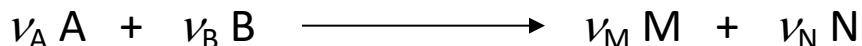


La cinétique chimique

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

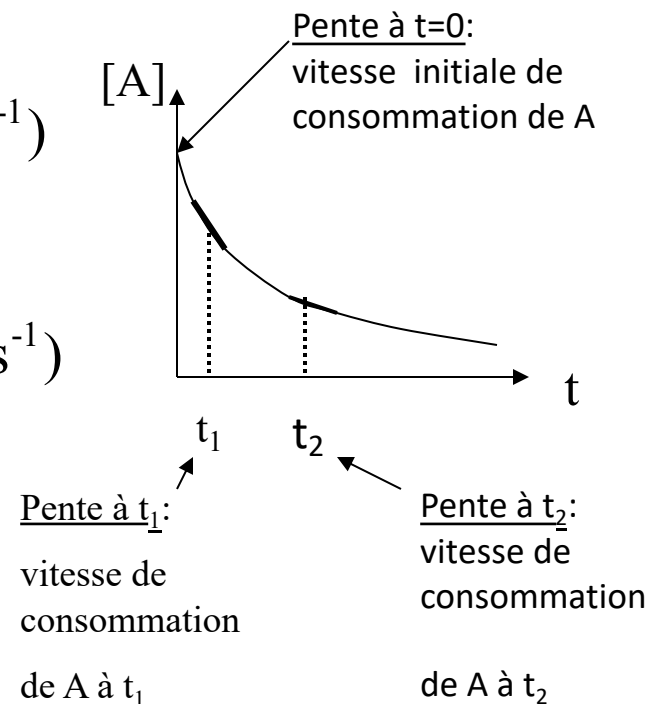
Vitesse de de réaction

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.



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)

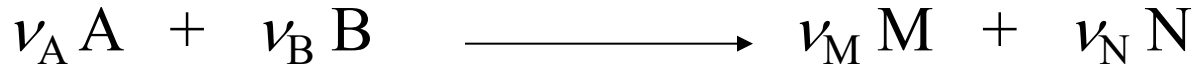


Vitesse de **réaction** (à volume constant):

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

Loi de vitesse

(influence de la concentration)



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

v = vitesse de la réaction ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$)

LOI EMPIRIQUE

k = constante de vitesse (à T constante)

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**.

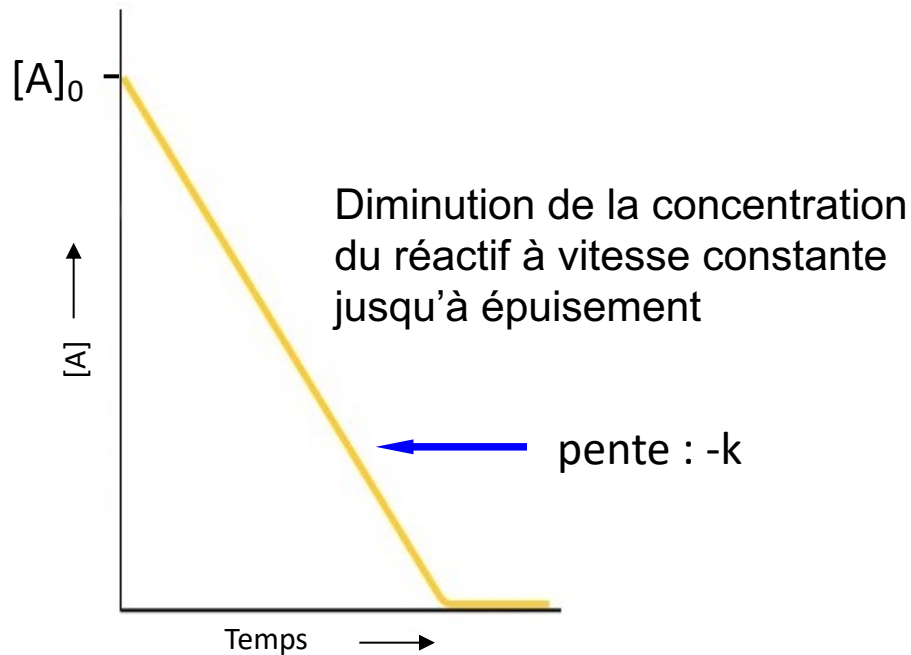
Remarque. En cinétique on considère que les réactions sont unidirectionnelles.

