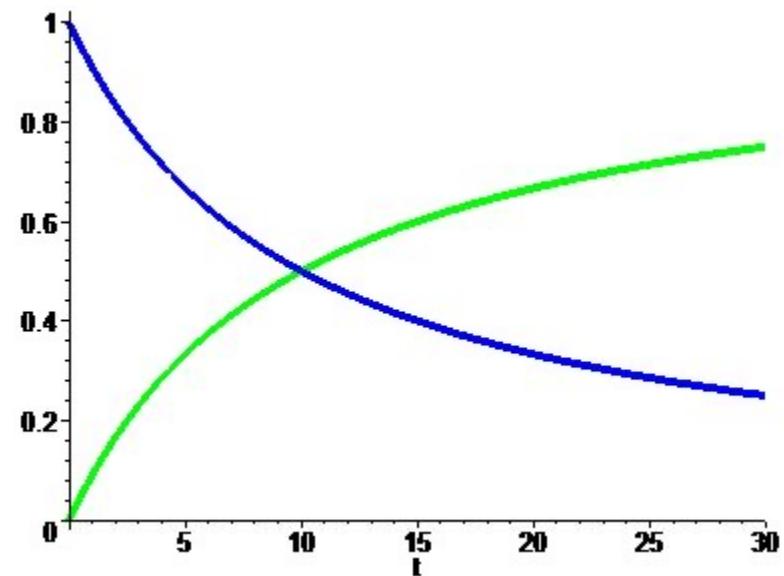
Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples (ordre 2)

A FAIRE CHEZ VOUS

Ordre 2 : tracés des courbes

Calculer $t_{1/2}$



Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples (ordre 2, variante)

A FAIRE CHEZ VOUS

Schéma cinétique

On étudie la réaction $A + B \rightarrow C + D$

Tableau d'avancement en concentration :

[]		A + B \rightarrow C + D	
t=0	a	b	0 0
t	a-x	b-x	x x

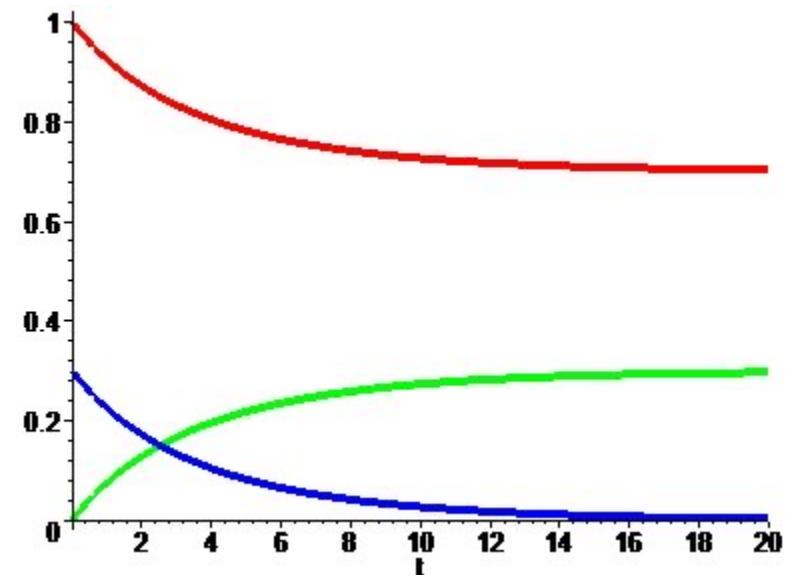
On la suppose d'ordre 2, plus précisément :

ordre partiel par rapport à A = 1 ; ordre partiel par rapport à B = 1

Etablir la relation entre x et t

Calculer $t_{1/2}$, en supposant A en défaut.

Courbes pour $a = 0,3$ et $b = 1$ (mol L^{-1})



Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

BILAN

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **p** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

– La vitesse volumique v est par définition :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \quad (1)$$

– Par définition de l'ordre : $v = k \cdot [A]^p \quad (2)$

- On en déduit l'équation différentielle : $-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$
- dont la résolution fournit la relation : $[A] = f(t)$

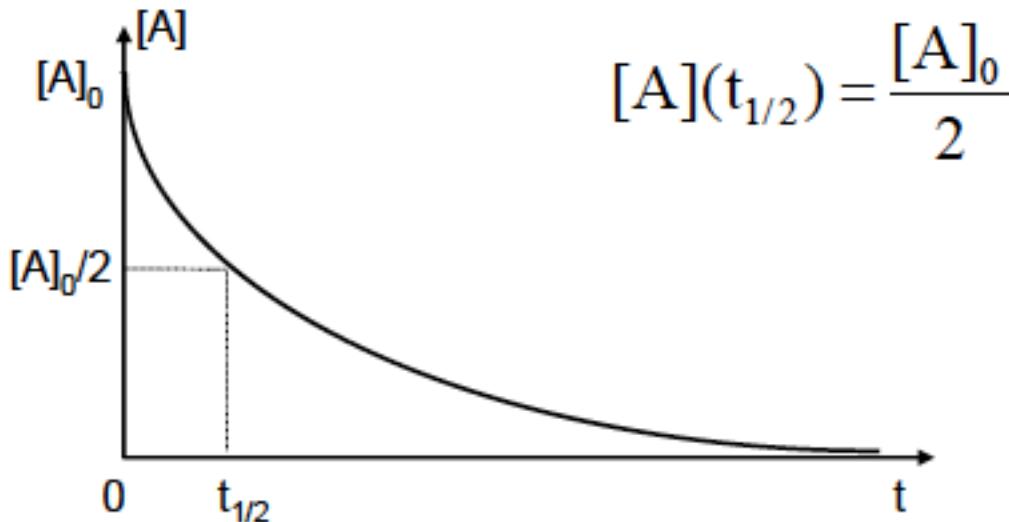
Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

BILAN

- **Définition :**

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.



Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

ORDRE ZERO

Les définitions de la vitesse v et de l'ordre : $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 \cdot [B]^0 = k$

conduisent à l'équation différentielle : $\frac{d[A]}{dt} = -\alpha \cdot k$

⇒ Pour une réaction d'ordre 0, k est donc homogène au quotient d'une concentration par un temps ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Pour exprimer la concentration de A en fonction du temps, on sépare les variables :

$$d[A] = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

et on intègre entre l'instant $t=0$ et l'instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$[[A]]_{[A]_0}^{[A]} = [A] - [A](0) = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t - (-\alpha \cdot k \cdot 0) = -\alpha \cdot k \cdot t$$

On note $[A](0) = [A]_0$

d'où

$$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

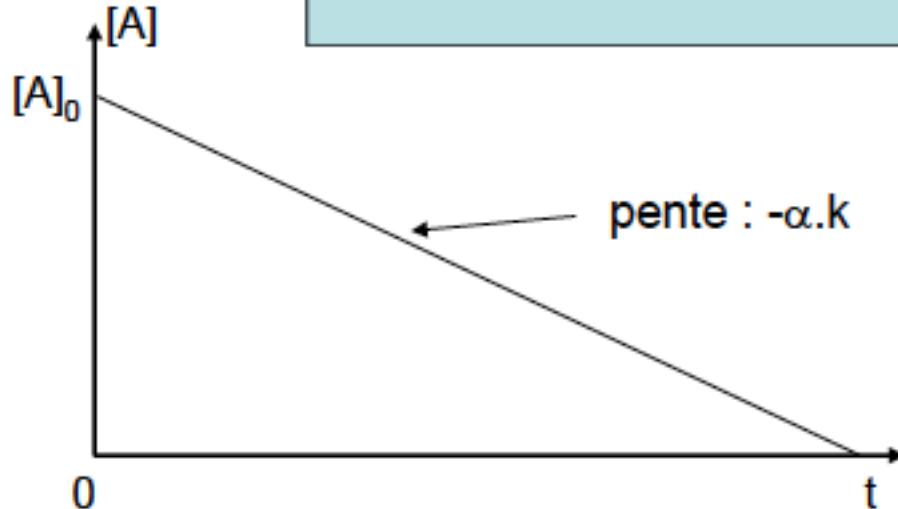
Schémas cinétiques simples

On obtient de même pour le réactif B :

$$[B] = [B]_0 - \beta \cdot k \cdot t$$

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
d'ordre zéro par rapport à tous les réactifs, les
concentrations des réactifs sont des fonctions affines
décroissantes du temps :

$$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$



Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

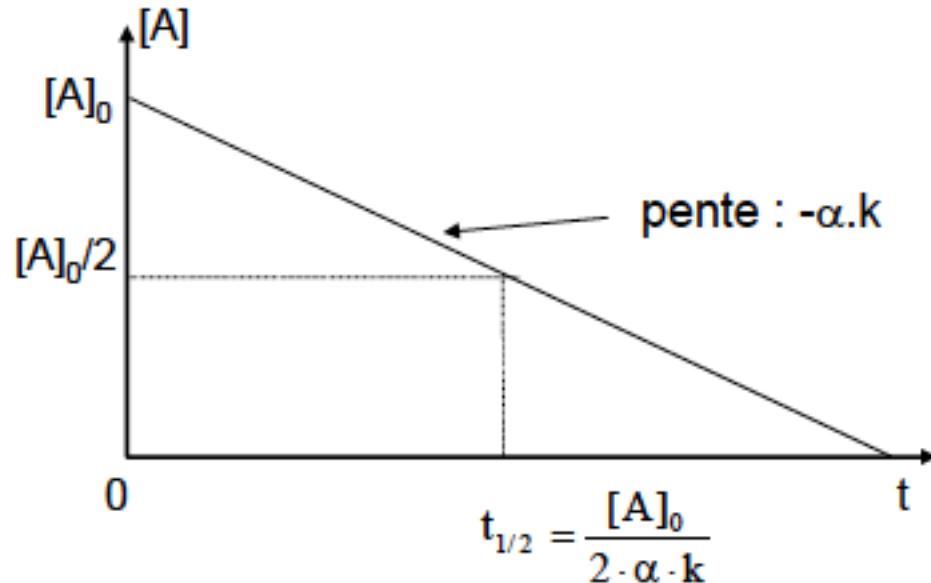
Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples ORDRE ZERO

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de $t_{1/2}$:

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

soit $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$



Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale du réactif limitant :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

ORDRE 1

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre 1 par rapport au constituant A
- et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants

Les définitions de la vitesse volumique v et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$$

Séparons les variables $[A]$ et t : $\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha \cdot k \cdot dt$ ⇒ Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif, k est donc homogène à l'inverse d'un temps (s^{-1}).

Intégrons entre 0 et t

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$[\ln[A](t)]_{[A]_0}^{[A]} = \ln[A](t) - \ln[A]_0 = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t$$

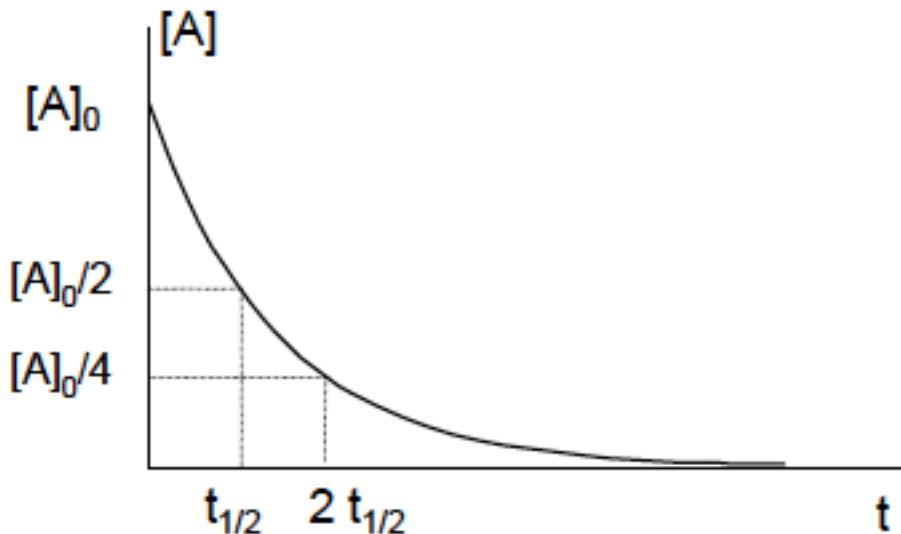
$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \quad \text{d'où} \quad [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
du premier ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B :

$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$



Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

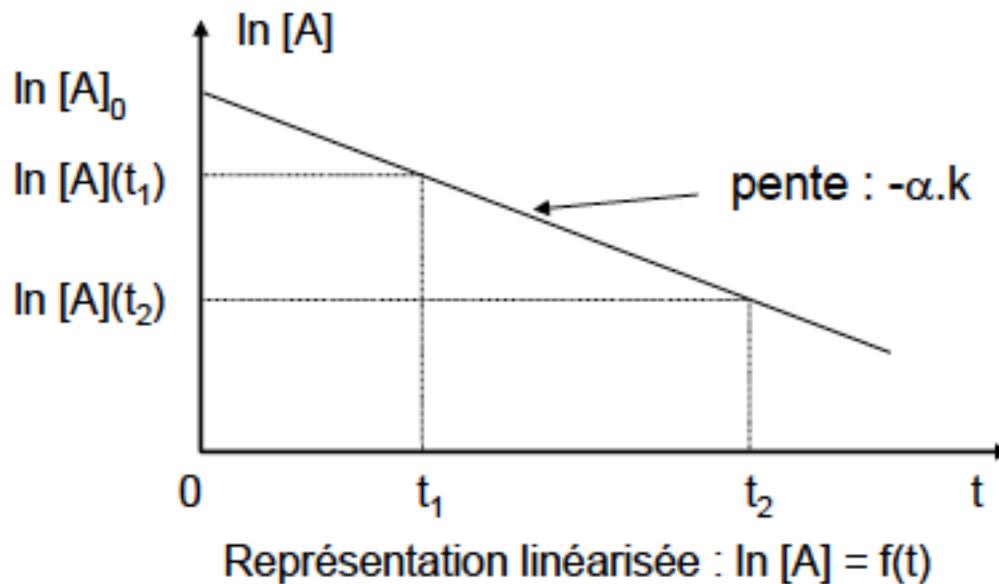
Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

Représentation de $\ln[A] = f(t)$

\Rightarrow droite de pente : $-\alpha \cdot k$



Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de $t_{1/2}$: $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ (1)

En utilisant la représentation linéarisée : $\ln[A](t_{1/2}) = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$ (2)

(1) et (2) donnent : $\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$

$$\alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \ln[A]_0 - \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \ln 2$$

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale :

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

Dans le cas $\alpha=1$, on a : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

ORDRE 2

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **2** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

Les définitions de la vitesse volumique v et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Séparons les variables $[A]$ et t : $\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt$

⇒ Pour une réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif, k est donc homogène à l'inverse du produit d'un temps et d'une concentration ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$).

