

La cinétique chimique

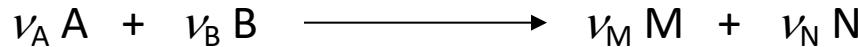
- Vitesse de réaction
- cinétique formelle
 - Influence de la concentration
 - Influence de la température
- cinétique mécanistique
 - Réactions élémentaires
 - Réactions en plusieurs étapes
- Catalyse

Ce qu'il faut savoir (cinétique)

- Connaître la loi générale de vitesse d'une réaction chimique totale qui lie la vitesse, la constante de vitesse, les concentrations (activités) des réactifs ainsi que leur ordre partiel
- Utiliser les équations de cinétique d'ordre 0, 1 et 2 (avec un seul réactif) pour faire des calculs de cinétique formelle (Calcul de quantités de réactifs consommés ou de produits générés en fonction du temps.)
- Calculer le temps de demi-vie de réactions avec une cinétique d'ordre 0, 1 et 2
- Déterminer, pour une réaction avec plusieurs réactifs, les ordres partiels associés à chaque réactif en utilisant la méthode des vitesses initiales et la méthode des réactifs en excès.
- Calculer la variation de la constante de vitesse avec la température en utilisant la loi d'Arrhenius
- Connaître le principe de la catalyse

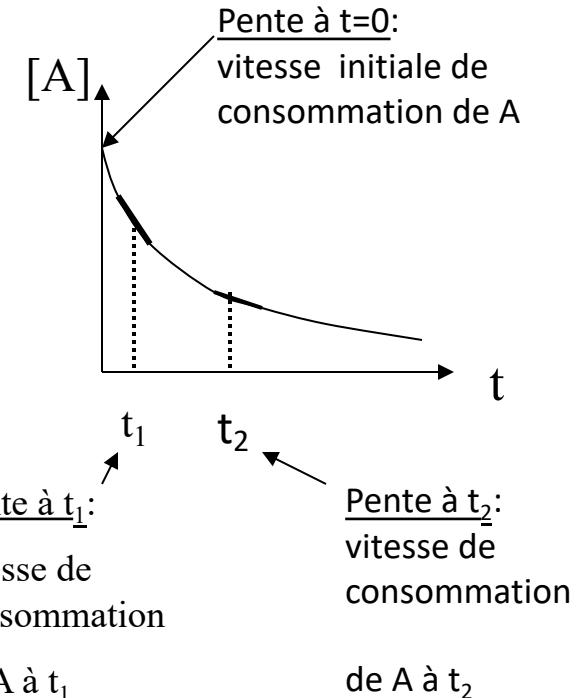
Vitesse de réaction

A volume constant, on définit la vitesse d'une réaction chimique v par la dérivée de la concentration de l'un des produits par rapport au temps divisée par son coefficient stoechiométrique.



Vitesse de consommation de A: $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$ (mol L⁻¹s⁻¹)

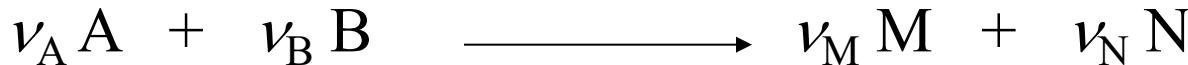
Vitesse de production de M : $v_M = \frac{d[M]}{dt}$ (mol L⁻¹s⁻¹)



Vitesse de réaction (à volume constant):

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\nu_M} \frac{d[M]}{dt} = +\frac{1}{\nu_N} \frac{d[N]}{dt} \quad (\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1})$$

Loi de vitesse (influence de la concentration)



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

v = vitesse de la réaction (mol L⁻¹s⁻¹)

LOI EMPIRIQUE

k = constante de vitesse (à T const.)

α = ordre partiel en A

β = ordre partiel en B

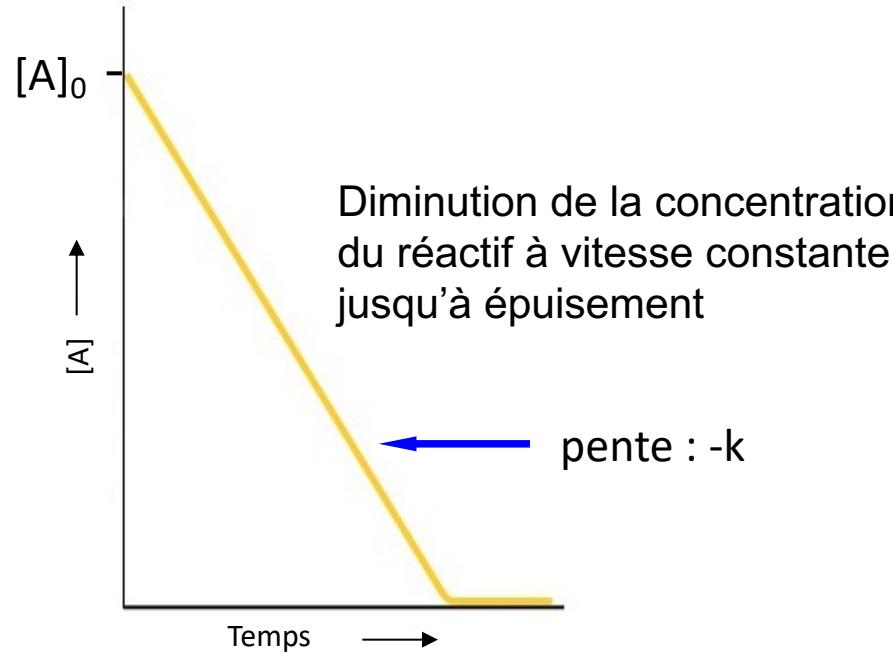
$\alpha + \beta$ = ordre global de la réaction

α, β : ne sont pas forcément les coefficients stochiométriques ni des nombres entiers et sont obtenus **expérimentalement**.

Remarque. En cinétique on considère que les réactions sont unidirectionnelles.
Pour traiter le cas d'une réaction se déroulant dans les 2 sens, on considère les 2 réactions opposées de manière séparée. (pas de terme correspondant aux produits dans l'équation.)