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



Loi de vitesse d'ordre 0



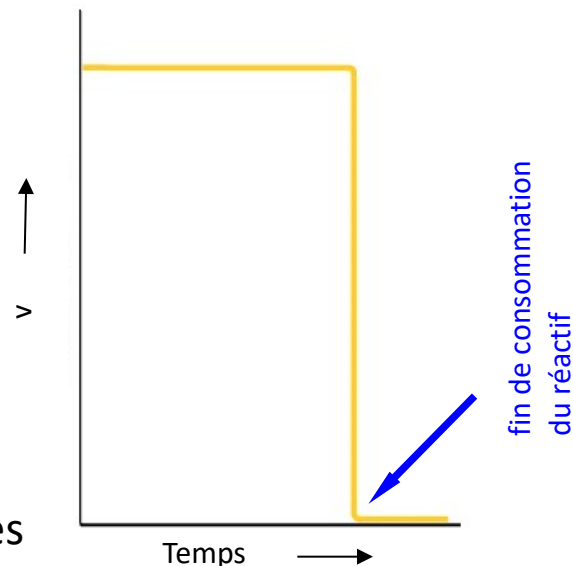
→ La vitesse de la réaction est indépendante de la concentration des réactifs

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

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

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

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



Réactions d'ordre 1



Loi de vitesse de premier ordre

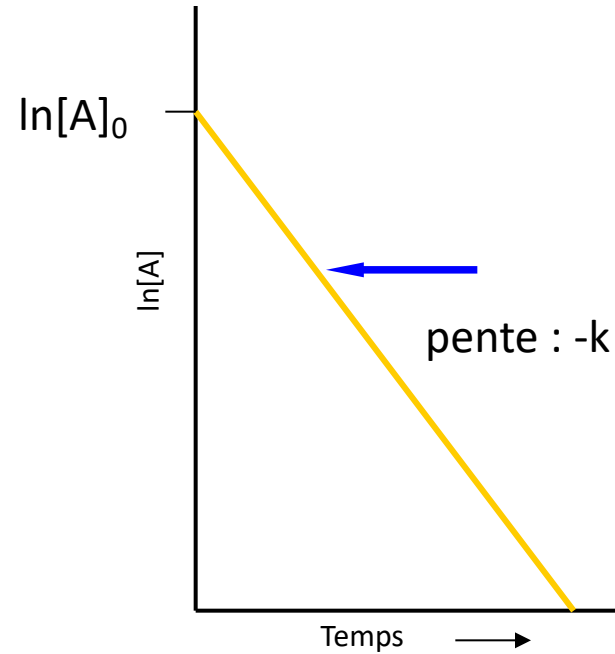
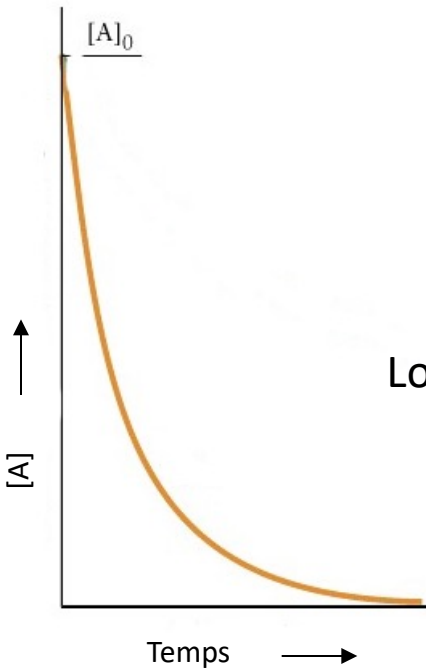
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

