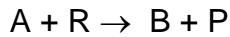


CINETIQUE CHIMIQUE

I - Introduction et définition

I-1 - Domaine de la cinétique chimique



La thermodynamique chimique nous indique si la réaction est possible et les caractéristiques de la réaction.

La cinétique chimique nous informe sur le mécanisme de la réaction c'est à dire sur les processus élémentaires pour aller de l'état initial à l'état final. Cette connaissance du mécanisme nous permet ensuite d'exprimer la vitesse de la réaction.

On parle de cinétique homogène lorsque l'on est en présence d'une seule phase.
On parle de cinétique hétérogène lorsque deux phases différentes sont mises en jeu.

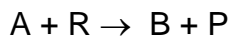
I-2 - Vitesse de réaction et degré d'avancement

On ne considérera dans ce cours qu'un seul type de réacteur.

Le réacteur fermé (exemple: ballon) est un système statique.

Ce système homogène fermé, n'échange pas de quantité de matière avec l'extérieur.

Dans ce type de réacteur, la vitesse est égale au nombre de moles transformées par unité de temps.



Pendant un temps dt , dn_a disparaît, dn_b apparaît.

$$dn_a = - dn_b$$

La vitesse est une grandeur positive.

$$V = - dn_a / dt = dn_b / dt \quad V > 0$$

$$V = \pm dn_i / dt$$

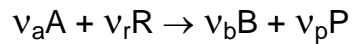
positif pour les produits formés.

négatif pour les réactifs consommés.

Dans le cas d'une réaction en phase homogène condensée, le volume est considéré constant et la vitesse intrinsèque peut alors s'exprimer par unité de volume.

$$\text{Vitesse } v = \pm (1/V_0) dn_i / dt = \pm d[i] / dt \text{ mole/litre/seconde}$$

donc si l'on a la réaction suivante:

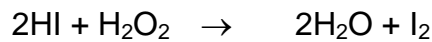


$v = \pm 1/\nu_i \, d[i] / dt$ avec ν_i coefficient stoechiométrique du constituant i

Dans ces conditions, la vitesse d'une réaction sera donc le quotient de la variation de la concentration d'une espèce par le temps nécessaire pour que cette variation se produise.