Réactions d'ordre zéro

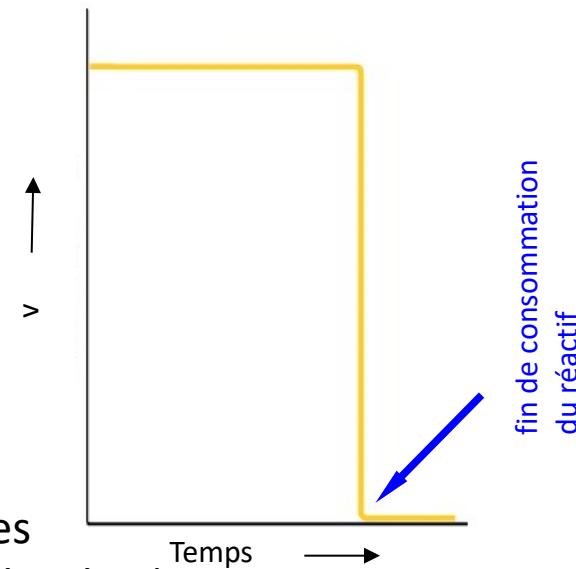
$A \rightarrow$ Produits



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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k \int_{t=0}^t dt$$

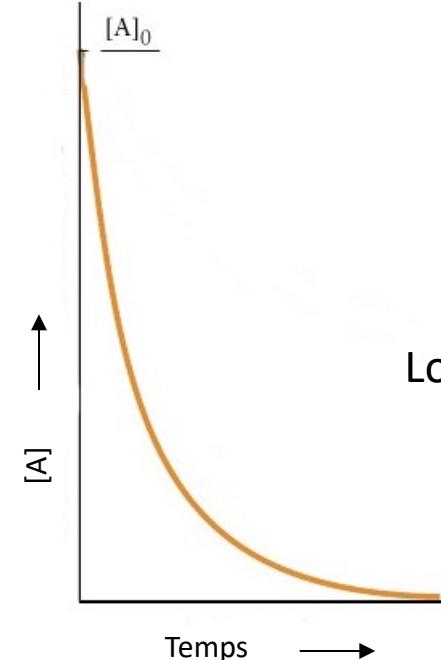
$$[A] = [A]_0 - kt$$



- La vitesse de la réaction est indépendante de la concentration des réactifs

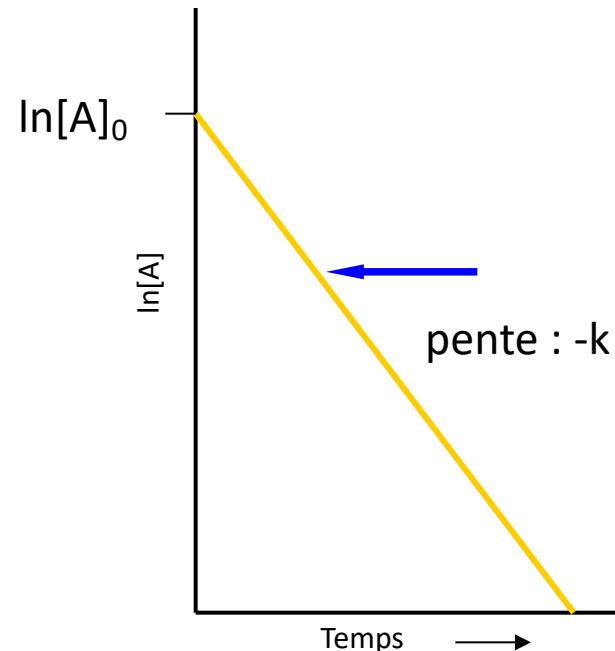
Exemple: réactions pour lesquelles des phénomènes physiques sont limitants. (L'électrolyse, la photochimie ou catalyse hétérogène)

Réactions d'ordre 1



Loi de vitesse de premier ordre

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



$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

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

Donc $\ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$ soit

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

La concentration de A décroît exponentiellement avec le temps. Exemple:
En reportant $\ln[A] = f(t)$, on obtient une droite de pente $-k$ [s^{-1}] Désintégration radioactive

Question?

Quelles sont les unités de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1

- 1) mol L⁻¹ s⁻¹
- 2) mol L⁻¹
- 3) s⁻¹
- 4) Pas d'unité

Temps de demi-réaction (demi-vie) $\tau_{1/2}$

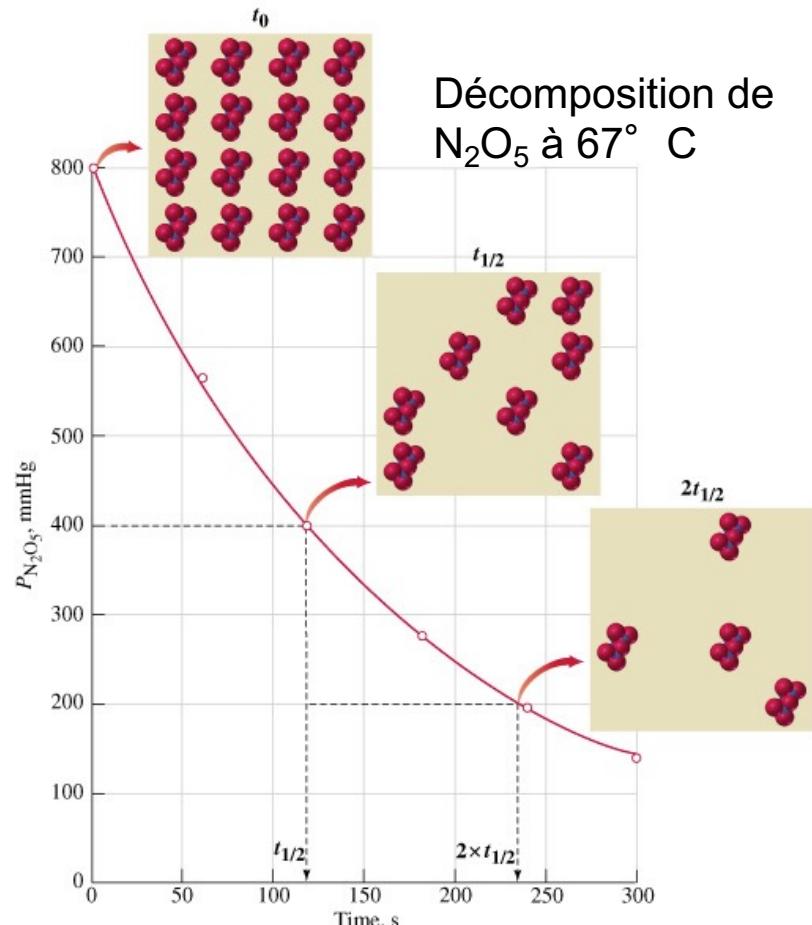
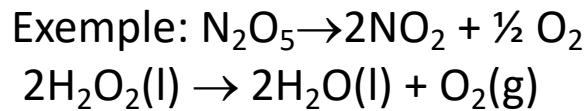
Temps nécessaire à faire décroître la concentration initiale d'un réactif de moitié.