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

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

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) $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
- 2) mol L^{-1}
- 3) s^{-1}
- 4) Pas d'unité

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

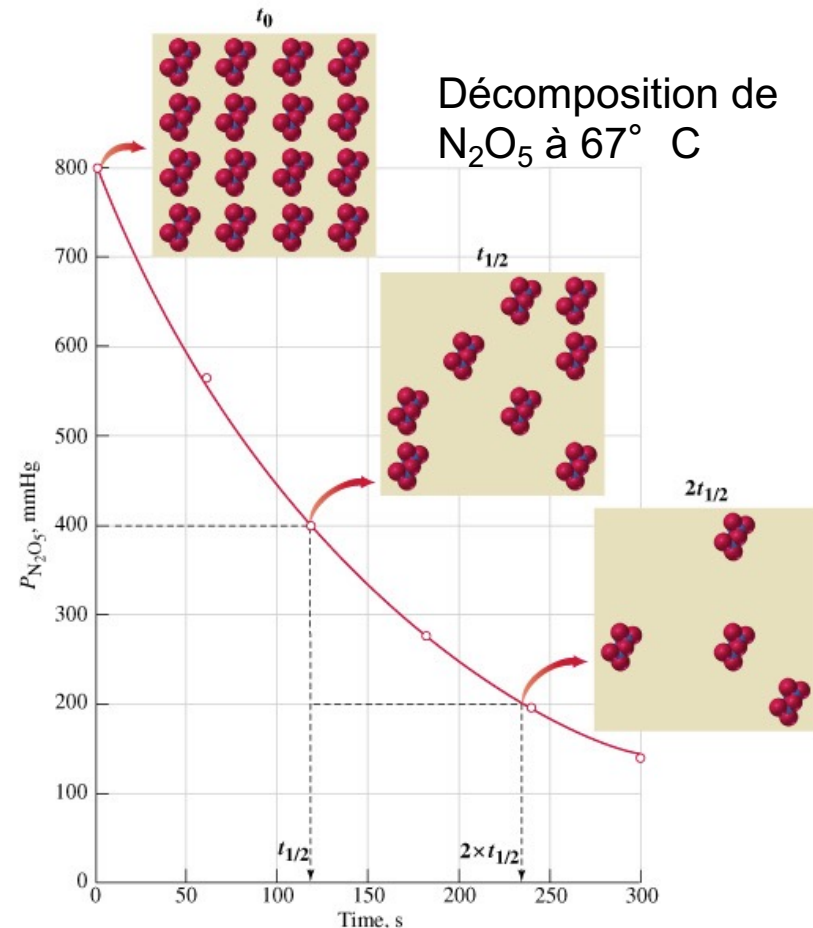
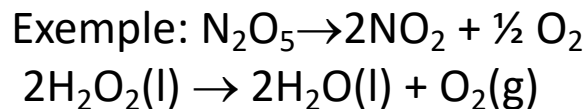
Temps nécessaire à faire décroître la concentration initiale d'un réactif de moitié.