Intégrons entre 0 et t $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$

$$\left[-\frac{1}{[A](t)} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -\frac{1}{[A](t)} - \left(-\frac{1}{[A](0)} \right) = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A](t)} = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t$$

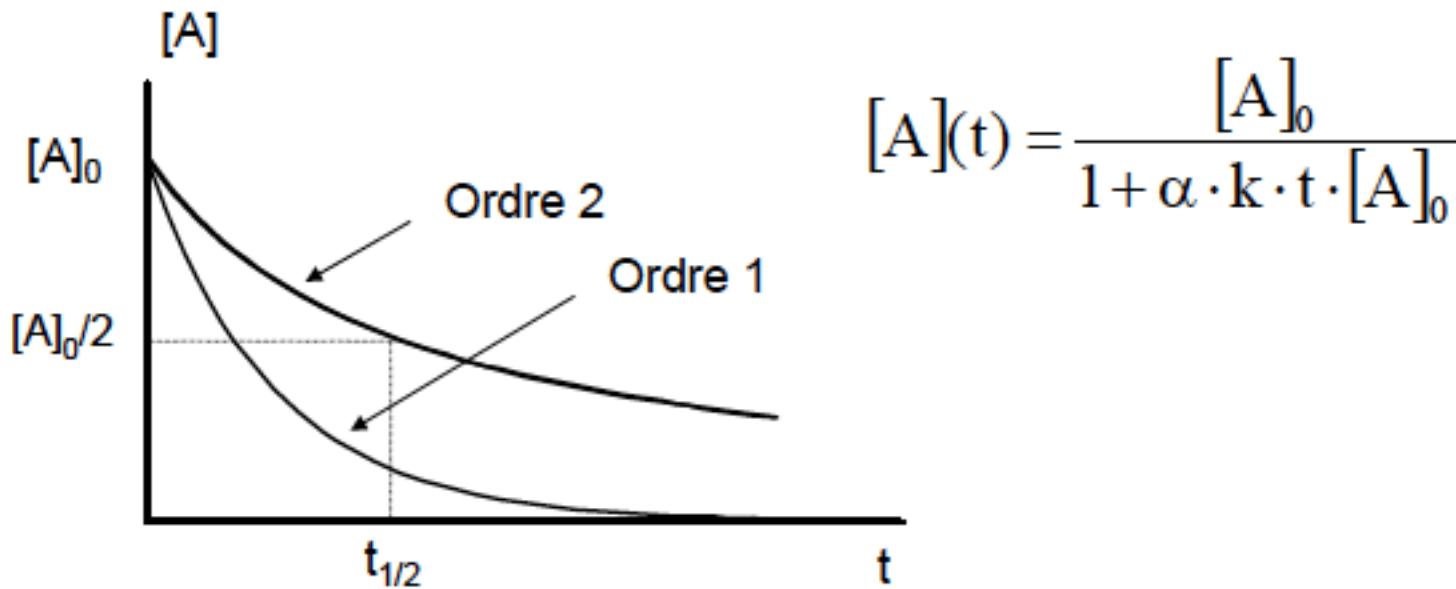
d'où $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
du deuxième ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$



Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

BILAN

$$\text{À } t = t_{1/2}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{donc : } \frac{\frac{1}{[A]_0}}{\frac{1}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre 1 par rapport au constituant A
- et d'ordre 1 par rapport au constituant B

La vitesse volumique v de la réaction s'exprime ainsi :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

La loi de vitesse s'écrit : $v = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$

Or d'après la définition de la vitesse volumique : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d \frac{\xi}{V}}{dt} = \frac{d\xi_v}{dt}$

D'où : $v = \frac{d\xi_v}{dt} = k \cdot ([A]_0 - \alpha \cdot \xi_v)^1 \cdot ([B]_0 - \beta \cdot \xi_v)^1$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique

- Mélange stoechiométrique si : $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$
- On en déduit : $\frac{[A]_0}{\alpha} - \xi_v(t) = \frac{[B]_0}{\beta} - \xi_v(t)$
- Qui peut encore s'écrire : $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$
- Cette relation montre que si un mélange est initialement stoechiométrique, il le reste à tout instant.
- Et on peut exprimer [B] en fonction de [A] : $[B] = \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

La loi de vitesse devient donc : $v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2$

D'où $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2$

Soit, en séparant les variables : $-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot \beta \cdot dt$

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
du premier ordre par rapport aux réactifs A et B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \beta \cdot k \cdot t$$

$$\frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

cas du mélange initial stoechiométrique

cas où $\alpha = 1$ et $\beta = 1$

Dans le cas du mélange stoechiométrique

et $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, on a : $[A]_0 = [B]_0$ et $[A](t) = [B](t)$

D'où $v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [A]^2$

Et aussi : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [B]^2$

Soit, en séparant les variables : $-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt = -\frac{d[B]}{[B]^2}$

Pour la réaction d'équation : $A + B = \gamma C + \delta D$
du premier ordre par rapport aux réactifs A et B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t = \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0}$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

cas du mélange initial stoechiométrique
cas où $\alpha = 1$ et $\beta = 1 : t_{1/2}$

$$\text{À } t = t_{1/2}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} = [B] = \frac{[B]_0}{2}$$

donc : $\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{2[A]_0} = k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[B]_0}$

Pour une réaction d'ordre 1, par rapport à A et B, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} = \frac{1}{k \cdot [B]_0}$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

BILAN

- Définition :

Avancement volumique : $\xi_V = \frac{\xi}{V}$

- ξ_V est homogène à une concentration (mol.L⁻¹)

En mol.L ⁻¹	αA	$+ \beta B$	$= \gamma C + \delta D$
Etat initial	$[A] (t=0)$	$[B] (t=0)$	$[C] (t=0) + [D] (t=0)$
Etat instant t	$[A]_0 - \alpha \xi_V$	$[B]_0 - \beta \xi_V$	$[C]_0 + \gamma \xi_V + [D]_0 + \delta \xi_V$

Tableau d'avancement en fonction des concentrations

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$$

Représentation de

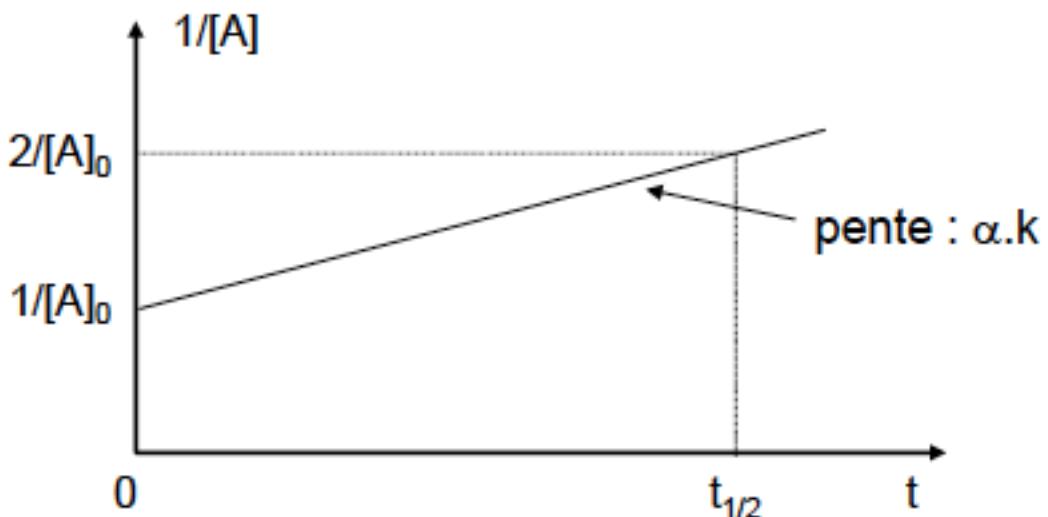
$$\frac{1}{[A]} = f(t)$$

⇒ droite de pente : $+ \alpha \cdot k$

⇒ $\frac{1}{[A]}(t)$ croît

linéairement

en fonction de t .



Représentation linéarisée : $\frac{1}{[A]} = f(t)$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques simples

Pour la réaction : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

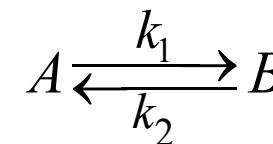
ordre p	[A](t)	représentation linéarisée	$t_{1/2}$	unité de k
0	$[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	$[A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	s^{-1}
2	$\frac{[A]_0}{1 + \alpha \cdot k \cdot t \cdot [A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques plus complexes (réactions opposées)

■ Schéma cinétique

On étudie le systèmes de 2 réactions dites opposées



[]
t=0
t

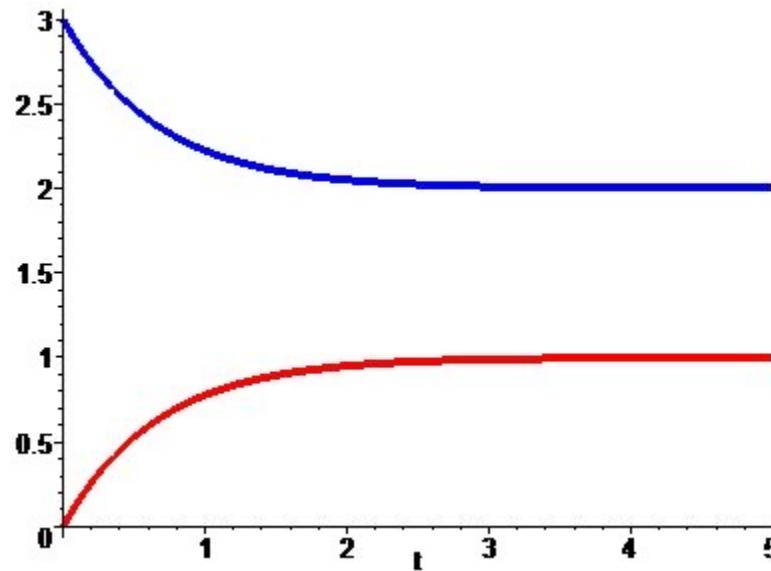
A → B
a 0
a-x x

Tableau d'avancement en concentration :

On suppose les 2 réactions d'ordre 1.

Ce schéma cinétique permet d'introduire la notion très importante d'équilibre thermodynamique

Courbes pour $a = 3$; $k_1 = 0,5$; $k_2 = 1$



Etude mathématique des cinétiques classiques

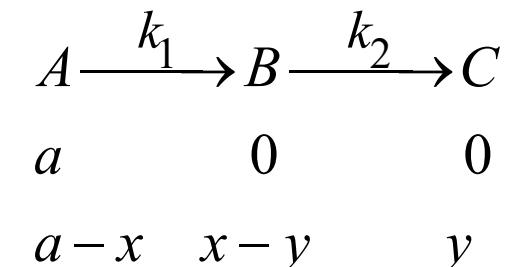
Schémas cinétiques plus complexes (réactions successives)

A FAIRE CHEZ VOUS

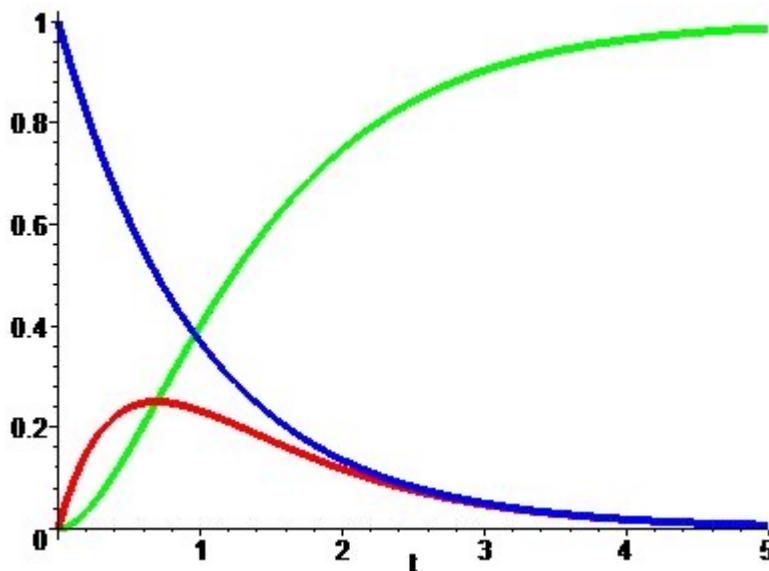
Schéma cinétique

On étudie le systèmes de 2 réactions dites successives

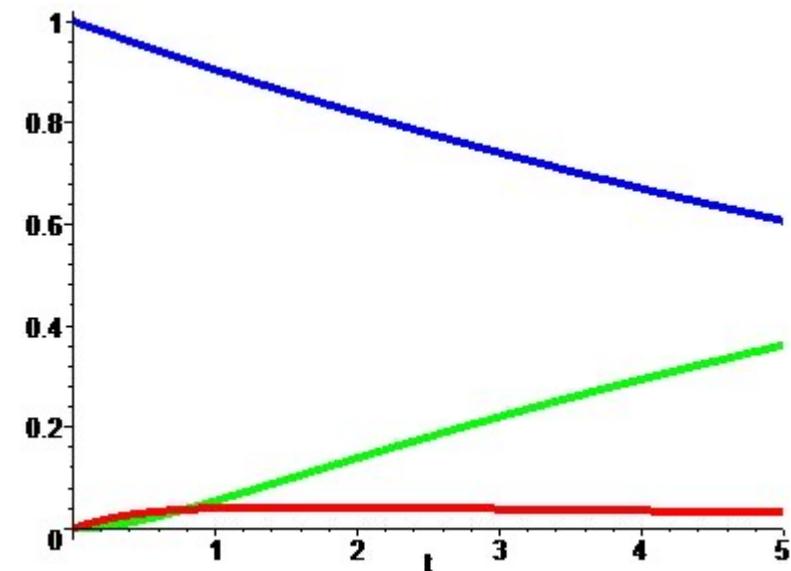
On suppose les 2 réactions d'ordre 1.



Ce schéma cinétique permet d'introduire la notion très importante de [l'approximation de l'état quasi stationnaire \(AEQS\)](#)



Courbes pour $a = 1$; $k_1 = 1$; $k_2 = 2$



Courbes pour $a = 1$; $k_1 = 0,1$; $k_2 = 2$
(conditions de la AEQS : $k_1 \ll k_2$)

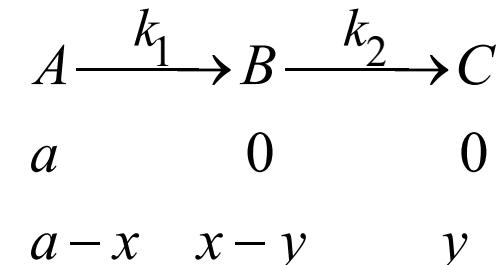
Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques plus complexes (réactions successives)

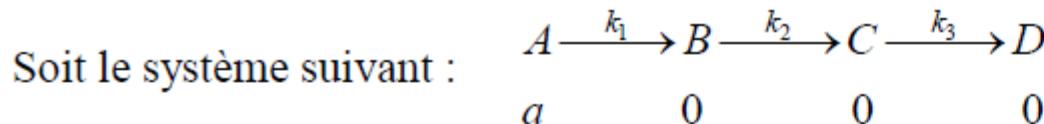
▪ Schéma cinétique

On étudie le systèmes de 2 réactions dites successives

On suppose les 2 réactions d'ordre 1.



Ce schéma cinétique permet d'introduire la notion très importante de [l'approximation de l'état quasi stationnaire \(AEQS\)](#)



Les réactions sont supposées d'ordre 1

- a) Former les équations différentielles de ce système
- b) Quelle est l'allure des courbes des concentrations en fonction du temps
- c) Que deviennent ces courbes si $k_1 = k_2 = 1$; $k_3 = 20$. Sur quel corps peut-on appliquer l'AEQS ?
- d) Que deviennent ces courbes si $k_1 = 1$; $k_2 = 20$; $k_3 = 1$. Sur quel corps peut-on appliquer l'AEQS ?
- e) Que deviennent ces courbes si $k_1 = 20$; $k_2 = k_3 = 1$. Sur quel corps peut-on appliquer l'AEQS ?