Exemple

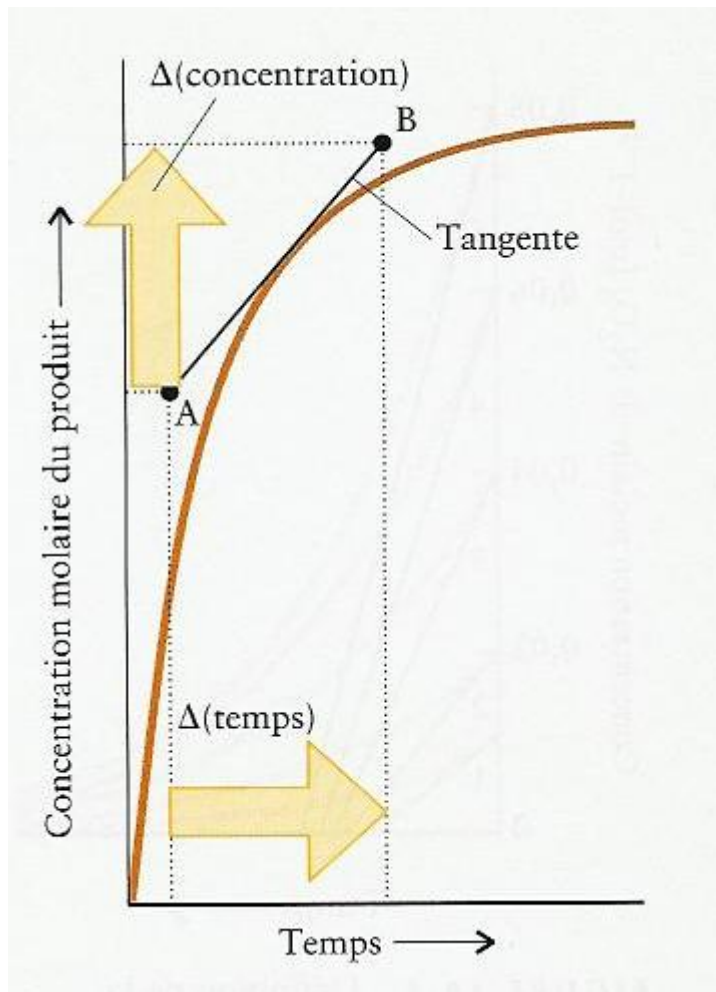
soit la réaction



$$v = -1/2 \, d[HI]/dt = -d[H_2O_2]/dt = 1/2 \, d[H_2O]/dt = d[I_2]/dt$$

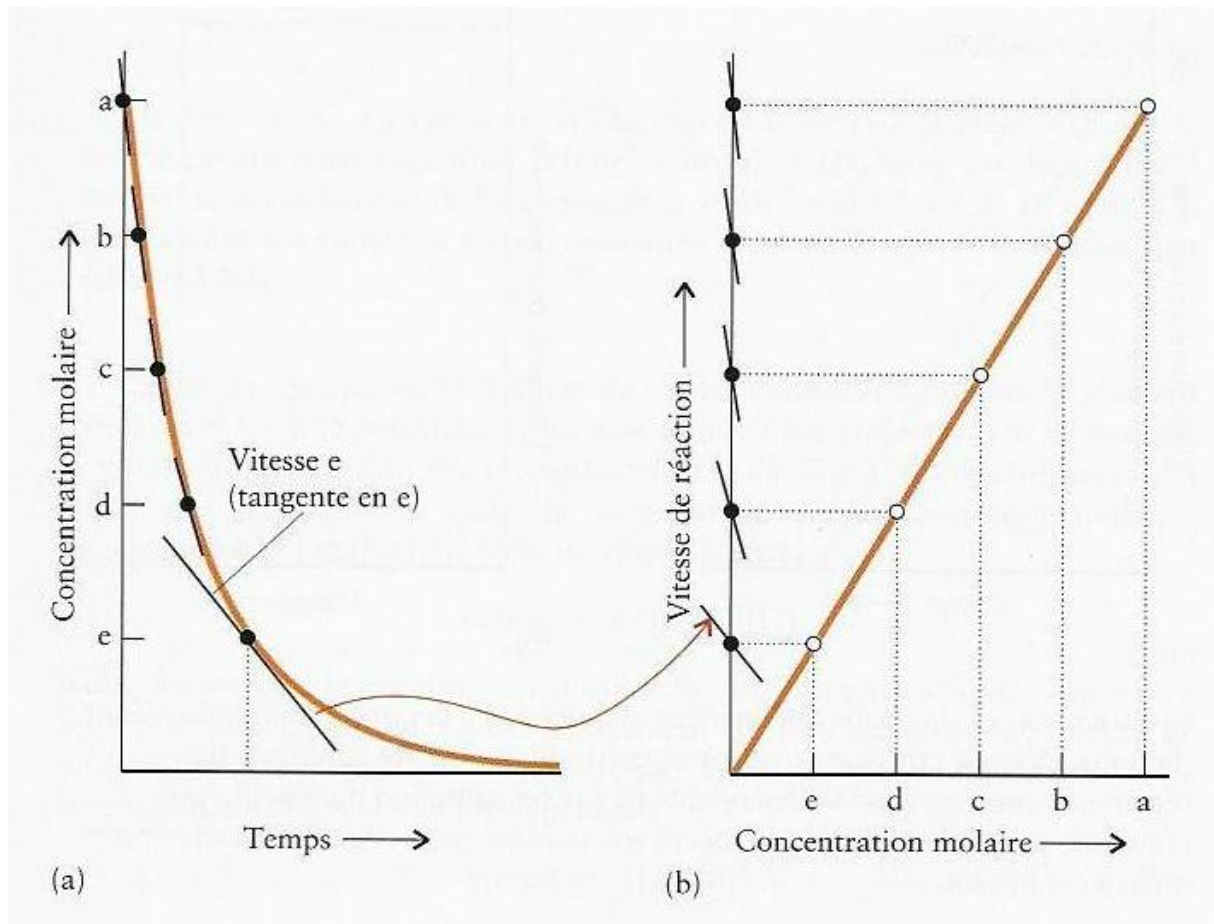
Vitesse instantanée d'une réaction

La plupart des réactions ralentissant à mesure que les réactifs sont consommés, il est nécessaire de tenir compte du fait que la vitesse peut varier au cours du temps



La vitesse instantanée est la tangente au graphe de la concentration en fonction du temps ; elle varie avec l'avancement de la réaction.

La vitesse instantanée de disparition d'un réactif A à un temps t est donnée par la pente de la tangente à cet instant. Si nous portons sur un graphe, ces vitesses instantanées en fonction de la concentration en réactif A restant à l'instant t, nous obtenons dans ce cas une droite. Nous voyons donc que la vitesse de la réaction à un instant t est une fonction de la concentration du type $V = k [A]$. Cette équation est l'exemple d'une loi de vitesse.



Chaque réaction à sa propre loi de vitesse et sa propre constante de vitesse k . En traçant le graphe de la vitesse en fonction de la concentration nous n'obtenons pas toujours des droites.

Degré d'avancement de la réaction.

Le degré d'avancement de la réaction symbolisé par la lettre grecque ξ correspond à la fraction de moles de A ou de R qui disparaît où bien à la fraction de moles de B ou de P qui apparaît.

