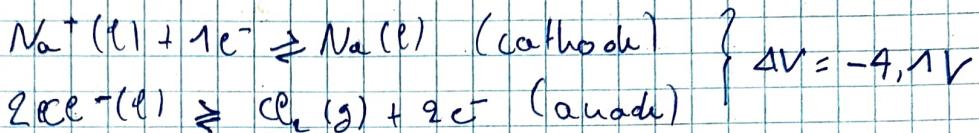


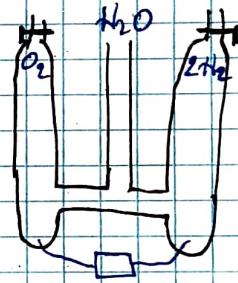
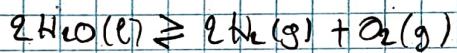
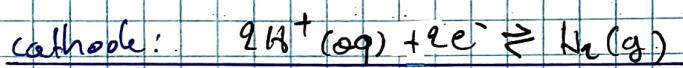
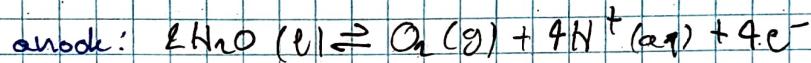
⑤ Electrolyse en sel fondu:  $\Rightarrow$  production de Na et de Cl à partir de NaCl  
 → On chauffe NaCl(aq) afin d'enterrer l'eau et obtenir NaCl(l). Ensuite on électrolyse:



$\Rightarrow$  extraction d'aluminium à partir d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On rajoute Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> pour baisser le point de fusion  
 (mélange eutectique)

⑥ Electrolyse de l'eau



# CH 8 CINÉTIQUE CHIMIQUE

## 8.1 CONCENTRATIONS & vitesse de réaction

### 8.1.1 INTRODUCTION

Une réaction spontanée ne veut pas dire rapide

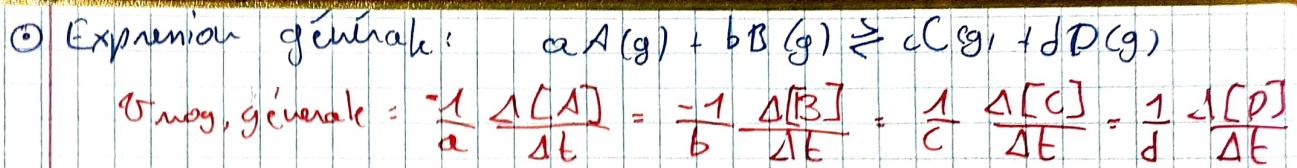
$\hookrightarrow$  Ici on étudiera les vitesses de réactions

### 8.1.2 DEFINITIONS

vitesse de réaction: variation de concentration d'un réactif (ou d'un produit) par intervalle de temps.

$$v_{\text{moy}} = -\frac{\Delta [R]}{\Delta t} \quad \text{pour un réactif} \quad \left. \begin{array}{l} v_{\text{moy}} > 0 \end{array} \right\}$$

$$v_{\text{moy}} = \frac{\Delta [P]}{\Delta t} \quad \text{pour un produit}$$



$$\text{v}_\text{moy, générale} = \frac{-1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

## 8.2 Lois DE VITESSE

### 8.2.1 GENERALITÉS ET OBJECTIFS

On va définir des ordres partiels  $\alpha$  p/m à A,  $\beta$  p/m à B, ...

L'ordre global =  $\sum$  ordres partiels  $\rightarrow \omega = [A]^\alpha [B]^\beta$

→ En BSI, on étudie les loi de vitesse d'ordre 0, 1, 2.

### 8.2.2 LOI DE VITESSE DE RÉACTION D'ORDRE 1

$$\rightarrow \alpha = 1 \quad [h] = s^{-1}$$

$$v = f(C) \rightarrow \omega = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \text{équation différentielle}$$

On trouve la loi de vitesse intégrée:

$$v = f(t) \quad \ln([A]) = -kt + \ln([A]_0) \quad \text{Loi de vitesse intégrée d'ordre 1}$$

○ méthode des vitesses initiales: vitesse instantanée juste après le début de la réaction

$$v_{\text{initiale}} = k[A]_0 \quad [k] = s^{-1}$$

ex: désintégrations nucléaires.

#### ○ Méthode d'intégration

→ Ordre 1  $\Rightarrow \ln(A) = f(t)$  est une droite

→ Demi-vie: pour  $\ln(A) = -kt + \ln(A)_0$ , à  $t_{1/2}$ ,  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -kt_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{avec } k \text{ constante cinétique}$$

↳ Ordre 1:  $t_{1/2}$  ne dépend pas de  $[A]_0$  !