Etude mathématique des cinétiques classiques

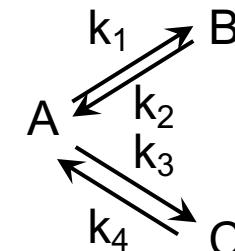
Schémas cinétiques plus complexes (réactions parallèles)

■ Schéma cinétique

On étudie le systèmes de 4 réactions dites parallèles

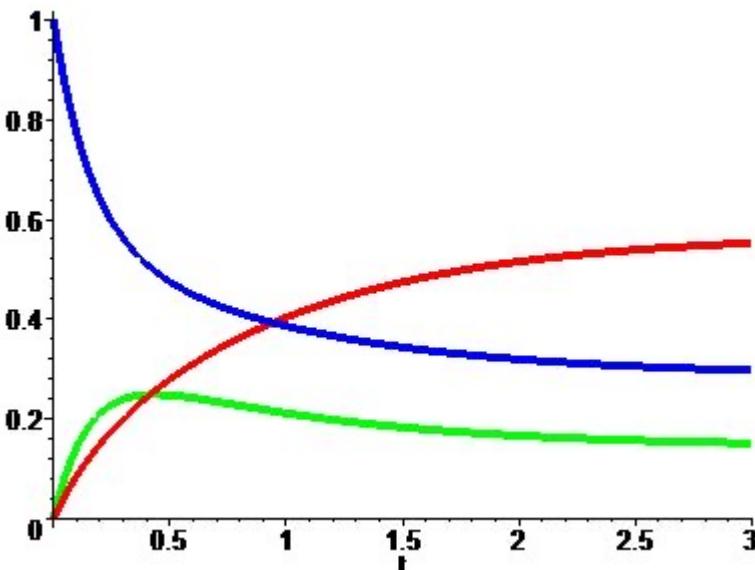
A $t = 0$, $[A] = 0$, les 2 autres [] sont nulles.

On suppose les 4 réactions d'ordre 1.



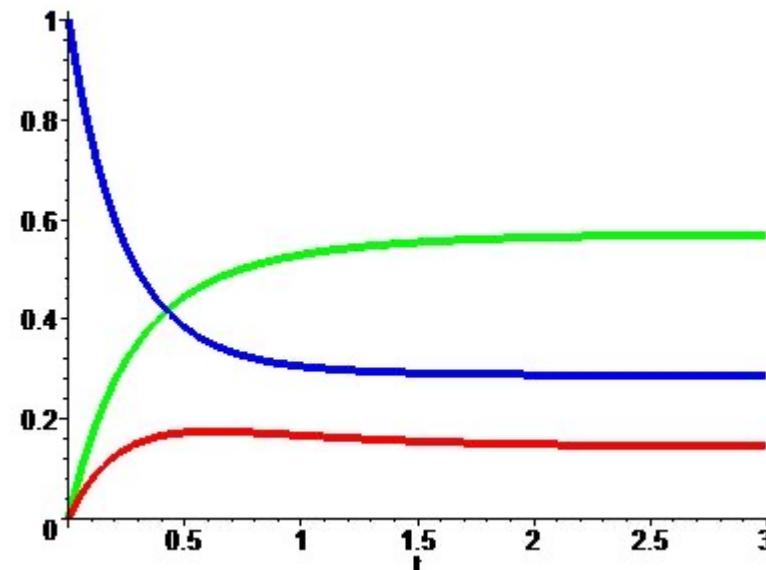
Ce schéma cinétique permet d'introduire la notion très importante de :

contrôle cinétique et contrôle thermodynamique



Courbes pour $a = 1$

$$k_1 = 1; k_2 = 0.5; k_3 = 2; k_4 = 4$$



Courbes pour $a = 1$

$$k_1 = 1; k_2 = 2; k_3 = 2; k_4 = 1$$

Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques plus complexes (réactions parallèles)

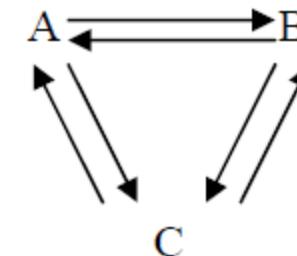
Soit le système suivant :

Les réactions sont supposées d'ordre 1

Leur constante de vitesse est notée k_{xy} pour la réaction $X \rightarrow Y$

L'état initial est $[A]_0 = a$; $[B]_0 = [C]_0 = 0$

- Former les équations différentielles de ce système
- L'étudier à l'équilibre thermodynamique; en prenant les constantes suivantes (en s^{-1})
 - * $k_{ab}=1$; $k_{ba}=1$; $k_{ac}=1$; $k_{ca}=1$; $k_{bc}=1$; $k_{cb}=1$;
 - * $k_{ab}=1$; $k_{ba}=10$; $k_{ac}=1$; $k_{ca}=1$; $k_{bc}=1$; $k_{cb}=1$;
- En déduire l'allure des courbes des concentrations en fonction du temps



Etude mathématique des cinétiques classiques

Schémas cinétiques plus complexes et interprétation

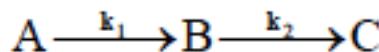
CINETIQUE DETAILLE

Lois de vitesse et mécanismes

La cinétique des réactions successives

- Premier cas : $A \longrightarrow C$

Mécanisme :



$$v_1 = k_1 \cdot [A]$$

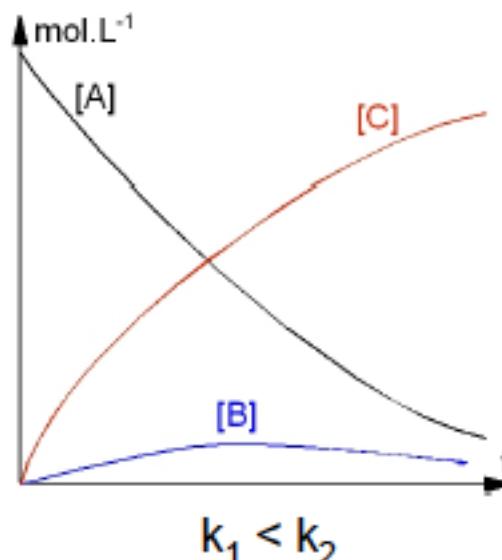
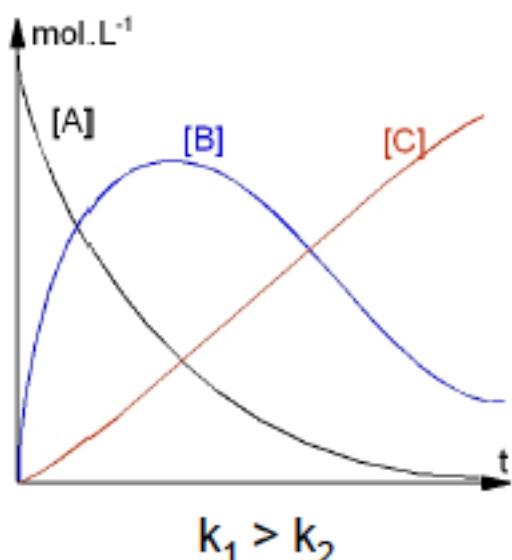
$$v_2 = k_2 \cdot [B]$$

Vitesses de variation des concentrations de A, B et C :

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 \cdot [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B]$$



Dans le cas $k_1 < k_2$:
approximation de l'état
quasi stationnaire (AEQS) :

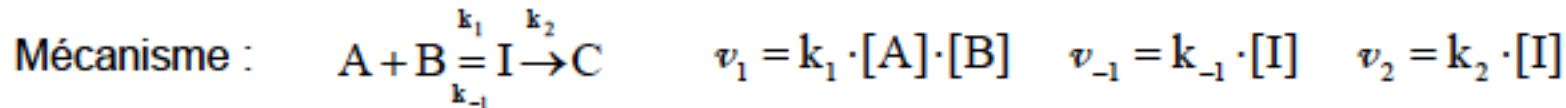
$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] = 0$$

$$k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A] = v_1$$

Lois de vitesse et mécanismes. La cinétique des réactions successives (suite)

- Deuxième cas : $A + B \rightarrow C$ avec $k_1 \gg k_2$



A l'équilibre : $v_1 = v_{-1}$

D'où : $\frac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [I] - k_2 \cdot [I]$

Dans l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) pour I :

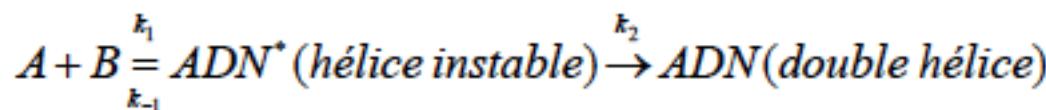
$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad \text{D'où :} \quad k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_{-1} \cdot [I] \quad \text{et} \quad [I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B]$$

La vitesse de formation de C peut alors s'exprimer par :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [I] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$$

Lois de vitesse et mécanismes : illustration

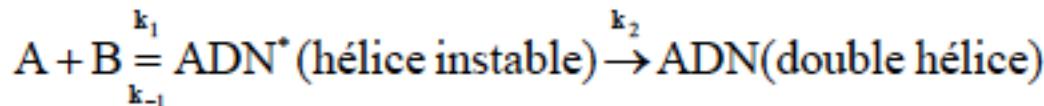
La renaturation d'une double hélice d'ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :



Donner l'expression de la vitesse d'apparition (formation) de l'ADN dans le cas où on applique l'AEQS à l'hélice instable (cas 1), puis dans l'hypothèse supplémentaire où l'on considère l'équilibre comme très rapide (cas 2).

- Cas 1 : AEQS appliquée à l'hélice instable.
 - Vitesses : $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$ $v_{-1} = k_{-1} \cdot [ADN^*]$ $v_2 = k_2 \cdot [ADN^*]$
 - AEQS pour ADN^* : $\frac{d[ADN^*]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [ADN^*] - k_2 \cdot [ADN^*] = 0 \quad (1)$
 - vitesse d'apparition de l'ADN : $v_{app}(ADN) = \frac{d[ADN]}{dt} = k_2 \cdot [ADN^*] = v_2$
 - or d'après (1) : $k_1 \cdot [A] \cdot [B] = (k_{-1} + k_2) \cdot [ADN^*] \Rightarrow [ADN^*] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} + k_2}$
 - donc : $v_{app}(ADN) = k_2 \cdot [ADN^*] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B]$

La renaturation d'une double hélice d'ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :



Donner l'expression de la vitesse d'apparition de l'ADN dans le cas où on applique l'AEQS à l'hélice instable (cas 1), puis dans l'hypothèse supplémentaire où l'on considère l'équilibre comme très rapide (cas 2).

- Cas 2 : L'étape 2 est l'étape cinétique déterminante.

– étape 2 cinétiquement déterminante : $k_2 \ll k_1$ et $k_2 \ll k_{-1}$

– vitesse d'apparition de l'ADN : $v_{app}(ADN) = k_2 \cdot [ADN^*] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B]$

– devient $v_{app}(ADN) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$

Remarque : comme l'équilibre est rapide, on peut supposer que A, B et ADN* sont en équilibre :

$$K = \frac{[ADN^*]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

car $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] = v_{-1} = k_{-1} \cdot [ADN^*]$

Mécanismes réactionnels

Notion de mécanisme

Bilan et mécanisme d'une réaction

Définitions : mécanisme, étape élémentaire, molécularité

Exemple des cinétiques SN_2 et SN_1

Toute étape élémentaire vérifie la loi de Van't Hoff.

Diagramme énergétique d'une étape élémentaire

Diagramme énergétique ou profil réactionnel.

Etat de transition. Energie d'activation. Retour sur la loi d'Arrhénius.

Intermédiaires réactionnels I.R. (ou encore centres actifs C.A.)

I.R. ioniques : carbocation , carbanion, ...

I.R. radicalaires ou radicaux libres : carboradicaux, ...

En général, il est possible d'appliquer l'AEQS aux I.R.

Les deux mécanismes classiques

Réactions par stades (ou séquence ouverte)

Exemple de la cinétique SN_1

Réactions en chaîne non ramifiées (ou séquence fermée)

Exemple de la synthèse de HBr.

Les trois « phases » I. P. R.

Maillon et porteur de chaîne, partenaire de choc, longueur de chaîne.

Symbolisme (on n'est pas en thermo....)



réaction globale (bilan matière, pas de signification cinétique)



réaction globale **proche** de l'équilibre



étape élémentaire **proche** de l'équilibre



étape élémentaire bidirectionnelle, **loin** de l'équilibre



étape élémentaire unidirectionnelle, **loin** de l'équilibre



edv, **unidirectionnelle, loin** équilibre



edv, **bidirectionnelle, loin** équilibre

IRPA

Intermédiaire réactionnel le plus abondant

Bilan d'une réaction

On considère la réaction chimique (R) suivante : $A + 3 B = C + D$

Cette écriture est le **bilan de matière** de la réaction :
une mole de A réagit avec 3 moles de B pour donner

On utilise le signe = qui exprime la conservation de la matière (des atomes)

Un bilan est une **description macroscopique** de la réaction, qui contient finalement peu d'information : on se sait pas ce qui se passe au niveau des molécules.

Au niveau microscopique, c'est-à-dire au niveau des molécules, (R) a *peu de chance de se passer comme elle est écrite*. Il faudrait ici qu'un choc se produise entre 4 molécules, ce qui est quasiment impossible.

Mécanisme de réaction (1)

Le **mécanisme réactionnel** est la **description microscopique** de ce qui se passe pendant
 $(R) A + 3 B = C + D$.

Il précise, à **l'échelle de la molécule** : quels chocs ont eu lieu, quelles liaisons se sont cassées, celles qui se sont créées,....

Ce mécanisme est en général composé de plusieurs **étapes élémentaires**, chacune reflétant ce qui se passe réellement (au niveau microscopique).

Mécanisme de (R) (c'est un exemple théorique)

- 1) $A \rightarrow X + C$ une molécule (et non une mole) de A se coupe en 2 molécules X et C
- 2) $X + B \rightarrow Y$ choc entre 1 molécule X et 1 molécule B qui donne 1 molécule Y
- 3) $Y + B \rightarrow Z$ choc entre 1 molécule Y et 1 molécule B qui donne 1 molécule Z
- 4) $Z + B \rightarrow D$ choc entre 1 molécule Z et 1 molécule B qui donne 1 molécule D

Il y a ici 4 étapes élémentaires, écrites avec des flèches →

La première est **monomoléculaire**, les 3 suivantes sont **bimoléculaires**.

Molécularité d'une étape élémentaire = nombre de molécules du 1^{er} membre

Le bilan (R) peut se retrouver ici en faisant la somme de 1), 2), 3) et 4).

Les espèces X, Y, Z sont appelées des **intermédiaires réactionnels** (I.R.).

Un I.R. est en général une espèce très réactive.

L'**étape lente** (ou **cinétiquement déterminante**) est l'étape la plus difficile à faire dans le mécanisme. En général, elle impose sa vitesse au mécanisme entier.