Ainsi pour un réactif ou un produit intervenant dans la réaction, il existe une relation entre la variation (dn_i) du nombre de moles de ce constituant i dans le temps dt , le coefficient stoechiométrique ν_i du constituant i et le degré d'avancement ξ .

$$\text{Soit } dn_i / \nu_i = d\xi$$

Par intégration de cette équation différentielle entre n_{0i} et n_i et entre 0 et ξ

$$\text{Nous obtenons } \xi = (n_i - n_{0i}) / \nu_i \text{ soit } n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$$

n_{0i} , le nombre initial de moles du composé i , à $t=0$ qui se trouve dans le volume V

n_i , le nombre de moles à l'instant t

v_i , coefficient stoechiométrique (positif pour un produit, négatif pour un réactif)

Dans le cas d'un système à volume constant

Nous savons que la vitesse $v = \pm (1/v_i) d[i]/dt = \pm (1/v_i) (1/V_0) dn_i/dt$

Soit $v = \pm (1/V_0) d\xi/dt$

II - Variation des vitesses de réactions homogènes avec les concentrations.

II – 1 - Ordres de réactions et mécanismes réactionnels

II – 1 - a - Ordre de réaction

En phase homogène à volume constant

Soit la réaction $v_a A + v_r R \rightarrow v_b B + v_p P$

Nous ne pouvons pas prévoir l'ordre d'une réaction : la loi de vitesse est une caractéristique expérimentale de la réaction. On ne peut pas en général l'écrire à partir de la stoechiométrie de l'équation de la réaction. Dans de nombreux cas, la réaction met en jeu plus d'un réactif et il faut déterminer l'ordre de la réaction par rapport à chaque réactif par une série d'expérience.

D'une manière générale, on n'écrira que la vitesse globale d'une réaction est égale :

$$v = k [A]^a [R_1]^b [R_2]^c \dots$$

a, b, c, \dots s'appellent les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs..

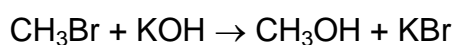
Dans certaines réactions plus complexes la loi de vitesse peut aussi dépendre de la concentration d'une espèce qui n'est pas un réactif.

Exemple : un produit formé, une espèce catalytique....

$n = a + b + c$ correspond alors à l'ordre global de la réaction

les ordres partiels sont des grandeurs expérimentales (nombres petits, entiers ou fractionnaires, généralement positifs). Ils peuvent aussi être nuls ce qui signifie que la concentration du réactif correspondant n'intervient pas dans la vitesse de la réaction. Ils peuvent aussi être négatifs ce qui signifie que l'espèce considérée va diminuer la vitesse de la transformation chimique considérée.

Exemple:



L'expérience a permis d'établir la loi de vitesse suivante

$$v = k [\text{KOH}] [\text{CH}_3\text{Br}]$$

l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs est de 1
l'ordre global de la réaction est de 2.

II – 1 - b - Mécanismes des réactions

Réaction simple : c'est une réaction en une seule étape ou processus élémentaire avec au maximum trois molécules de réactifs. Si les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques, la réaction est dite élémentaire.

Molécularité: nombre de molécules de réactifs impliquées pour une réaction simple
Ce nombre est égal à la somme des coefficients stoechiométriques des réactifs.

Molécularité = n = ordre global pour les réactions dites simples.

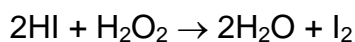
Réactions complexes (mécanisme réactionnel en plusieurs étapes).

Pour ces réactions, les lois de vitesses sont plus complexes et dans la majorité des cas, les ordres partiels diffèrent des coefficients stoechiométriques des réactifs initiaux.

Dans le cas d'une réaction complexe, on pourra avoir plusieurs étapes et l'ordre global de la réaction sera différent de la molécularité de la transformation chimique globale.

Dans certains mécanismes une étape plus lente que toutes les autres peut imposer sa vitesse au processus global. On l'appelle l'étape déterminante où l'étape limitante. Dans ce cas l'ordre global sera égal à la molécularité de l'étape déterminante puisqu'un mécanisme réactionnel sera décrit par des processus élémentaire.

exemple

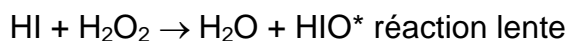


L'ordre global de cette réaction est égal à 2

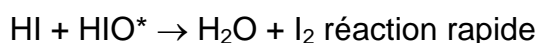
Cette valeur est différente de la somme des coefficients stoechiométriques des réactifs.

En réalité cette réaction fait appel à un mécanisme plus complexe avec formation d'un intermédiaire réactionnel (HIO^*).

1^{ère} étape



2^{ème} étape



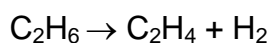
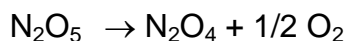
La vitesse de la réaction va dépendre uniquement de la réaction 1 qui est la plus lente. L'ordre global sera égal à la molécularité de la réaction 1 soit un ordre de 2.