Après un intervalle $\tau_{1/2}$, la concentration a diminué d'un facteur deux::

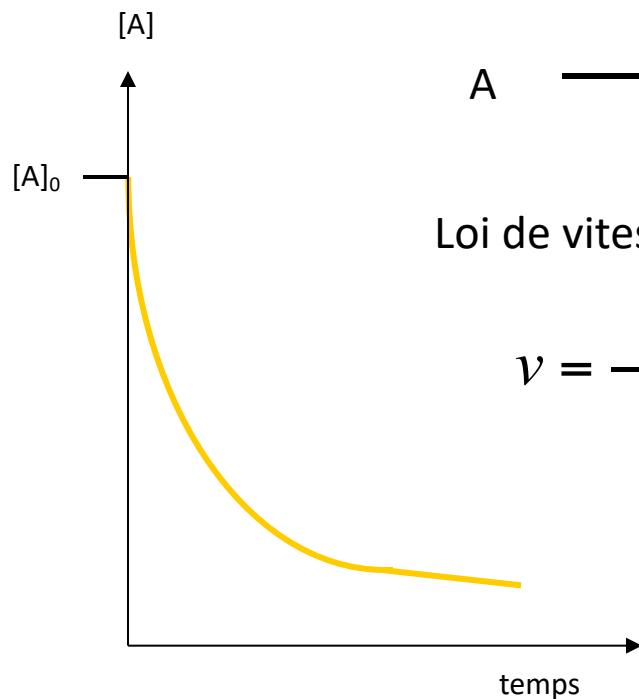
$$[A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0$$

$$\Rightarrow e^{-k\tau_{1/2}} = 1/2 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Pour une réaction d'ordre un, le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration !

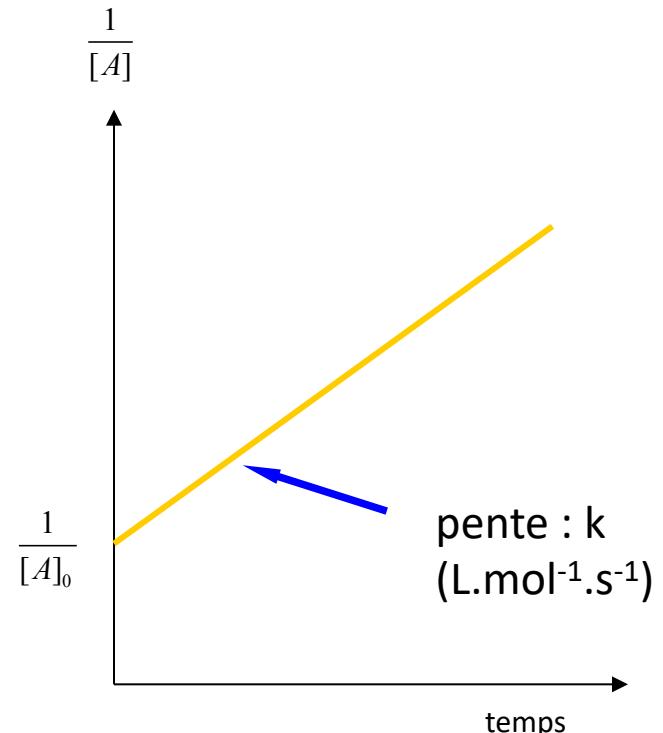


Réactions d'ordre 2



Loi de vitesse de deuxième ordre

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



pente : k
(L.mol⁻¹.s⁻¹)

Séparation des variables et intégration entre 0 et t

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

avec $\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$

donc $\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -kt$

soit $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Temps de demi-réaction (ordre 2)

À $\tau_{1/2}$, on peut écrire $[A]_{1/2} = \frac{1}{2}[A]_0$

ou $\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot \tau_{1/2}$

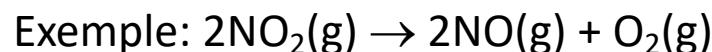


$$k \cdot \tau_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$



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

Pour les réactions de **deuxième ordre**, le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale du réactif.



Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2



Ordre global de réaction	Unités de k
Zéro	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Un	s^{-1}
Deux	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Trois	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Loi de vitesse	ordre	loi intégrée	forme linéaire
$-\frac{d[A]}{dt} = k$	0	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$[A]_t = [A]_0 - kt$
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	2	$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Déterminer les ordres de réaction

1. Réactions avec un réactif:



- graphes de $[A]$, $\ln [A]$, $1/A$ vs t
- temps de demi-vie $t_{1/2}$

2. Réactions avec plusieurs réactifs: $A + B + C + \dots \longrightarrow \text{Produits}$

- Méthode des vitesses initiales
- Méthode des réactifs en excès

Méthode des vitesses initiales



1. On suppose que la vitesse initiale correspond à la vitesse moyenne au début de la réaction
2. On définit la vitesse initiale à partir des concentrations connues des réactifs au temps t=0
3. On change la concentration initiale d'une seule espèce par un facteur n (connu)
- 4: En mesurant le rapport des vitesses de réaction on obtient l'ordre de la réaction pour l'espèce considérée
5. On réitère le processus pour les différentes espèces chimiques

$$v_0 = k[A]_0^\alpha[B]_0^\beta[C]_0^\gamma$$

$$v'_0 = k[nA]_0^\alpha[B]_0^\beta[C]_0^\gamma$$

$$\frac{v'_0}{v_0} = \frac{k[nA]_0^\alpha[B]_0^\beta[C]_0^\gamma}{k[A]_0^\alpha[B]_0^\beta[C]_0^\gamma} = n^\alpha$$