On retiendra : toute étape élémentaire suit la loi de Van't Hoff

Mécanisme de réaction (2)

Une même réaction peut évoluer selon plusieurs mécanismes

C'est le cas de la substitution nucléophile sur les dérivés halogénés des alcanes (RX)

Bilan général : $RX + Y^- \rightarrow RY + X^-$ (Y^- est le nucléophile, il va substituer X)

Exemple : $CH_3Cl + Br^- \rightarrow CH_3Br + Cl^-$ (bilan)

Cette réaction peut avoir lieu selon deux mécanismes (dits « limites ») : SN_1 ou SN_2 selon les conditions opératoires, et le type RX et de Y^- choisis

Mécanisme SN_2

(une seule étape élémentaire qui s'écrit comme le bilan)

$$v = k [RCI] [Br^-] \text{ (ordre 2)}$$

Pas d'IR

Video [sn2](#)

Mécanisme SN_1

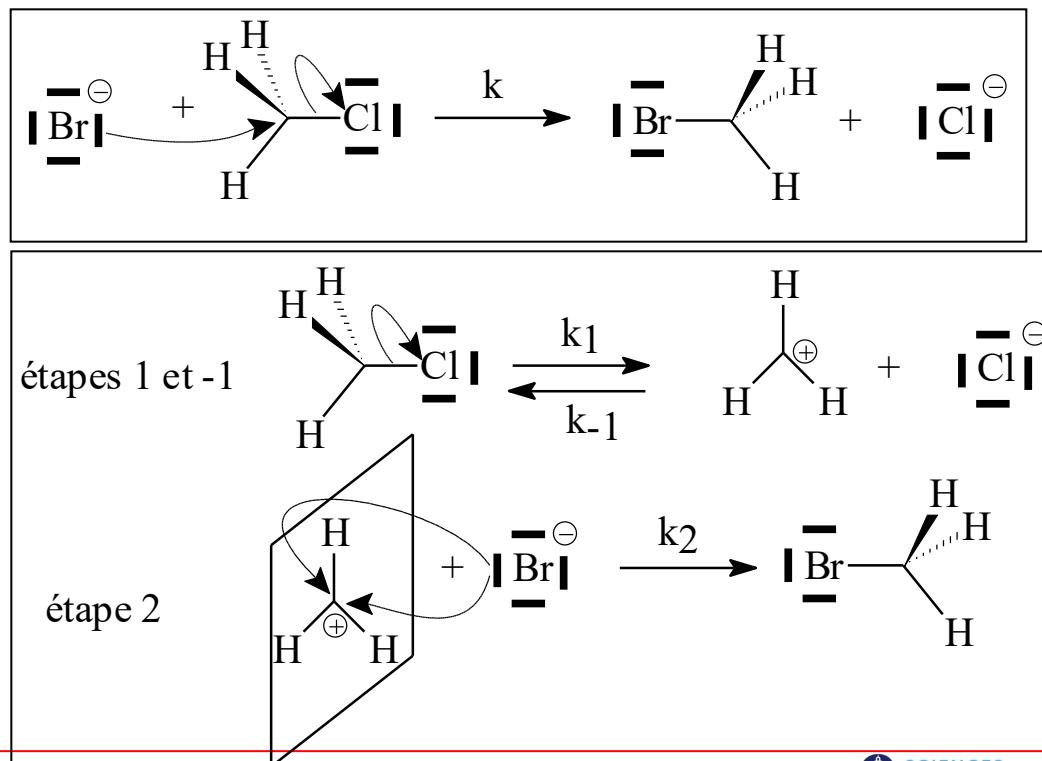
(trois étapes élémentaires)

Un seul IR = R^+

$$v_1 = k_1 [RCI] ; v_{-1} = k_{-1} [R^+][Cl^-]$$

$$v_2 = k_2 [R^+][Br^-]$$

(calcul de v global : voir plus loin)



Les Intermédiaires réactionnels (généralité)

La plupart des réactions chimiques sont dites "complexes" c'est-à-dire constituées de plusieurs étapes élémentaires au cours desquelles apparaissent des espèces très réactives, n'intervenant pas dans le bilan global.

On les appelle des intermédiaires réactionnels (I.R.) ou centres actifs (C.A.).

On retiendra : En général, l'A.E.Q.S. s'applique à tous les IR du mécanisme.

Ne pas confondre les I.R. avec les états de transition (notés #) des étapes élémentaires.

Les I.R. sont bien des produits ou des réactifs des étapes, comme les autres. Mais ils sont très instables et ont une durée de vie très faible.

Par contre les états de transition ne sont pas des espèces existantes. Leur durée de vie est quasi nulle.

Ils représentent seulement l'état du système au maximum de son énergie potentielle.

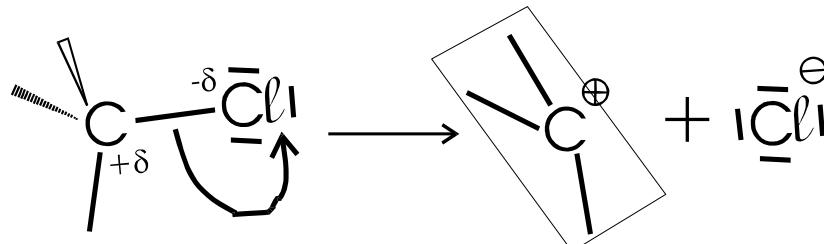
Les Intermédiaires réactionnels (les deux types)

Il existe deux types d'intermédiaires réactionnels

- Les I.R. ioniques obtenus par rupture hétérolytique de liaison

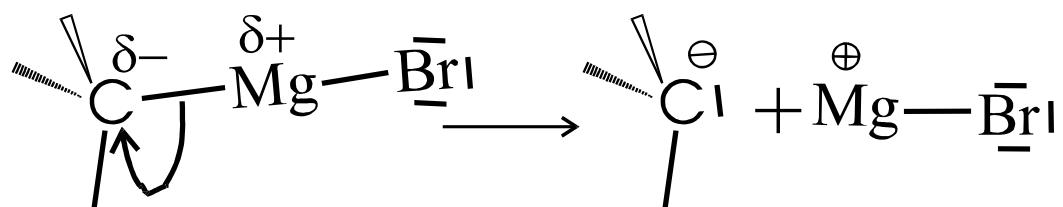
Exemple 1

Formation d'un carbocation
(il est plan)



Exemple 2

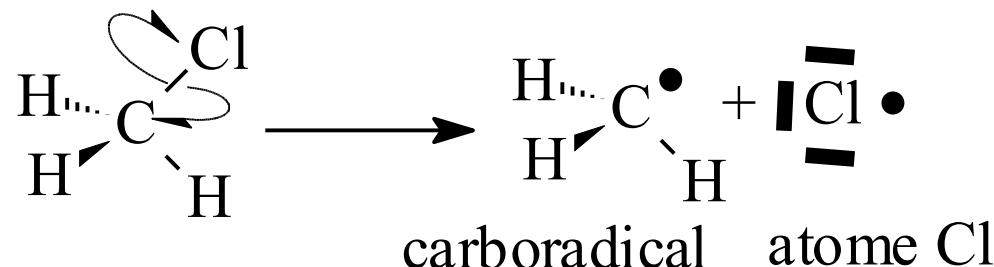
Formation d'un carbanion
(il reste tétraédrique)



- Les I.R. neutres dont un ou plusieurs atomes possèdent un électron célibataire. Ils sont formés par rupture homolytique de liaison

Exemple

Formation d'un carboradical
(il reste tétraédrique)



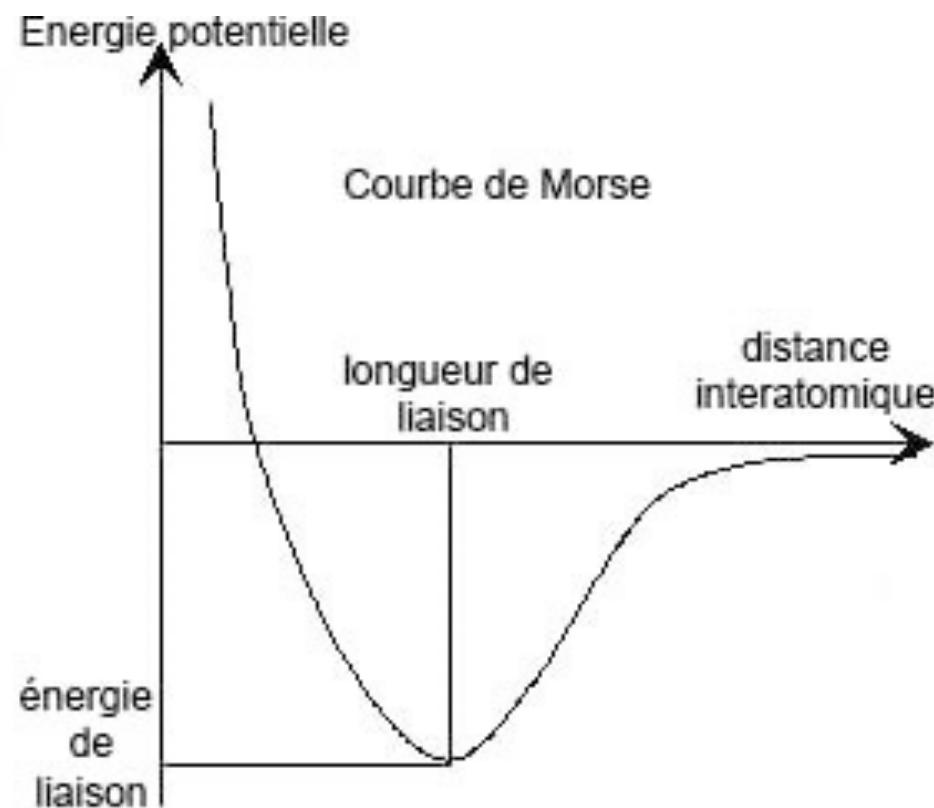
Profil réactionnel d'une étape élémentaire (1)

Réaction dans un système à 2 atomes

On considère la formation de la liaison H-H selon la réaction :



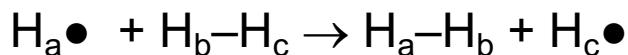
Au cours de la réaction, l'énergie du système évolue selon la courbe de Morse.



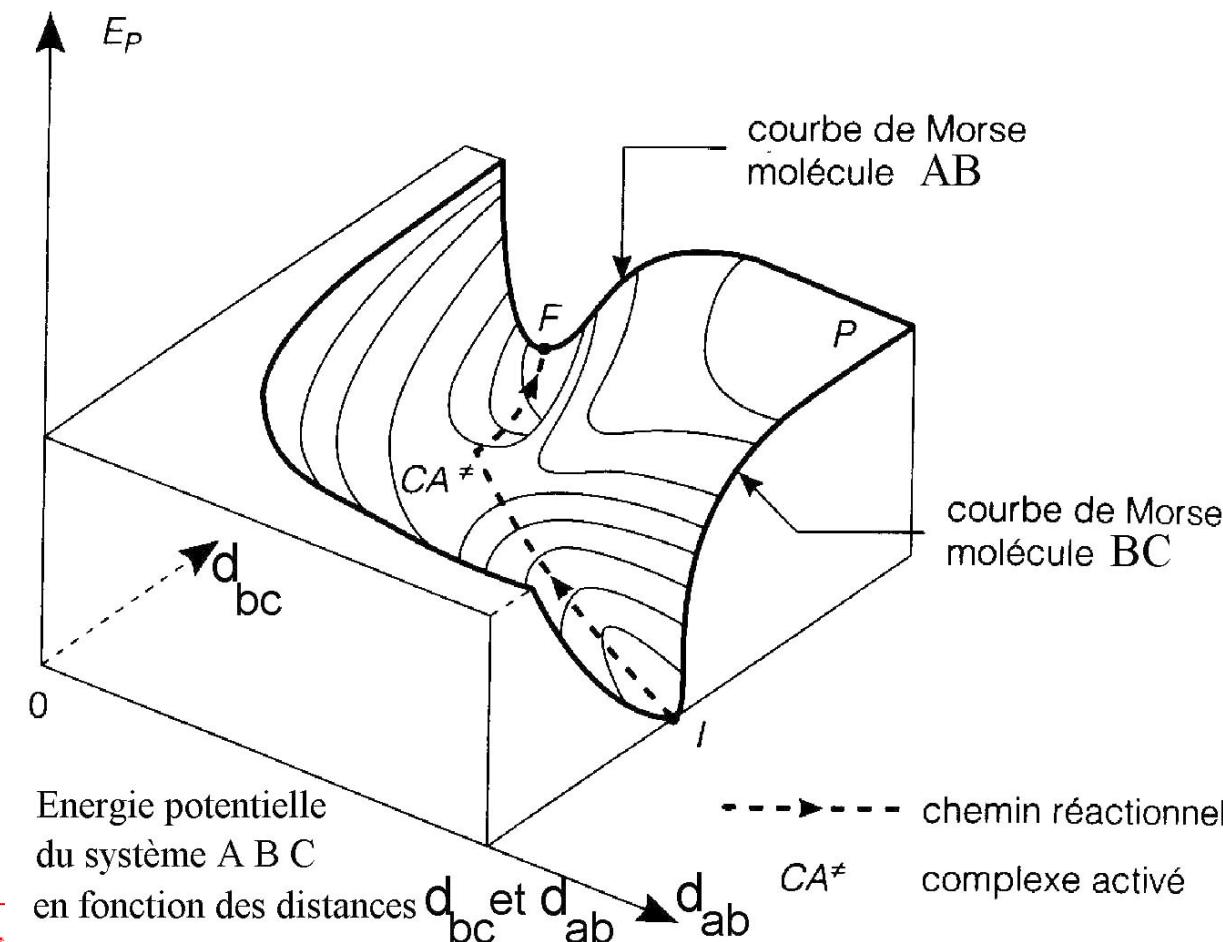
Profil réactionnel d'une étape élémentaire (2)

Réaction dans un système à 3 atomes

On considère la réaction entre 3 atomes d'hydrogène :



Cette fois, l'énergie du système évolue en fonction des deux paramètres, d_{ab} et d_{bc} , ce qui donne une **surface de potentiel**, (on retrouve les courbes de Morse aux extrémités)



Le système va évoluer en cherchant à avoir son énergie minimum, et va suivre le fond de la vallée. C'est la courbe en pointillé, appelée **chemin réactionnel**.

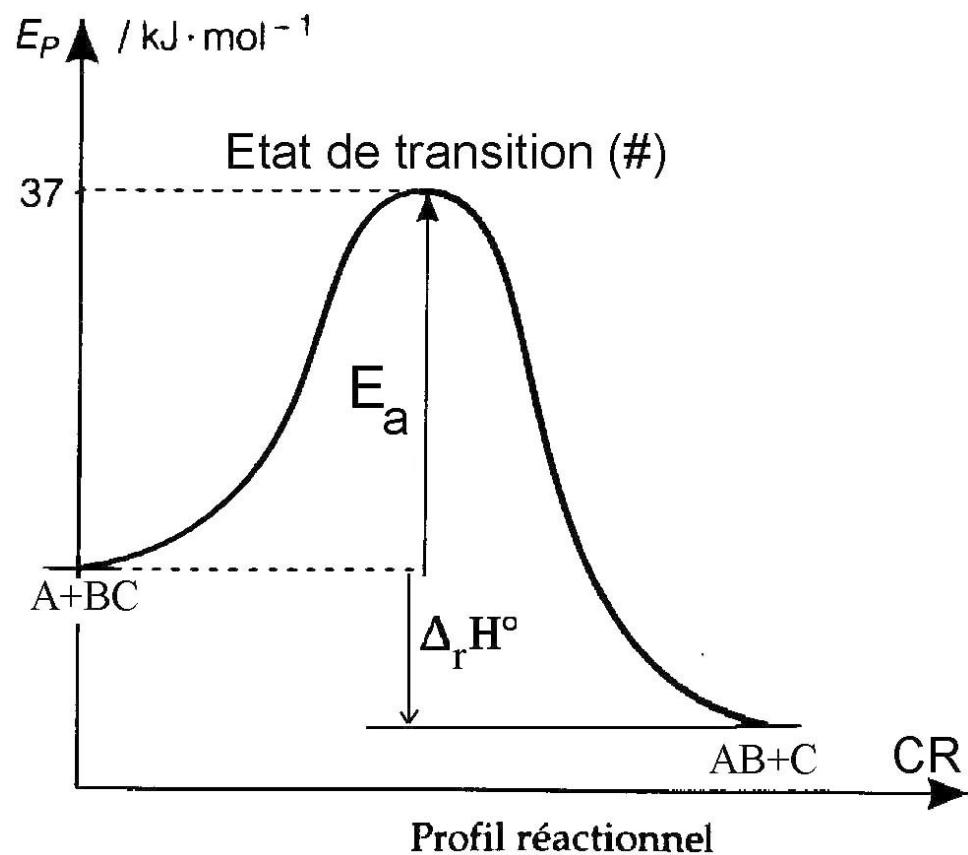
Sur ce chemin d'énergie minimale, on remarque un col noté CA[#] = complexe activé, ou encore **état de transition**.

