



Université de Jijel

Faculté des Sciences Exactes et informatique

Département de Chimie

Cours de Cinétique Chimique

Responsable : BENAMIRA Messaoud , Docteur de

l'université Pierre et Marie Curie Paris VI (6)

m_benamira@univ-jijel.dz

Ce document de cours est destiné en particulier aux étudiants de Master Chimie des Matériaux de l'université de Jijel. Les étudiants en Licence Chimie peuvent aussi utiliser une partie de ce document. Il est fortement conseillé aux étudiants de maîtriser l'outil mathématiques et surtout les équations différentiels ainsi que les intégrales afin de maîtriser ce cours.

Toute mise en réseau, toute rediffusion, sous quelque forme, même partielle, sont donc interdites de même que toute reproduction, exposition, publication, diffusion ou utilisation d'une quelconque façon à des fins publiques et commerciales.

Tout autre usage est soumis à autorisation préalable. La violation de ces dispositions impératives soumet le contrevenant, et toutes personnes responsables, aux peines civiles prévues par la loi.

Ce MODULE de Cinétique Chimique comporte :

- Des cours (18 h, 1.5 h par semaine)
- Des TP (laboratoire de chimie 3^{ème} étage) 10h
- Des TD avec un contrôle continu (interrogations orales ; interrogations écrites, colles orales) 18h

Sommaire

| | |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 4 |
|-------------------|---|

Chapitre 1 Vitesse et lois de Vitesse

| | |
|--|----|
| I. Vitesse de réaction | 6 |
| I.1 Vitesse générale de réaction..... | 7 |
| I.2 La vitesse instantanée..... | 8 |
| I.4 La vitesse volumique..... | 9 |
| II. Facteurs cinétiques..... | 9 |
| II.1. Concentrations : lois de vitesses..... | 10 |
| II.2. Comment trouver l'ordre d'une réaction?..... | 12 |
| II.3. Temps de demi-réaction..... | 13 |
| II.4. Température..... | 14 |
| II.4.1. Constante de vitesse..... | 14 |
| II.4.2. Loi d'Arrhenius..... | 15 |
| III. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction..... | 17 |
| III.1. Définition | 17 |
| III.2 Cas de dégénérescence de l'ordre | 18 |
| Exercices..... | 19 |

Chapitre 2 Les mécanismes de réaction

| | |
|--|----|
| I. Les mécanismes de réaction..... | 21 |
| II. Les réactions élémentaires..... | 21 |
| III. Les réactions complexes..... | 23 |
| III.1. Définition | 23 |
| III.2. Etape cinétiquement déterminante (étape limitante)..... | 24 |
| III. 3. Types de de réactions complexes..... | 24 |
| III. 3. 1. réactions compétitives dites aussi réactions parallèles | 24 |
| III. 3. 2. réactions réversibles ou réactions inverses | 25 |

| | |
|--|----|
| III. 3. 3. réactions successives ou consécutives..... | 27 |
| III. 3. 4. réactions en chaîne..... | 33 |
| IV. Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)..... | 35 |
| IV.1. Principe de Bodenstein..... | 35 |
| IV.2. L'approximation de l'état quasi stationnaire | 35 |
| IV.3. Exemple d'application de l'AEQS | 36 |
| V. Mécanismes réactionnels et AEQS..... | 38 |
| VI. Synthèse du bromure d'hydrogène..... | 39 |
| Exercices | 41 |

Chapitre 3 Méthodes expérimentales de l'étude cinétique chimique

| | |
|--|----|
| I. Méthodes expérimentales de l' étude cinétique chimique..... | 43 |
| I.1. méthodes chimiques..... | 43 |
| I.2. Méthodes physiques..... | 43 |
| II. Détermination de l'ordre..... | 45 |
| II.1. Méthode intégrale..... | 45 |
| II.2 méthode différentielle..... | 45 |
| II.3. Temps de demi-réaction..... | 45 |
| II. 4. Dégénérescence de l'ordre..... | 46 |
| II. 5. Techniques de relaxation..... | 46 |
| II. 6. Méthode des vitesses initiales..... | 46 |
| Exercices..... | 47 |

Chapitre 4 La théorie de la cinétique chimique

| | |
|--|----|
| I. Introduction..... | 49 |
| II. La théorie des collisions..... | 49 |
| II.1. Vitesse ou fréquence de collisions (Z) | 50 |

| | |
|--|----|
| II.2. Terme de Boltzmann (fr) | 52 |
| II.3. Collisions efficaces (Hinshelwood) Le facteur stérique p | 54 |
| II.4. Limitations de la théorie des collisions..... | 55 |
| III. La théorie du complexe activé (l'état de transition)..... | 56 |
| III.1. Définition | 56 |
| III.2. La vitesse de la réaction..... | 57 |
| III.3. Le parcours sur la surface d'énergie potentielle..... | 60 |
| III.3. a. Passage du col non réussi..... | 61 |
| III.3. b. Passage du col réussi..... | 62 |
| III. 4. Conclusion..... | 63 |
| Bibliographie | 64 |

Introduction

Une **réaction chimique** est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de **réactifs** pour conduire à de nouvelles molécules, **les produits**.

La description complète d'une telle transformation nécessite **trois volets**, dont deux ne dépendent que des états **initial** et **final** (l'aspect quantitatif et l'aspect thermodynamique) alors que le troisième nécessite la connaissance du mécanisme réactionnel, c'est l'aspect dynamique ou cinétique.

Cinétique chimique : étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des évènements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

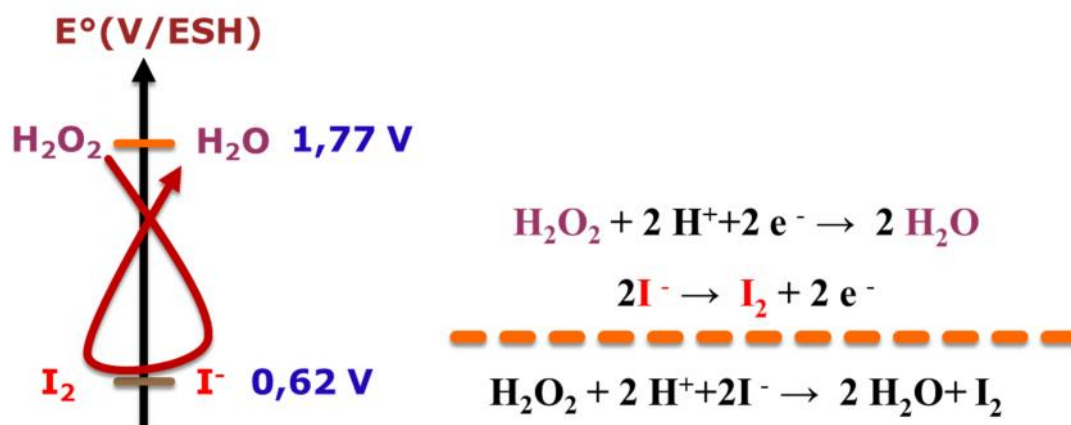
Qualitativement, on remarque qu'il existe :

- ❑ 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.

Pour mieux comprendre, considérons la réaction d'oxydo-réduction des ions I^- et H_2O_2 en milieu acide.

D'après les potentiels redox standards, cette réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement possible.

On réalisant cette expérience, on observe que la coloration brune caractéristique du diiode n'apparaît pas immédiatement.



Objectifs de ce cours

- 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

Chapitre 1

Vitesse et lois de Vitesse

I. Vitesse de réaction

Vitesse : variation d'une grandeur par une unité de temps.

La vitesse d'une réaction chimique est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif R (V_R), soit par rapport à l'apparition d'un produit P (V_P).

Elle s'exprime généralement en unités de concentration par unité de temps, typiquement: $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse de réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits.

$$\text{Vitesse} = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

Variation de concentration du **réactif est négative** (le réactif disparaît)

Variation de concentration du **produit est positive** (le produit apparaît).

I.1 Vitesse générale de réaction

L'expression de la vitesse générale de réaction est la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stoechiométrique dans l'équation chimique équilibrée. Donc, pour la réaction :



L'expression de la vitesse générale de réaction est définie par :

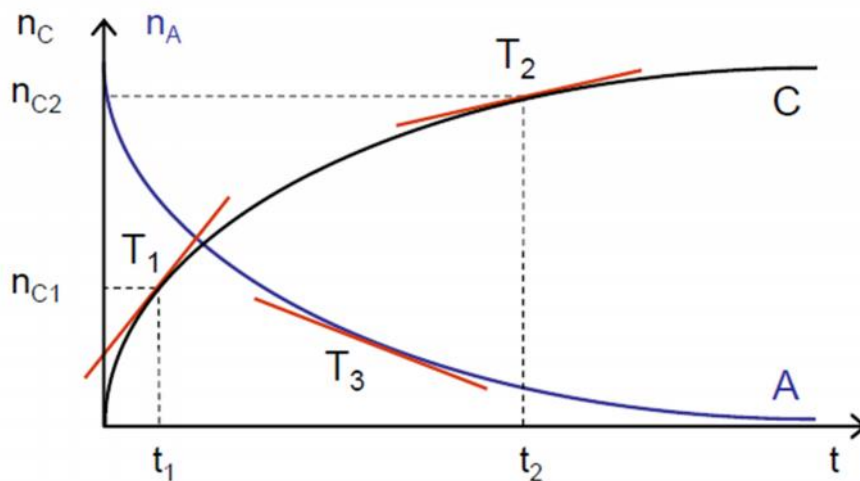
$$\text{vitesse} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{HBr}]}{2\Delta t}$$

Considérons la forme générale de toute réaction chimique:



On peut définir la vitesse de cette réaction par la variation de la quantité de matière (d'un produit ou d'un réactif) au cours du temps. Pour le produit **C**:

$$V_C = \frac{n_C(t_2) - n_C(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t}$$



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

Mais attention : cette formulation est rarement utilisé car elle ne tient pas compte des coefficients stœchiométrique à chaque espèce. Cette vitesse est basée sur la prise de deux temps précis, elle n'est pas valable à chaque instant t.

$$V_C = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} \neq V_D = \frac{\Delta n_D}{\Delta t} \neq V_A = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} \neq V_B = -\frac{\Delta n_B}{\Delta t}$$

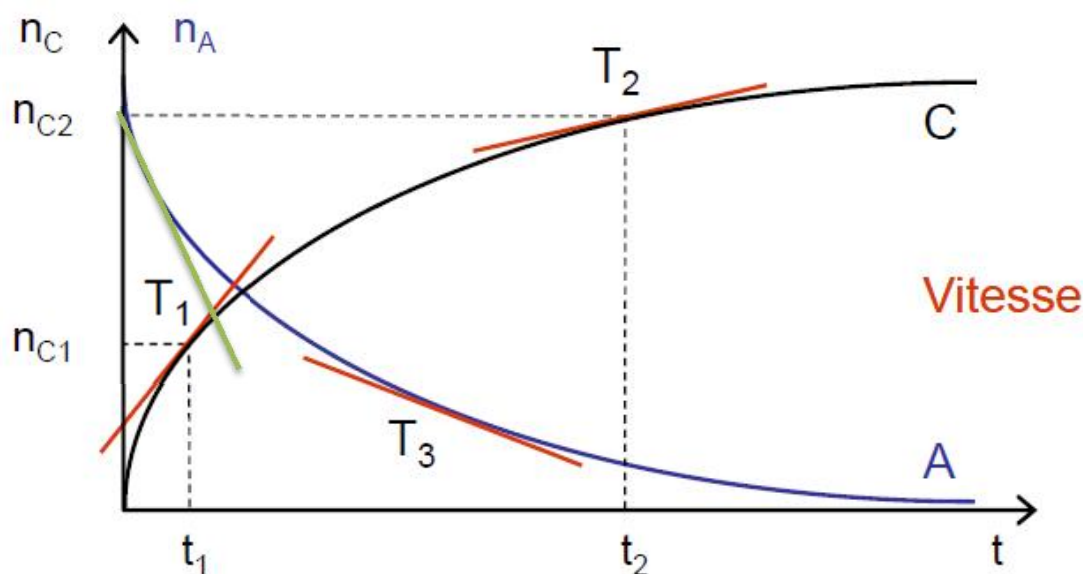
Les vitesses de disparition et de formation sont proportionnelles entre elles de la manière suivante :

$$V = \frac{1}{c} \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta n_D}{\Delta t} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta n_B}{\Delta t}$$

I.2 La vitesse instantanée : La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$V \text{ instantanée} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt}$$

Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné (**la droite rouge (T1,T2, T3)**).



Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**. Elle est représentée par **la droite Verte** dans le graphique

I.3 Avancement de la réaction : ξ

L'avancement est noté par ξ (mole) et est défini par :

$$\xi \text{ (mole)} = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

où :

$n_i(t=0)$ est la quantité initiale de l'espèce i ;

$n_i(t)$ étant sa quantité dans l'état d'avancement considéré

ν_i la valeur algébrique du coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i .