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

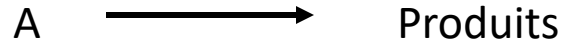
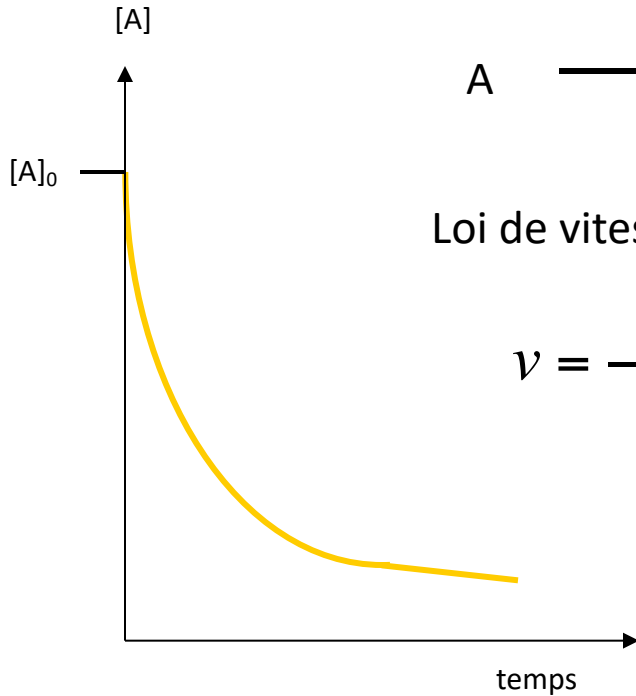
$$[A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0$$

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

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

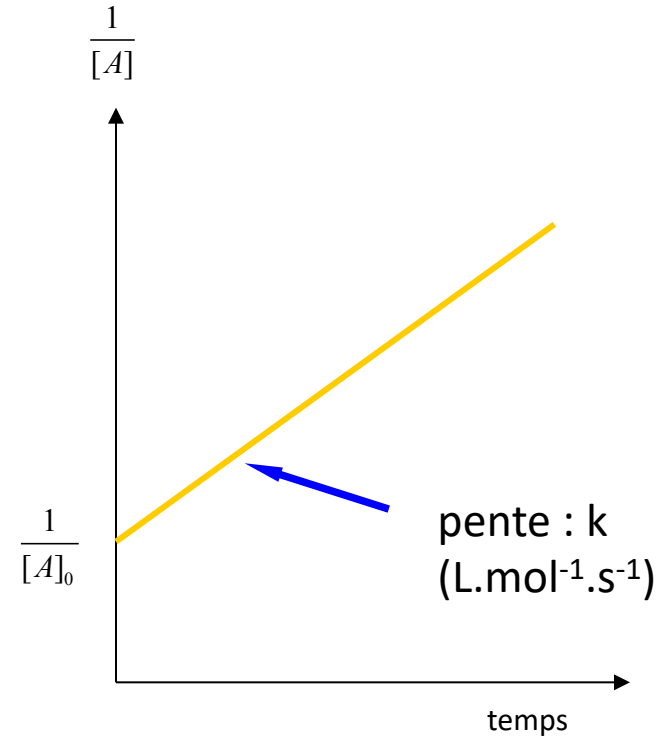


Réactions d'ordre 2



Loi de vitesse de deuxième ordre

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



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)

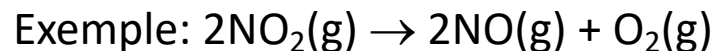
A $\tau_{1/2}$, on peut écrire $[A]_{1/2} = \frac{1}{2}[A]_0$

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: $A \longrightarrow$ Produits

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

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

- Méthode des vitesses initiales
- Méthode des réactifs en excès

Méthode des vitesses initiales



1. On suppose que la vitesse initiale corresponde 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

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

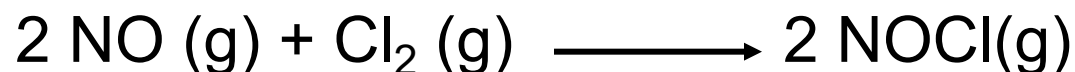
Si on double la concentration initiale de A: $n=2$:

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

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

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

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	$9,08 \times 10^{-5}$

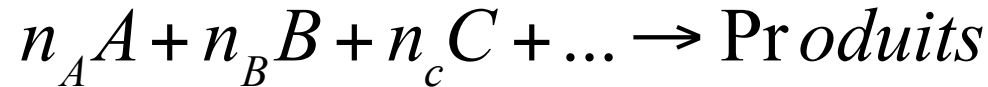
La vitesse double si la concentration initiale de Cl₂ double: ordre partiel 1 (expériences 1 et 2)