II - 2 Cinétique formelle des réactions simples.

II – 2 - a - Réaction d'ordre global 1

Exemples de réaction d'ordre global 1

réaction de décomposition



désintégration radioactive

exemple du radium en radon par émission de rayonnement α

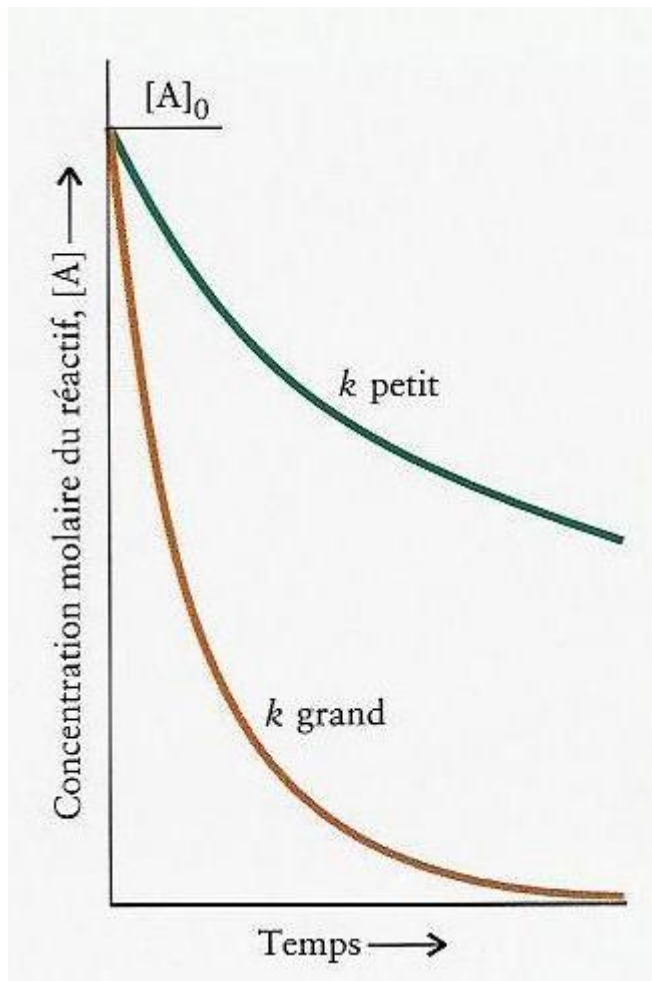
lorsque qu'un noyau éjecte une particule α , le numéro atomique de l'atome diminue de 2 unités et son nombre de masse de 4 unités.



Intégration des lois de vitesse d'ordre un.

Soit la réaction $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{P}$ avec une vitesse de réaction $V = -d[\text{A}] / dt = k [\text{A}]$

Dans une réaction d'ordre un, la concentration des réactif décroît exponentiellement avec le temps.



L'intégration de cette loi de vitesse entre le temps initial ($t=0$) et le temps t pour une concentration évoluant de $[A_0]$ à $[A]$ nous permet d'exprimer l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps.

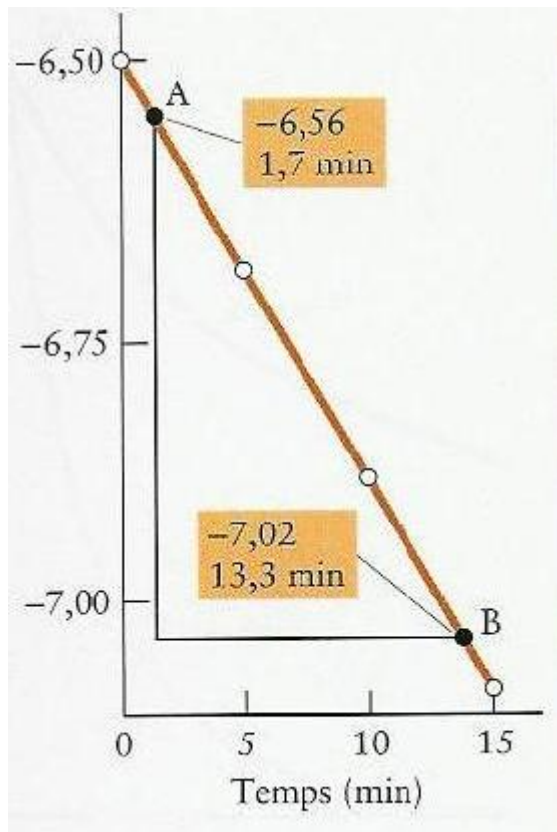
Cette relation est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

$$d[A] / dt = -k [A] \text{ soit } \int d[A] / [A] = -k \int dt$$

$$\text{soit } \ln ([A] / [A_0]) = -k t \text{ ou } \ln ([A_0] / [A]) = kt$$

$$\text{ou encore } [A] = [A_0] e^{-kt}$$

Pour vérifier si une réaction est d'ordre un, il suffira donc de porter sur un graphe le logarithme de la concentration du réactif en fonction du temps et vérifiez que l'on obtient une droite. La pente de cette droite est alors égale à $-k$. L'unité de la constante de vitesse k est un $(\text{temps})^{-1}$ et est caractéristique d'une constante cinétique k d'ordre 1.