Appliquée à notre réaction chimique: $a \mathbf{A} + b \mathbf{B} \rightarrow c \mathbf{C} + d \mathbf{D}$

$$\langle v \rangle = - \frac{n_A(t) - n_A(t=0)}{a} = - \frac{n_B(t) - n_B(t=0)}{b} = \frac{n_C(t) - n_C(t=0)}{c} = \frac{n_D(t) - n_D(t=0)}{d}$$

On peut donc définir la vitesse spécifique associée à l'expression générale d'une réaction chimique:

$$v = \frac{d \langle v \rangle}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{en mol.s}^{-1} \text{ (ou mol.h}^{-1} \text{...)}$$

Appliquée à notre réaction

$$v = \frac{d \langle v \rangle}{dt} = - \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

I.4 La vitesse volumique

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

$$v = \frac{1}{V} \frac{d \langle v \rangle}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[C]}{dt} \quad \text{en mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (ou mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{...)}$$

II. Facteurs cinétiques

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
- La présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs)

☐ L'éclairement (la lumière)

II.1. Concentrations : lois de vitesses

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

La vitesse d'une réaction chimique: $a A + b B \rightarrow \text{Produits}$ sera augmentée si les quantités des réactifs A et B sont élevées ce qui entraîne d'un aspect statistique une grande probabilité de rencontre entre les deux espèces A et B accompagnée d'une transformation en produits.

La vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer sous une autre forme, faisant intervenir les concentrations des réactifs de la façon suivante :

$$v = k[A]^r [B]^s$$

k est appelée **constante de vitesse** de la réaction

Les exposants r et s sont appelés les **« ordres partiels »** de la réaction.

La **somme** de r et s est nommée **l'ordre global** de la réaction.

Attention : Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Exemple : $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

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

Réaction d'ordre 0 : La réaction d'ordre **zéro** est celle dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

$$v = k[A]^r [B]^s \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

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

$$d[A] = -k dt$$

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

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

L'équation d'une droite dont la pente est $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$. La constante k est mesurée en $[\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$.

Réaction d'ordre 1 : la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

$$v = k[A]^r [B]^s$$

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - 0)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Ou
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

la variation de $\ln[A]$ en fonction du temps est une droite de pente $-k$ et l'ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$. La constante k est mesurée en $[\text{s}^{-1}]$

Réaction d'ordre 2 :

$$v = k[A]^r [B]^s$$

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

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

la variation de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente k et l'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$. La constante k est mesurée en $[L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$

Réaction d'ordre n (n>1): $v = k[A]^n$

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

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

$$\frac{1}{(-n+1)} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = kt \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (1-n)kt$$

la variation de $1/[A]^{n-1}$ en fonction du temps est une droite de pente $(1-n)k$ et

l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

Tableau récapitulatif

| Ordre | Loi de vitesse | Loi de vitesse intégrée | Graphique d'une droite | k | Unités de k |
|-------|--------------------|--|---------------------------|--------|-------------------------------|
| 0 | Vitesse = k | $[A]_t = -kt + [A]_0$ | $[A]$ fonction de t | -pente | $\text{mol/L} \cdot \text{s}$ |
| 1 | Vitesse = $k[A]$ | $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ | $\ln [A]$ fonction de t | -pente | s^{-1} |
| 2 | Vitesse = $k[A]^2$ | $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ | $1/[A]$ fonction de t | pente | $\text{L/mol} \cdot \text{s}$ |

II.2. Comment trouver l'ordre d'une réaction?

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :

On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro.**

Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**

Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps. S'il en résulte un droite, **la réaction est d'ordre 2.**

II.3. Temps de demi-réaction:

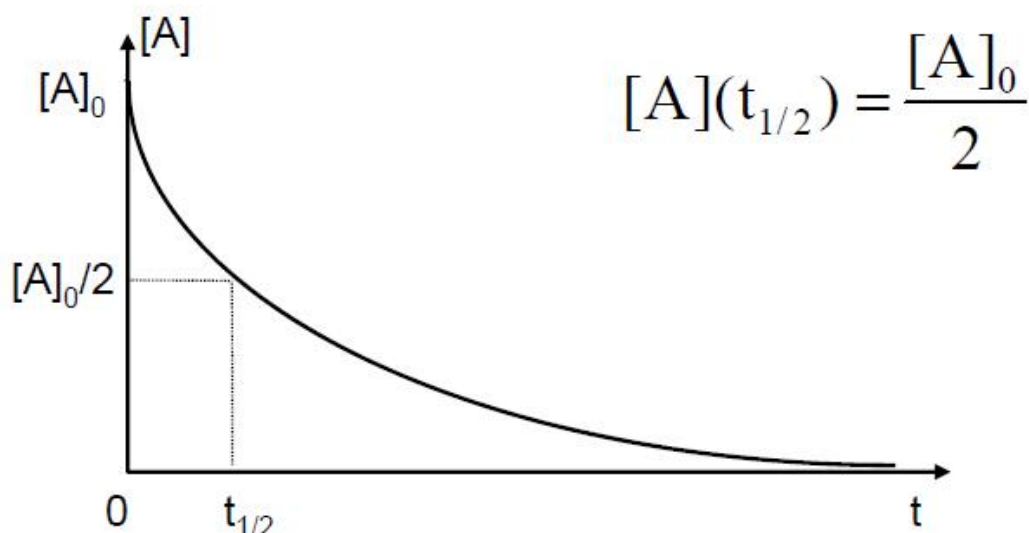
On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est $t_{1/2}$.

Définition : On appelle temps de demi-réaction la durée nécessaire pour consommer la moitié d'un réactif présent.

Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est *rapide*.

Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.

On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées.

**Pour une réaction d'ordre zéro :**

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

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

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, $t_{1/2}$ dépend de la concentration du réactif

Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2} = -0,693$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendante de la concentration du réactif

Pour une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

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

$t_{1/2}$ des réactions *d'ordre 2* dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

| Ordre | Loi de vitesse | Loi de vitesse intégrée | Graphique d'une droite | k | Unités de k | Demi-vie |
|-------|--------------------|--|---------------------------|--------|-----------------|--------------------|
| 0 | Vitesse = k | $[A]_t = -kt + [A]_0$ | $[A]$ fonction de t | -pente | mol/L·s | $\frac{[A]_0}{2k}$ |
| 1 | Vitesse = $k[A]$ | $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ | $\ln [A]$ fonction de t | -pente | s ⁻¹ | $\frac{0,693}{k}$ |
| 2 | Vitesse = $k[A]^2$ | $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ | $1/[A]$ fonction de t | pente | L/mol·s | $\frac{1}{k[A]_0}$ |

II.4. Température

II.4.1. Constante de vitesse

Dans l'expression de la vitesse : $v = k[A]^r[B]^s$

k est indépendant des concentrations et du temps

k dépend de la réaction étudiée et de la température

L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction.

II.4.2. Loi d'Arrhenius

Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température. La dépendance de la vitesse vis-a-vis de la température se trouve dans l'expression de k selon la *loi d'Arrhenius*:

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

E_a : énergie d'activation de la réaction en kJ.mol⁻¹

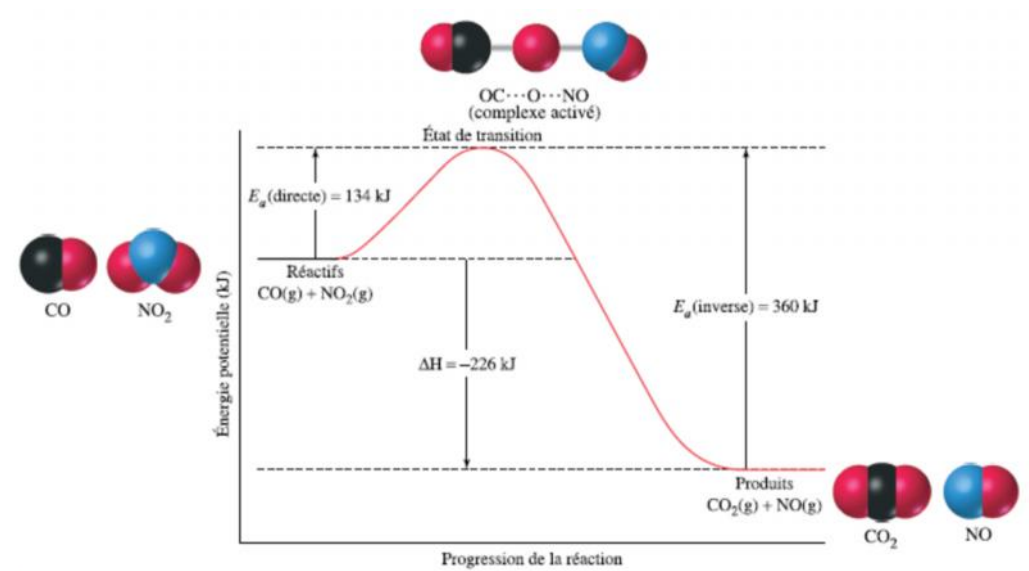
R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température absolue (en K)

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou le facteur de fréquence

L'énergie d'activation (**E_a**), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. Autrement dit, c'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

Exemple :



L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé complexe activé. C'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

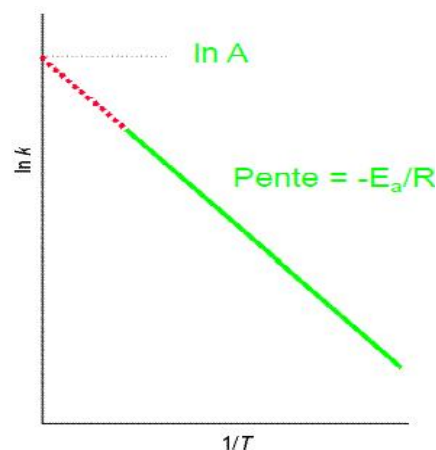
En introduisant le logarithme népérien à cette expression, on obtient une autre expression de la loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

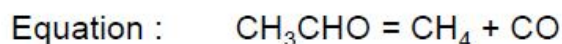
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Si on trace **ln k = f(1/T)** on obtient une droite

de pente $-E_a/R$



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



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

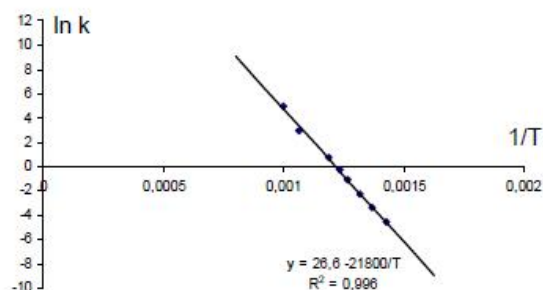
| | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| T (K) | 700 | 730 | 760 | 790 | 810 | 840 | 940 | 1000 |
| k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | 0,011 | 0,035 | 0,105 | 0,343 | 0,789 | 2,17 | 20,0 | 145 |

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

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



III. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

III.1. Définition :

Il peut se faire que la concentration d'une espèce active soit maintenue pratiquement constante au cours de la réaction. Dans ce cas, bien que la concentration de cette espèce intervienne dans la loi de vitesse, elle peut être regroupée avec le coefficient de vitesse et la loi de vitesse peut se simplifier.

Soit par exemple une réaction : $\text{A} + \text{B} = \text{P}$ dont la loi de vitesse serait

$$v = k[\text{A}]^r [\text{B}]^s \text{ et l'ordre global } n=r+s.$$

Si la concentration $[\text{B}]$ de l'espèce est quasiment constante et égale à $[\text{B}]_0$ au cours de la réaction, il vient : $v = k_{obs}[\text{A}]^r$ avec $k_{obs} = k[\text{B}]_0^s$

La réaction apparaît donc comme étant d'ordre r alors qu'elle est en réalité d'ordre $r + s$. On dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**.

r est appelé ordre observé ou ordre apparent. De même le coefficient de vitesse k_{obs} est dit coefficient de vitesse observé ou apparent.

La dégénérescence de l'ordre d'une réaction peut être voulue pour simplifier la loi de vitesse ou bien encore des conditions opératoires particulières.

III.2 Cas de dégénérescence de l'ordre :

Elle peut s'observer dans les cas suivants :

1. Un réactif est en grand excès par rapport aux autres.

Si un réactif est en grand excès par rapport au autres, la quantité qui pourra disparaître par le jeu de la réaction sera faible par rapport à sa concentration initiale. En première approximation, sa concentration courante restera donc constante et égale à sa concentration initiale.

2. Un réactif est reformé au cours de la réaction.

Si un réactif est reformé au cours de la réaction, il est donc à la fois réactif et produit. En général on ne le fait pas figurer dans l'équation bilan.

3. La concentration d'un réactif est maintenue constante par l'intervention de facteurs extérieurs.

La concentration d'un réactif actif peut être volontairement maintenue constante pour simplifier l'étude expérimentale par divers moyens.