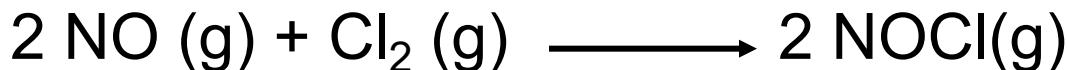
Si on double la concentration initiale de A: n= 2:

$$\text{si } v'_0/v_0 = 1 \quad \alpha = 0$$

$$\text{si } v'_0/v_0 = 2 \quad \alpha = 1$$

$$\text{si } v'_0/v_0 = 4 \quad \alpha = 2$$

Exemple



Expérience	[NO] initiale (mol·L ⁻¹)	[Cl ₂] initiale (mol·L ⁻¹)	Vitesse initiale (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

La vitesse double si la concentration initiale de Cl₂ double: ordre partiel 1 (expériences 1 et 2)

La vitesse quadruple si la concentration initiale de NO double: ordre partiel 2 (expériences 1 et 3)

$$v = k [NO]^2 [Cl_2] \quad (\text{dans ce cas, ça correspond aux coefficients stoechiométriques})$$

On peut ensuite calculer k, en introduisant v_o, [NO]₀, [Cl₂]₀ dans l'équation ci-dessus

Méthode des réactifs en excès



But: rendre le problème similaire à un système à réactif unique

Pour $[A]_0 \ll [B]_0, [C]_0$, etc.,

$$[B] \approx [B]_0 \quad [C] \approx [C]_0 \quad \text{etc.}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k[A]^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma = k'[A]^\alpha$$

$$k' = k[B]_0^\beta [C]_0^\gamma \quad \text{Réaction de pseudo-ordre } \alpha$$

Influence de la température sur la vitesse de réaction

La "constante" de vitesse k varie fortement avec la température $k=k(T)$
En 1889 Svante Arrhenius proposa l' équation suivante:

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

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{RT}$$

pour deux températures:

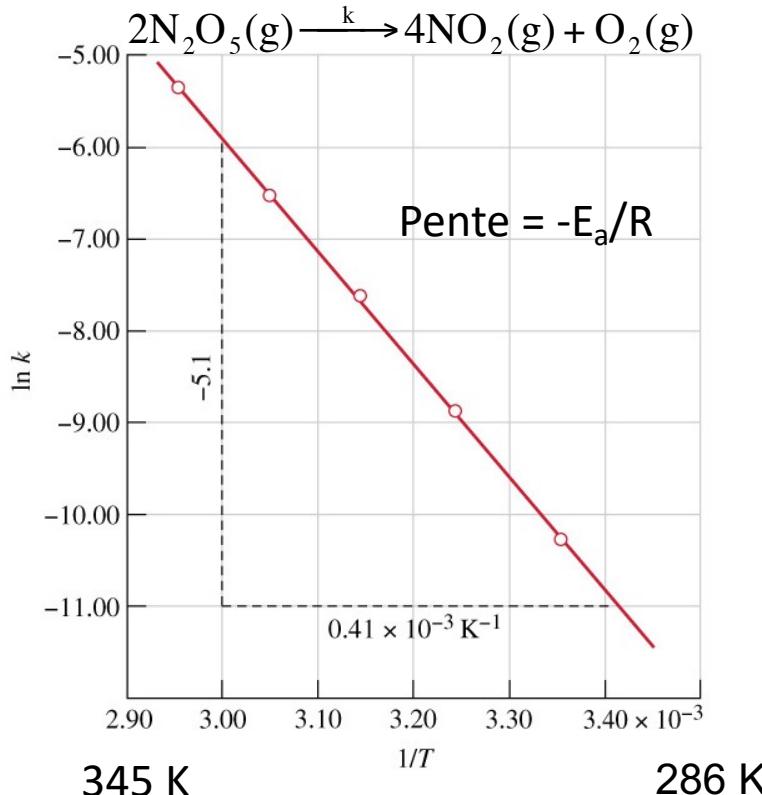
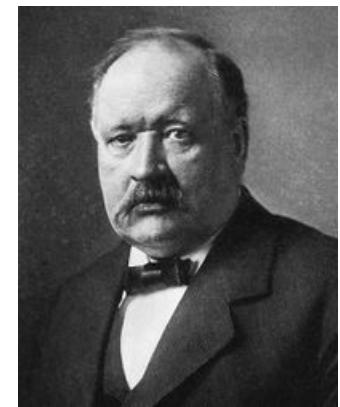
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

A_f = facteur de fréquence

E_a = énergie d'activation (J mol^{-1})

