

CINETIQUE DES REACTIONS

I. Généralités

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* :

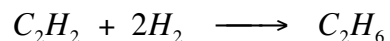
- ☞ **réactions instantanées** : réactifs très rapidement consommés
- ☞ **réactions lentes** : réactifs lentement consommés

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

- ↳ **température** : augmentation de la T° accélère la réaction
- ↳ **concentration des réactifs** : réaction plus rapide avec une C° élevée
- ↳ **catalyse** : les catalyseurs accélèrent la réaction sans intervenir dans le bilan réactionnel
- ↳ **lumière** : les photons peuvent accélérer la réaction (bronzage de la peau)

II. Vitesse de réaction

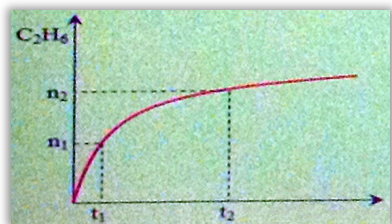
Soit la formation d'éthane par hydrogénation de l'acétylène selon :



Il existe plusieurs expressions de vitesse pour une même réaction :

A. Vitesse de formation de l'éthane

L'étude de la vitesse de réaction va permettre de connaître le temps nécessaire à l'obtention d'une quantité donnée d'éthane → étude de vitesse par mesure d'éthane formé au cours du temps



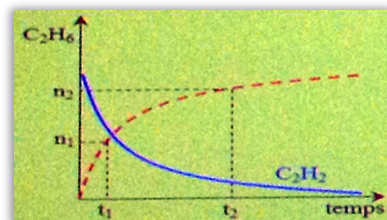
Vitesse moyenne (entre 2 points) : $v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$ / Vitesse instantanée : $v_i = \frac{dn}{dt}$

La réaction, ainsi que la vitesse, dépendent de la concentration des réactifs.

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

B. Vitesse de disparition des réactifs

1. Vitesse de disparition de l'acétylène



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

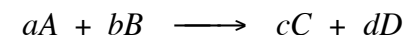
2. Vitesse de disparition du dihydrogène (H₂)

En remarquant que 2 moles de H₂ sont consommées pour produire 1 mole de C₂H₆ :

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

C. Généralisation à toute réaction

En généralisant à toute réaction bilan de la forme :



On a :
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

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**

Mesure de la vitesse :

1. Détermination expérimentale de la composition du mélange réactionnel *en f(t)*
 - ↳ dosage d'un réactif ou d'un produit
 - ↳ mesure de la pression pour réaction gazeuse
2. Construction graphique de la cinétique
3. Calcul de v



III. Influence de la concentration

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

Relation entre concentration des espèces et vitesse de réaction :

- ↳ Cette relation ou **loi de vitesse de réaction** n'a pas de forme déterminée à 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 : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots$

- ↳ v : vitesse de la réaction
- ↳ k : constante de vitesse, spécifique de chaque réaction, température dépendante
- ↳ $[A], [B] \dots$: concentrations des réactifs
- ↳ $\alpha, \beta \dots$: ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs
- ↳ $(\alpha + \beta + \dots)$: ordre global de la réaction

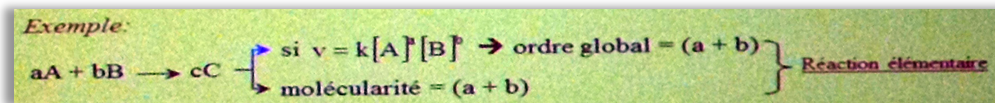
A. Ordres partiels de réaction

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

1. Cas d'une réaction élémentaire (1 étape réactionnelle simple)

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



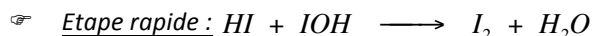
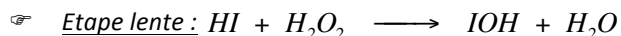
2. Cas d'une réaction complexe (plus d'1 étape réactionnelle simple)

Lorsque l'ordre global d'une réaction est différent de la molécularité, la réaction ne peut pas être une réaction élémentaire : la réaction est alors dite **complexe**.