Exemple : en opérant dans une solution tampon « une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est une solution pseudo-tampon »,

la concentration des ions H^+ et OH^- se maintiendra constante par l'effet de l'équilibre acido-basique du couple tampon. Si la loi de vitesse de la réaction fait intervenir l'un de ces ions, il en résultera une dégénérescence d'ordre.

Soit la loi de vitesse d'une réaction : $v = k[A]^r [B]^s [OH^-]^k$

En milieu tamponné, on observera une loi de vitesse de la forme

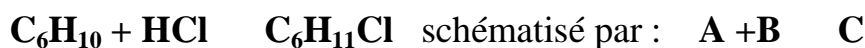
$$v = k_{obs} [A]^r [B]^s \text{ avec } k_{obs} = k[OH^-]^k$$

L'ordre global réel $n=r+s+k$ se trouvera donc abaissé à $r+s$

Exercices

Exercice 1 :

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales $[A]_0$ en cyclohexène et $[B]_0$ en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| Expérience | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| $[A]_0$ mol/L | 0,470 | 0,470 | 0,470 | 0,313 |
| $[B]_0$ mol/L | 0,235 | 0,328 | 0,448 | 0,448 |
| v_0 mol s ⁻¹ | 15,7 10 ⁻⁹ | 30,6 10 ⁻⁹ | 57,1 10 ⁻⁹ | 38 10 ⁻⁹ |

1. On désigne respectivement par p et q les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de p et q.
2. Déterminer p
3. Déterminer q, puis l'ordre global de la réaction.
4. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
5. On réalise dans les conditions précédentes (volume réactionnel constant de 1 litre) un mélange contenant $0,470 \text{ mol.L}^{-1}$ de cyclohexène et $0,470 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure d'hydrogène.
6. Si l'ordre global de la réaction est égal à 3, établir la loi de vitesse de la réaction en fonction de la concentration molaire [A] en cyclohexène à la date t, et l'intégrer.
7. En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (calcul littéral puis application numérique).

Exercice 2 :

La réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ est d'ordre 1. On mesure k pour différentes températures

| | | | | |
|--|------|------|----|-----|
| $\theta(^{\circ}\text{C})$ | 25 | 35 | 55 | 65 |
| $10^5 \cdot k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 1,72 | 6,65 | 75 | 240 |

On appelle « coefficient de température » à la température T (en kelvin) le nombre sans dimension défini par :

$$\gamma = \frac{k(T + 10)}{k(T)}$$

Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Déduire de la loi d'Arrhenius le coefficient de température à 30 C.

Chapitre 2 Les mécanismes de réaction

I. Les mécanismes de réaction

Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits.

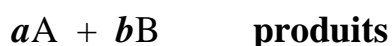
Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision. D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

II. Les réactions élémentaires

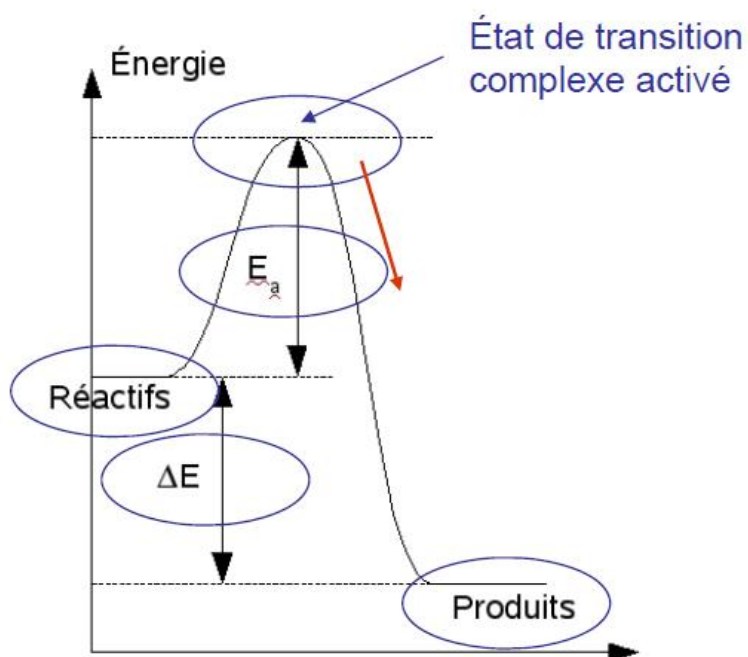
Une réaction élémentaire : réaction se déroulant en une seule étape.



Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stoechiométriques (**Règle de VAN'T HOFF**), ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.



La loi de vitesse s'écrit : $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$ si cette réaction se fait en une seule étape.



Profil de l'énergie potentielle d'une réaction élémentaire

Molécularité : c'est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire. c.-à-d. le nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) qui participent à une réaction élémentaire. C'est donc aussi la somme des coefficients stœchiométriques affectant les réactifs

Une réaction impliquant une seule entité moléculaire est dite **unimoléculaire**.

Une réaction impliquant deux entités moléculaires est dite **bimoléculaire**.

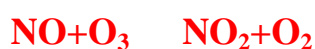
Une réaction impliquant trois entités moléculaires est dite **trimoléculaire**.

Réaction unimoléculaire : molécularité = 1.

Exemple : La décomposition du cyclobutane en phase gazeuse en éthylène

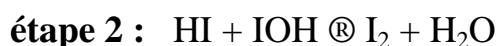
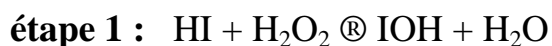


Réaction bimoléculaire : molécularité = 2 (plus fréquentes)



III. Les réactions complexes

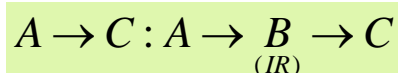
III.1. Définition : Ce sont des réactions composées de plusieurs réactions élémentaires s'effectuant successivement ou simultanément.



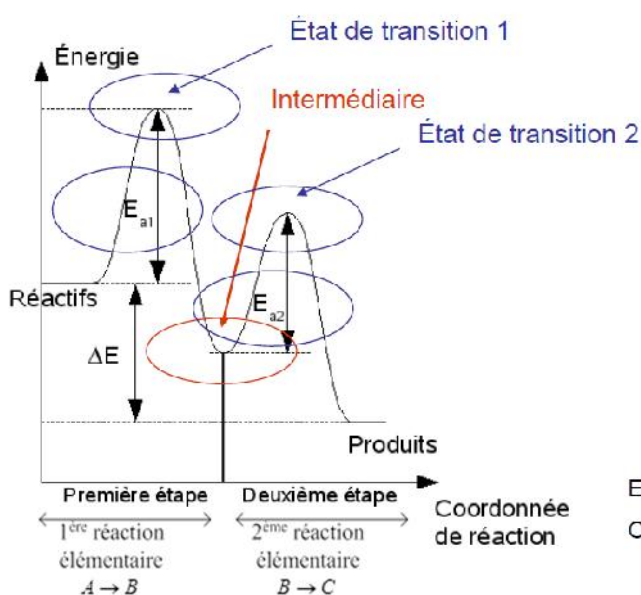
IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

intermédiaire réactionnel: lors d'une réaction complexe, les intermédiaires réactionnels (IR) disparaissent une fois la réaction terminée.

Conséquence : l'avancement $\langle t \rangle$ et la vitesse \mathbf{v} ne sont pas définis pour une réaction indirecte.



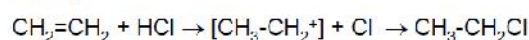
Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction complexe** :
2 états de transition ou plus



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

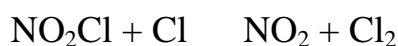
Exemple :



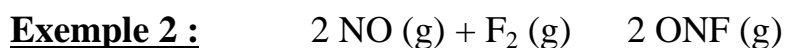
III.2. Etape cinétiquement déterminante (étape limitante)

Définition :

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



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



Mécanisme : cette réaction se produit en deux étapes :



- La somme des étapes donne bien la réaction globale.
- La loi de vitesse de l'étape lente est : $v = k [\text{NO}][\text{F}_2]$
- Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente \Rightarrow la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

III. 3. Types de de réactions complexes

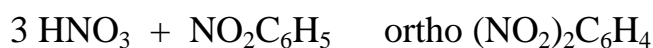
On distingue quatre classes de réactions composées

III. 3. 1. réactions compétitives dites aussi réactions parallèles

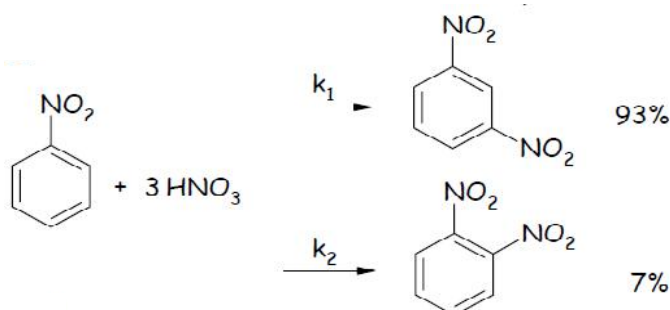
Elles sont constituées de réactif commun c'est-à-dire deux réactions ayant les même réactifs mais formant des produits différent. On peut les schematiser par :

A B et A C.

Exemple :



On peut les schematiser par :



Les deux réactions sont du deuxième ordre et ont des constantes de vitesse k_1 et k_2 . La vitesse de disparition de mononitrobenzène est aussi du 2^{ème} ordre.

Réaction du 2^{ème} ordre avec a b

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x)$$

$$(k_1 + k_2)t = \frac{2,303}{b - a} \log \left[\frac{a(b - x)}{b(a - x)} \right]$$

III. 3. 2. réactions réversibles ou réactions inverses

Une réaction réversible survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs.

On représente une réaction à l'équilibre par \rightleftharpoons .

On considère la réaction à l'équilibre suivante: $\mathbf{a A + b B \rightleftharpoons c C + d D}$

la vitesse de disparition des réactifs de gauche à droite (sens 1) est :

$$v_1 = \frac{-dA}{dt} = \frac{-dB}{dt} = k_1[A]^a[B]^b$$

la vitesse de formation des réactifs (droite à gauche) selon le sens 2 est :

$$v_2 = \frac{-dC}{dt} = \frac{dA}{dt} = k_2[C]^c[D]^d$$

alors, l'équilibre cinétique qui s'exprime par le fait qu'à l'équilibre les vitesses des réactions de gauche vers la droite et de droite vers la gauche sont égales.

Donc,

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

à partir de cette relation d'équilibre cinétique on peut tirer la relation suivante :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Sachant que l'équilibre thermodynamique dans le cas de cette réaction exprimée par la loi de l'action de masse est :

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

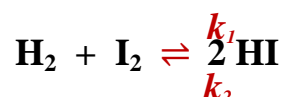
K est la constante d'équilibre thermodynamique

De ces deux dernières expressions on peut déduire que

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Cette équation représente l'expression cinétique de la constante d'équilibre thermodynamique valable que si les ordres partiels des réactions directe (sens 1) et inverse (sens 2) sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction.

Exemple:



Les études cinétiques ont montré que la réaction directe et la réaction inverse de cet équilibre sont l'une et l'autre élémentaires. Elles suivent donc la loi de Van't Hoff :

$$v_1 = \frac{-d[H_2]}{dt} = \frac{-d[I_2]}{dt} = k_1[H_2][I_2]$$

$$v_2 = \frac{d[H_2]}{dt} = k_2[HI]^2$$

L'équilibre cinétique donne :

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K$$

Ce résultat relève d'un cas spécifique et il n'est vrai que parce que les réactions dans les deux sens sont des processus élémentaires pour lesquels l'ordre et la molécularité se confondent. Ce n'est que dans ce cas que la relation s'applique. Par exemple, pour l'équilibre impliquant le bromure d'hydrogène :

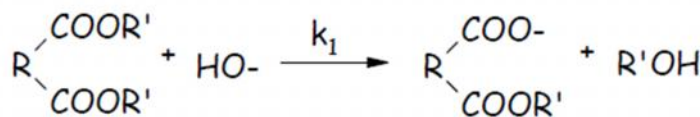
III. 3. 3. réactions successives ou consécutives

On entend par réactions successives (ou consécutives) des réactions dont les produits de la première sont les réactifs de la seconde. Les produits de la seconde peuvent à leur tour être les réactifs d'une troisième, *sans être jamais régénérés*, et ainsi de suite. Une telle suite de réactions met donc en jeu des

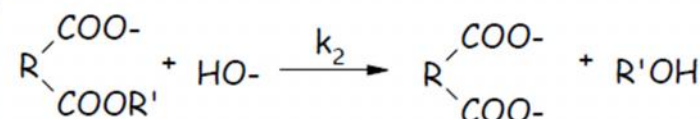
molécules appelées intermédiaires réactionnels, dont une caractéristique est, le plus souvent, de ne pas pouvoir être isolés, du moins facilement.

Exemple: les réactions d'hydrolyse d'un diester.