Temps de demi-réaction des réactions d'ordre un.

Le temps de 1/2 réaction ($t_{1/2}$) aussi appelé période radioactive est symbolisée par la lettre grecque θ .

C'est le temps nécessaire pour que la concentration du réactif soit égale à la moitié de sa concentration initiale ou encore le temps au bout duquel la moitié du réactif A a été consommé.

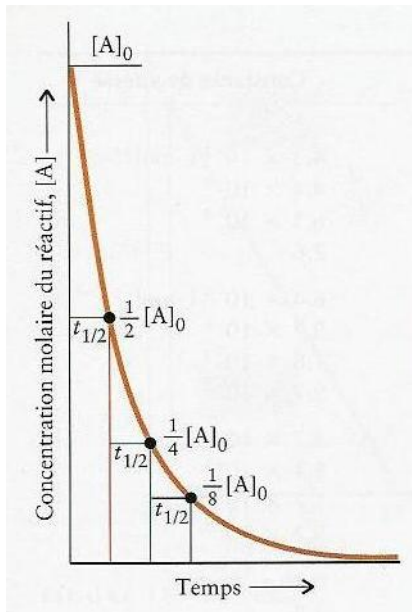
Le temps de demi-réaction d'un réactif sera d'autant plus court que la constante de vitesse sera grande.

A ($t_{1/2}$) nous aurons donc $[A](\theta) = [A_0] / 2$

Comme $\ln([A_0] / [A]) = kt$

alors $\theta = (t_{1/2}) = (\ln 2) / k = 0.693 / k$.

Pour une réaction d'ordre 1, la valeur de θ est indépendante de $[A_0]$ et $t_{1/4} - \theta = \theta$
 $t_{1/4}$ étant le temps nécessaire pour que la concentration initiale en réactif A soit divisé par 4, soit une conversion de 75%.



II - 2 - b Réaction d'ordre global 2

Exemples de réaction d'ordre global 2

réactions d'estérification : acide + alcool \rightarrow ester + eau

réactions d'hydrogénation : $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$

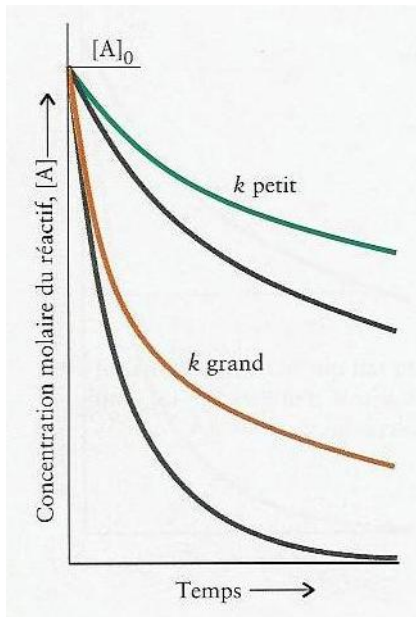
Soit la réaction $A + R \rightarrow B + P$

Nous savons que $V = k [A] [R] = - d[A] / dt = - d[R] / dt$

Considérons un mélange équimoléculaire de A et de R

Si au temps $t=0$ nous avons $[A_0] = [R_0]$ donc au temps $[A] = [R]$

alors $V = V = k [A] [R] = k [A]^2 = - d[A] / dt$



$$\text{soit } k \int dt = - \int (1 / [A]^2) d[A]$$

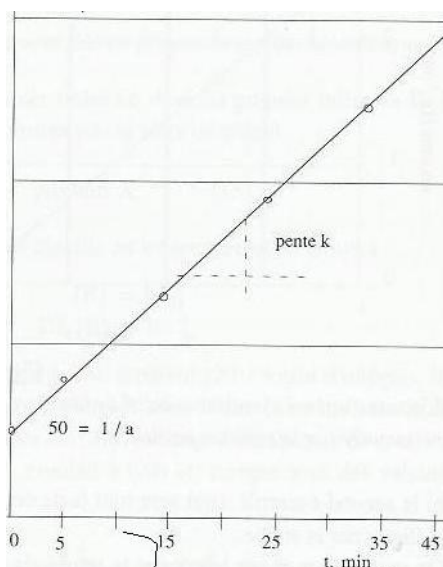
L'intégration de cette loi de vitesse entre le temps initial ($t=0$) et le temps t pour une concentration évoluant de $[A_0]$ à $[A]$ nous permet d'exprimer l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps.