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

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] \quad (\text{dans ce cas, \u00e7a correspond aux coefficients stoechiom\u00e9triques})$$

On peut ensuite calculer k, en introduisant v_o, [NO]₀, [Cl₂]₀ dans l\u00e9quation ci-dessus

Méthode des réactifs en excès



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

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

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

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

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

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

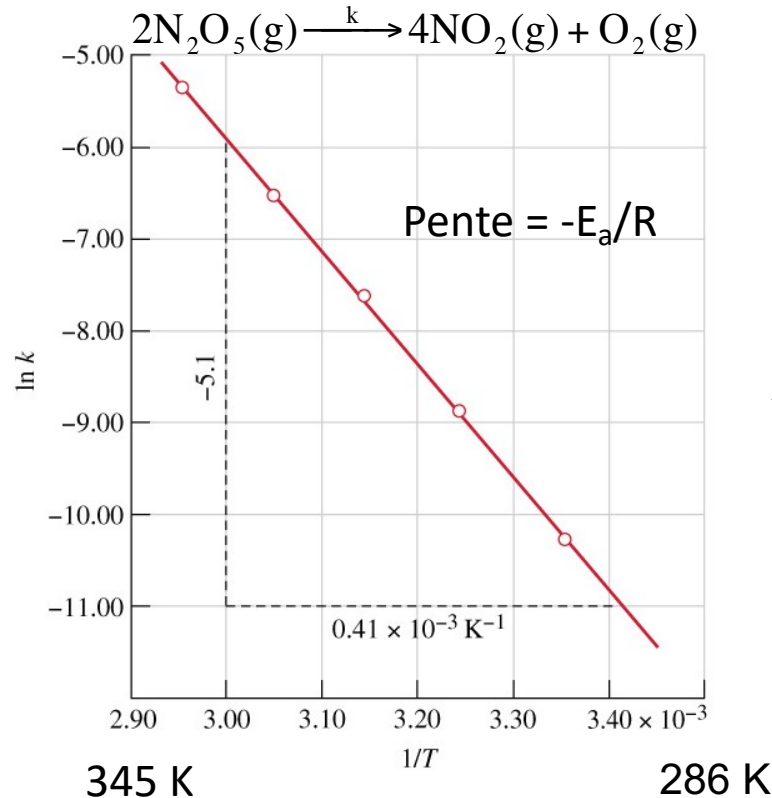
E_a = énergie d'activation (J mol^{-1})

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.

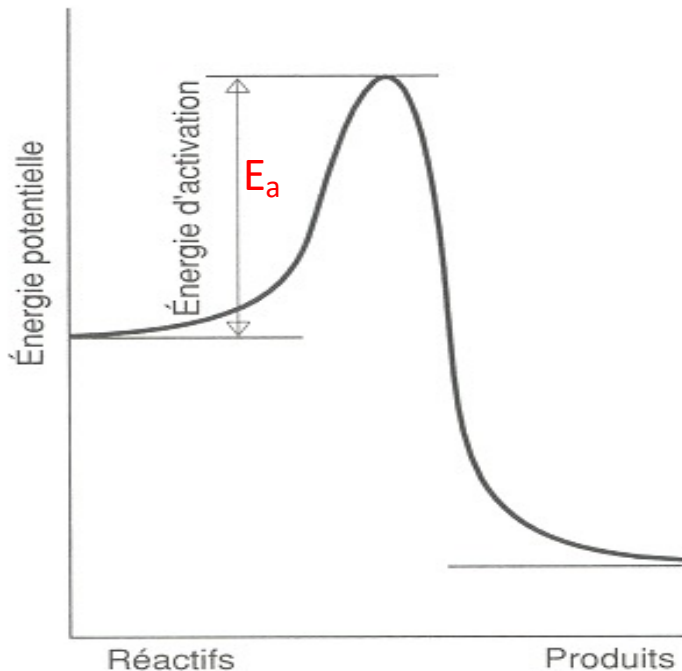
$$k = A_f e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A_f : facteur de fréquence
décrit le nombre de fois que la réaction essaie de passer la barrière d'activation par unité de temps