1-La réaction d'hydrolyse d'une première fonction ester est représentée par :



2- Réaction suivie de l'hydrolyse de la seconde fonction ester :



L'exemple le plus simple est constitué de deux réactions élémentaires monomoléculaires successives :

Réaction A → C

Mécanisme : A $\xrightarrow{k_1}$ B réaction suivie de B $\xrightarrow{k_2}$ C

Conditions initiales $[A]_0, [B]_0=[C]_0=0$

dont les équations cinétiques sont :

$$d[A]/dt = -k_1 [A] \quad (1)$$

$$d[B] /dt = k_1 [A] - k_2[B] \quad (2)$$

$$d[C] /dt = k_2 [B] \quad (3)$$

Les équations de vitesse s'écrivent, en n'oubliant pas que si B est formé à partir de A, il disparaît aussi pour former le produit final C :

L'équation (1) s'intègre immédiatement :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \dots\dots\dots(4)$$

En remplaçant cette valeur dans la deuxième équation différentielle, on obtient

$$d[B] / dt = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B]$$

$$d[B] / dt + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

L'intégration de l'équation (2) conduit à :

$$[B] = [A]_0 k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \dots\dots\dots (5)$$

en utilisant la relation de conservation de masse :

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A]_0 \Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B] \text{ donc}$$

$$[C] = [A]_0 [1 - (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1)] \dots\dots\dots(6)$$

Les courbes d'évolution typique des concentrations de [A], [B] et [C] au cours de la réaction sont représentées ci-dessous :

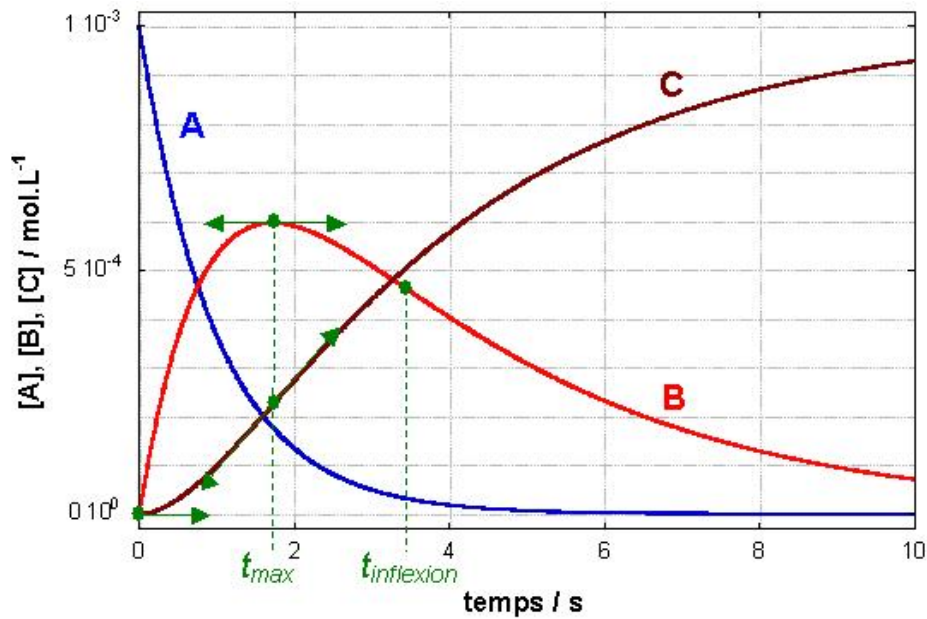
Avec :

[A]: exponentielle décroissante

[B] : bi-exponentielle présentant un max à $t_{\max} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$ et un point d'inflexion à $t_{\text{inflexion}} = 2t_{\max}$.

[C] : bi-exponentielle présentant un minimum à l'origine (pente nulle) et un point d'inflexion au temps t_{\max} du maximum de B.

$$([A]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [B]_0 = [C]_0 = 0; k_1 = 1 \text{ s}^{-1}; k_2 = 0.3 \text{ s}^{-1})$$



La courbe d'évolution de $[A]$, ($[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$), est une exponentielle décroissante.

Celle de $[B]$ (éq 5), est la somme de deux exponentielles décroissantes. Elle présente donc un maximum correspondant à l'annulation de la dérivée première, soit $t_{\max} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$ et un point d'inflexion correspondant à l'annulation de la dérivée seconde, soit $t_{\text{inflexion}} = \ln(k_2/k_1)^2/(k_2 - k_1) = 2 t_{\max}$

La courbe d'évolution de $[C]$, ($[C] = [A]_0 [1 - (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1)]$), est également bi-exponentielle. Sa pente à l'origine est nulle, ce qui correspond à son extrémum. Elle présente un point d'inflexion à $t = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1) = t_{\max}([B])$, c'est-à-dire correspondant au maximum de $[B]$, où sa vitesse de production est maximum. Elle atteint un niveau $[C]_e = [A]_0$.

Trois cas particuliers peuvent être représentés. Le premier cas, est celui où $k_2 \gg k_1$. Dans ce cas, la réaction la plus lente est la première étape : B se transformant en C plus rapidement qu'il n'apparaît, sa concentration demeure faible. Dans le cas où $k_2 \ll k_1$, c'est évidemment la situation inverse, et l'étape déterminante, limitante étant la seconde étape, la concentration de B rejoint

presque la concentration initiale du constituant A. Le dernier cas, est celui où $k_2 = k_1$. Ces cas particuliers seront traités avec plus de détails en TD.

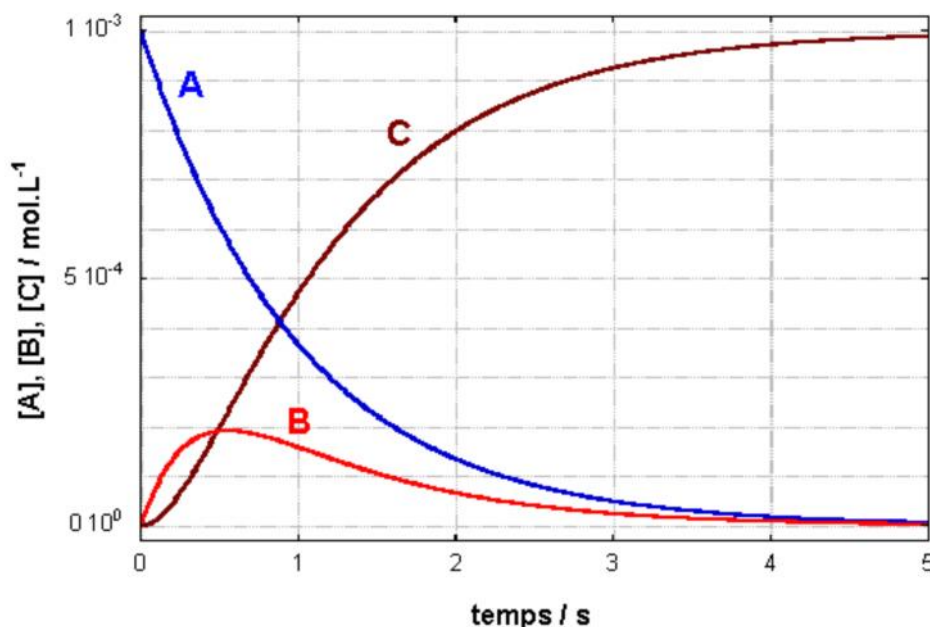
Ici on va voir seulement un seul cas des trois :

Etat quasi-stationnaire : $k_2 \gg k_1$

k_2 est beaucoup plus grande que la constante k_1 . On atteint une forme d'équilibre de la concentration de l'intermédiaire B. Puisque $k_2 \gg k_1$, $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$ et $k_2 - k_1 \approx k_2$. En remplaçant dans l'expression de la concentration de B calculée plus haut, on obtient :

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}$$

Cela implique que la formation de C dépend de la vitesse de formation de B. Dans ces conditions on dit que l'étape A → B est l'étape déterminante. C'est l'étape la plus lente qui impose sa vitesse à l'ensemble réactionnel.



$[B]$ = intermédiaire réactionnel de concentration stationnaire $d[B]/dt = 0 \Rightarrow$

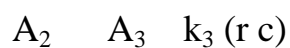
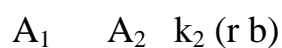
La formation de $[C]$ dépend de la vitesse de formation de B

A → B est l'étape déterminante, ie. l'étape la plus lente impose sa vitesse à l'ensemble réactionnel

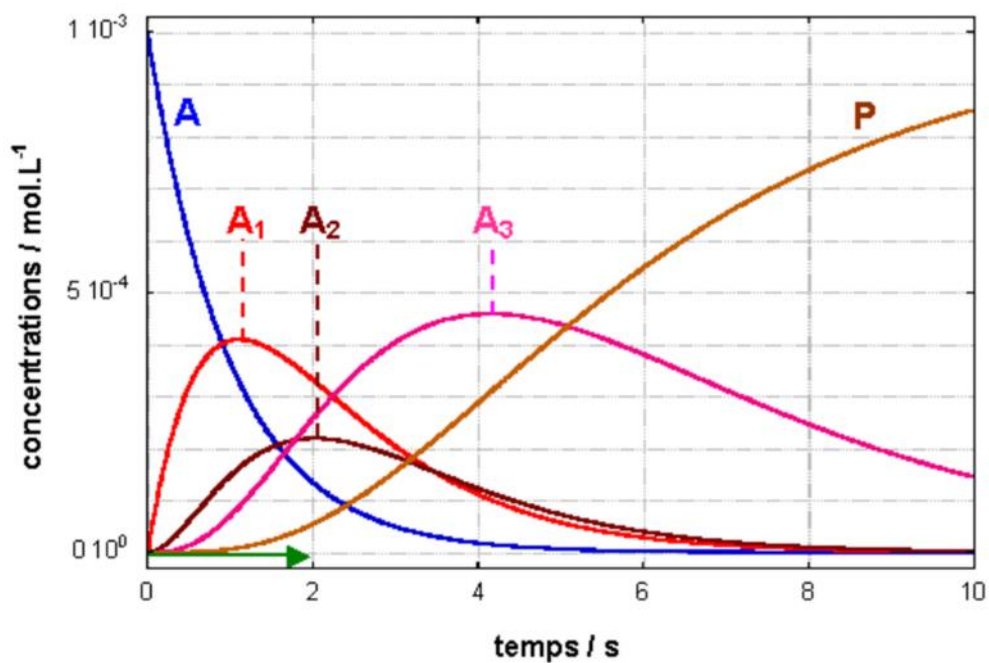
La concentration de B reste plus faible et la courbe C tend à se rapprocher de la symétrique de A.

Un autre exemple :

un mécanisme comportant un nombre quelconque de réactions monomoléculaires successives :



.....



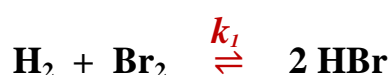
III. 3. 4. réactions en chaîne

Une réaction chimique en chaîne est une réaction dans laquelle une espèce réactive **intermédiaire**, souvent un radical libre, catalyse une série d'étapes rapides qui effectuent la réaction globale.

Les étapes types des réactions en chaîne sont *l'amorçage, la propagation et la terminaison* :

- amorçage (ou initiation) : il s'agit de la formation des molécules instables qui servent comme porteurs de chaîne, tels les radicaux libres ou les ions réactifs ;
- propagation : il s'agit d'une série d'étapes où le radical (ou autre porteur de chaîne) déclenche la transformation des réactifs en produits avec régénération du radical. Ceci équivaut à la catalyse de la réaction globale par le radical ;
- terminaison (ou rupture) de la chaîne : il s'agit de la destruction des porteurs de chaîne, par exemple par la recombinaison des radicaux libres.

Exemple : la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène

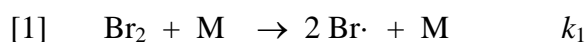


On montre expérimentalement que la loi expérimentale de vitesse est de la forme :

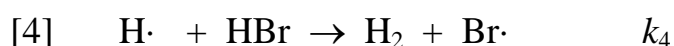
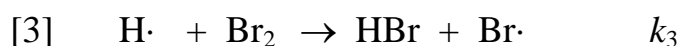
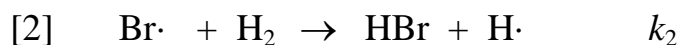
$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

Le mécanisme proposé est le suivant :

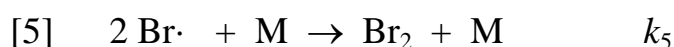
Étape d'initiation ou d'amorçage



Ces trois étapes constituent des étapes de propagation de chaîne



Étape de rupture de chaîne



Ce mécanisme est dit en chaîne. En effet, une fois amorcé, une fois la présence de quelques atomes de brome réalisée (réaction [1]), la réaction [2] apparaît et forme des atomes d'hydrogène. Ceux-ci, à leur tour, provoquent la réalisation de la troisième étape, étape qui régénère des atomes de brome. On est alors en présence de ce qu'on appelle en programmation une boucle qui ne s'arrête que par disparition de l'un des réactifs. Cette disparition intervient le plus souvent par recombinaison des espèces réactives. Les atomes d'hydrogène et de brome sont appelés des porteurs de chaîne. Pour essayer de retrouver la loi expérimentale de vitesse appliquons le principe de quasi-stationnarité (encore appelé l'approximation de l'état quasi stationnaire) aux deux espèces réactives que sont les atomes de brome et d'hydrogène.

