

Eléments de cinétique chimiques

I) Introduction

A) Généralité

Lorsqu'une réaction a lieu, le phénomène n'est pas instantané, il a une durée. A chaque instant des molécules de réactifs disparaissent et des molécules de produits se forment.

La vitesse de déroulement est variable d'une réaction à l'autre on distingue :

* Les réactions instantanées : réactifs très rapidement consommés (réactions acido-basiques; réactions de précipitation)

* Les réactions lentes : réactifs lentement consommés (R.d'estérification, Synthèse de l'eau, formation du pétrole)

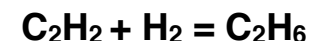
La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction au cours du temps

La cinétique chimique des réactions ou vitesse de déroulement de réaction dépend de facteurs déterminants :

- Concentration des réactifs : réaction plus rapide avec une C° élevée
- Température : augmentation de la T° accélère la réaction
- Catalyse : les catalyseurs accélèrent la réaction sans intervenir dans le bilan réactionnel !
- Lumière : les photons peuvent accélérer la réaction (bronzage de la peau)

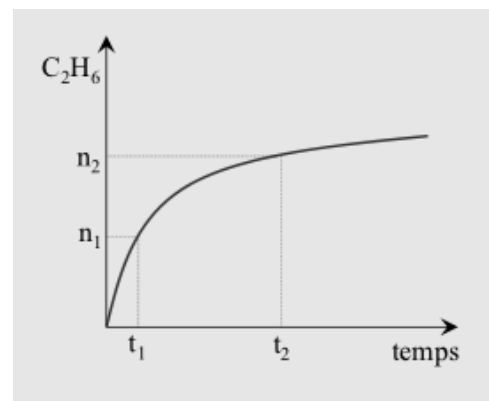
B) Vitesse de réaction

Nous allons prendre l'exemple de la formation d'éthane C_2H_6 par hydrogénation (H_2) de l'acétylène (C_2H_2) :



Il existe plusieurs moyens pour exprimer la vitesse d'une réaction. Soit par la formation des produits, soit par la disparition des réactifs.

a) Formation de l'éthane C_2H_6 (produit)



Vitesse moyenne :

$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

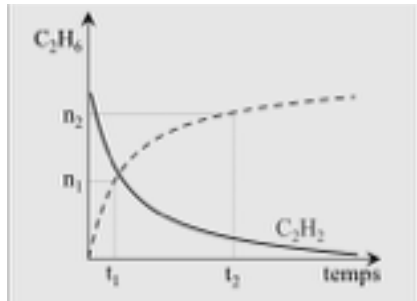
Vitesse instantané :

$$v_i = \frac{dn}{dt}$$

La vitesse dépend de la concentration des réactifs :

$$v = \frac{d[C_2H_6]}{dt}$$

b) Disparition de l'acétylène C_2H_2 (réactifs)



$$v = - \frac{d[C_2H_2]}{dt}$$

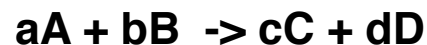
- car disparition du réactif

c) Disparition de l'hydrogène C_2H_2 (réactifs)

2 moles $H_2 \rightleftharpoons$ 1 mole de C_2H_6
 1 moles $H_2 \rightleftharpoons$ $\frac{1}{2}$ moles de C_2H_6

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt}$$

En généralisant à toute réaction bilan de la forme:



$$v = - \frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt}$$

La vitesse de réaction est ainsi comme la *vitesse de variation d'une concentration*, valable si :

- Température constante
- Milieu réactionnel homogène
- Volume réactionnel constant
- Echange de matière avec l'extérieur nul

II) Influence de la concentration

La concentration est un **facteur déterminant** en effet une diminution de concentration par effet de dilution diminue la vitesse de réaction.

La relation entre la concentration des espèces et la vitesse de réaction n'a pas de forme déterminée a priori. Il est impossible de la déduire de l'équation bilan de réaction

La loi de vitesse est établie expérimentalement pour chaque réaction en particulier.