Cette relation est caractéristique d'une réaction d'ordre 2.

$$\text{soit } k \int dt = - \int (1 / [A]^2) d[A]$$

$$1 / [A] = k t + 1 / [A_0]$$

ainsi pour une réaction élémentaire $A + R \rightarrow B + P$ d'ordre global 2, le graphe représentant l'inverse de la concentration en réactif A en fonction du temps sera une droite de pente k (constante de vitesse) et d'ordonnée à l'origine $1 / [A_0]$
L'unité de la constante k sera donc en $L.mol^{-1}.t^{-1}$.



ainsi pour une réaction élémentaire $A + R \rightarrow B + P$ d'ordre global 2, le graphe représentant l'inverse de la concentration en réactif A en fonction du temps sera une droite de pente k (constante de vitesse) et d'ordonnée à l'origine $1 / [A_0]$
L'unité de la constante k sera donc en $L.mol^{-1}.t^{-1}$.

Temps de demi-réaction des réactions d'ordre deux.

Rappelons que c'est le temps nécessaire pour que la concentration du réactif soit égale à la moitié de sa concentration initiale.

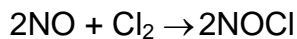
Soit à $t = \theta$; $[A] = [A_0] / 2$

Donc $1 / [A_0] = k \theta$ d'où $\theta = 1 / [A_0] k$

Pour une réaction élémentaire d'ordre global 2, le temps de 1/2 réaction dépend de l'inverse de la concentration et $t_{1/2} - \theta = 2\theta$
 $t_{1/4}$ étant le temps nécessaire pour que la concentration initiale en réactif A soit divisé par 4, soit une conversion de 75%.

II - 2 - c - Réaction d'ordre global 3

Exemple de réaction d'ordre global 3



Soit la réaction élémentaire $2A + R \rightarrow B + P$

La vitesse de la réaction peut s'écrire $V = -1/2 d[A] / dt = k [A]^2 [R]$

Considérons un mélange initiale stoechiométrique soit $[A_0] / 2 = [R_0]$

Nous aurons donc au temps t, $[A] / 2 = [R]$

D'où $V = k [A]^2 [R] = k [A]^3 / 2 = -1/2 d[A] / dt$

donc $- d[A] / dt = k [A]^3$

L'intégration de cette loi de vitesse entre le temps initial ($t=0$) et le temps t pour une concentration évoluant de $[A_0]$ à $[A]$ nous permet d'exprimer l'évolution de la concentration du réactif en fonction du temps.

Soit $k \int dt = - \int (1 / [A]^3) d[A]$

Donc $1 / [A]^2 - 1 / [A_0]^2 = 2kt$.

Cette relation est caractéristique d'une réaction d'ordre 3.

Ainsi le graphe représentant l'inverse de la concentration en réactif A au carré en fonction du temps sera une droite de pente $2k$ et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]^2$

L'unité de la constante k sera donc en $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot t^{-1}$.

Temps de demi-réaction des réactions d'ordre trois.

Rappelons que c'est le temps nécessaire pour que la concentration du réactif soit égale à la moitié de sa concentration initiale.

Soit à $t = \theta$; $[A] = [A_0] / 2$

alors $\theta = 3 / (2k[A_0]^2)$

Pour une réaction élémentaire d'ordre global 3, le temps de 1/2 réaction dépend de l'inverse de $[A_0]^2$ et $t_{1/2} - \theta = 4\theta$

$t_{1/4}$ étant le temps nécessaire pour que la concentration initiale en réactif A soit divisé par 4, soit une conversion de 75%.

De manière générale, pour une réaction d'ordre 1, 2 ou 3 on pourra écrire la relation suivante :

$t_{1/4} - \theta = 2^{(n-1)} \theta$; n étant l'ordre global de la réaction élémentaire considérée

II - 2 - d - Réaction d'ordre 0

Il arrive que l'ordre d'une réaction par rapport à l'un des réactifs soit nul, c'est à dire que la vitesse de cette réaction soit indépendante de la concentration du réactif considéré

Considérons la réaction $A \rightarrow P$

Pour cette réaction l'équation de vitesse s'écrit : $V = -d[A] / dt = k [A]^\alpha$

Si la vitesse de réaction est indépendante de la concentration en réactif alors $\alpha = 0$

Soit $V = -d[A] / dt = k$

L'intégration de cette loi de vitesse pour une réaction d'ordre 0 nous permet de prévoir la concentration du réactif qui reste après un temps donné.