Une autre façon de présenter le mécanisme de cette réaction $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$:



chaque Br est un radical libre, désigné par le symbole « • » (qui représente un électron non-apparié) ;





la somme de ces deux étapes correspond à la réaction globale $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, avec catalyse par $\text{Br}\bullet$ qui déclenche la première étape ;

➤ **ralentissement**



étape spécifique à cet exemple, qui est l'inverse de la première étape de propagation ;

➤ **terminaison** $2 \text{Br}\bullet \rightarrow \text{Br}_2$

recombinaison de deux radicaux, correspondant ici à l'inverse de l'initiation.

IV. Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

IV.1. Principe de Bodenstein: « lorsque dans une séquence réactionnelle, une espèce intermédiaire a une durée de vie beaucoup plus courte que les autres, on peut simplifier la résolution des équations cinétiques de la formation des produits en écrivant que sa vitesse de formation est égale à sa vitesse de disparition ».

IV.2. L'approximation de l'état quasi stationnaire, ou AEQS, est applicable lorsqu'un intermédiaire réactionnel reste à une concentration très faible devant celles des autres espèces, c'est-à-dire à courte durée de vie ou très réactif.

Considérons de nouveau le mécanisme constitué de deux réactions successives .



Si la deuxième réaction est beaucoup plus rapide que la première ($k_2 \gg k_1$), la concentration de B reste négligeable **devant celles de A et C**, de sorte qu'on a tout au long de la réaction :

$$[C] = [A]_0 - [A]$$

de même, sa dérivée est négligeable, toujours devant celles de [A] et [C], et l'équation $d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B]$ devient quasi stationnaire :

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

$$\text{Soit } [B] = [A] \frac{k_1}{k_2}$$

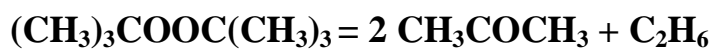
$$\text{Et } \frac{d[C]}{dt} = k_1 [A] = - \frac{d[A]}{dt}$$

Tout se passe donc comme si le mécanisme se réduisait à l'unique réaction



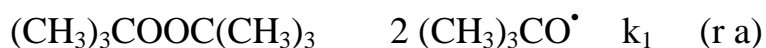
dont la constante de vitesse est celle de la réaction la plus lente (**r 1**) (c'est toujours la réaction la plus lente qui détermine l'échelle de temps globale d'une réaction composée).

IV.3. Exemple d'application de l'AEQS : décomposition thermique du peroxyde de diterbutyle en phase gazeuse



avec une cinétique expérimentale d'ordre 1.

D'autre part, le mécanisme suivant a été proposé :



Soit $A = (\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$; $P_1 = \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $P_2 = \text{C}_2\text{H}_6$; $R_1 = (\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$; $R_2 = \text{CH}_3\cdot$

les espèces radicalaires R_1 et R_2 sont a priori très réactives, c'est-à-dire que les réactions (r b) et (r c) sont très rapides devant (r a). Leurs concentrations, et leurs dérivées, restent donc très petites devant celles de A , P_1 et P_2 . On peut donc appliquer l'AEQS sur R_1 et R_2 .

Les équations cinétiques sont :

$$d[A]/dt = -k_1[A] \quad (1)$$

$$d[R_1]/dt = 2k_1[A] - k_2[R_1]$$

$$d[P_1]/dt = k_2[R_1] \quad (2)$$

$$d[R_2]/dt = k_2[R_1] - 2k_3[R_2]^2 \quad (3)$$

$$d[P_2]/dt = k_3[R_2]^2 \quad (4)$$

L'équation (1) donne immédiatement $A = A_0 e^{-k_1 t}$ (5)

AEQS sur R_1 : $d[R_1]/dt = 0$ $[R_1] = 2(k_1/k_2) [A]$ (6)

AEQS sur R_2 : $d[R_2]/dt = 0$ $[R_2]^2 = k_2/(2k_3) R_1 = (k_1/k_3) [A]$ (7)

on déduit des équations (2) et (6)

$$d[P_1]/dt = 2k_1[A] = 2k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

soit $(0 \leq P_1) d[P_1] = 2k_1 [A]_0 (0 \leq t) e^{-k_1 t} dt$

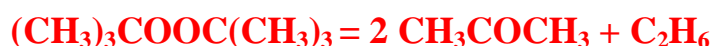
$$[P_1] = 2 [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

et, de même, des équations (4) et (7)

$$[P_2] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Les équations $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$, $[P_1] = 2 [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$ et $[P_2] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$

montrent que la cinétique globale de cette réaction, qu'on observe la disparition de A ou l'apparition de P₁ ou P₂, est d'ordre 1, en accord avec l'expérience. On y retrouve également le bilan global : l'amplitude de P₁ est le double de celles de A et P₂.



Remarque :

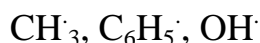
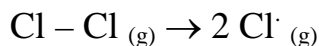
L'AEQS peut apporter des simplifications intéressantes. Toutefois, il n'y a aucun inconvénient, en simulation, à utiliser les équations sans approximation, avec des constantes de vitesse choisies en conséquence. C'est même recommandé si l'on n'est pas absolument sûr que les conditions d'application correcte de **L'AEQS** soient respectées dans toutes les situations envisagées au cours du traitement d'un problème donné. D'autre part, tout type d'approximation, du moins sur des espèces cruciales, est à éviter absolument dans le cas de mécanismes présentant des caractéristiques non linéaires (autocatalyse par exemple).

V. Mécanismes réactionnels et AEQS

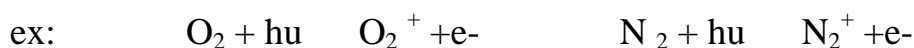
Lorsque on représente une réaction chimique par une équation bilan, on donne seulement un aperçu macroscopique de cette réaction, l'étude du mécanisme d'une réaction a pour but d'essayer de comprendre ce qui se passe de point de vue microscopique. L'étude des vitesses de réactions permet d'imaginer des mécanismes réactionnels et de décomposer la réaction en une série d'étapes élémentaires.

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne sont ni des réactifs ni des produits. Ils sont des centres actifs de courte durée de vie. Ils peuvent être:

- des atomes ou radicaux obtenus par rupture homolytique d'une liaison, par action de la chaleur: thermolyse ou par absorption d'un photon: photolyse:



- des ions:



Formés par interaction avec le rayonnement UV, dans l'ionosphère.

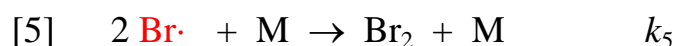
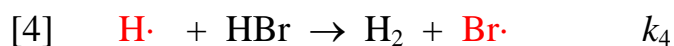
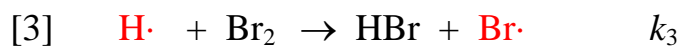
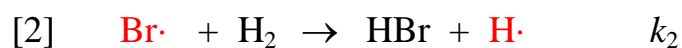
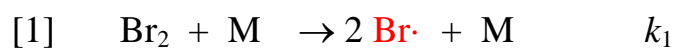
VI. Synthèse du bromure d'hydrogène



La loi expérimentale de vitesse est:

$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

Le mécanisme proposé est le suivant :



Les radicaux $\text{Br}\cdot$ et $\text{H}\cdot$ sont les intermédiaires réactionnels

L'Approximation des Etats Quasi Stationnaires, **AEQS**, est appliquée sur , **H[•]** et **Br[•]** : " Apres une période d'induction initiale, durant laquelle les **[IR]** , 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: **$d[IR]/dt = 0$**

Puisque H[•] et Br[•] sont des intermédiaires réactionnels alors :

$$\frac{d[\dot{Br}]}{dt} = \frac{d[\dot{H}]}{dt} = 0$$

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

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

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

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

[H[•]] est calculé en combinant (1) et [Br[•]] :

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

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

$$v_{HBr}^f = \frac{d[HBr]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 = 2v_3 = 2k_3 [H^{\bullet}] [Br_2]$$

$$v = 2k_3 [H^{\bullet}] [Br_2] \implies v = \frac{2k_2 k_3 [H_2] [Br_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

$$v = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [H_2] [Br]^{1/2}}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}} \quad \text{pas d'ordre}$$

Loi expérimentale de vitesse :

$$v = \frac{k [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Exercices :

Exercice 1 :

a) Soit la réaction : $1 A \rightarrow 2 B$

- 1- Etablir la loi de vitesse
- 2- Tracer le diagramme de composition

b) On considère la réaction : $1 A \rightarrow 1 B + 2 C$

- 1- Ecrire les relations de conservations de masse
- 2- Représenter graphiquement les variations des concentrations au cours du temps

Exercice 2 :

On considère la réaction chimique suivante :



Pour laquelle on dispose de la concentration en N_2O_5 en fonction du temps :

| | | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| t (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| [N₂O₅] 10⁻²mol/L | 1.24 | 0.92 | 0.68 | 0.5 | 0.37 | 0.28 | 0.20 | 0.15 | 0.11 | 0.08 | 0.06 |

1. Au vu des valeurs expérimentales, déterminer si l'ordre par rapport à N_2O_5 vaut 1 ou 2 (envisager chacun de ces deux cas, écrire la loi de vitesse et tracer les « bonnes droites »).

2. en déduire la valeur de k

3. calculer la valeur de $t_{1/2}$

Exercice 3 :

On étudie les réactions parallèles suivantes à T et V constants :

A B

A C

- 1) Pourquoi on travaille à Température et Volume constant ?
- 2) De combien de variables nécessaires et suffisantes a-t-on besoin pour décrire ce système ?
- 3) Donner les relations de conservations
- 4) Pourrait-on proposer un bilan instantané unique

Chapitre 3

Méthodes expérimentales de l'étude cinétique chimique

I. Méthodes expérimentales de l'étude cinétique chimique

I.1. méthodes chimiques

On mesure (à température constante) directement des concentrations par les méthodes classiques de dosage, soit on fera des prélèvements à différents instants, soit on étudiera différents exemplaires initialement identiques, à des instants différents.

Il faudra alors arrêter la réaction pour qu'elle ne se poursuive pas pendant le dosage : on pourra procéder par trempe (refroidissement rapide), forte dilution ; élimination d'un réactif par précipitation ou par neutralisation s'il est acide ou basique.

I.2. Méthodes physiques

On mesure (à T° constante) une grandeur physique que l'on sait relier aux concentrations. Ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber la réaction en cours, mesures en continu, faibles quantités de réactifs possibles, permettent de suivre des réactions très rapides et très grande sensibilité.

On citera par exemple :

- Conductimétrie (mesure de la conductivité électrique d'un mélange ionique).
- Spectrophotométrie (mesure de l'absorption de la lumière).

- Polarimétrie (mesure du pouvoir rotatoire de la lumière).
- Mesure de la densité gazeuse.
- Mesure de la pression gazeuse (à volume constant).
- Réfractométrie (mesure de l'indice de réfraction). Après étalonnage, le réfractomètre permet de connaître la concentration d'un soluté dans un solvant connu,
- pH-métrie (pour les réactions acido-basiques).
- Potentiométrie (pour des réactions d'oxydoréductions).
- Méthodes radiochimiques (utilisant un traceur radioactif). Étude des réactions chimiques produites par des radiations ionisantes
- Microcalorimétrie (les quantités de chaleur sont proportionnelles à la quantité de matière ayant réagi), regroupe un ensemble de techniques qui mesurent directement l'enthalpie et les changements de capacité calorifique qui interviennent lors d'une réaction chimique

Exemple : mesure de pression

• Gaz parfait : $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$

• Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_T}$

• Pression partielle : $P_i = x_i P_T$ $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

| | $N_2O_5(g)$ | \rightarrow | $2 NO_2(g)$ | $+$ | $1/2 O_2(g)$ | n_T |
|----------------|-------------|---------------|-------------|-----|--------------|------------------|
| Etat initial | n_0 | | 0 | | 0 | n_0 |
| Etat instant t | $n_0 - \xi$ | | 2ξ | | $\xi/2$ | $n_0 + 3/2 \xi$ |
| | $n_0(1-x)$ | | $2xn_0$ | | $1/2 xn_0$ | $n_0(1 + 3/2 x)$ |

Avec x le taux d'avancement :
 $x = \xi/n_0$

A t=0 : $P_T = P_0$ car $P_T = n_T RT/V = n_0 RT/V = P_0$

A t : $P_T = (1 + 3/2 x) P_0$ car $P_T = n_T RT/V = n_0(1+3/2 x)RT/V = (1+3/2 x)P_0$

A t final (x=1) : $P_T = 5/2 P_0$

II. Détermination de l'ordre

II.1. Méthode intégrale

On cherche à tracer une fonction d'une concentration C_i , qui soit représentée en fonction du temps par une droite, aux incertitudes d'expérience près.