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$: facteur exponentiel

désigne la fraction des molécules disposant d'une énergie suffisante pour passer la barrière

A_f et E_a sont des valeurs empiriques qui peuvent être interprétées (calculées) selon plusieurs théories (collisions, complexe activé)



Mécanismes de réactions chimiques

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

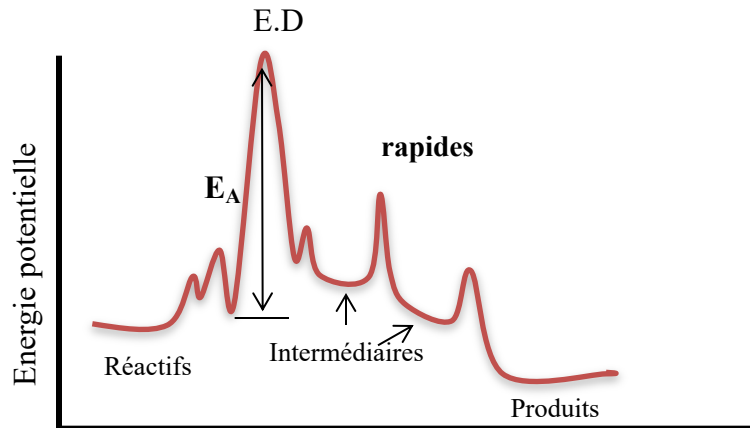
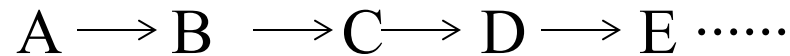
Le **mécanisme réactionnel** explique la loi de vitesse en termes d' une série de **réactions élémentaires**.

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	$A \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]$	1
bimoléculaire	$A + A \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]^2$	2
bimoléculaire	$A + B \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$	2
trimoléculaire	$A + A + A \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]^3$	3
trimoléculaire	$A + A + B \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$	3
trimoléculaire	$A + B + C \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C]$	3

Mécanismes de réaction

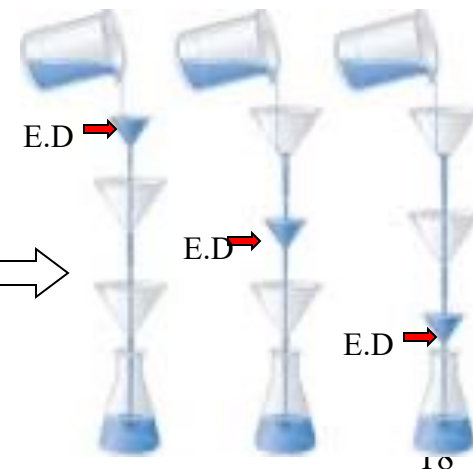
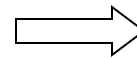
Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)