Pour passer de I à F, le système devra avoir suffisamment d'énergie cinétique pour franchir ce col.

Profil réactionnel d'une étape élémentaire (3)

Au lieu de représenter ces diagrammes énergétiques en 3 dimensions, on tracera le diagramme énergétique, ou encore **profil réactionnel** du système, : énergie potentielle en fonction de la **coordonnée réactionnelle**, notée CR.

On voit ainsi très bien l'état de transition (le col de la figure en 3D) qui apparaît comme un maximum.



On retrouve l'énergie d'activation E_a qui apparaissait dans la loi d'Arrhénius.

Il se mesure entre le point de départ du profil et l'état de transition.

C'est un paramètre très important de la cinétique et on en voit maintenant sa signification microscopique. Les chocs entre A et BC sont d'autant plus nombreux qu'il y a beaucoup de molécules : c'est la partie [] de la loi de vitesse $v = k[A][BC]$

Mais tous les chocs entre A et BC ne donnent pas la réaction. Seuls les **chocs efficaces**, ceux qui ont suffisamment d'énergie cinétique initiale (E_c), vont réussir à passer la barrière énergétique de l'état de transition.

Plus la température est élevée plus E_c est grande et plus le nombre de chocs efficaces est grand : cela permet d'interpréter la loi d'Arrhénius, qui décrit l'influence de la température dans la loi de vitesse.

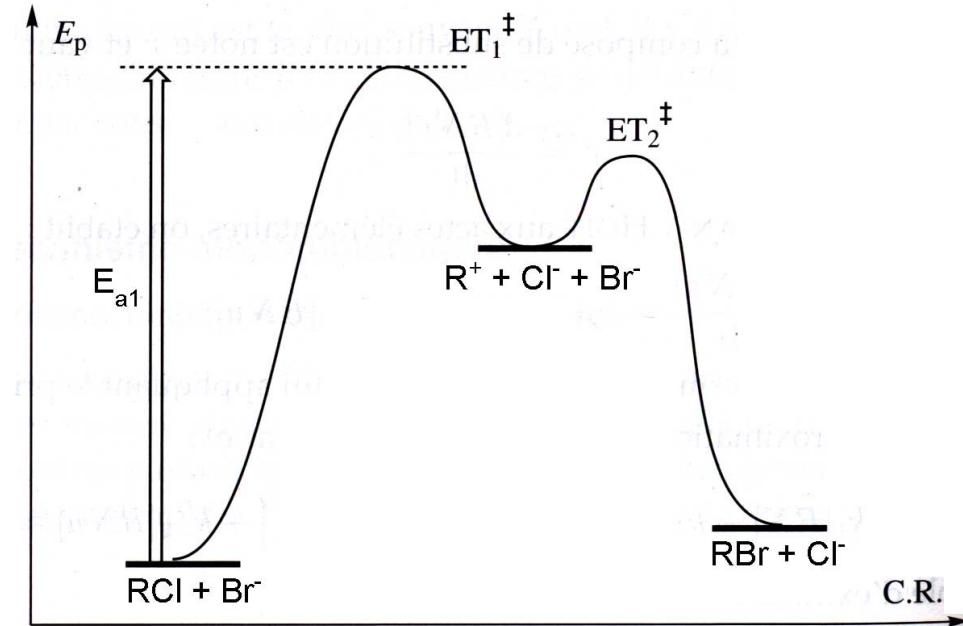
Profil réactionnel d'un mécanisme

Ce qui précède se généralise à toute étape élémentaire.

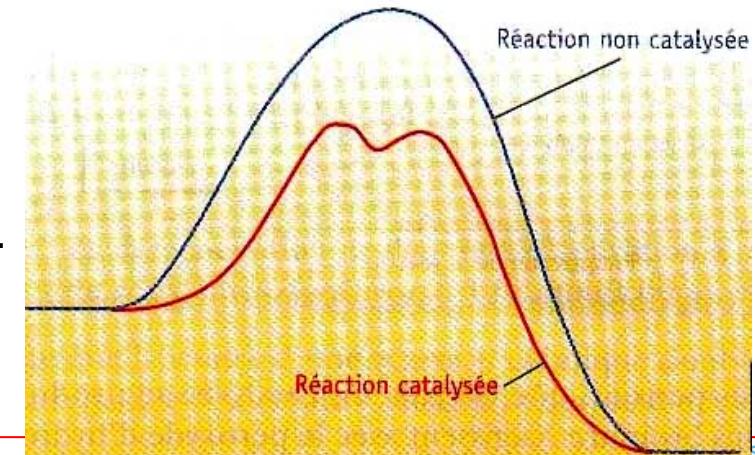
Dans le cas d'un mécanisme complet, il y a souvent plusieurs étapes élémentaires et chacune a son profil réactionnel.

Par exemple, le mécanisme SN_1 (voir plus haut) est en trois étapes et donne le profil suivant :

Placer les autres énergies d'activation
Où est l'étape LIMITANTE?



Le profil réactionnel permet également de comprendre graphiquement le principe de la catalyse. Il y a, par changement du mécanisme, abaissement de l'énergie d'activation.



Profil réactionnel (exercice d'application)

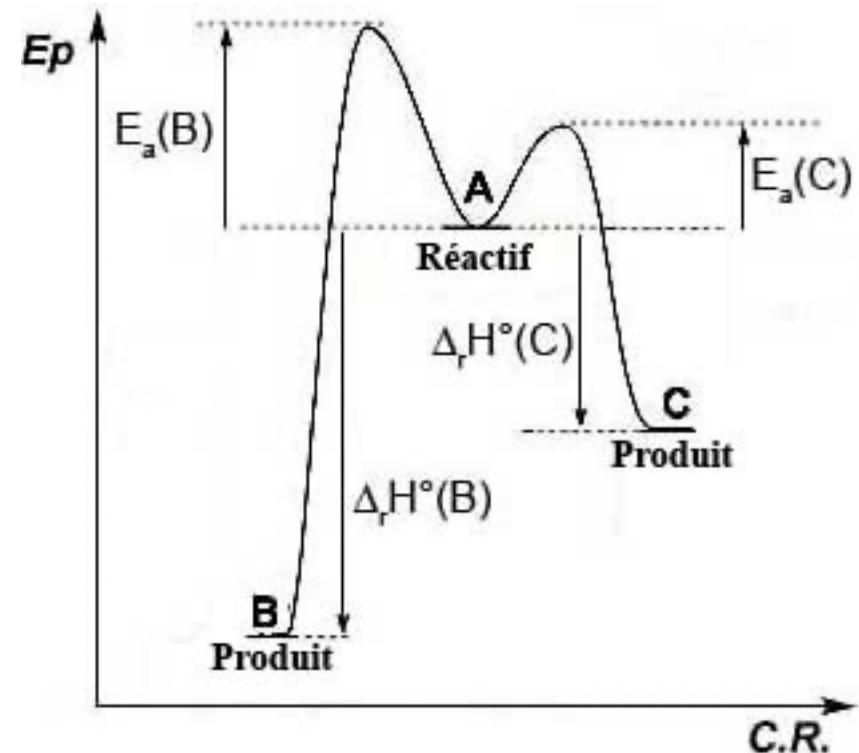
La figure suivante représente le diagramme énergétique de plusieurs réactions

- Lesquelles ?
- Quel est le produit cinétique ?

- Quel est le produit thermodynamique ?

Rappeler les conditions opératoires pour réaliser la réaction :

- sous contrôle cinétique
- sous contrôle thermodynamique



Les mécanismes classiques

Réaction par stades

Il existe deux types de mécanismes : les réactions par **stades** ou en **chaîne**

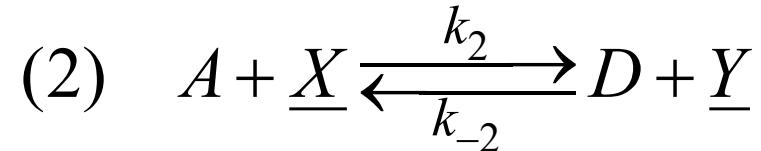
Réaction par stades

Les intermédiaires apparaissent lors d'une suite d'actes élémentaires successifs (éventuellement renversables) allant des réactifs aux produits.

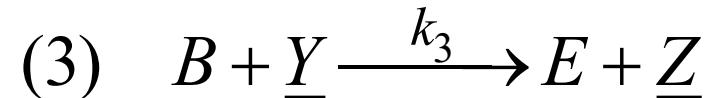
Exemple (les IR sont soulignés)



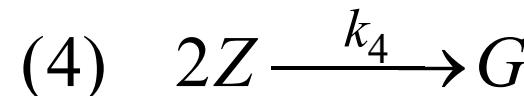
C'est un mécanisme en 5 étapes, dont une est renversable.



3 I.R. se forment au cours de la réaction.



Bilan d'une réaction par stades



Il s'obtient en éliminant les I.R. de toutes les étapes.

Ici il faut faire $(1) + 2*(2) + 2*(3) + (4)$.

Cela donne, en simplifiant, le bilan : $3A + 2B = 2D + 2E + G$

Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne

Réaction en chaîne

Les intermédiaires réactionnels peuvent être régénérés lors d'étapes ultérieures du mécanisme : existence de boucle(s) chimique(s) ou maillon(s).

Exemple (les IR sont soulignés)

C'est un mécanisme en 6 étapes, tiré du précédent.

La grande différence vient de la présence d'un maillon constitué de (3) et (4)

Ce maillon ne consomme que des réactifs (B et C) et fabrique des produits (E et F).

On distingue la structure I, P, R :

I : étapes d'initiation (augmentation du nombre d'IR)

P : étapes de propagation (nombre d'IR constant)

R : étapes de rupture (diminution du nombre d'IR)

Le maillon se trouvera dans les étapes de propagation.

Les IR qu'il contient doivent se simplifier.

On appelle **porteurs de chaîne** les IR du maillon : ici Y et Z.

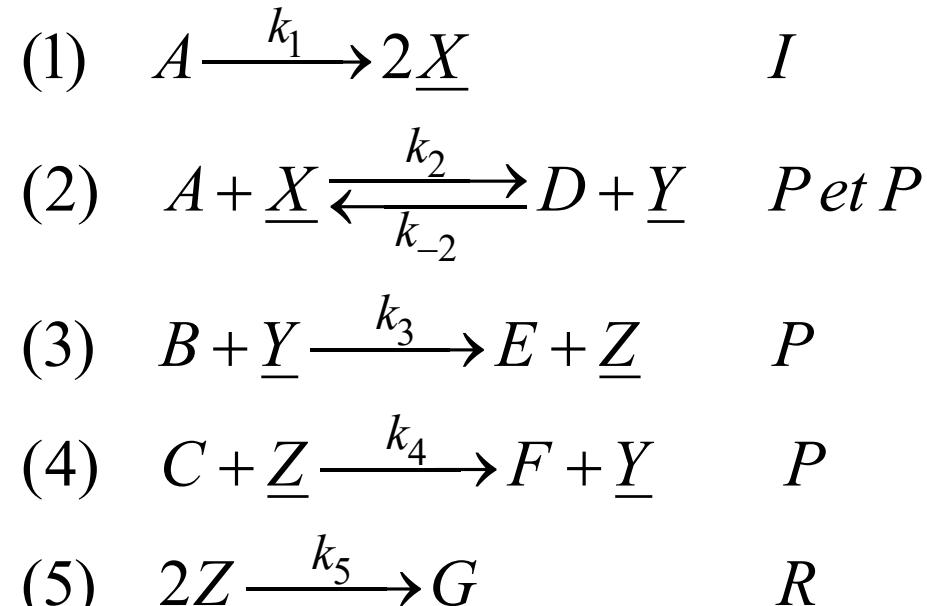
Pour un IR Y formé au cours des étapes (1) et (2), le maillon peut avoir lieu un très grand nombre de fois, jusqu'à ce qu'un porteur de chaîne Z disparaisse par l'étape de rupture (5)

Bilan principal d'une réaction en chaîne

Il s'obtient en éliminant les I.R. du maillon seulement.

Ici il faut faire (3) + (4) : $B + C = E + F$

~~Il existe aussi des bilans plus complets, tenant compte des espèces minoritaires (A, D, G)~~



Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne

Réaction en chaîne

Les intermédiaires réactionnels peuvent être régénérés lors d'étapes ultérieures du mécanisme : existence de boucle(s) chimique(s) ou **maillon(s)**.

Exemple (les IR sont soulignés)

C'est un mécanisme en 6 étapes, tiré du précédent.

La grande différence vient de la présence d'un maillon constitué de (3) et (4)

Ce maillon ne consomme que des réactifs et fabrique des produits (E et F).

On distingue la structure I, P, R

I : étapes d'initiation (au moins une)

P : étapes de propagation

R : étapes de rupture

Le maillon se trouve dans les étapes

Les IR qu'il contient sont Y et Z.

On appelle **porteurs de chaîne** les IR Y et Z.