R = constante de gaz parfait

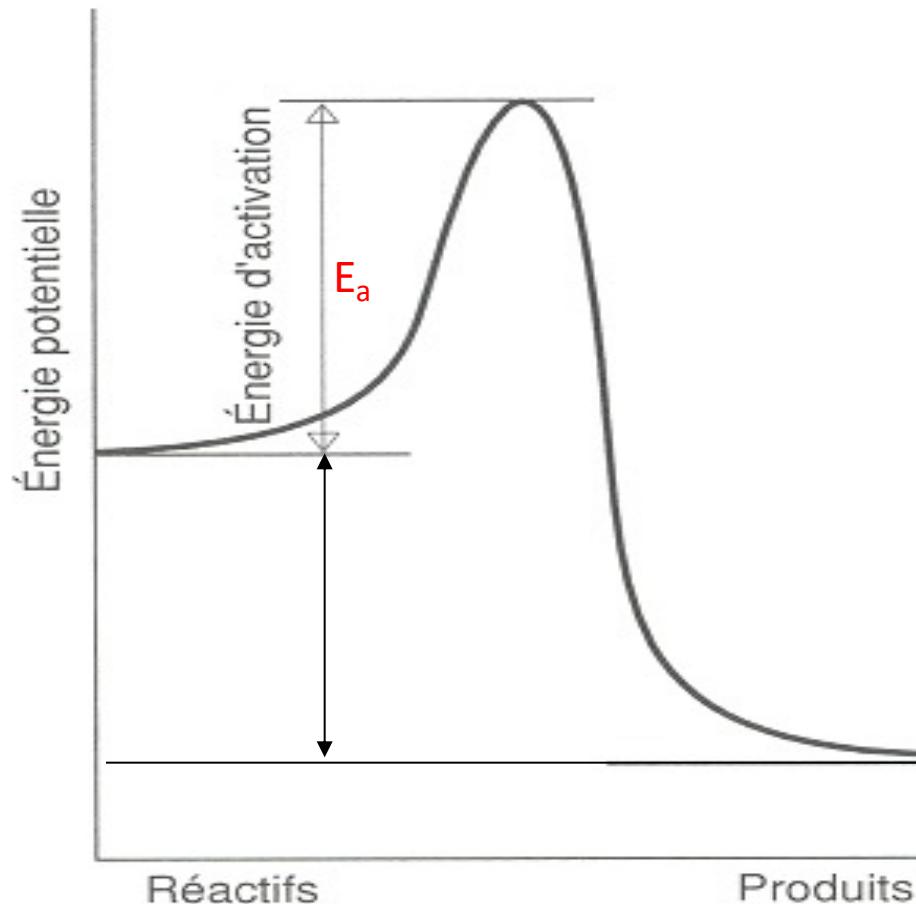
T = température absolue (K)



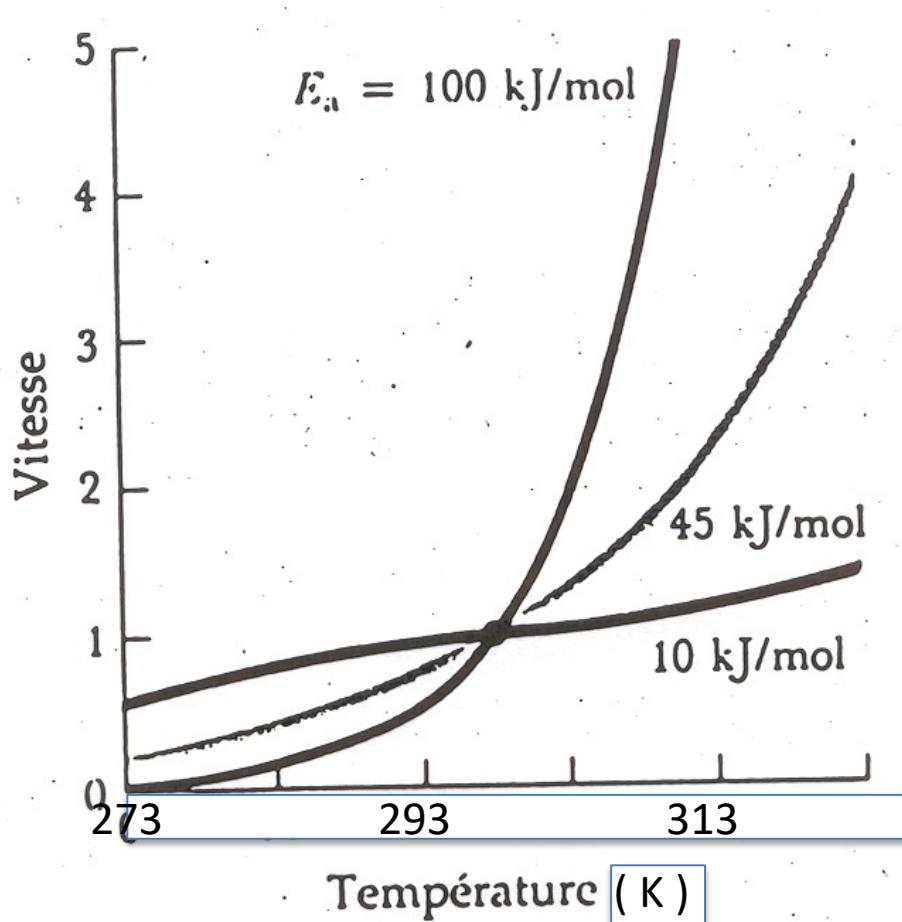
A_f et E_a
indépendants de T

Energie d'activation E_a

L'énergie d'activation est la hauteur de la barrière à franchir au-dessus de l'énergie potentielle des réactifs pour que la réaction se passe.



Influence de la température sur la vitesse de réaction



$V = 1$ pour $T = 298 \text{ K}$
 $V=2$ à quelle température?