Par exemple, si : $\ln C_i = f(t)$ est représenté par une droite, l'ordre est 1

Une variante de cette méthode consiste à calculer k en faisant l'hypothèse que la réaction a un ordre donné. On doit alors vérifier que les valeurs trouvées pour k sont les mêmes, aux incertitudes d'expériences près.

II.2 méthode différentielle

La méthode précédente est inefficace lorsque l'ordre n'est pas entier.

Si la vitesse est de la forme $v = k[A]$

on peut aussi écrire : $\ln v = \ln k + \ln[A]$. On trace d'abord le graphe représentatif de $[A] = f(t)$

Par lecture de ce graphe, on peut en déduire la pente $v(t) = -d[A]/dt$. Il faut toutefois remarquer que cette détermination est délicate.

On trace ensuite le graphe représentatif de $\ln v(t)$ en fonction de $\ln[A]$. La pente de la droite nous fournira **l'ordre** et l'ordonnée à l'origine **$\ln(k)$** .

II.3. Temps de demi-réaction

C'est le temps $t_{1/2}$ tel que **$C(t_{1/2}) = C_i(t = 0)/2$** .

La manière dont le temps de demi-réaction dépend des concentrations initiales est caractéristique aussi de l'ordre de la réaction.

Nous avons vu par exemple que le temps de demi-réaction d'une réaction **d'ordre 1** est indépendant de la concentration initiale du constituant.

| ordre p | 0 | 1 | 2 |
|-----------|--|--------------------------------|--|
| $t_{1/2}$ | $\frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$ | $\frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$ | $\frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$ |

II. 4. Dégénérescence de l'ordre

Dès que l'ordre global devient supérieur à 3, le problème de la détermination des ordres partiels devient difficile à résoudre.

Soit par exemple une loi de vitesse de type : $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$. Si on opère avec un gros excès du constituant **B**, on aura **[B] cte.**

La loi de vitesse se simplifie en : $v = k_{app}[A]^\alpha$ avec $k_{app} = k[B]^\beta$.

Il ne reste qu'à déterminer l'ordre partiel α . $k_{app} = k[B]^\beta$ est appelée constante apparente, car sa valeur dépend de la concentration choisie pour le constituant B

II. 5. Techniques de relaxation

Cette méthode utilisée pour étudier des réactions opposées de grandes constantes de vitesse, consiste à partir d'un mélange en équilibre chimique et de lui faire subir une petite perturbation. On étudie la cinétique du retour à l'équilibre chimique.

II. 6. Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à une même température

On étudie l'évolution de $[A](t)$ pour une concentration $[A]_0$ connue

On en déduit la valeur de la vitesse initiale : pente de la tangente à l'origine de la courbe $[A](t)$.

Pour différentes valeurs de $[A]_0$,

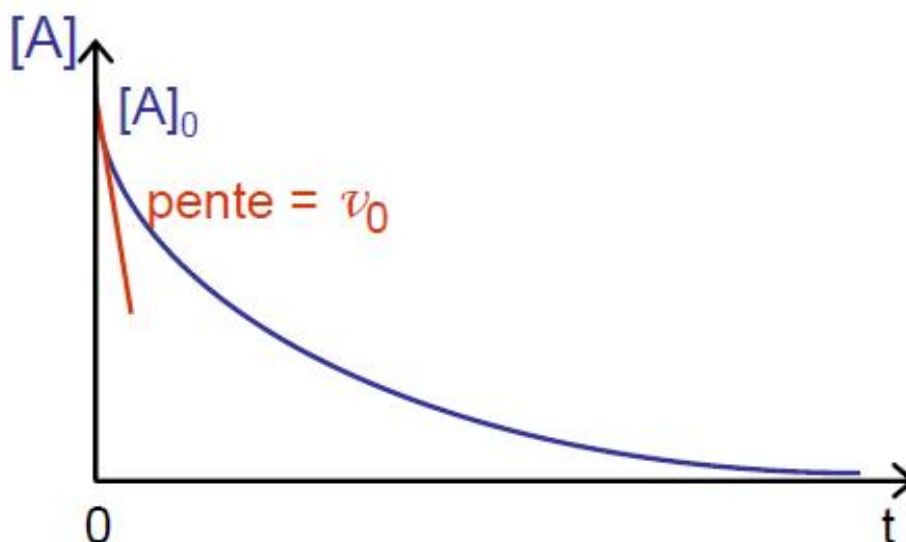
on obtient différentes valeurs de v_0 .

Or : $v_0 = k[A]_0$

$$\ln v_0 = \ln k + \ln[A]_0$$

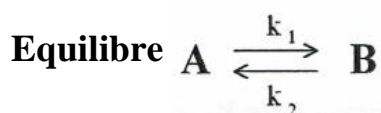
On trace $\ln v_0 = f(\ln[A]_0)$

On obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$

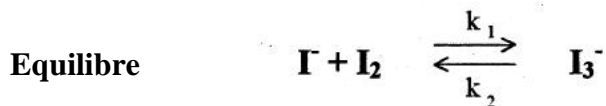


Exercices

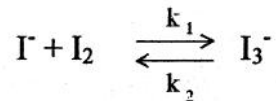
Exercice 1 :



1. Exprimer les variations des concentrations des espèces A et B au cours du temps, on notera l'avancement réduit x_1 et x_2 ($= x_2 = x_1 - x_{eq}$), déduire la relation qui lie les concentrations à l'équilibre ($d(x_{eq})/dt=0$)
2. On notera la différence des avancements chimiques $x - x_{eq}$ (où $x = x_1 - x_2$). Démontrer que $x(t)$ peut se mettre sous la forme d'une exponentielle
3. Exprimer le temps de relaxation de cet équilibre en fonction des constantes de vitesses k_i , ($x(t) = x_0 e^{-(t/\tau)}$).

Exercice 2 :

Lors de l'étude du retour à l'équilibre après variation de température sous illumination par un laser, le temps de relaxation à 25 °C de la réaction :



dépend des concentrations des ions d'iodures et d'iode

| Exp. | $[I^-] / 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ | $[I_2] / 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ | τ / ns |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| 1 | 0,57 | 0,36 | 71 |
| 2 | 1,58 | 0,24 | 50 |
| 3 | 2,39 | 0,39 | 39 |
| 4 | 2,68 | 0,16 | 38 |
| 5 | 3,45 | 0,14 | 32 |

1. $\tau = \tau_{\text{eq}}$, Donner l'expression de τ en fonction de $[I^-]$, $[I_2]$ et les constantes de vitesses k_1 et k_2 , Exprimer τ temps de relaxation de cet équilibre en fonction des constantes de vitesses k_1 , k_2 et des concentrations en I^- et I_2 .
2. Tracer τ en fonction de $([I^-] + [I_2])$; en déduire les constantes de vitesses k_1 et k_2 (sans oublier de mentionner les unités).
3. à partir du résultat de la question 1
 - a) montrer que k_1 peut se mettre sous la forme :

$$k_1 = \tau^{-1} ([I^-] + [I_2] + K^{-1})^{-1}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction et vaut k_1/k_2

- b) en se servant des données des 2 premières expériences (1 et 2), trouver la valeur de K (constante ne dépend que de la température)
- c) en déduire k_1 pour chaque expérience et donner sa valeur moyenne

Chapitre 4

La théorie de la cinétique chimique

I. Introduction

La vitesse d'une réaction est définie par la variation des quantités de réactifs ou de produits observée au cours du temps. Il s'agit donc d'une *grandeur macroscopique* qui s'applique à un grand ensemble de molécules.

Du point de vue *microscopique*, on essaie de se représenter la réaction au niveau des molécules individuelles. La transformation chimique se traduit par une redistribution des électrons et/ou d'atomes qui s'accompagne de la rupture de certaines liaisons et l'établissement d'autres liaisons chimiques.

La théorie de la réaction chimique essaie d'établir le lien entre les observations effectuées au niveau macroscopique et la manière dont se passe la réaction au niveau moléculaire.

II. La théorie des collisions

Cette théorie repose sur une hypothèse : les molécules doivent entrer en collision pour réagir, la transformation chimique (rupture et formation de liaisons) ne peut avoir lieu donc que si les molécules se rencontrent

On théorie :

- ❖ Les espèces sont assimilées à des sphères indéformables

- ❖ Elles sont indépendantes les unes des autres
- ❖ L'énergie cinétique des espèces entrant en collision doit être suffisante pour passer la barrière d'énergie

II.1. Vitesse ou fréquence de collisions (Z) :

La fréquence de collisions (Z) est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires. La fréquence dépend directement de la concentration des espèces présentes.

Si on considère les réactions bimoléculaires en phase gazeuse.

Une réaction bimoléculaire, **A+B** ne peut se produire que lorsque les deux entités chimiques **A** et **B** entrent en contact.

- La vitesse de la transformation est donc proportionnelle au nombre de chocs bimoléculaires entre **A** et **B** par unité de temps (fréquence des chocs).

La fréquence de ces chocs est elle-même proportionnelle à la concentration et de chacune des entités.

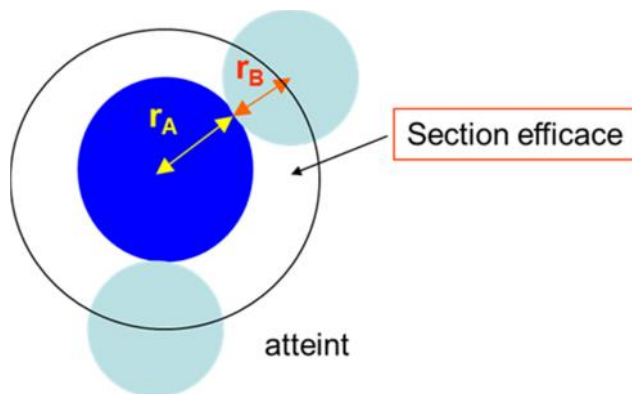
- Si **[A] double**, la fréquence de collisions entre A et B **double** aussi. Donc, la fréquence des collisions est proportionnelle à **[A][B]**.
- Si la température **augmente**, les molécules se déplacent plus rapidement. Ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.

Pour deux molécules **A** et **B** différentes de diamètres d_A et d_B et de masses M_A et M_B , le nombre de chocs bimoléculaires **A-B** par unité de temps, ou fréquence des chocs Z_{AB} , se calcule par :

$$Z_A = N_A \sigma_A \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_A}} [A][B]$$

N_A nombre d'Avogadro

σ_{AB} section efficace de la réaction $\sigma = \pi \cdot d^2$ et $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$



k_B constante de Boltzmann

μ_{AB} masse réduite des réactifs $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}}$ vitesse relative moyenne de molécules dans un gaz

Comparaison avec la réalité : $\mathbf{H_2 + I_2 \rightarrow 2HI}$

À 394 °C $Z_{AB} = 0,11 * 10^{10} [HI]^2 \text{ cm}^3/(\text{molecule.seconde})$

$$V_{\text{exp}} = 2,6 * 10^{-4} [HI]^2$$

$$V_{\text{exp}} / Z_{AB} = 1/4 * 10^{12} \text{ cohésion efficace !!!}$$

On doit donc considérer que tous les chocs bimoléculaires ne sont pas efficaces.

Exemple de calcul de la section efficace :



$$\begin{aligned} \dagger_{AA} &= f d_A^2 = 4f r_A^2 \\ \dagger_{BB} &= f d_B^2 = 4f r_B^2 \end{aligned} \Rightarrow r_{A(B)} = \sqrt{\frac{\dagger_{AA(BB)}}{4f}}$$

| Section efficace de quelques molécules en nm ² | |
|---|------|
| Ar | 0.36 |
| C ₂ H ₄ | 0.64 |
| C ₆ H ₆ | 0.88 |
| CH ₄ | 0.46 |
| Cl ₂ | 0.93 |
| CO ₂ | 0.52 |
| H ₂ | 0.27 |
| He | 0.21 |
| N ₂ | 0.43 |
| Ne | 0.24 |
| O ₂ | 0.40 |
| SO ₂ | 0.58 |

$$r_{H_2} = \sqrt{\frac{0.27 \text{ nm}^2}{4f}} = 0.146 \text{ nm}$$

$$r_{C_2H_4} = \sqrt{\frac{0.64 \text{ nm}^2}{4f}} = 0.225 \text{ nm}$$

$$\dagger = f (r_{H_2} + r_{C_2H_4})^2 = 0.43 \text{ nm}^2$$

II.2. Terme de Boltzmann (fr) :

Deux facteurs sont à prendre en compte :

Premièrement, il faut que le choc entre les deux molécules se fasse avec une énergie suffisante pour que les liaisons puissent se rompre.

Deuxièmement, il faut que les molécules se présentent dans une orientation favorable pour que la réaction puisse avoir lieu.

Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques (Arrhénius).

Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

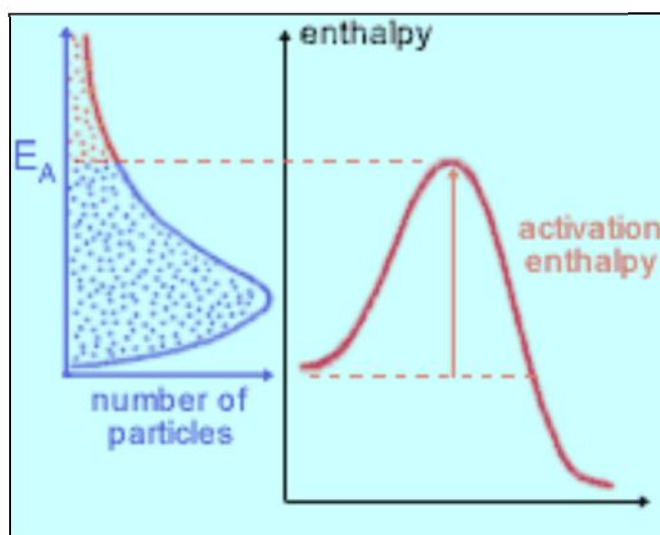
Seules les collisions mettant en jeu une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel de la réaction sont efficaces. La probabilité d'une telle collision est donnée par le **terme de Boltzmann** :

$$f_r = e^{-E_a/RT}$$

La fraction **f_r** est compris entre 0 et 1. f_r augmente lorsque la T augmente.

vitesse de réaction = vitesse de collision(Z_{AB})/ $N_A \cdot e^{-E_a/RT}$

$$v = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} [A][B] e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



En comparant cette relation avec celle de la loi de vitesse du second ordre

$v = k[A][B]$, on en déduit que, dans le cadre de cette théorie, le coefficient de vitesse k prend la forme :

$$k = \sigma_A \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_A}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

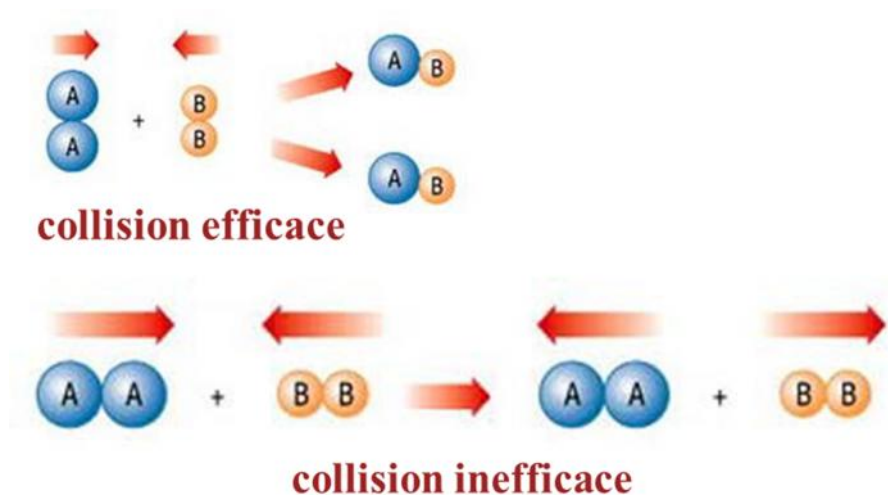
En première approximation, cette relation est compatible avec l'équation empirique d'Arrhenius : $k = A e^{\frac{-E_a}{R}}$ sous réserve que le facteur exponentiel l'emporte sur la variation \bar{T} en qui interviendrait dans le facteur pré-exponentiel.

II.3. Collisions efficaces (Hinshelwood) Le facteur stérique p :

Les collisions dont l'énergie dépasse E_a ne conduisent pas toutes à la formation de produits ; on les dit inefficaces. L'orientation des atomes lors de la collision peut influencer la formation de produits, ou le retour aux réactifs.

On peut inclure **le facteur stérique, p** , dans l'expression de la loi de vitesse théorique. Sa valeur se situe entre 0 et 1.

$$v = \text{vitesse de collision}(Z) \cdot e^{-E_a/RT} \cdot P$$



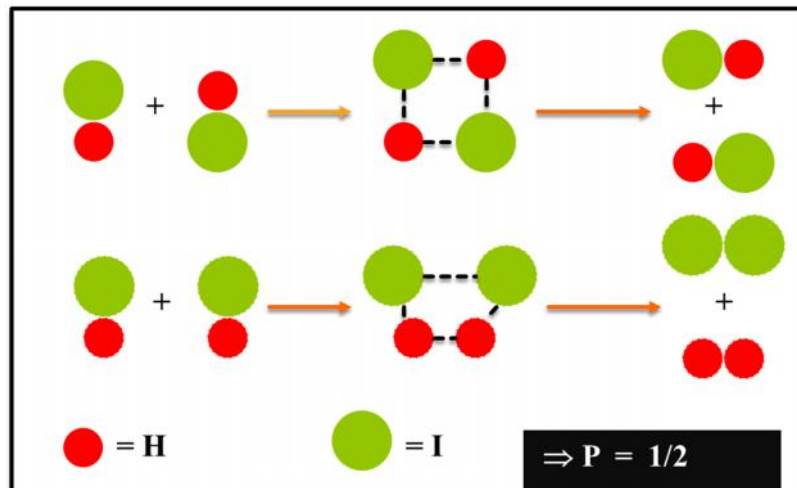
Donc la loi de vitesse théorique peut être écrite selon la formule suivante :

$$v = p * \frac{Z_{AB}}{N_A} * e^{-E_a/RT}$$

C'est-à-dire :

$$v = P \sigma_A \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_A}} [A][B] e^{\frac{-E_a}{R}}$$

Exemple : Cas de $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$



II.4. Limitations de la théorie des collisions

- ✓ pas de modélisation de P : limité aux modèles des sphères rigides
- ✓ valable pour les réactions bimoléculaires uniquement
- ✓ valable en phase gazeuse uniquement

La théorie des collisions n'entre pas dans les détails de l'interaction entre les molécules qui réagissent, ni dans la manière dont l'énergie se répartie au sein de chaque molécule. Elle ne peut donc pas rendre compte convenablement des différences de vitesses observées pour des réactions différentes ni même pour différentes molécules qui participent à une même classe de réactions.

III. La théorie du complexe activé (l'état de transition)

III.1. Définition

La théorie dite du "complexe activé", développée principalement par H. Eyring et M. Polanyi dans les années 1930 se place au départ dans le même cadre conceptuel que la théorie des collisions mais entre dans le détail des interactions entre les espèces réagissantes pour décrire la formation d'un complexe intermédiaire d'énergie élevée ou "complexe activé" lequel se décomposerait pour donner les produits de réaction.

La théorie du complexe activé permet le calcul de la constante de vitesse k d'une réaction entre deux molécules **A** et **B**, à partir des propriétés microscopiques de ces molécules, à savoir:

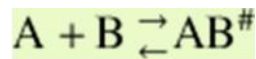
1. La disposition des atomes à l'intérieur des molécules A et B
2. Les moments d'inertie des molécules A et B autour de leurs axes de rotation,
3. Les fréquences de vibration des différentes liaisons entre les atomes

La théorie du complexe activé pose que les molécules **A** et **B** vont se rapprocher par leur mouvement propre. L'énergie libre du système augmente à cause des interactions qui se manifestent de plus en plus fortement à courte distance jusqu'au point où les molécules **A** et **B** ne peuvent plus être distinguées dans leur individualité et qu'elles forment un complexe noté $\mathbf{AB}^\#$ d'énergie élevé.

Ce complexe peut se décomposer en redonnant les réactifs et ou en donnant les produits de la réaction.

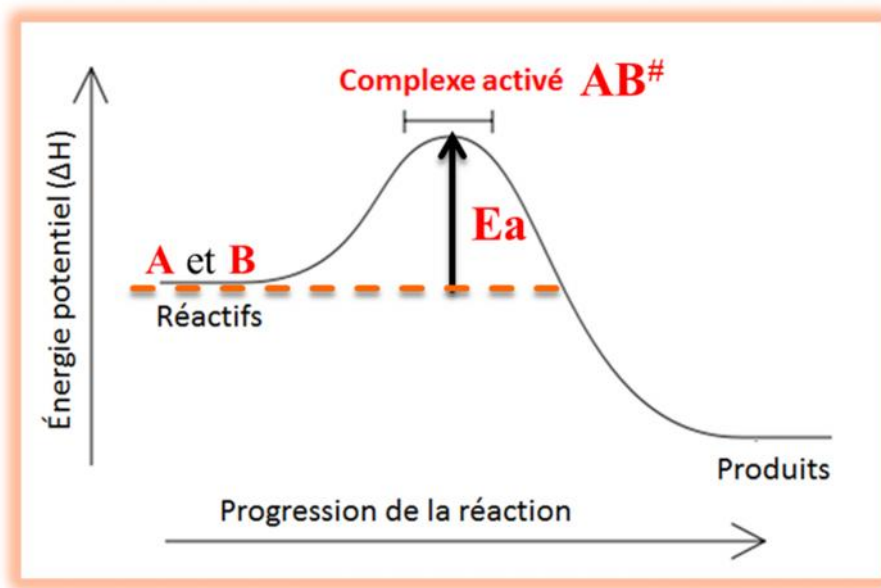
La réaction (figure ci-dessous) est décrite par deux étapes :

1. Formation du complexe activé par une réaction d'équilibre rapide :



2. étape limitante formation des produits $AB^\ddagger \rightarrow C + D$

mécanisme en 2 étapes:



III.2. La vitesse de la réaction

La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de formation des produits, donc à la vitesse de transformation du complexe, soit :

$$v = k^\ddagger \cdot C_{AB^\ddagger}$$

Avec $C_{AB^\ddagger} = K_C^\ddagger \cdot C_A \cdot C_B$

K_C^\ddagger la constante d'équilibre relative aux concentrations entre les réactifs et le complexe activé

la vitesse de la réaction s'exprime par

$$v = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} C_{AB^\ddagger}$$

k_B est la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$),

h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)

le facteur de transmission, représente la proportion de molécules activées, qui franchissant le sommet de la barrière énergétique se transforment effectivement pour donner les produits de réaction. Dans la plupart des cas , **ce facteur est égal à 1.**

l'expression du **coefficient de vitesse** devient :

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger H^\circ}{R \cdot T}\right)$$

Avec $\Delta^\ddagger G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\ddagger$ et $\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T \cdot \Delta^\ddagger S^\circ$

Pour illustrer plus précisément la notion de chemin réactionnel et d'état de transition, nous construirons **la surface d'énergie potentielle** dans le cas le plus simple où un **atome A** vient réagir avec une **molécule BC** pour remplacer un de ces atomes (**C**).

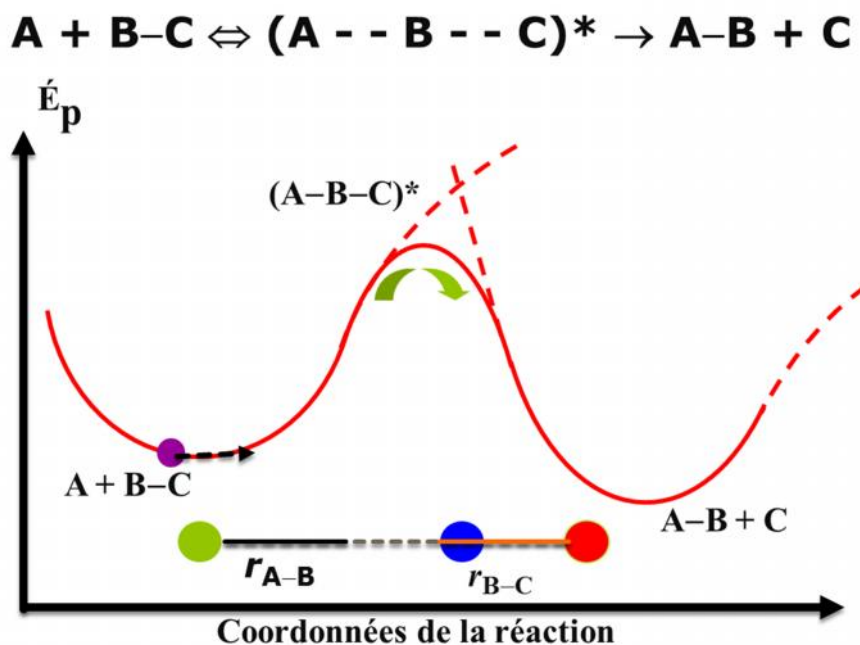
La réaction considérée s'écrit :



Exemple:



L'atome **A** peut approcher la molécule **BC** selon toutes les directions. Les calculs d'énergie montrent que l'approche de l'atome le long de l'axe moléculaire est la direction qui requiert le moins d'énergie. nous n'envisagerons que cette direction d'approche.