Soit la réaction : $2HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O$

- ↳ **La molécularité** est : $(2 + 1) = 3$
- ↳ **La loi de vitesse** est : $v = k [HI][H_2O_2] \rightarrow$ ordre global = 2

La réaction ne suit pas la loi de Vant' Hoff, c'est donc une réaction complexe. En fait, la réaction se fait en 2 étapes et seule l'étape lente est accessible à l'expérience :



B. Ordre de 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) :

1. Réaction d'ordre 0

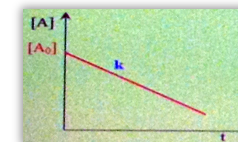
Soit la réaction : $A \longrightarrow B$

La vitesse de la réaction est : $v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k \Rightarrow -d[A] = k \cdot dt$
 $\Rightarrow -[A] = k \cdot t + C$

Si A_0 est la concentration initiale en réactifs à $t = 0$, alors $C = [A_0] \Rightarrow [A] = [A_0] - k \cdot t$

Expérimentalement :

- ↳ la **diminution du réactif** est linéaire
- ↳ la **pente de la droite** vaut k (constante de vitesse)



Temps de demi-réaction (temps nécessaire pour que A_0 diminue de moitié) vaut : $t_{0,5} = \frac{[A_0]}{2k}$

2. Réaction d'ordre 1

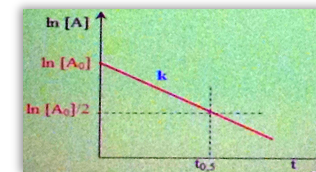
Soit la réaction : $A \longrightarrow B$

La vitesse de la réaction est : $v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$
 $\Rightarrow -\ln[A] = k \cdot t + C$

Si A_0 est la C° initiale en réactifs à $t = 0$, alors $C = \ln[A_0] \Rightarrow [A] = [A_0] e^{-k \cdot t}$

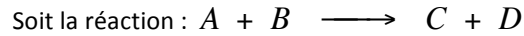
Expérimentalement :

- ↳ la **vitesse diminue linéairement** avec $[A]$
- ↳ la **diminution du réactif** est exponentielle
- ↳ la **pente de la droite** vaut k (constante de vitesse)



Temps de demi-réaction (temps nécessaire pour que A_0 diminue de moitié) vaut : $t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$

3. Réaction d'ordre 2

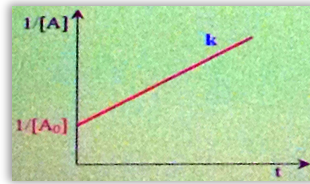


La vitesse de la réaction est : $v = k[A][B]$ ou $v = k[A]^2$ (en considérant $[A] = [B]$)

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = k \cdot t + C$$

Si A_0 est la concentration initiale en réactifs à $t = 0$, alors $C = \frac{1}{[A_0]}$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t \quad \text{ou} \quad [A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]k \cdot t}$$



Expérimentalement :

- ↳ la **diminution du réactif** est *hyperbolique*
- ↳ la **pende de la droite** vaut k (constante de vitesse)

Temps de demi-réaction (temps nécessaire pour que A_0 diminue de moitié) vaut : $t_{0,5} = \frac{1}{k[A_0]}$

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. Méthode par essais successifs

☞ On mesure $[A]$ pour différentes valeurs de t

☞ On construit :

↳ le graphe $[A] = f(t)$ → si on obtient une droite, l'ordre est de 0

↳ le graphe $\ln[A] = f(t)$ → si on obtient une droite, l'ordre est de 1

↳ le graphe $\frac{1}{[A]} = f(t)$ → si on obtient une droite, l'ordre est de 2

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

IV. 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

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

Arrhenius a ainsi établi une *loi fondamentale* selon laquelle :

- ↳ A : constante spécifique d'une réaction donnée
- ↳ R : constante des gaz parfaits ($= 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- ↳ T : température (en K)
- ↳ E_a : énergie d'activation de la réaction (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

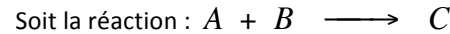
$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

et

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

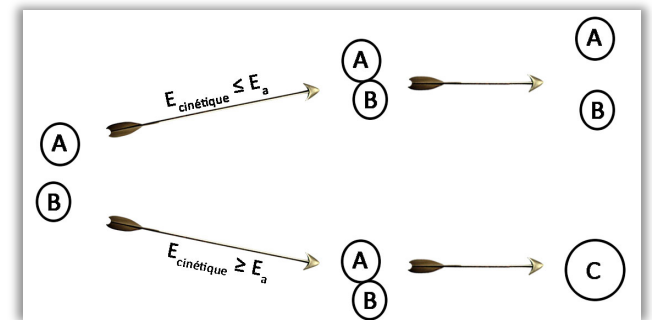
On obtient donc : $E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot R \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right)$

B. Signification de l'énergie d'activation



- ☞ 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 d'atteindre cette $E_{\text{cinétique}} \geq E_a$

Schématiquement :