Avancement de la réaction

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

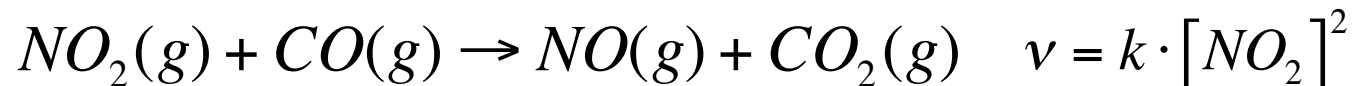
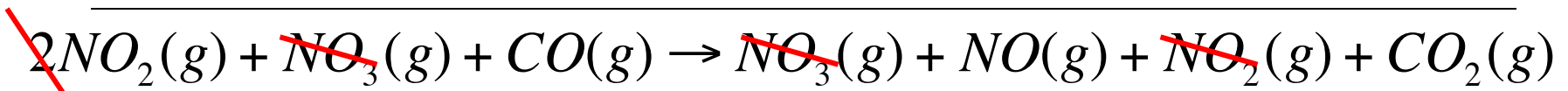
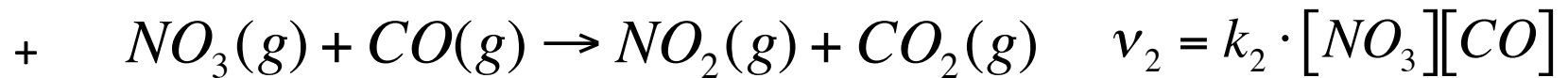
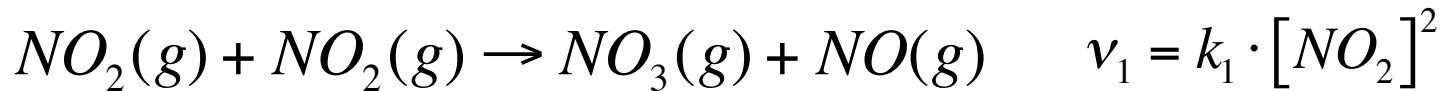


Mécanismes: réactions en plusieurs étapes



Loi de vitesse empirique: $v = k \cdot [NO_2]^2$

Mécanisme réactionnel qui explique la loi de vitesse expérimentale:

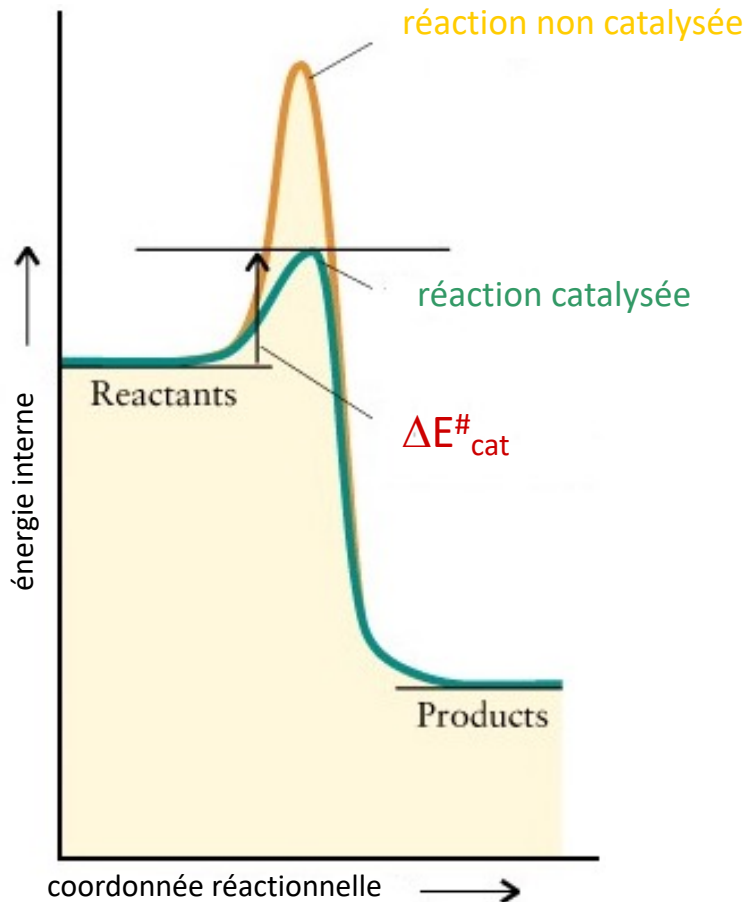


Parce que $k_1 \ll k_2$, la première étape du mécanisme est l' **étape déterminante de vitesse**