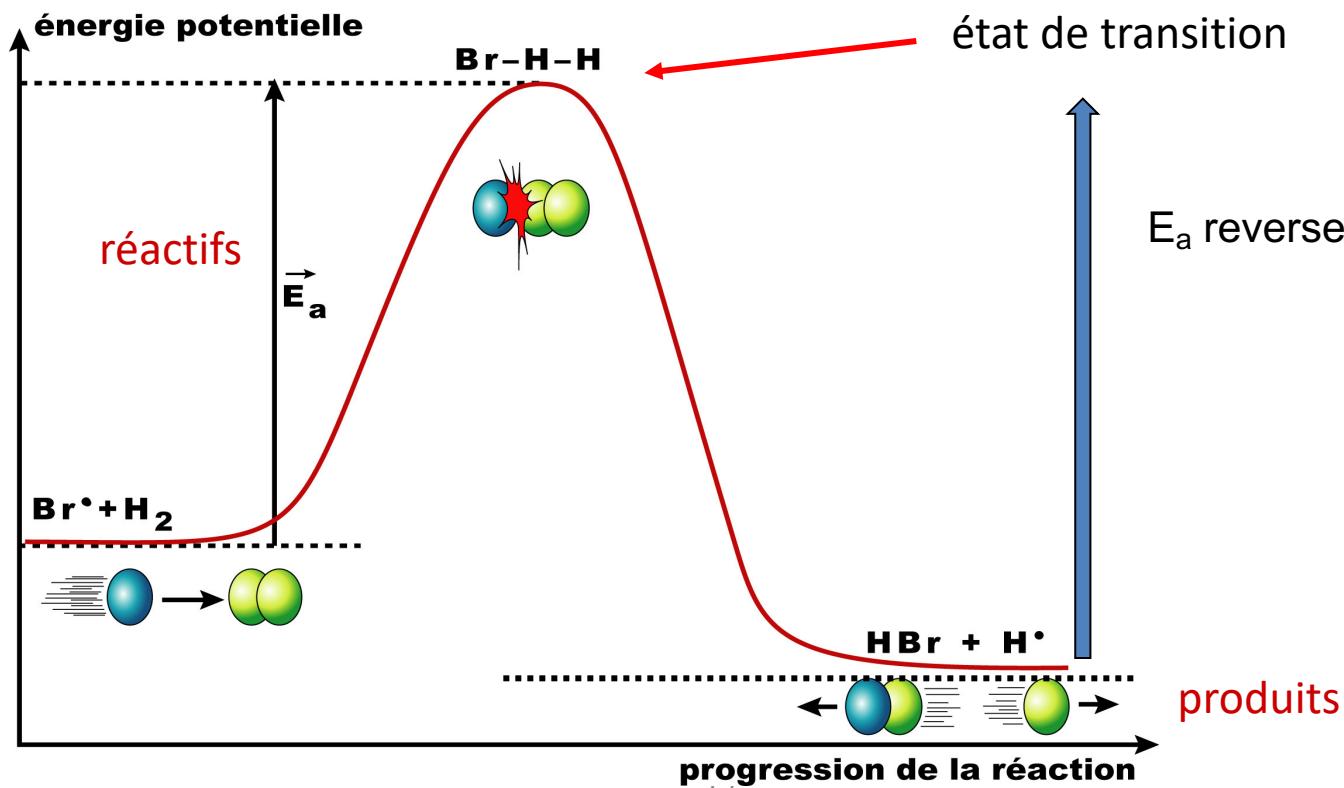
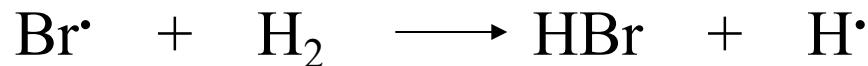
Dans la plupart des cas la vitesse double approximativement pour une augmentation de la température de 10 K ($E_a \approx 45 \text{ kJ/mol}$)

D'autre part T change la constante d'équilibre (facilite les réactions dans les 2 sens)

Interprétation de l'énergie d'activation

énergie d'activation E_a = énergie du complexe activé (état de transition)

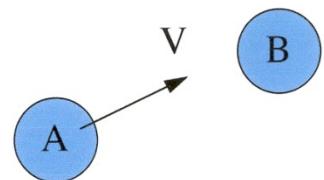
L'énergie d'activation est due au fait qu'il faut casser une liaison pour initier une réaction chimique. L'énergie nécessaire provient de l'énergie cinétique des réactifs et est partiellement transmise à un complexe de collision. Ce complexe peut se modifier chimiquement et donner les produits.



Efficacité des collisions

Interprétation de la loi d'Arrhenius pour une réaction élémentaire
(pas de formation d'intermédiaires)

Efficacité des collisions



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

A_f

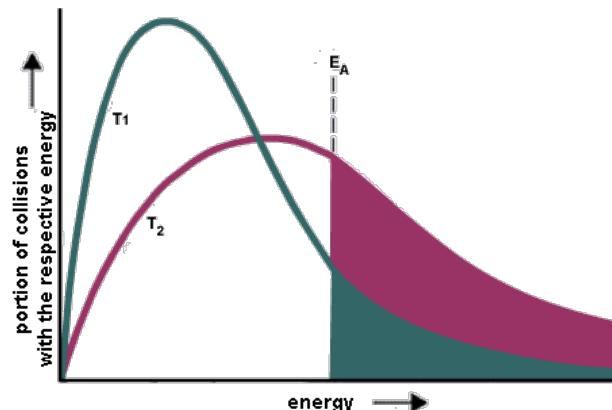
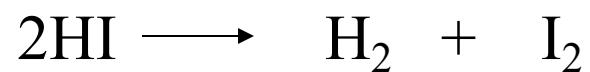
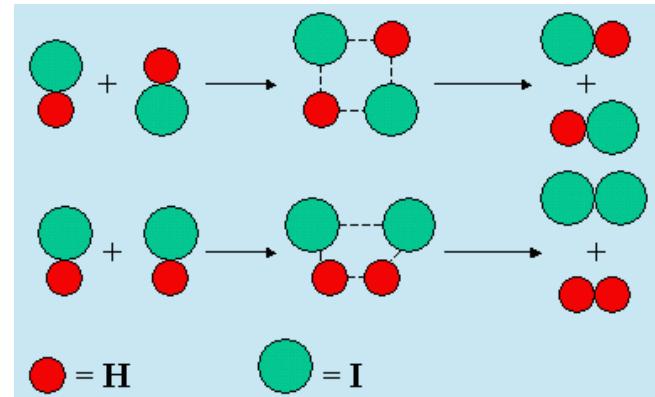
Orientation

(fréquence des
collisions)

On néglige la variation de A_f en fonction de la température dans l'équation d'Arrhénius

$-\frac{E_a}{RT}$

Energétique



Mécanismes de réactions chimiques

La **loi de vitesse** est trouvée d' une façon empirique, par expérimentation.