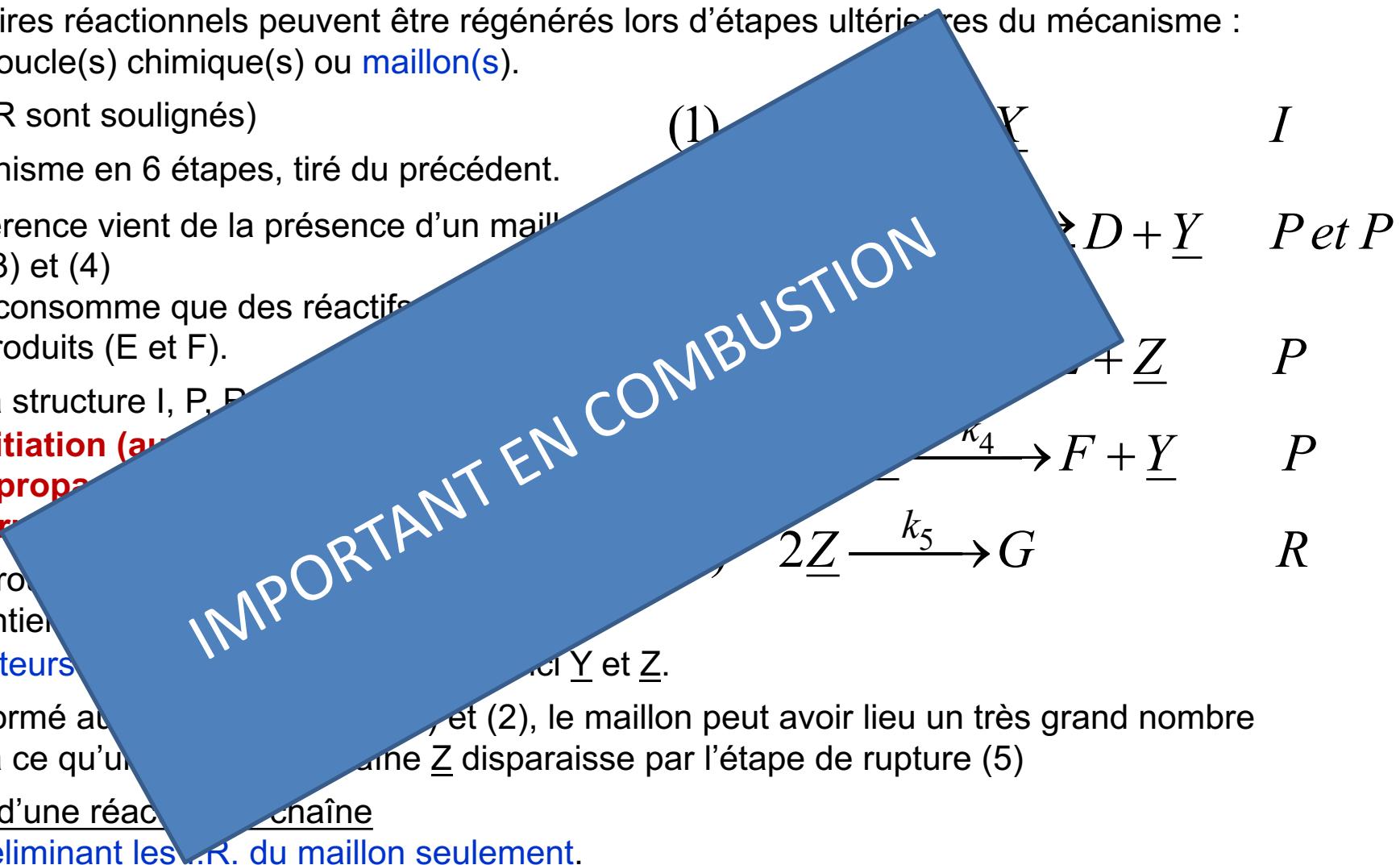
Pour un IR Y formé au cours des étapes (3) et (4), et (2), le maillon peut avoir lieu un très grand nombre de fois, jusqu'à ce qu'un certain nombre Z disparaîsse par l'étape de rupture (5)

Bilan principal d'une réaction en chaîne

Il s'obtient en éliminant les IR du maillon seulement.

Ici il faut faire (3) + (4) : $B + C = E + F$

Il existe aussi des bilans plus complets, tenant compte des espèces minoritaires (A, D, G)

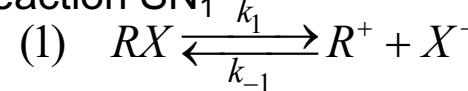


Les mécanismes classiques

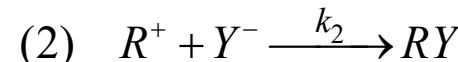
Réaction par stades (exemple de SN1)

Un cas classique de mécanisme par stades est celui de la réaction SN₁

Bilan : RX + Y⁻ → RY + X⁻ ; Mécanisme en 3 étapes



Profil réactionnel (voir page 41)



Calcul de la vitesse globale v de la réaction

- Définir v à partir du bilan :

Il y a 4 définitions (autant qu'il y a de corps)

- Choisir la définition correspondant au corps intervenant le moins souvent dans le mécanisme. Nombre de fois où les corps interviennent : RX(2) ; X⁻(2) ; RY(1) ; Y⁻(1)

On choisira, par exemple :

$$v = \frac{d[RY]}{dt}$$

- Exprimer v grâce au mécanisme

(rappel : les étapes suivent toutes la loi de Van't Hoff)

Attention : ne pas s'arrêter ici car on veut v en fonction des concentrations des corps du bilan et non des IR.

- Calcul des concentrations des IR.

(rappel : on peut appliquer l'AEQS à tous les IR)

On écrit autant d'AEQS qu'il y a d'IR (ici une seule)

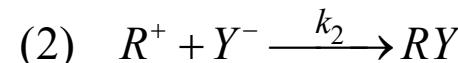
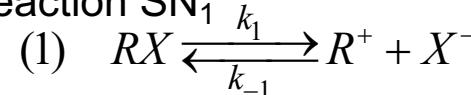
- Expression finale de v

Les mécanismes classiques

Réaction par stades (exemple de SN1)

Un cas classique de mécanisme par stades est celui de la réaction SN₁

Bilan : RX + Y⁻ → RY + X⁻ ; Mécanisme en 3 étapes



$$v = -\frac{d[RX]}{dt} = -\frac{d[Y^-]}{dt} = \frac{d[RY]}{dt} = \frac{d[X^-]}{dt}$$

Profil réactionnel (voir page 41)

Calcul de la vitesse globale v de la réaction

- Définir v à partir du bilan :

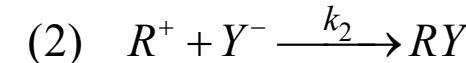
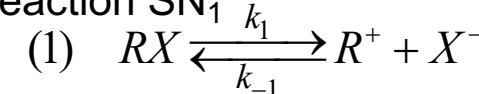
Il y a 4 définitions (autant qu'il y a de corps)

Les mécanismes classiques

Réaction par stades (exemple de SN1)

Un cas classique de mécanisme par stades est celui de la réaction SN₁

Bilan : RX + Y⁻ → RY + X⁻ ; Mécanisme en 3 étapes



Profil réactionnel (voir page 41)

Calcul de la vitesse globale v de la réaction

- Définir v à partir du bilan :

Il y a 4 définitions (autant qu'il y a de corps)

- Choisir la définition correspondant au corps intervenant le moins souvent dans le mécanisme. Nombre de fois où les corps interviennent : RX(2) ; X⁻(2) ; RY(1) ; Y⁻(1)

On choisira, par exemple :

$$v = \frac{d[RY]}{dt}$$

- Exprimer v grâce au mécanisme

(rappel : les étapes suivent toutes la loi de Van't Hoff)

Attention : ne pas s'arrêter ici car on veut v en fonction des concentrations des corps du bilan et non des IR.

- Calcul des concentrations des IR.

(rappel : on peut appliquer l'AEQS à tous les IR)

On écrit autant d'AEQS qu'il y a d'IR (ici une seule)

$$v = -\frac{d[RX]}{dt} = -\frac{d[Y^-]}{dt} = \frac{d[RY]}{dt} = \frac{d[X^-]}{dt}$$

$$v = \frac{d[RY]}{dt} = +v_2 = +k_2[R^+][Y^-]$$

$$0 = \frac{d[R^+]}{dt} = +v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$0 = k_1[RX] - k_{-1}[R^+][X^-] - k_2[R^+][Y^-]$$

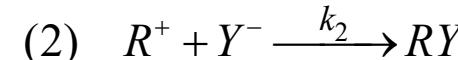
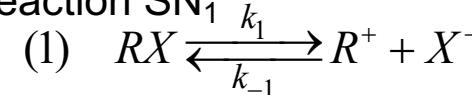
▪

Les mécanismes classiques

Réaction par stades (exemple de SN1)

Un cas classique de mécanisme par stades est celui de la réaction SN_1

Bilan : $\text{RX} + \text{Y}^- \rightarrow \text{RY} + \text{X}^-$; Mécanisme en 3 étapes



Profil réactionnel (voir page 41)

Calcul de la vitesse globale v de la réaction

- Définir v à partir du bilan :

Il y a 4 définitions (autant qu'il y a de corps)

- Choisir la définition correspondant au corps intervenant le moins souvent dans le mécanisme. Nombre de fois où les corps interviennent : RX(2) ; X⁻(2) ; RY(1) ; Y⁻(1)

On choisira, par exemple :

$$v = \frac{d[\text{RY}]}{dt}$$

- Exprimer v grâce au mécanisme

(rappel : les étapes suivent toutes la loi de Van't Hoff)

Attention : ne pas s'arrêter ici car on veut v en fonction des concentrations des corps du bilan et non des IR.

- Calcul des concentrations des IR.

(rappel : on peut appliquer l'AEQS à tous les IR)

On écrit autant d'AEQS qu'il y a d'IR (ici une seule)

- Expression finale de v

$$\boxed{v = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}^-]}{k_{-1} [\text{X}^-] + k_2 [\text{Y}^-]}}$$

La réaction est donc sans ordre SIMPLE.

$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = -\frac{d[\text{Y}^-]}{dt} = \frac{d[\text{RY}]}{dt} = \frac{d[\text{X}^-]}{dt}$$

$$v = \frac{d[\text{RY}]}{dt} = +v_2 = +k_2 [\text{R}^+] [\text{Y}^-]$$

$$0 = \frac{d[\text{R}^+]}{dt} = +v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$0 = k_1 [\text{RX}] - k_{-1} [\text{R}^+] [\text{X}^-] - k_2 [\text{R}^+] [\text{Y}^-]$$

$$[\text{R}^+] = \frac{k_1 [\text{RX}]}{k_{-1} [\text{X}^-] + k_2 [\text{Y}^-]}$$

Les mécanismes classiques

Réaction par stades (exemple de SN1, suite)

Notion de pseudo-ordre

SN₁ est donc sans ordre et sa vitesse se met sous la forme

$$v = \frac{k_2 k_1 [RX][Y^-]}{k_{-1}[X^-] + k_2[Y^-]}$$

Toutefois, si la réaction démarre avec uniquement des réactifs ($[X^-]_0 = 0$; $[RY]_0 = 0$), alors au début de la réaction, $[X^-]$ est très petit :

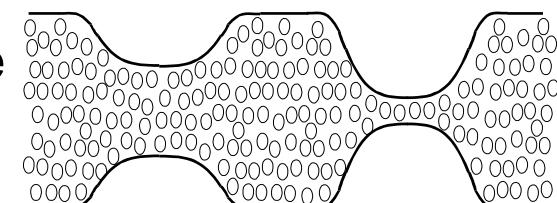
$$\forall t \approx 0 : k_{-1}[X^-] \ll k_2[Y^-]$$

L'expression de v se simplifie et devient :

$$v \approx k_1[RX]$$

On dit que la réaction **admet un pseudo ordre 1** en début de réaction (et les conditions opératoires précisées plus haut)

On retrouve d'ailleurs $v = v_1$, c'est-à-dire la vitesse de l'étape **LIMITANTE**, qui impose sa vitesse à l'ensemble du mécanisme.
Attention : ce n'est pas vrai pour les réactions en chaîne.



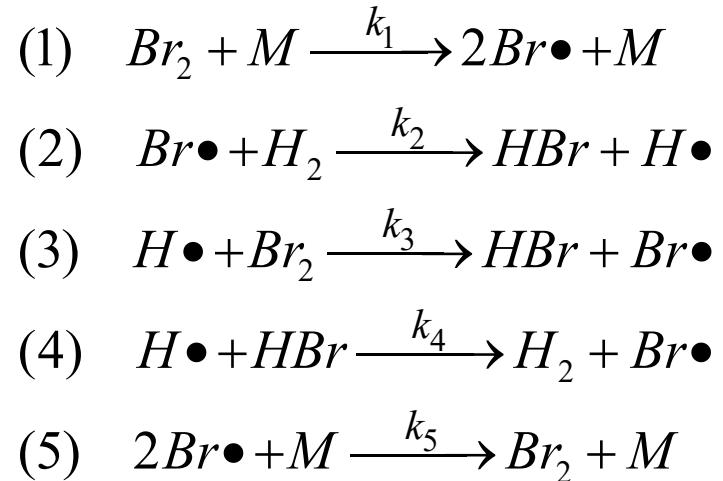
Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne (exemple de la synthèse de HBr)

La réaction de synthèse de HBr a été étudiée de nombreuses fois.

Bilan en phase gazeuse : $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2 HBr$

Mécanisme :



LONGUEUR DE CHAINE :

On définit la longueur moyenne de chaîne, notée L , par :
L = vitesse de propagation / vitesse d'initiation.

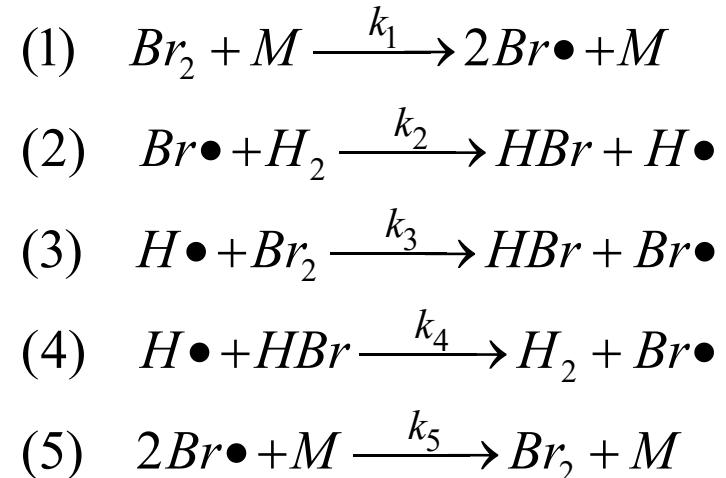
Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne (exemple de la synthèse de HBr)

La réaction de synthèse de HBr a été étudiée de nombreuses fois.