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

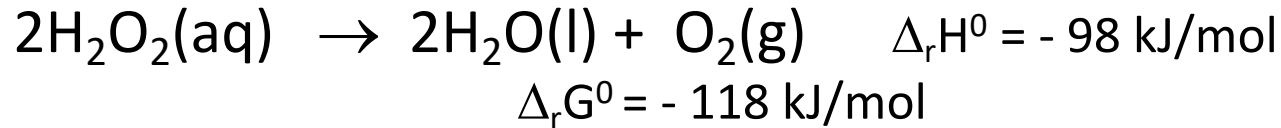
Catalyseur hétérogène

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

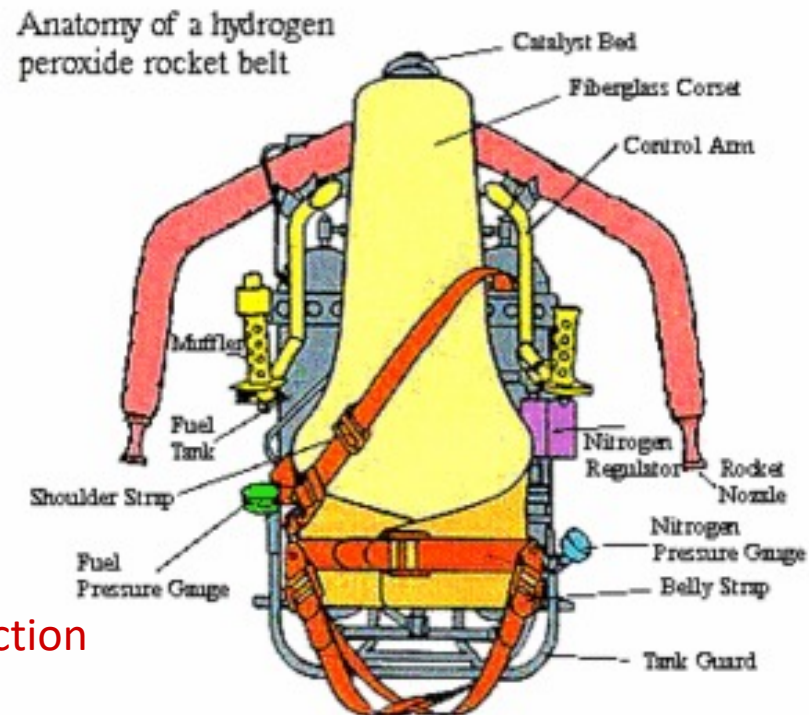


La décomposition de H_2O_2 (eau oxygénée) est une réaction spontanée et exothermique à 1 bar et 25 °C.

Une solution de H_2O_2 est quand même (méta)stable parce que la réaction est très lente $\Rightarrow E_a$ est grande ($\gg RT$).

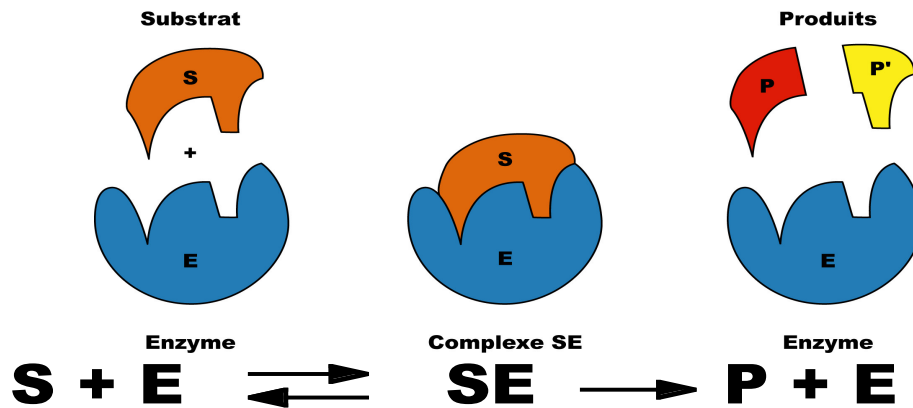
On peut accélérer la décomposition en utilisant un catalyseur, comme le MnO_2 :

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} .

$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$	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