$d[A] / dt = k$ soit $\int d[A] = -k \int dt$

soit $[A] = [A_0] - k t$

Pour montrer qu'une réaction est d'ordre zéro, il suffira donc de porter sur un graphe la concentration du réactif en fonction du temps et de vérifier que l'on obtient une droite. La pente de cette droite est alors égale à $-k$.
L'unité de la constante de vitesse k est $L^{-1}.mol.t^{-1}$.

Temps de demi-réaction des réactions d'ordre zéro.

Soit à $t = \theta$; $[A] = [A_0] / 2$

Alors $\theta = [A_0] / 2k$

Pour une réaction élémentaire d'ordre global 0, le temps de 1/2 réaction dépend de $[A_0]$

III – Activation thermique des réactions chimiques

Pour qu'une réaction thermodynamiquement possible soit effective, il faut vaincre l'inertie chimique qui s'oppose à l'évolution de système. Pour cela il faut apporter au système réactionnel un supplément d'énergie

III – 1 – Loi d'Arrhénius

Observations expérimentales: quand $T \nearrow$, la vitesse de certaines réactions \nearrow ainsi que leur constante de vitesse. Svente ARRHENIUS (1859-1927) étudie ce phénomène et propose la loi d'Arrhénius

Loi d'Arrhénius : $\ln k = \ln A - (E_a / RT)$
où $k = A e^{(-E_a/RT)}$

k est la constante de vitesse de la réaction à la température T

A est un facteur préexponentiel appelé facteur de choc ou de fréquence (fréquence de collision).

A et k ont la même dimension

E_a , énergie d'activation: supplément d'énergie nécessaire au système réactionnel pour faire avancer la réaction d'une mole. Grandeur molaire qui a la même dimension que RT

Unités dans le système international

k et A ont la même unité qui dépend de l'ordre de la réaction

E_a en Joules par mole

T en Kelvin

$R = 8.314$ en Joules par Kelvin par mole

Le graphe d'Arrhénius $\ln k = f(1/T)$ est une droite. Attention la loi est vérifiée le domaine de T .

Pente = $-E_a / R$ avec E_a en $J.mol^{-1}$

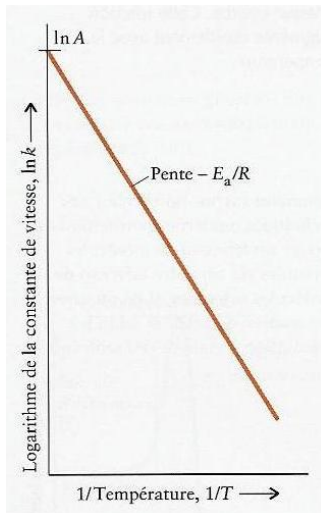
si la loi est vérifiée dans le domaine des température T_1 et T_2

Alors on peut écrire

$E_a = [RT_1T_2 / (T_1 - T_2)] \ln (k_1/k_2)$

Où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse obtenues respectivement pour les températures T_1 et T_2

L'énergie d'activation est caractéristique de chaque réaction.



III – 2 - Interprétation de la loi d'Arrhénius.

Soit la réaction $v_a A + v_r R \rightarrow v_b B + v_p P$

Pendant la collision, passage par un intermédiaire hybride dit complexe activé et noté $(A \dots R)^*$ soit:

Etat initial : $A + R$

Etat activé: $(A \dots R)^*$

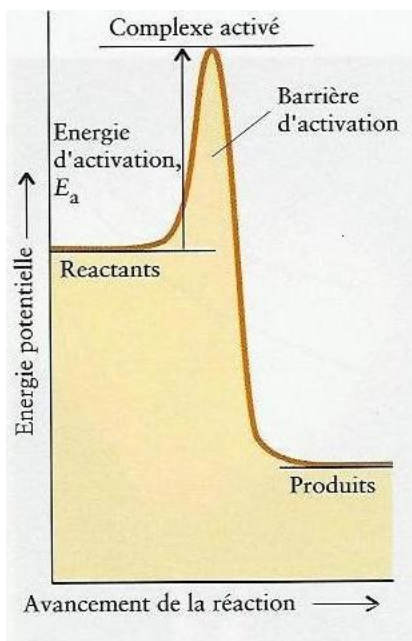
Etat final : $B + P$

La collision entre A et R lorsqu'elle est efficace, permet d'obtenir l'énergie pour que la transformation chimique se produise (Rupture de liaisons). Cette énergie minimum nécessaire $\rightarrow E_a$.

Influence de la thermodynamique

Réaction endothermique: si diminution de T, ralentissement du processus pouvant entraîner un arrêt de la réaction

Réaction exothermique: si augmentation de T, phénomène d'emballement de la réaction pouvant conduire à une explosion



IV – Autres modes d'activation des réactions chimiques

IV – 1 - Activation photochimique

Déclenchement de réactions en chaîne.