La loi de vitesse est souvent de la forme :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

v : vitesse de la réaction

k : constante de vitesse, spécifique de chaque réaction, température dépendante

[A], [B]... : concentrations des réactifs

α , β ... : ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs

$\alpha + \beta + \dots$: ordre global de la réaction

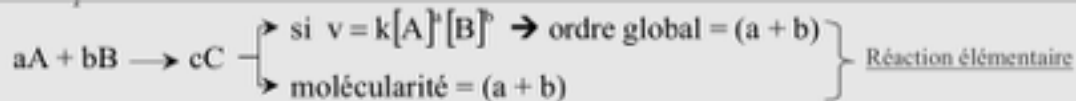
A) Ordre partiels

Les ordres partiels (α , β , ...) sont des entiers, des fractionnaires ou nuls, et ne peuvent être déterminés qu'expérimentalement.

a) **Réaction élémentaire**

Il s'agit d'une réaction simple ou il n'y a seulement qu'une seule étape.

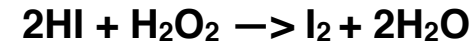
Les ordres partiels peuvent être trouvés égaux aux coefficients stœchiométriques des réactifs. Dans ce cas, **l'ordre global est égal à la molécularité de la réaction** : on dit que la réaction suit la loi de Vant' Hoff



b) **Réaction complexe**

Mais lorsque l'ordre global d'une réaction est différent de la molécularité la réaction ne peut pas être une réaction élémentaire. Il s'agit d'une réaction complexe avec plusieurs étapes.

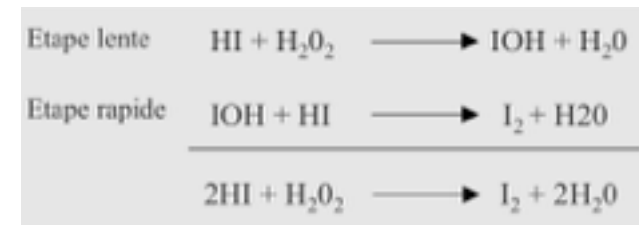
Exemple :



La molécularité est égale à 3 car $(2+1) = 3$

Loi de vitesse $V = k [HI]^\alpha [H_2O_2]^\beta$ avec comme ordre global 2.

Cela ne respecte donc pas la loi de Van't Hoff car il y a plusieurs étapes, une lente et une rapide.



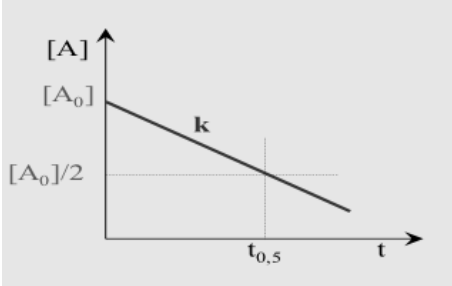
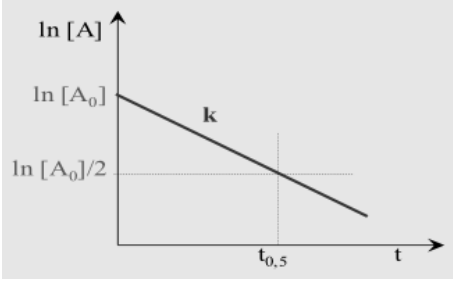
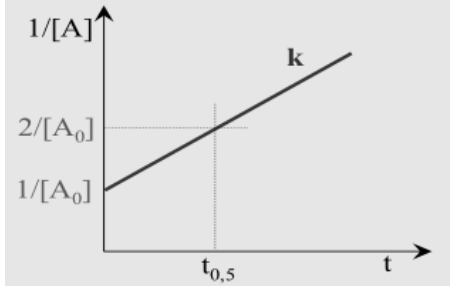
Seul l'étape lente est accessible à l'expérience

B) Ordre de la réaction

Lors du déroulement d'une réaction, la concentration en réactifs diminue et la vitesse qui en dépend diminue également.

La **diminution de la vitesse**, et donc la diminution des réactifs, dépend de l'ordre global de la réaction.