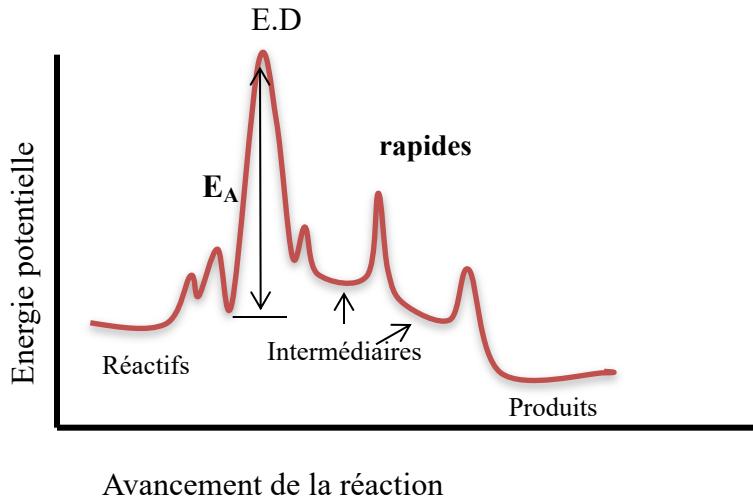
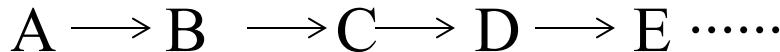
Le **mécanisme réactionnel** explique la loi de vitesse en termes d' une série de **réactions élémentaires**.

La **molécularité** est le nombre de particules qui participent à un processus élémentaire. L' **ordre d' une réaction élémentaire est égal à la molécularité**.

Molécularité	Processus	Loi de vitesse	Ordre de réaction
unimoléculaire	$A \rightarrow$ produits	$v = k \cdot [A]$	1
bimoléculaire	$A + A \rightarrow$ produits	$v = k \cdot [A]^2$	2
bimoléculaire	$A + B \rightarrow$ produits	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$	2
trimoléculaire	$A + A + A \rightarrow$ produits	$v = k \cdot [A]^3$	3
trimoléculaire	$A + A + B \rightarrow$ produits	$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$	3
trimoléculaire	$A + B + C \rightarrow$ produits	$v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C]$	3

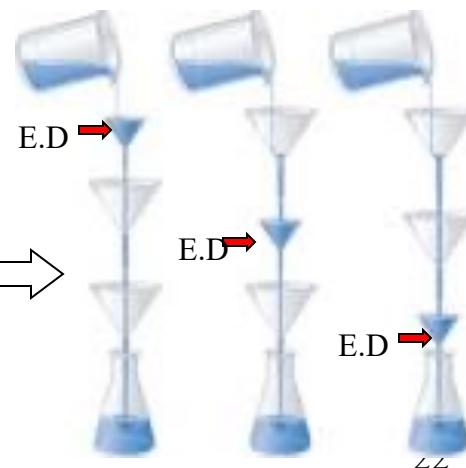
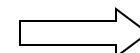
Mécanismes de réaction

Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)



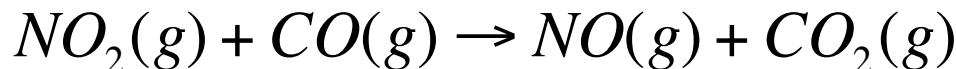
Pour une réaction multi-étape, le profil énergétique présente plusieurs barrières d'activation; la plus haute (E_A) correspond à l'étape déterminante (étape lente qui détermine la vitesse).

Pour une réaction multi-étape la vitesse de réaction peut être comparée à la vitesse d'écoulement de l'eau dans la figure



Mécanismes: réactions en plusieurs étapes

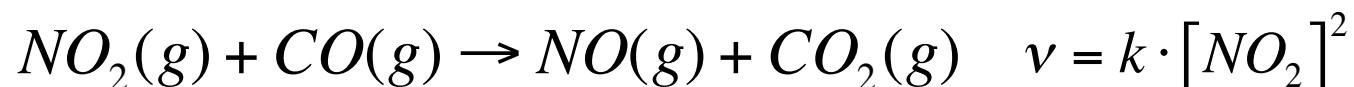
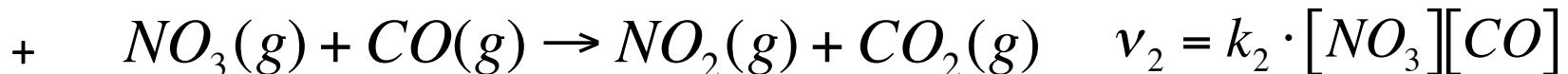
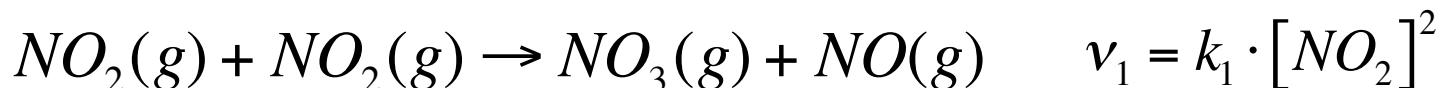
Exemple:



Loi de vitesse empirique:

$$\nu = k \cdot [NO_2]^2$$

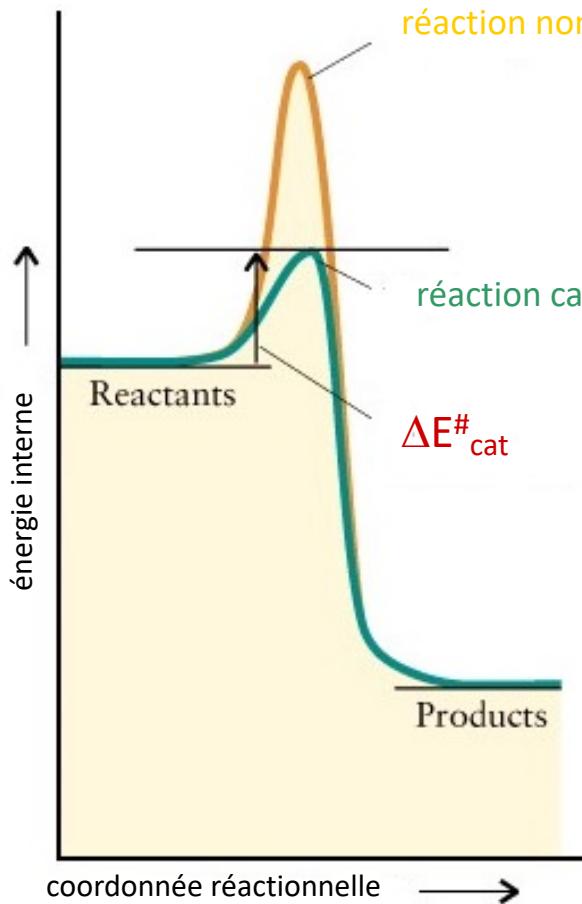
Mécanisme réactionnel qui explique la loi de vitesse expérimentale:



Parce que $k_1 \ll k_2$, la première étape du mécanisme est l' étape déterminante de vitesse

Catalyseur d'une réaction

→ Substance qui accroît la vitesse d'une réaction **sans être elle-même consommée**.
Elle offre une autre voie ou un autre mécanisme pour passer des réactifs aux produits avec une **énergie d'activation plus faible** que celle de la réaction initiale.