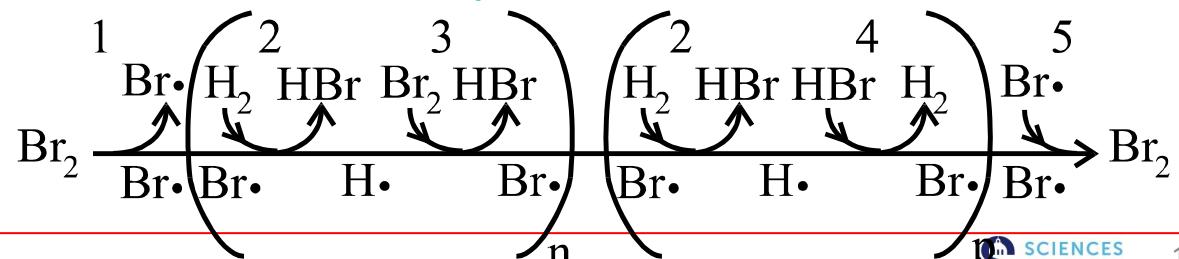
Bilan en phase gazeuse : $H_2 + Br_2 = 2 HBr$

Mécanisme :



Etude ce mécanisme

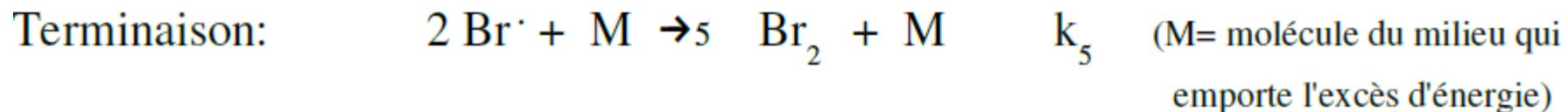
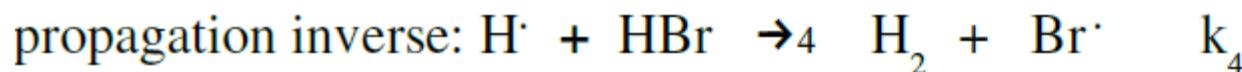
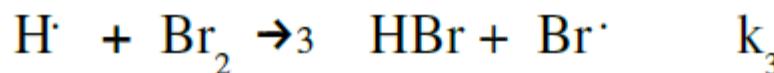
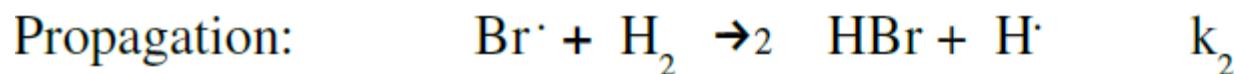
- Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne. Rôle du partenaire de choc M.
- Quel(s) sont les maillons : notion de maillon productif et improductif
- Quels sont les porteurs de chaîne ?
- Retrouver le bilan principal de la réaction.
- Calculer la vitesse de la réaction.
- Admet-elle un ordre, un pseudo ordre ? Si oui, donner la pseudo constante de vitesse et la pseudo énergie d'activation.
- Définir la longueur de chaîne.
- Interpréter le schéma suivant :



Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne (exemple de la synthèse de HBr)

Mécanisme simplifié:

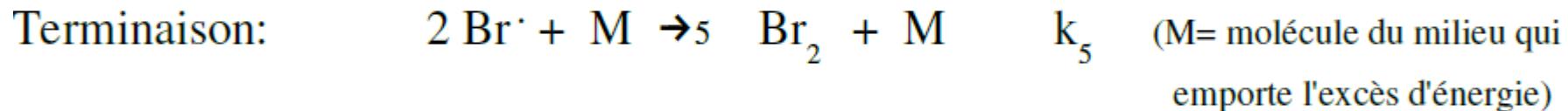
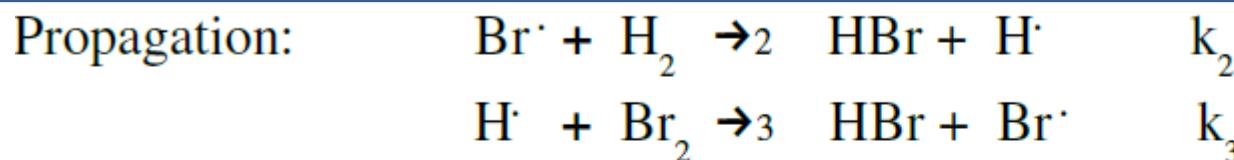
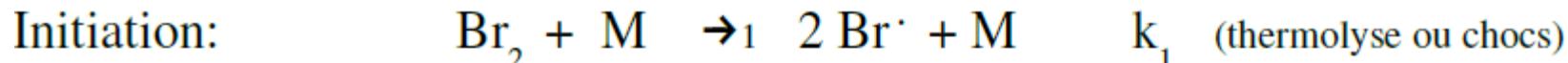


Les radicaux Br^\cdot et H^\cdot sont les intermédiaires réactionnels I. Ils sont les **centres actifs** ou **maillons de la chaîne**. Les étapes 2 et 3 forment une molécule de produit et une molécule de l'autre maillon de la chaîne. Le bilan de cette séquence de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction. L'étape de terminaison produit un réactif à partir de 2 maillons de la chaîne: les centres actifs disparaissent.

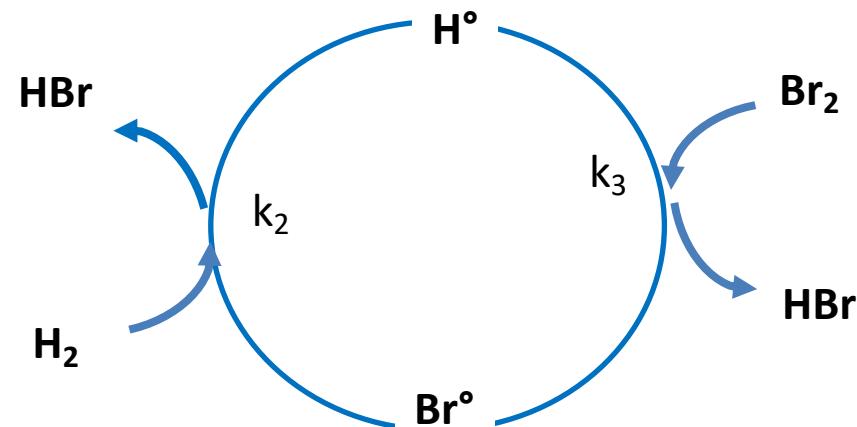
Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne (exemple de la synthèse de HBr)

Mécanisme simplifié:



SEQUENCE CLOSE :
L'IR est REGENERE ... ON PEUT Ecrire UN CYCLE



Expression de la vitesse d'une réaction en chaîne

L'**Approximation des Etats Quasi-Stationnaires, AEQS**, est appliquée aux centres actifs, $H\cdot$ et $Br\cdot$: " Après une période d'induction initiale, durant laquelle les $[I] \uparrow$, il est considéré que les espèces intermédiaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi-stationnaire: $d[I]/dt = 0$.

$$d[H\cdot] / dt = k_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [HBr] \cdot [H\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$(1/2) d[Br\cdot] / dt = k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \quad \text{donc } d[Br\cdot] / dt = 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \quad \text{selon 1}$$

Expression de la vitesse d'une réaction en chaîne

L'**Approximation des Etats Quasi-Stationnaires, AEQS**, est appliquée aux centres actifs, $H\cdot$ et $Br\cdot$: " Après une période d'induction initiale, durant laquelle les $[I]\uparrow$, il est considéré que les espèces intermédiaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi-stationnaire: $d[I]/dt = 0$.

$$d[H\cdot] / dt = k_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [HBr] \cdot [H\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$(1/2) d[Br\cdot] / dt = k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \quad \text{donc } d[Br\cdot] / dt = 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \quad \text{selon 1}$$

$$\begin{aligned} d[Br\cdot] / dt &= 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - k_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr] \cdot [H\cdot] \\ &\quad - 2k_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$(1) + (2) : \quad 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - 2k_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \quad \text{et } [Br\cdot] = (k_1 / k_5)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2}$$

Expression de la vitesse d'une réaction en chaîne

L'**Approximation des Etats Quasi-Stationnaires, AEQS**, est appliquée aux centres actifs, $H\cdot$ et $Br\cdot$: " Après une période d'induction initiale, durant laquelle les $[I]\uparrow$, il est considéré que les espèces intermédiaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi-stationnaire: $d[I]/dt = 0$.

$$d[H\cdot] / dt = k_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [HBr] \cdot [H\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$(1/2) d[Br\cdot] / dt = k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \quad \text{donc } d[Br\cdot] / dt = 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \quad \text{selon 1}$$

$$\begin{aligned} d[Br\cdot] / dt &= 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - k_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H\cdot] \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr] \cdot [H\cdot] \\ &\quad - 2k_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$(1) + (2) : 2k_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - 2k_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \quad \text{et } [Br\cdot] = (k_1 / k_5)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2}$$

$[H\cdot]$ est calculé en combinant (1) et $[Br\cdot]$:

$$[H\cdot] = \{k_2 \cdot (k_1 / k_5)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2} \cdot [H_2]\} / \{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]\}$$

$$v = (1/2) \cdot d[HBr] / dt = \{k_2 \cdot (k_1 / k_5)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2} \cdot [H_2]\} / \{1 + (k_4 \cdot [HBr]) / (k_3 \cdot [Br_2])\}$$

Le produit HBr est au dénominateur. Il fait "diminuer" la vitesse de la réaction. Il est appelé "inhibiteur" de la réaction.

Les mécanismes classiques

Réaction en chaîne (exemple de la synthèse de l'eau)

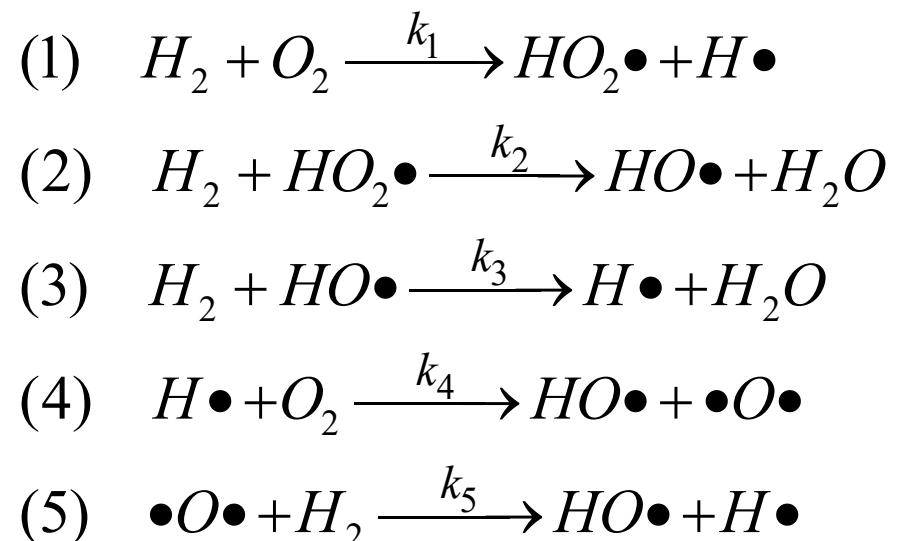
La réaction de synthèse de HBr précédente est une réaction en chaîne non ramifiée, dans la mesure où les étapes de propagation ont un coefficient multiplicatif 1 : un IR donne un IR.

Il existe des réactions en chaîne ramifiées pour lequel le coefficient multiplicatif des étapes de propagation dépasse 1 (un IR en donne plusieurs).

A ce moment, le nombre d'IR augmente de façon exponentielle et conduit souvent à une explosion.

Exemple de la synthèse de l'eau.

Montrer que l'explosion a lieu si une certaine condition portant sur les concentrations des réactifs est vérifiée (note : il y a explosion si $v \rightarrow \infty$)



APPLICATIONS

Séquences OUVERTES

Séquences CLOSES

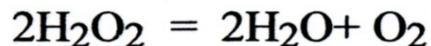
Séquences OUVERTES

**Dans une séquence ouverte le centre actif n'est pas
Régénéré
(recréé dans une autre étape de la séquence)**

AEQS et APPLICATIONS

I Séquence ouverte

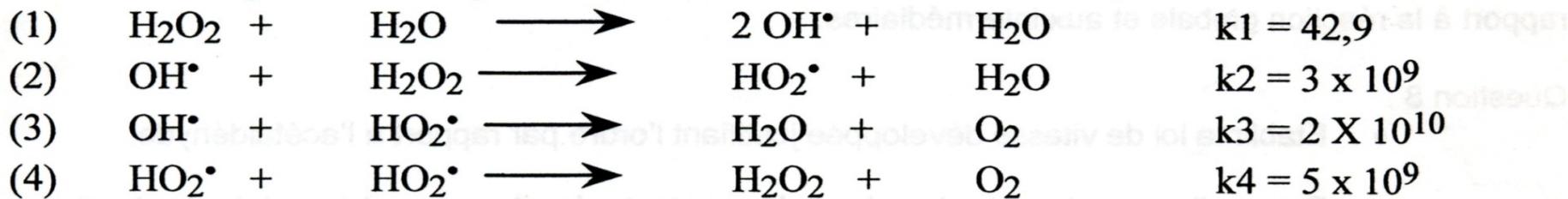
La pyrolyse de H_2O_2 se fait suivant la réaction globale :



Elle est du premier ordre par rapport à H_2O_2 .

A 750K, pour une concentration initiale de $\text{H}_2\text{O}_2 = 3,2 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ et en présence de vapeur d'eau ($6,4 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³), la concentration à l'état stationnaire de OH^\bullet est d'environ 10^{-11} mol dm⁻³ et celle de HO_2^\bullet est égale ou inférieure à 6×10^{-7} mol dm⁻³ (valeur en début de réaction).

Les étapes suivantes peuvent donc être considérées :



Les constantes de vitesse k étant en mol⁻¹dm³ s⁻¹

1/ Etablir les deux séquences à 3 étapes permettant de retrouver le bilan global, en définissant les nombres stoechiométriques

2/ En appliquant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire aux radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet , montrer que les 2 séquences conduisent à la même équation de vitesse.

AEQS et APPLICATIONS

Séquences CLOSES

**Dans une séquence close, le centre actif
(ou intermédiaire réactionnel) est renouvelé
UN CYCLE peut donc être répété plusieurs fois
AINSI UN GRAND NOMBRE DE MOLES DE REACTIFS
SONT TRANSFORMÉES**

AEQS et APPLICATIONS

Séquences CLOSES

SI $V_p/V_i \gg 1$ (CAS DES LONGUES CHAINES)

Les produits qui accompagnent les étapes d'initiations et de rupture peuvent être négligés
Par rapport aux produits ISSUS des étapes de Propagation de chaine

IL EN RESULTE QUE LA REACTION GLOBALE STOECHIOMETRIQUE EST DIRECTEMENT LIEE A LA SEQUENCE CLOSE (CYCLE)

Pour des chaines longues, la vitesse globale est égale
À la vitesse d'une des étapes de propagation puisque $v_i=v_j$
(AEQS)

AEQS et APPLICATIONS

Séquences CLOSES

**IL EN RESULTE QUE LA REACTION GLOBALE
STOECHIOMETRIQUE EST DIRECTEMENT
LIEE A LA SEQUENCE CLOSE (CYCLE)**

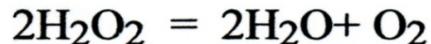
**Pour des chaînes longues, la vitesse globale est égale
À la vitesse d'une des étapes de propagation puisque $v_i=v_j$
(AEQS)**

**Les Étapes élémentaires qui constituent une séquence
Réactionnelle close peuvent être combinées et additionnées
Membre à membre de façon différentes, chacune étant
multipliée par un facteur approprié appelé
nombre Stoechiométrique σ , le bilan constitue
Une Équation Stoechiométrique**

AEQS et APPLICATIONS

I Séquence ouverte

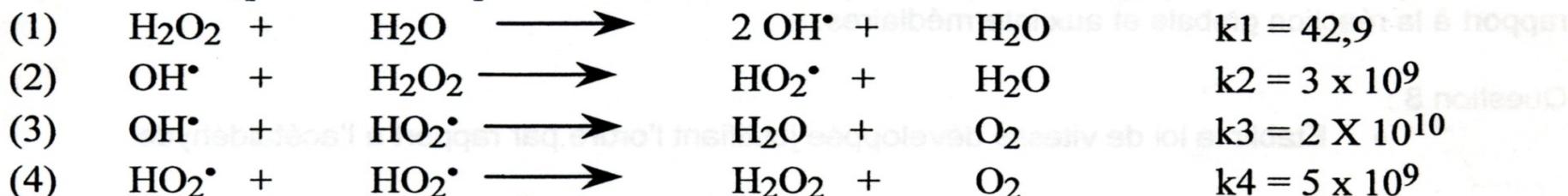
La pyrolyse de H_2O_2 se fait suivant la réaction globale :



Elle est du premier ordre par rapport à H_2O_2 .

A 750K, pour une concentration initiale de $\text{H}_2\text{O}_2 = 3,2 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ et en présence de vapeur d'eau ($6,4 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³), la concentration à l'état stationnaire de OH^\bullet est d'environ 10^{-11} mol dm⁻³ et celle de HO_2^\bullet est égale ou inférieure à 6×10^{-7} mol dm⁻³ (valeur en début de réaction).

Les étapes suivantes peuvent donc être considérées :



Les constantes de vitesse k étant en mol⁻¹dm³ s⁻¹

1/ Etablir les deux séquences à 3 étapes permettant de retrouver le bilan global, en définissant les nombres stoechiométriques

2/ En appliquant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire aux radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet , montrer que les 2 séquences conduisent à la même équation de vitesse.