Parmi les nombreux cas possibles, on étudie les réactions d'ordre 0, 1 et 2, à température constante (k constant)

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	$A + B \rightarrow C + D$
Vitesse de la réaction	$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k \Rightarrow -d[A] = k \cdot dt$ $\Rightarrow -[A] = k \cdot t + C$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$ $\Rightarrow -\ln[A] = k \cdot t + C$	$v = k[A][B] \text{ ou } v = k[A]^2 \text{ (en considérant } [A] = [B])$ $\Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k \cdot t + C$
Si A_0 à t_0	$C = [A_0] \Rightarrow [A] = [A_0] - k \cdot t$	$C = \ln[A_0] \Rightarrow [A] = [A_0] e^{-k \cdot t}$	$C = \frac{1}{[A_0]}$ $\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t \text{ ou } [A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0] k \cdot t}$
Expérimentalement	Diminution <u>linéaire</u> des réactifs	Diminution <u>exponentielle</u> des réactifs	Diminution <u>hyperbolique</u> des réactifs
Graphiquement			
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k A_0}$
	$[A] = f(t)$	$\ln[A] = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$

C) Détermination de l'ordre de réaction

A chaque ordre de réaction correspond un profil cinétique particulier, c'est ce profil qui permet de déterminer l'ordre de réaction.

L'ordre de réaction est déterminé uniquement par l'expérience.

Le principe général est de déterminer l'ordre par rapport à chacun des réactifs en annulant l'influence de l'autre.

- 1) On mesure $[A]$ pour différentes valeurs de t
- 2) On construit

- ➔ le graphe $[A] = f(t)$ on obtient une droite ou l'ordre est 0
- ➔ le graphe $\ln [A] = f(t)$ on obtient une droite ou l'ordre est 1
- ➔ le graphe $1/[A] = f(t)$ on obtient une droite ou l'ordre est 2

Dans tous les cas, la constante de vitesse k est obtenue en calculant la valeur de la pente de la droite tracée.

III) Influence de la température

La température est un **facteur déterminant** : une augmentation de température augmente la vitesse de réaction.

L'influence de la température se fait par l'intermédiaire de la constante de vitesse de réaction k .

Arrhenius a ainsi établi une loi fondamentale selon laquelle :

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

A est un terme constant spécifique d'une réaction donnée

R est la constante des gaz parfaits ($8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T est la température (K)

E_a est l'énergie d'activation de la réaction (kJ.mol^{-1})

Cette relation d'Arrhenius est fondamentale, car elle permet :

- de calculer l'énergie d'activation de réaction
- d'expliquer le rôle des autres facteurs déterminants : catalyseurs et lumière

A) Calcul de l'énergie d'activation

Le calcul de l'énergie d'activation nécessite simplement de déterminer la constante de vitesse k , à 2 températures différentes : T_1 et T_2

$$\begin{array}{ccc} k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} & & k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \\ & \downarrow & \\ E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot R \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \end{array}$$

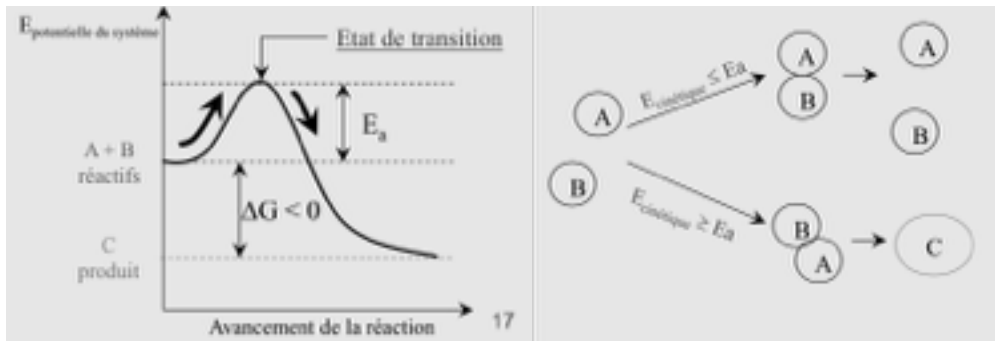
B) Signification de l'énergie d'activation