Principe d'une réaction en chaîne : le produit d'une étape de la réaction est le réactif de l'étape suivante, qui produit à son tour des espèces qui participent à des étapes ultérieures.

La collision entre un photon et une molécule A permet la création du complexe activé A* (ou radical)

Flux naturel des radiations photochimiques = 10^{16} photons par seconde
soit

$$v = (10^{16} / 6.23 \cdot 10^{23}) \cdot 3600 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mole/h}$$

Source de photons classique : vitesse petite.

Expérimentalement: vitesses de réaction plus grandes ($\times 10^3$ à 10^6)

Existence de mécanisme radicalaire en chaîne avec propagation.

Si le radical est régénéré au cours d'une étape du mécanisme → phénomène de propagation

Phénomène de propagation

vitesse de réaction \gg vitesse d'émission des photons

Notion de rendement quantique ρ

ρ = nombre de molécules transformées par $h\nu$

si $\rho = 1$ réaction photochimique normale

si $\rho > 1$ mécanisme de propagation

IV – 2 - Activation catalytique

Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance étrangère à la réaction

Le catalyseur n'est pas consommé par la réaction

Le catalyseur modifie l'évolution d'une réaction chimique, thermodynamiquement possible. Soit en déclenchant ou en augmentant la vitesse, mais il peut aussi orienter la sélectivité.

Deux types de catalyse:

- Catalyse homogène
- Catalyse hétérogène

Il n'existe pas de catalyseur universel

Toutes les réactions ne peuvent pas être accélérées par un catalyseur.

Le choix du catalyseur dépend de la réaction considérée.

Catalyse homogène: le catalyseur appartient à la même phase que le réactif.

Exemples de réactions catalytiques en phase homogène:

décomposition catalytique de H_2O_2



En présence d'anions I^- , la vitesse de la réaction est plus rapide

catalyse acido-basique

par les cations H^+ (acide)

réactions de déshydratation des alcools

par les anions OH^- (basique)

réactions de décomposition du diacétone alcool

catalyse hétérogène

La réaction se fait à la surface du catalyseur qui est solide (exemple pot catalytique)

Le transport des espèces se fait par diffusion dans le réseau poreux du solide catalytique et la vitesse sera proportionnelle au nombre de sites catalytiques.

Le mécanisme se fait par adsorption des réactifs à la surface du site actif.

Les solides divisés ayant une surface spécifique importante (surface libre par unité de masse) sont très utilisés.

Exemple: charbon, zéolithe, alumine

On parlera de vitesse ou activité spécifique, soit une vitesse rapportée à l'unité de masse

Limites de ce mode d'activation

La vitesse de la réaction dépend de la nature du catalyseur

La vitesse n'est pas toujours constante au cours du temps: un vieillissement du catalyseur peut se produire.

- modification du solide initial (température, réactifs)
- empoisonnement du catalyseur (impuretés ou intermédiaires)

IV – 3 - Activation catalytique enzymatique

La catalyse enzymatique:

processus catalytique propre aux êtres vivants faisant intervenir des enzymes

les enzymes: molécules protéiques complexes à masse moléculaire élevée

Les enzymes jouent le rôle de catalyseurs biologiques.

Premier stade de la réaction enzymatique:

formation d'un complexe enzyme-substrat.

La formation du complexe ne mobilise qu'une partie restreinte de l'enzyme, le centre actif.

La catalyse enzymatique est un processus fondamental du métabolisme des organismes vivants.

Centre actif: groupe d'acides-amino

Mécanisme catalytique:

Union de l'enzyme au substrat (réactif)

Apparition d'un complexe enzyme-substrat

Ce complexe permet l'activation du substrat donc sa transformation.

A la fin de la réaction, l'enzyme est libérée.

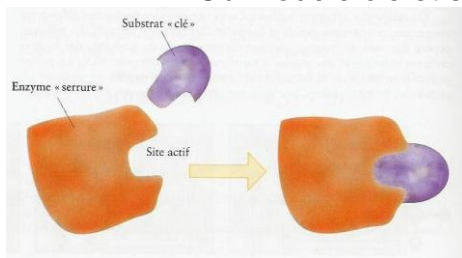
L'enzyme est alors de nouveau disponible pour effectuer la transformation d'une autre molécule substrat.

Les enzymes n'exercent leur action catalytique que sur certaines réactions bien précises

Leur spécificité peut-être:

- absolue (un seul substrat)
- plusieurs substrats appartenant à une même classe de composés.

Cette spécificité est aussi appelée
mécanisme d'adaptation induite
Ou modèle clé et serrure



Exemple de réaction de catalyse enzymatique

Enzyme: amylase de la salive

Transformation de l'amidon en glucose

Limites: Phénomène d'empoisonnement
 Blocage ou déformation du site