Théorie cinétique :

$$v = [A-B-C]^* kT/h = 2,08 \cdot 10^{10} T [A-B-C]^*$$

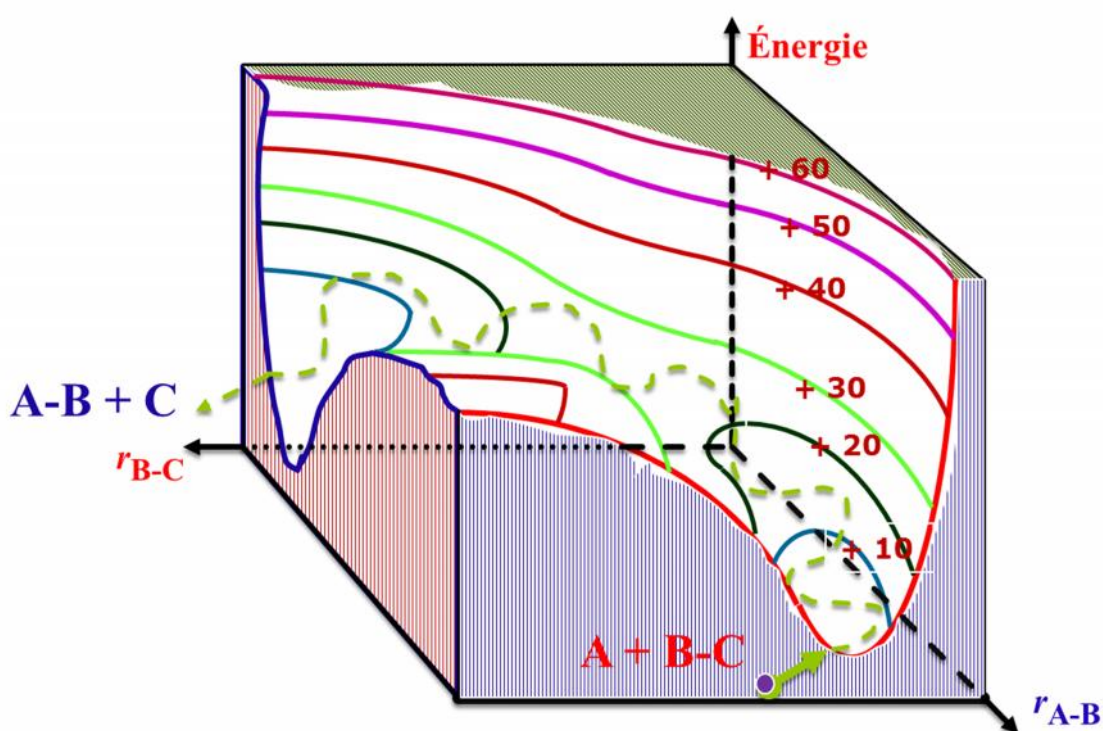
L'équilibre conduit à :

$$\text{Soit } K_c^* = [A-B-C]^* / [A] [B-C]$$

NB : Le potentiel de Morse, nommé d'après le physicien Philip Morse, est un modèle pratique d'énergie potentielle pour une molécule diatomique. C'est une meilleure approximation pour la structure vibrationnelle de la molécule que celle de l'oscillateur harmonique quantique car il comprend de manière explicite les effets d'une rupture de liaison, comme l'existence des états non liés. Il prend aussi en compte l'anharmonicité des liaisons réelles et la probabilité non nulle de transition pour les états harmoniques et les bandes de combinaison.

III.3. Le parcours sur la surface d'énergie potentielle

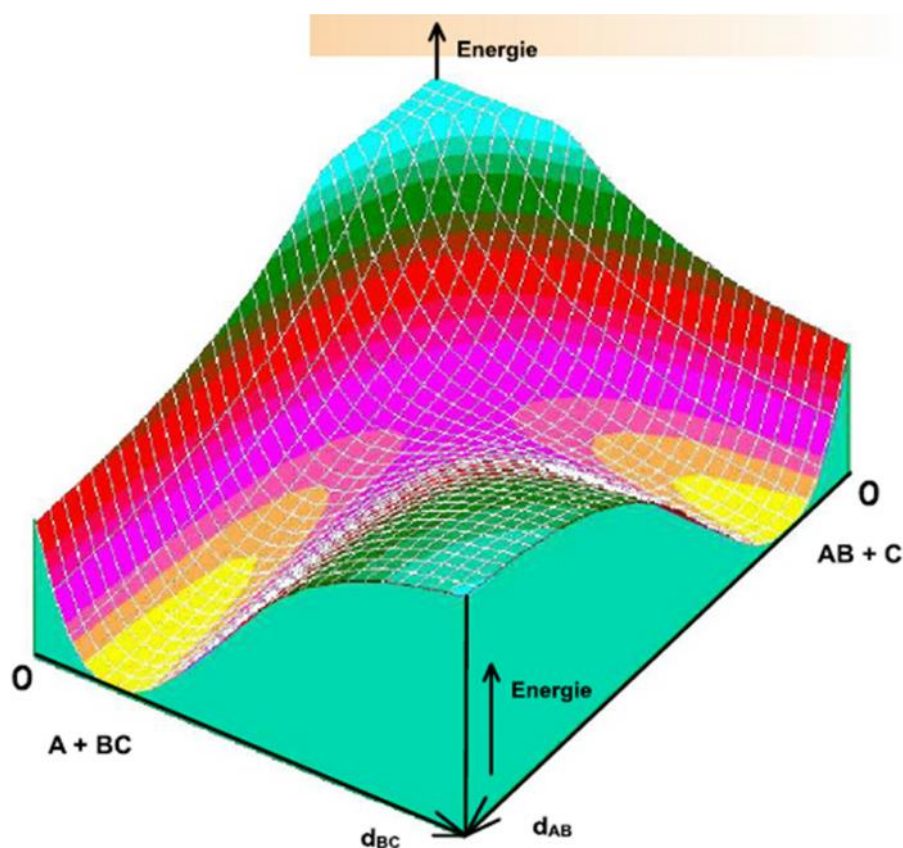
Le chemin réactionnel a été défini comme la suite d'états du système qui permet de passer de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits) avec l'apport minimum d'énergie pour franchir la barrière d'énergie potentielle. Comme son nom l'indique, la surface d'énergie potentielle représente seulement l'énergie potentielle à laquelle il faut ajouter l'énergie cinétique (translation, rotation, vibration) de tous les constituants du système pour avoir son énergie totale. Si on considère le système dans son état initial (**A + BC**), la molécule **BC** a un mouvement de vibration qui lui confère une énergie cinétique de vibration. En tenant compte de ce mouvement, le point représentatif du système n'est plus fixe mais se déplace de part et d'autre de la position d'équilibre.



Si maintenant on considère l'approche des deux réactifs (**A et BC**) le long de **l'axe BC**, on doit ajouter un terme d'énergie cinétique qui place le point représentatif du système à une certaine hauteur par rapport à la surface d'énergie

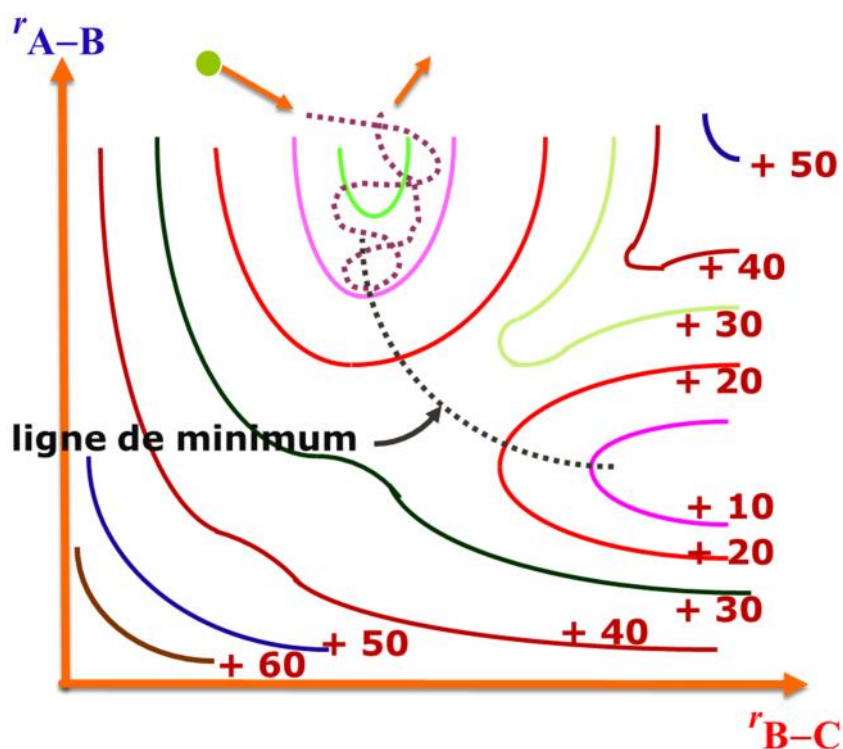
potentielle. Au fur et à mesure que les réactifs s'approchent l'un de l'autre, la projection du point représentatif du système sur le plan va se déplacer comme sur l'animation.

Au fur et à mesure que le système "**remonte**" vers **le col**, son **énergie potentielle augmente** et il **perd** de **l'énergie cinétique** (ou son énergie cinétique diminue d'autant).



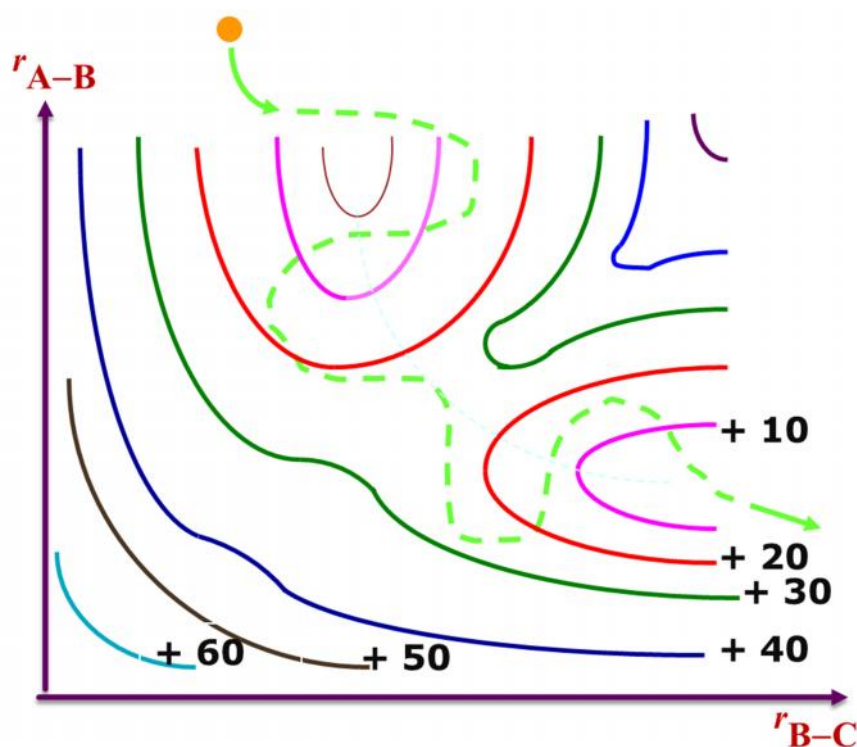
III.3. a. Passage du col non réussi

Si l'énergie cinétique du système n'est pas suffisante, le système ne va pas pouvoir atteindre l'état de transition. Il va donc "revenir" en arrière et les réactifs vont se séparer sans avoir réagi.



III.3. b. Passage du col réussi

Si l'énergie cinétique du système est suffisante, le système va pouvoir atteindre l'état de transition avec une énergie de vibration antisymétrique suffisante pour le franchir et donner les produits de réactions. Lors de la séparation des produits, le système regagne de l'énergie cinétique en perdant de l'énergie potentielle.



III. 4. Conclusion

Dès que l'on a à faire à des systèmes plus complexes comportant plus de trois atomes, il devient impossible de représenter la surface d'énergie potentielle. Mais les concepts développés ci-dessus restent valables. On doit donc imaginer le chemin réactionnel et le valider en effectuant des calculs ponctuels en une série de points caractéristiques de ce chemin. Un des points délicats réside dans la caractérisation de l'état de transition et de ses modes de vibration.

Dans le cas de réactions faisant intervenir des réactifs plus complexes, la vibration correspondant au passage par l'état de transition peut faire intervenir de nombreux atomes et ne peut pas toujours être facilement associée à une liaison particulière. Cependant, le concept de vibration de l'état de transition s'effectuant " selon le chemin réactionnel " demeure.

Bibliographie

- Cinétique chimique - Eléments fondamentaux, Michel Soustelle, Hermes Science Publications 2011
- Réactions et réacteurs chimiques - Cinétique chimique, Cours et exercices corrigés, Michel Guisnet, Ellipses, 2007
- De l'oxydoréduction à l'Electrochimie, Y. Verchier, F. Lemaître Ellipses 2006
- Thermodynamique et cinétique chimique, Résumés de cours et exercices corrigés, Paul-Louis Fabre, Ellipses, 1998