↳ ex: désintégrations nucléaires

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{ou} \quad N = N_0 \cdot 2^{-t/t_{1/2}}$$

$$\text{Donc } \ln \frac{N}{N_0} = \frac{-t}{t_{1/2}} \ln 2 = -kt \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

### 8.2.3 LOI DE VITESSE DE RÉACTION D'ORDRE 2

$$v = k[A]^2 \quad [h] = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Différentielle: } v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\rightarrow \text{Intégrée: } \frac{1}{[A]} = akt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{Donc } [A] = \frac{[A]_0}{1 + akt + \frac{1}{[A]_0}}$$

$$\rightarrow \text{Demi-vie : } \frac{2}{[A]} = k t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

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

### 8.2.4 LOI DE VITESSE DE REACTIONS D'ORDRE 0

$$v = k [A]^0 = k \quad [h] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Différentielle : } v = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$$

$$\rightarrow \text{Intégrée : } [A] = -akt + [A]_0$$

$$\rightarrow \text{Temps de demi-vie : } t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Le pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-vie dépend de  $[A]_0$

- Si ordre 0,  $[A] = f(t)$  est une droite.

#### ① Résolvé

① Simplification : considérer seulement de la réaction vers la droite (loin de l'équilibre)

② Deux types : intégrée et différentielle

③ Choisir le type à utiliser (dépend des données).

### 8.2.5 MODÈLE DES COLLISIONS

→ Les molécules doivent entrer en collision pour réagir

si  $E < E_a$ , le choc est insuffisant

si  $E > E_a$ , une réaction se passe

#### ① Fréquence de collision

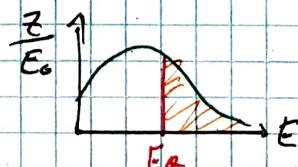
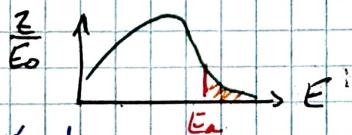
Elle dépend de la concentration et de la température

Def

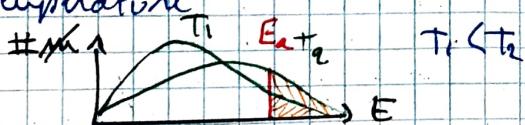
# de collision qu'un atome subit par seconde :

$$Z = \frac{\text{distance } 1/n}{\text{distance } 1/2 \text{ collision}} = \frac{V_{\text{moy}}}{\pi} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \cdot \frac{\sigma^2 (n/V)}{0.37 \text{ nm}^3 \text{ mol L}^{-1}}$$

#### ② Utilisation d'un catalyseur



#### ③ Température



### ① Orientation du collision

→ si les molécules se touchent avec la mauvaise orientation, il n'y a pas de réaction

### ② Équation d'Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

avec  $k$  la constante cinétique

$A$ : facteur d'Arrhenius

$E_a$ : E d'activation

⇒ Pour déterminer expérimentalement  $E_a$ , on trace un graph

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

→ Si  $E_a \neq 0$ ,  $k$  est sensible à  $T$

→ Si on prend deux couples de valeurs, on obtient

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{et } g = k[A]^x[B]^y)$$

## 8.3 MÉCANISMES RÉACTIONNELS

### 8.3.1 PRINCIPES DE BASE

→ Une équation chimique ou une loi de vitesse ne dit pas comment les réactifs deviennent des produits

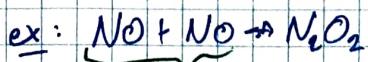
→ Le mécanisme réactionnel décrit par des expressions symboliques des processus microscopiques complexes ou encore une série d'étapes actes élémentaires par lesquelles une réaction chimique se déroule

→ Acte élémentaire : réaction qui se déroule en une seule étape

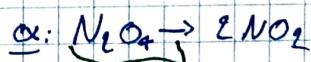
→ Étape déterminante : étape qui impose la vitesse à l'ensemble de la réaction (avec  $E_a \gg 0$ )

→ Labile : intermédiaire formé puis directement utilisé

→ Moléculaire : # d'espèce qui doivent se rencontrer pour produire la réaction indiquée par l'étape en question



molarité = 2



molarité = 1

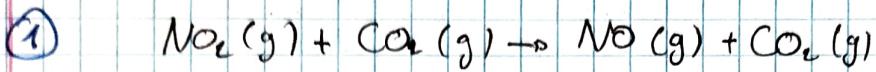
→ Actes élémentaires : Pour un acte élémentaire, l'ordre global de la loi des vitesses est égal à la molécularité

① Un mécanisme réactionnel satisfait :