Soit la réaction $A + B \rightarrow C$

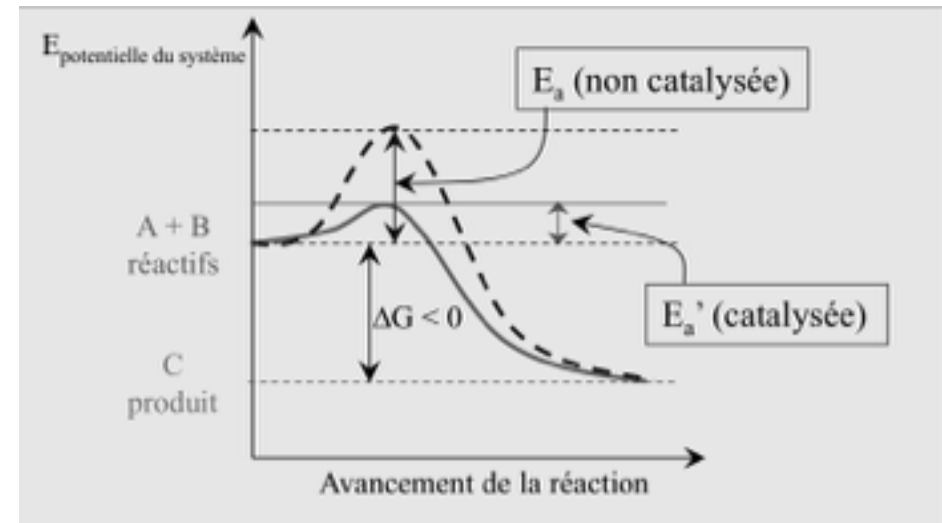
Sur le plan moléculaire, A et B donneront C **si et uniquement** si A et B subissent des **chocs efficaces** capables de fournir C .

Les réactifs A et B doivent être assez agités pour s'entrechoquer efficacement. A et B doivent donc acquérir une $E_{\text{cinétique}} \geq E_a$ (énergie nécessaire aux chocs efficaces)

L'augmentation de température permet de faire en sorte que $E_{\text{cinétique}} \geq E_a$



Un catalyseur, en permettant le remplacement d'une réaction



IV) Influence des catalyseurs

La catalyse est un **facteur déterminant** : un catalyseur augmente la vitesse de réaction en augmentant la constante de vitesse k.

Un **catalyseur** :

- est un corps étranger à la réaction, ayant pour seul effet d'en augmenter la vitesse
- n'est pas consommé par la réaction : il se retrouve intégralement en fin de réaction

par une autre, accélère une réaction "**diminue l' E_a sans modifier l'état initial et l'état final**"

A) Catalyse chimique

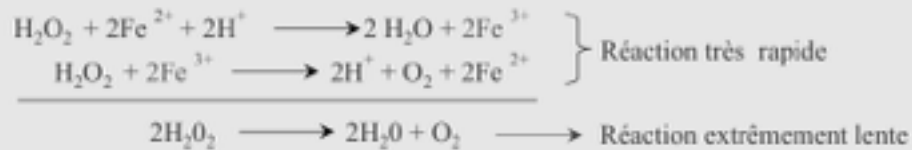
La catalyse chimique comporte 2 catégories: catalyse homogène et catalyse hétérogène

a) **Catalyse homogène**

Le catalyseur et les réactifs forment une seule phase : le mélange est homogène :

- Le catalyseur est un gaz dans un mélange de gaz
- Le catalyseur est dissout dans un milieu liquide

Exemple: la décomposition de H_2O_2 en milieu acide est catalysée par les ions Fe^{2+} en solution



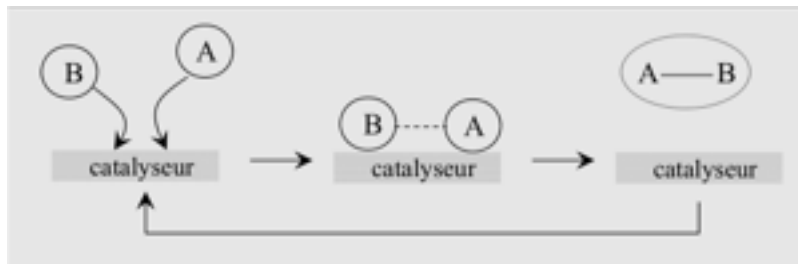
b) Catalyse hétérogène

Le catalyseur et les réactifs forment 2 phases distinctes : le mélange est hétérogène :

- Le catalyseur est un solide dans un mélange de gaz
- Le catalyseur est un solide dans un milieu liquide

L'effet catalytique est lié à l'importance de la surface de contact entre réactifs et catalyseur

L'action catalytique se fait par adsorption des molécules de réactifs à la surface du catalyseur