AEQS et APPLICATIONS

II Séquence close

Application de l'AEQS à la décomposition thermique de l'acétaldéhyde.



Données :

- La réaction est d'ordre 3/2 par rapport à CH_3CHO .
- On se placera dans l'hypothèse des longues chaînes.
- Quatre étapes élémentaires unidirectionnelles permettent d'établir un mécanisme de type Rice-Herzfeld. Ces étapes élémentaires sont présentées ci-après

(1)	$*\text{CH}_3\text{CO}$	\longrightarrow	$\text{CO} + *\text{CH}_3$	k_1
(2)	$2 *\text{CH}_3$	\longrightarrow	C_2H_6	k_2
(3)	$*\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$	\longrightarrow	$\text{CH}_4 + *\text{CH}_3\text{CO}$	k_3
(4)	CH_3CHO	\longrightarrow	$*\text{CH}_3 + *\text{CHO}$	k_4

Tableau 1

AEQS et APPLICATIONS

Définir, à partir de l'équation de la réaction globale :

- la vitesse globale de réaction, en fonction de la constante de vitesse expérimentale k_{exp} , de la concentration du réactif et de son ordre partiel expérimental,
- les expressions différentielles de la vitesse par rapport au temps et aux concentrations du réactif et des produits.
- Montrer, à partir du Tableau 1, que l'on peut retrouver une *séquence close*.
- Définir le rôle et le nombre stoechiométrique de chacune des quatre étapes.
- Définir la longueur de chaîne.

Représenter la séquence close par un *cycle*. Expliquer comment fonctionne ce cycle, par rapport à la réaction globale et aux intermédiaires.

- Etablir la loi de vitesse développée justifiant l'ordre par rapport à l'acétaldéhyde.
- Donner l'expression développée de la constante de vitesse expérimentale de réaction, k_{exp} .
- Donner l'expression développée de la longueur de chaîne.

Donner l'expression développée de l'énergie d'activation globale en fonction de celle de chacune des étapes de la séquence (justifier l'ordre de grandeur respectif de chacun des termes).

Exercices et Applications

Exercices

EXERCICE A

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 gazeux se transforme par chauffage dans un récipient de volume constant en dioxyde d'azote NO_2 et dioxygène O_2 .

Ecrire l'équation bilan

Montrer que les valeurs expérimentales suivantes exprimant la pression de N_2O_5 en fonction du temps à 45 °C sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 .

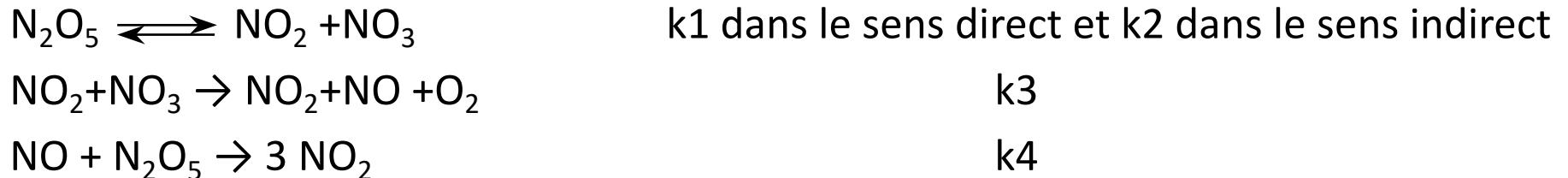
Calculer numériquement la constante de vitesse k .

On donne:

t (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
p(mmHg)	348	247	185	105	58	33	18	10

Exercices

Le mécanisme de cette réaction semble correspondre aux étapes suivantes:



Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse expérimentale et proposer une relation liant k à $k1$, $k2$ et $k3$.

On admet que les espèces NO et NO_3 sont des intermédiaires réactionnels auxquels on peut appliquer l'AEQS

cinétique d'ordre 1 (N_2O_5 est noté A):

$$v = -d[A]/dt = k[A];$$

$-d[A]/[A] = -k dt$ puis intégrer

$$\ln([A]/[A_0]) = -kt \quad [A] = P_A/RT; \quad [A_0] = P_0/RT \text{ d'où } \ln(P_A/P_0) = -kt$$

On trace $\ln(P_A/P_0) = f(t)$; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut $-k$

$$k = 3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Les intermédiaires réactionnels restent en quantité pratiquement constante et très faible.

$$d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = -v_1 + v_2 - v_4 \quad (1)$$

$$d[\text{NO}]/dt = 0 = v_3 - v_4 = k_3 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4 [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad \text{d'où } v_3 = v_4$$

$$\text{d'où } k_3 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_4 [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad \text{d'où } [\text{NO}] = \frac{k_3 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_4[\text{N}_2\text{O}_5]} \quad (2)$$

$$d[\text{NO}_3]/dt = 0 = v_1 - v_2 - v_3 \quad \text{d'où } v_1 = v_2 + v_3 = v_2 + v_4 \text{ et } v_2 = v_1 - v_4 \quad (5)$$

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = (k_2 + k_3)[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (3) \quad \text{d'où } [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_2 + k_3)[\text{NO}_2]}$$

$$d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = -v_1 + v_2 - v_4 = -2v_4 \quad (1) = -2v_3 = -2k_3 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

$$\text{d'où } d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = -2k_3 [\text{NO}_2] \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_2 + k_3)[\text{NO}_2]} = \frac{-2k_1k_3}{k_2 + k_3} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Solutions

Soit le système suivant :

Les réactions sont supposées d'ordre 1

Leur constante de vitesse est notée k_{xy} pour la réaction $X \rightarrow Y$

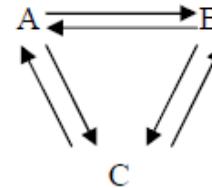
L'état initial est $[A]_0 = a$; $[B]_0 = [C]_0 = 0$

a) Les équations différentielles sont :

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_{AB} + k_{AC})[A] + k_{BA}[B] + k_{CA}[C]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[A] - (k_{BA} + k_{BC})[B] + k_{CB}[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{AC}[A] + k_{BC}[B] - (k_{CA} + k_{CB})[C]$$



En faisant la somme, et en intégrant, on obtient la conservation de la matière : $[A] + [B] + [C] = \text{cte} = a$

b) A l'équilibre thermodynamique :

$$-(k_{AB} + k_{AC})[A]_\infty + k_{BA}[B]_\infty + k_{CA}[C]_\infty = 0$$

$$k_{AB}[A]_\infty - (k_{BA} + k_{BC})[B]_\infty + k_{CB}[C]_\infty = 0$$

$$[A]_\infty + [B]_\infty + [C]_\infty = a$$

* $k_{ab}=1$; $k_{ba}=1$; $k_{ac}=1$; $k_{ca}=1$; $k_{bc}=1$; $k_{cb}=1$;

$$-2[A]_\infty + [B]_\infty + [C]_\infty = 0$$

$$[A]_\infty - 2[B]_\infty + [C]_\infty = 0$$

$$[A]_\infty + [B]_\infty + [C]_\infty = a$$

On en déduit $[A]_\infty = [B]_\infty = [C]_\infty = a/3$

* $k_{ab}=1$; $k_{ba}=10$; $k_{ac}=1$; $k_{ca}=1$; $k_{bc}=1$; $k_{cb}=1$;

$$-2[A]_\infty + 10[B]_\infty + [C]_\infty = 0$$

$$[A]_\infty - 11[B]_\infty + [C]_\infty = 0$$

$$[A]_\infty + [B]_\infty + [C]_\infty = a$$

On en déduit $[A]_\infty = 7/12 a$; $[B]_\infty = 1/12 a$; $[C]_\infty = 4/12 a$

c) L'allure des courbes est obtenue en partant de la valeur initiale et en rejoignant l'asymptote correspondante (il n'y a pas de maximum).

Solutions

Soit le système suivant : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

a	0	0	0
-----	---	---	---

Les réactions sont supposées d'ordre 1

- a) Former les équations différentielles de ce système

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] - k_3[C] \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_3[C]\end{aligned}$$

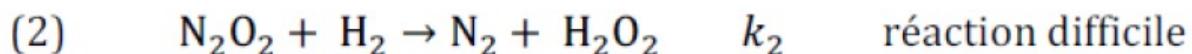
- b) $[A]$ décroît, $[D]$ croît, $[B]$ et $[C]$ admettent un maximum.
- c) $k_1 = k_2 = 1$; $k_3 = 20$. C se forme difficilement et réagit rapidement, on peut lui appliquer l'AEQS. Sa courbe est quasi constante et de petite amplitude.
- d) $k_1 = 1$; $k_2 = 20$; $k_3 = 1$. B se forme difficilement et réagit rapidement, on peut lui appliquer l'AEQS. Sa courbe est quasi constante et de petite amplitude.
- e) $k_1 = 20$; $k_2 = k_3 = 1$. On ne peut appliquer l'AEQS sur aucun corps.

Exercices

On considère la réaction d'équation chimique :



- 1) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
- 2) On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de H_2O en fonction des concentrations $[\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.

Comme souvent après avoir étudié un mécanisme, on le confronte aux résultats expérimentaux...

Exercices

- 3) La réaction est étudiée en mesurant la vitesse initiale de la diminution de pression dans des mélanges connus de gaz.

À 700°C, on obtient les résultats consignés dans le tableau ci-après.

En déduire l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs, ainsi que la constante de vitesse. Ces résultats sont-ils compatibles avec la loi de vitesse tirée du mécanisme de la question précédente ?

Expériences	Pressions initiales (atm)		Vitesse initiale de diminution de pression (atm·mn ⁻¹)
	$P_{\text{NO},0}$	$P_{\text{H}_2,0}$	
1	0,5	0,2	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2	0,5	0,1	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,25	0,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$

On supposera que la quantité de N₂O₅ est négligeable devant celle des quatre autres gaz au bout de l'intervalle de temps utilisé pour mesurer la vitesse initiale de diminution de pression.

1) Si l'équation chimique écrite était un acte élémentaire, les nombres stœchiométriques 2 et 2 exprimeraient que 4 entités doivent se heurter simultanément ; or **une telle molécularité de 4 est hautement improbable**. On peut également noter que les structures des réactifs et des produits sont très différentes, il paraît inconcevable qu'autant de liaisons soient rompues et formées au cours d'un unique choc.

2) On cherche la vitesse de formation de H_2O , c'est-à-dire, par **définition** :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

On exprime alors $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$ à partir du mécanisme :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = +2v_3$$

Pour exprimer v_3 , on utilise le fait que (3) est un acte élémentaire ($v_3 = k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$), ce qui fait apparaître la concentration d'un intermédiaire réactionnel, H_2O_2 .

H_2O_2 est un intermédiaire réactionnel **formé difficilement** (étape (2)) et **détruit facilement** (étape (3)) : on peut donc lui appliquer **l'approximation de l'état quasi stationnaire** : sa concentration doit rester très faible dans le milieu, par rapport aux réactifs et produits, et sa vitesse de formation peut être considérée comme sensiblement égale à sa vitesse de disparition :

$$v_2 \approx v_3$$

L'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme.

Donc :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2$$

Pour exprimer v_2 , on utilise le fait que (2) est un acte élémentaire :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

On voit donc apparaître la concentration d'un nouvel intermédiaire, N_2O_2 . Mais attention, N_2O_2 est formé par une étape très facile (1) : **on ne peut donc pas lui appliquer l'AEQS** ; sa concentration peu augmenter très rapidement par dimérisation de NO dès le début du mécanisme.

En revanche, on est dans la situation d'un **pré-équilibre rapide** : c'est-à-dire que les étapes (1) et (-1) sont toutes deux très faciles, alors que (2) qui suit est difficile ; les vitesses v_1 et v_{-1} peuvent donc devenir très grandes par rapport à v_2 . Comme il s'agit de réactions renversables très rapides, on peut considérer qu'après une durée très courte, l'équilibre (1)/(-1) est atteint, d'où l'approximation :

$$v_1 \approx v_{-1}$$

Ceci permet de trouver la concentration de N_2O_2 :

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\text{donc } [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

Finalement :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = \boxed{2 \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

Conclusion :

La réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à H₂ donc d'ordre global 3.

3) On commence par un tableau d'avancement :

2 NO	+	2 H ₂	→	2 H ₂ O	+	N ₂
À t = 0	n_1	n_2		0	0	
À t	$n_1 - 2\xi$	$n_2 - 2\xi$		2ξ	ξ	

Remarque : ce bilan de matière n'est valable que si la concentration des intermédiaires réactionnels est négligeable devant ξ . Ceci nécessite deux conditions :

- Il ne faut pas être trop proche de l'origine des temps $t = 0$, ce qui était également une condition pour appliquer l'AEQS et l'hypothèse du pré-équilibre rapide à la question précédente : ces hypothèses sont valables à partir du **temps d'induction**. On considérera que ce temps d'induction est suffisamment court, y compris devant la durée nécessaire à la mesure de la « vitesse initiale de diminution de pression ».
- Il faut que les intermédiaires ne s'accumulent pas dans le milieu. H₂O₂ ne pose pas de problème, mais on a dit à la question 2) que N₂O₂ n'était pas nécessairement une espèce très réactive... On va donc utiliser l'hypothèse, suggérée par l'énoncé, que [N₂O₂] reste assez faible.

On exprime la pression dans l'enceinte grâce à la loi des gaz parfaits :

$$P = (n_1 + n_2 - \xi) \frac{RT}{V}$$

La vitesse de diminution de pression est donc :

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = RTv$$

...où $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ est la vitesse de la réaction telle qu'on la définit habituellement.

Puisqu'il s'agit de vitesse initiale :

$$-\left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = RTv_0$$

Si la réaction a un ordre, alors :

$$v_0 = k [NO]_0^\alpha [H_2]_0^\beta$$

En convertissant en pression :

$$-\frac{dP}{dt}\Big|_0 = RTv_0 = RTk \left(\frac{P_{NO,0}}{RT}\right)^\alpha \left(\frac{P_{H_2,0}}{RT}\right)^\beta = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times P_{NO,0}^\alpha \times P_{H_2,0}^\beta$$

La méthode des vitesses initiales consiste à travailler par séries en maintenant l'une des concentrations initiales constante.

Mais ici chaque série se réduit à deux mesures... il est donc inutile de linéariser et de tracer deux graphes... qui n'auraient que deux points !

On écrit alors l'équation précédente avec les valeurs du tableau fourni :

pour les expériences 1 et 3 :

$$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,25 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

donc en divisant membre à membre :

$$4 = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\alpha = 2^\alpha$$

On en déduit :

$$\boxed{\alpha = 2}$$

pour les expériences 1 et 2 :

$$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,1 \text{ atm})^\beta$$

...et en divisant membre à membre :

$$2 = 2^\beta = 1$$

... d'où :

$$\boxed{\beta = 1}$$

Conclusion :

La loi de vitesse est :

$$\boxed{v = k[NO]^2 [H_2]}$$

...ce qui confirme la loi prévue par la résolution du mécanisme réactionnel : ordre 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H₂.

Constante de vitesse : on applique numériquement la relation

$$-\frac{dP}{dt}\Big|_0 = \frac{k}{(RT)^2} \times P_{NO,0}^2 \times P_{H_2,0}$$

à chaque expérience. Pour obtenir *k* en unités S.I., on convertit les atmosphères en pascals par :

1 atm = 101325 Pa.

Les trois expériences donnent le même résultat :

$$\boxed{k = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}}$$