①  $\sum$  étapes élémentaire = équation globale équilibrée

② mécanisme en accord avec la loi des vitesses expérimentale

### 8.3.2 Exemples choisis

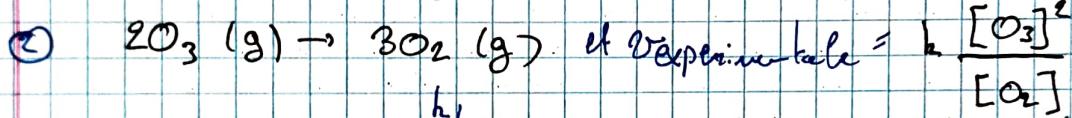


$$\text{et expérimentalement, } \varphi_r = k [ \text{NO}_2 ]^2$$

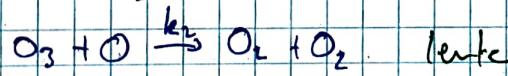
→ proportion du mécanisme :



$\hookrightarrow \varphi_r = k_1 [ \text{NO}_2 ]^2 \rightsquigarrow$  ce mécanisme pouvait être correct

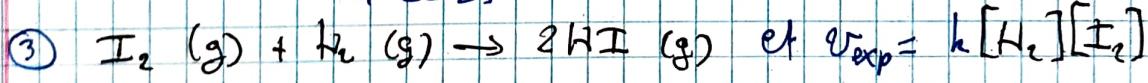


→ proportion :  $\text{O}_3 \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} \text{O}_2 + \text{O}$  rapide, à l'équilibre



$\hookrightarrow \varphi_r = k_2 [ \text{O}_3 ] [ \text{O}]$  et  $k_1 [ \text{O}_3 ] = k_{-1} [ \text{O}_2 ] [ \text{O}]$

$$\hookrightarrow \varphi_r = \frac{k_2 k_1 [ \text{O}_3 ]^2}{k_{-1} [ \text{O}_2 ]}$$



→ proportion : 1)  $\text{I}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{I} + \text{M}$       2)  $\text{I} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}$       3)  $\text{H}_2\text{I} + \text{I} \rightleftharpoons 2\text{HI}$

hypothèse du quasi-équilibre : étapes 1 et 2 rapides et en équilibre dynamique :

$$\rightarrow k_1 [ \text{I}_2 ] [ \text{M} ] = k_{-1} [ \text{I} ]^2 [ \text{M} ] \rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[ \text{I} ]^2}{[ \text{I}_2 ]} = K_1$$

$$\rightarrow k_2 [ \text{H}_2 ] [ \text{I} ] = k_{-2} [ \text{H}_2\text{I} ] \rightarrow \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[ \text{H}_2\text{I} ]}{[ \text{H}_2 ] [ \text{I} ]} = K_2$$

$$\Rightarrow \varphi_r = \underbrace{k_3 K_1 K_2}_{k} [ \text{H}_2 ] [ \text{I}_2 ]$$

= possible modèle

Approximation de l'état stationnaire (Principe de Boudouard)

La concentration du labile est stationnaire au cours de la réaction (pas début ni fin).

$\Leftrightarrow$  v<sub>r</sub>. apparition labile = v<sub>r</sub>. disparition labile

$$\rightarrow v_{\text{app}} = k_2 [H_2][I] \quad ? [H_2, I] : h_2 \frac{[H_2][I]}{k_{-2} + k_3[I]}$$

$$v_{\text{cons}} = k_2 [H_2, I] + k_3 [H_2, I][I]$$

D'où  $v_{\text{app}} = k_3 k_2 \frac{[H_2][I]^2}{k_{-2} + k_3[I]} = k_3 k_2 \frac{[H_2][I]^2 K_1}{1 + \frac{k_3}{k_{-2}} [I]} \ll 1$

$\rightarrow$  compatible avec l'expérience

### 8.3.3 VITESSE, EQUILIBRE ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

A l'équilibre, v<sub>r</sub>. direct et inverse sont égales.



Supposons les réac. directes et inverse comme des actes élémentaires d'ordre 2.

A l'équilibre,  $\frac{k_1}{k_{-1}} = K$ . Pour un mécanisme complexe,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \dots$$

#### ② Vitesse, équilibre et température

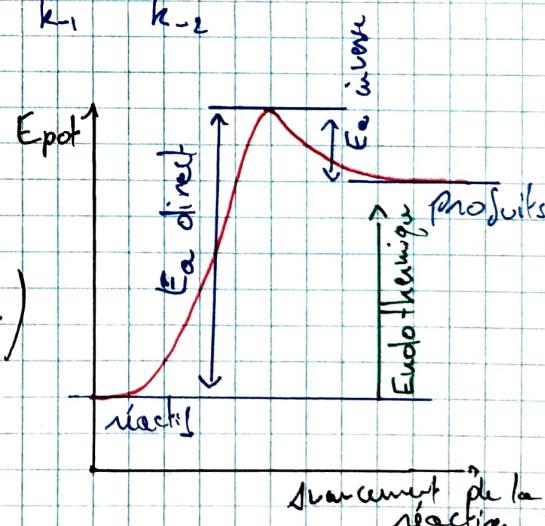
③ Procédus endothermique:

$\rightarrow E_a$  direct >  $E_a$  inverse

$$\vec{E}_a = \overleftarrow{E}_a + \Delta r H \text{ et } k = A \exp\left(-\frac{\vec{E}_a}{RT}\right)$$

$\rightarrow$  Si  $T \nearrow$ ,  $k \nearrow$  et  $K \nearrow$ .

$$\text{Or, } K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}. \text{ Donc si } T \nearrow, K \nearrow$$



④ Il se pose l'opposé pour un procédus exothermique.

$\Rightarrow$  Par un acte élémentaire, à l'équilibre :

$$\Delta r H^\circ = \overrightarrow{E}_a - \overleftarrow{E}_a \text{ et } K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}$$

Autrement dit :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta r H^\circ}{RT}\right) = \frac{\overrightarrow{A} \exp(-\overrightarrow{E}_a / RT)}{\overleftarrow{A} \exp(-\overleftarrow{E}_a / RT)}$$

Arrhenius

## ② Catalyse

Catalyseur : substance qui modifie le chemin réactionnel sans être consommée

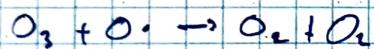
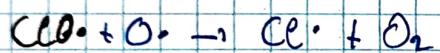
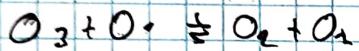
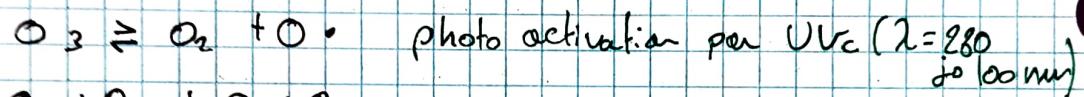
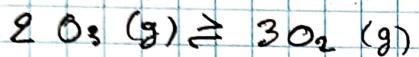
Catalyseur homogène : présent dans la même phase que les réactifs

Enzyme : molécule (souvent un protéine) qui catalyse les réactions biologiques

Catalyse hétérogène : présent dans une autre phase que les réactifs.

### 8.4.1 Catalyse homogène

Exemple : conversion catalytique de l'ozone :



autre chemin réactionnel  
non souhaitable

### 8.4.2 Catalyse enzymatique

Substrat : molécule "traitée" par un enzyme.

③ Mécanisme de Michaelis - Menten



E : enzyme libre

ES : enzyme lié

P : produit

$$v = v_s = k_2 [ES]$$

→ Application de l'approximation de l'état stationnaire :

$$k_1 [E][S] = k_2 [ES] + k_2 [S] \Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [E][S]$$

On peut aussi dire que  $[E]_{\text{tot}} = [E] + [ES]$  inconnu

$$[ES] = \frac{1}{k_1 + k_2} [E][S] \quad \text{et} \quad v = k_2 \frac{[E][S]}{[S] + K_M}$$

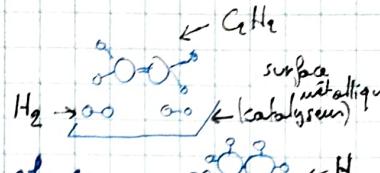
constante cinétique  $\frac{k_1 + k_2}{k_1}$

de Michaelis

- Si  $[S]$  grand,  $\vartheta_{\max} = k_2 [E]_{\text{tot}}$ , ordre 0 en  $S$
- Si  $[S]$  petit,  $\vartheta = k_2 \frac{[E]_{\text{tot}}}{[S]}$ , ordre 1 en  $S$
- Si  $\frac{\vartheta_{\max}}{2}$ ,  $K_m = \frac{[S]}{k_m}$

### 8.4.3 Catalyse hétérogène

① Adsorption et activation des réactifs



② Migration des réactifs adsorbé sur la surface



③ Réaction des substances absorbées



④ Déorption des produits



⑤ Applications: → synthèse de l'ammoniac ( $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ )

→ Réaction "Fischer-Tropsch" ( $CO + H_2 \rightarrow$  hydrocarbone +  $H_2O$ )

→ Vaporiformage du nitrobenzene ( $C_6H_5NO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HNO_3$ )

### 8.4.4 Thermodynamique VS sélectivité cinétique des catalyseurs

Les catalyseurs peuvent orienter la conversion de réactifs selon un chemin spécifique

The End