Catalyseur homogène

Se trouve dans la **même phase** que les réactifs

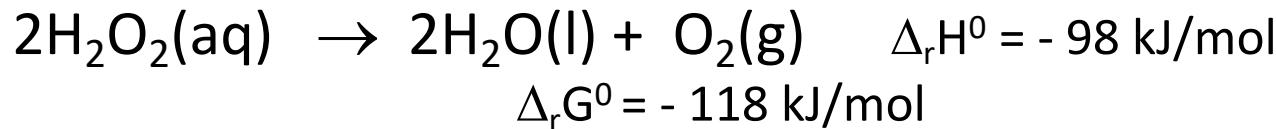
Catalyseur hétérogène

Se trouve dans une **autre phase** que les réactifs.

Souvent : solides finement divisés ou poreux pour offrir la plus grande surface possible à l'adsorption des réactifs

Étude détaillée avec l'aide de surfaces modèles très bien définies (single crystal)

Décomposition de l'eau oxygénée

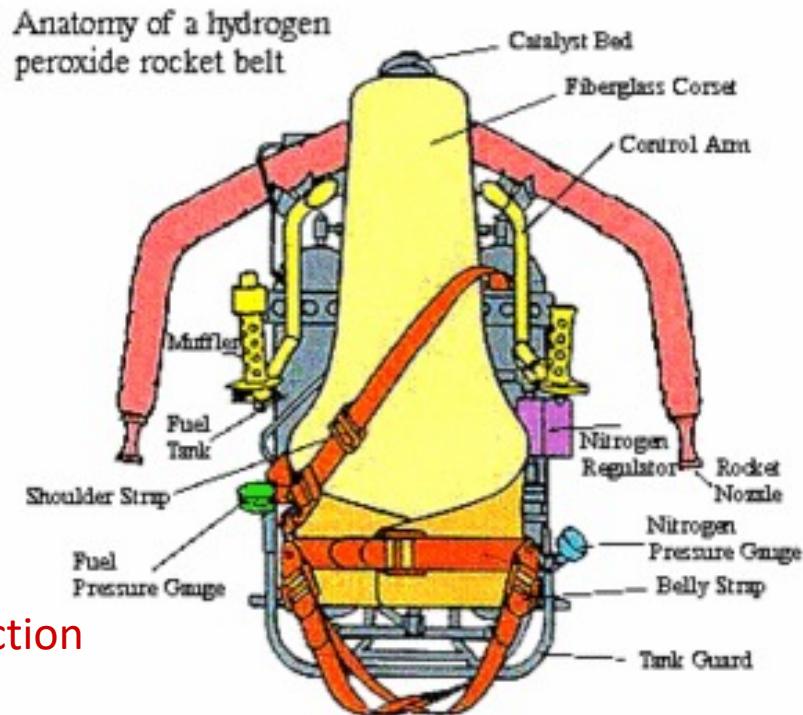


La décomposition de H_2O_2 (eau oxygénée) est une réaction spontanée et exothermique à 1 bar et 25 °C.

Une solution de H_2O_2 est quand même (méta)stable parce que la réaction est très lente
=> E_a est grande (>>RT).

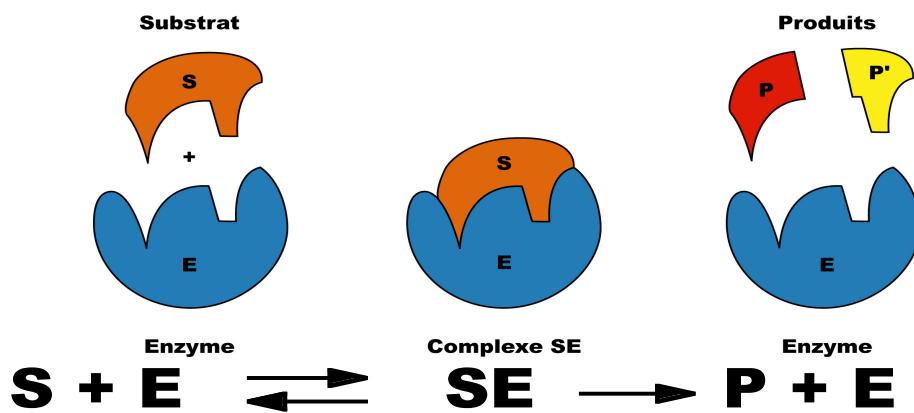
On peut accélérer la décomposition en utilisant un catalyseur, comme le MnO_2 :

La décomposition de H_2O_2 à l' aide d' un catalyseur est utilisée dans des systèmes de **propulsion par réaction**



Catalyse enzymatique

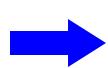
Enzyme = catalyseur biologique = grandes protéines avec structure 3D



qui leur donne une cavité dans laquelle la réaction se déroule. La cavité est souvent spécifique à une molécule d'un réactif donné (substrat).

Reconnaissance spécifique du substrat
Modulable biologiquement

Interaction enzyme-substrat



Changement de configuration de la molécule qui abaisse l' E_a de la réaction et l'accélère d'un facteur allant de 10^7 à 10^{17} .



Vitesse réaction
Mol L⁻¹ s⁻¹

Énergie d'activation
(kJ/mol)

Non catalysée

10^{-8}

71

Catalyseur
inorganique

10^{-4}

50

catalase

10^7

8