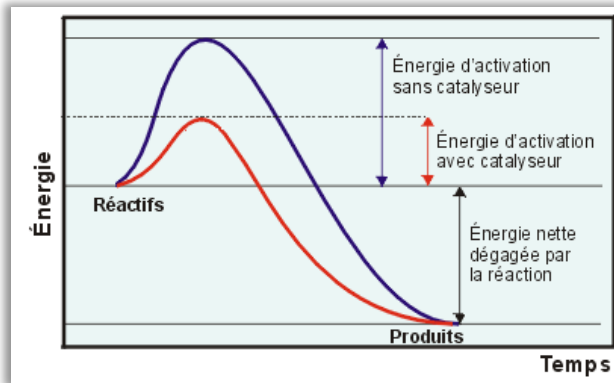


V. Influence des catalyseurs

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

Un catalyseur, en permettant le remplacement d'une réaction par une autre, accélère une réaction → **diminue l' E_a sans modifier l'état initial et l'état final**



A. Catalyse chimique

1. Catalyse homogène

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

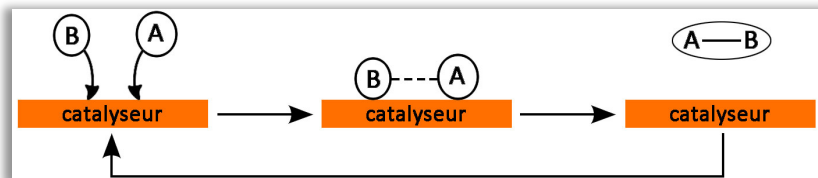
- ↳ Le catalyseur est un gaz dans un mélange de gaz
- ↳ Le catalyseur est dissout dans un milieu liquide

2. 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

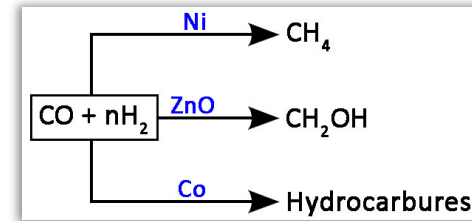


3. Applications

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

VI. Influence de la lumière

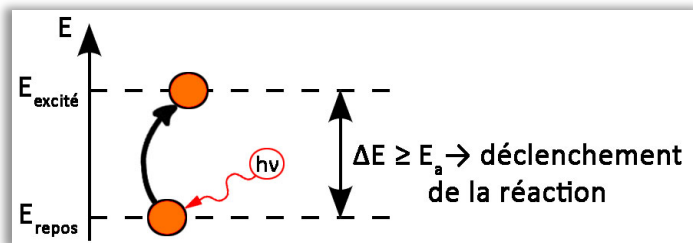
La lumière est un **facteur déterminant** : la vitesse de réaction est augmentée par activation photochimique

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

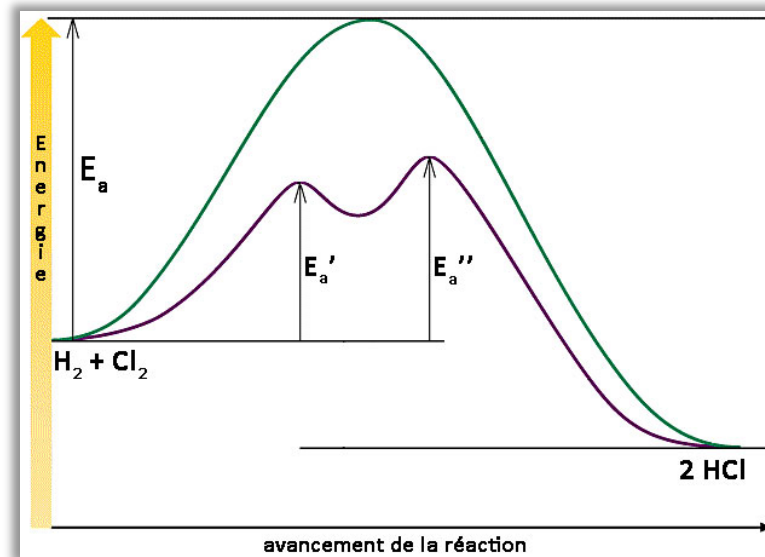
- ⇒ L'excitation peut ne pas passer la barrière de l'énergie d'activation, l'électron n'est donc pas éjecté, il retombe dans son état fondamental → formation d'une émission
 - ↳ **Phénomène physique**
- ⇒ L'excitation est suffisante pour passer la barrière de l'énergie d'activation → réaction
 - ↳ **Phénomène chimique**

Soit un mélange gazeux de Cl₂ et H₂

- ↳ à l'obscurité : **rien ne se passe**, bien que ΔG < 0, E_a est très important
- ↳ à la lumière : la **réaction se déclenche**, il se forme très rapidement 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 < à l'E_a de la réaction globale**



VII. Cinétique et Thermodynamique

Soit la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (avec sens 1 = sens direct)

On admet que l'ordre de la réaction est égal à la molécularité :

☞ Dans le sens 1 : $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$

☞ Dans le sens 2 : $v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$

A l'équilibre, comme celui-ci est dynamique : $|v_1| = |v_2| \Rightarrow k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$

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

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

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