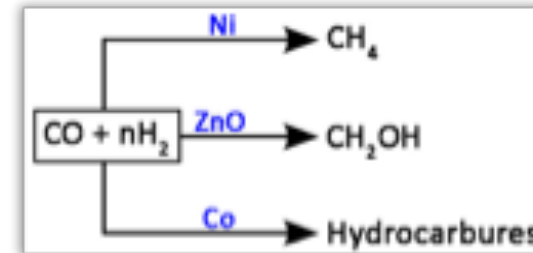


c) Application

La catalyse chimique trouve des applications très importantes en chimie

Réactions industrielles :

- 80% des procédés industriels se font avec des catalyseurs
- Fabrication de NH_3 , H_2SO_4 , carburants et dérivés



Réactions quotidiennes :

- durcisseurs de résines, colles et vernis
- obtention de la margarine (hydrogénation catalytique d'huile végétale)
- pots d'échappement catalytique

B) Catalyse enzymatique

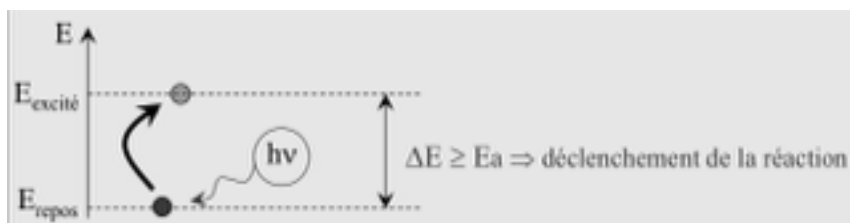
- Concerne le plupart des réactions qui se produisent chez les êtres vivants
- Les catalyseurs sont des protéines (enzymes) de masse molaire élevée
- Remarquable efficacité : vitesse multipliée par un facteur 10^{10}
- Remarquable spécificité : catalyse un type de réaction pour un type de molécule

V) Influence de la lumière

La lumière est un facteur déterminant : la vitesse de réaction est augmentée par activation photochimique

La molécule percevant une énergie lumineuse, passera dans un état excité supérieur à son état fondamental :

- ➡ L'excitation peut ne pas passer la barrière de l'énergie d'activation, l'électron n'est donc pas éjecté, il retombe dans son état fondamental " formation d'une émission
- ➡ L'excitation est suffisante pour passer la barrière de l'énergie d'activation " réaction

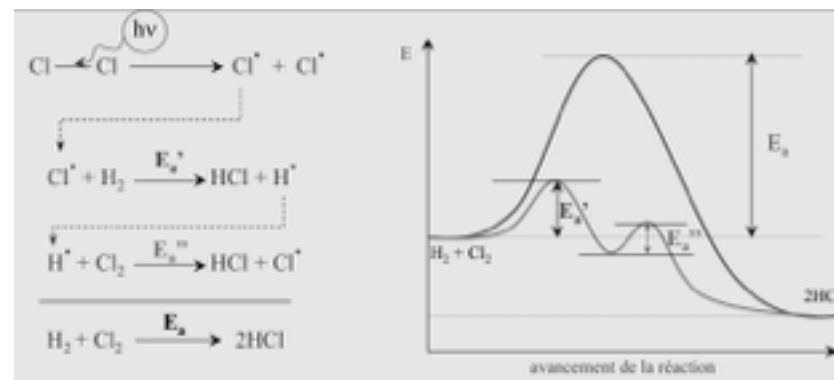


Soit un mélange gazeux de Cl_2 et H_2 :

- à l'obscurité pas réaction, bien que $\Delta G < 0$, E_a est très important
- à la lumière : la réaction se déclenche, formation très rapide de HCl

Les molécules excitées peuvent aussi se casser en 2 fragments produisant des radicaux libres *très réactifs* : c'est la **photolyse**

Dans ce cas, la réaction se fait par **étapes successives d' $E_a < \text{à l}'E_a$ de la réaction globale**



VI) Cinétique et Thermodynamique

Sens 1	Sens 2
$aA + bB \rightarrow cC + dD$	$aA + bB \leftarrow cC + dD$
$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$	$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$

À l'équilibre, comme celui-ci est dynamique : $|v_1| = |v_2|$

K étant la constante d'équilibre thermodynamique du système réactionnel.

La thermodynamique est donc un cas limite de la cinétique chimique.

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

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