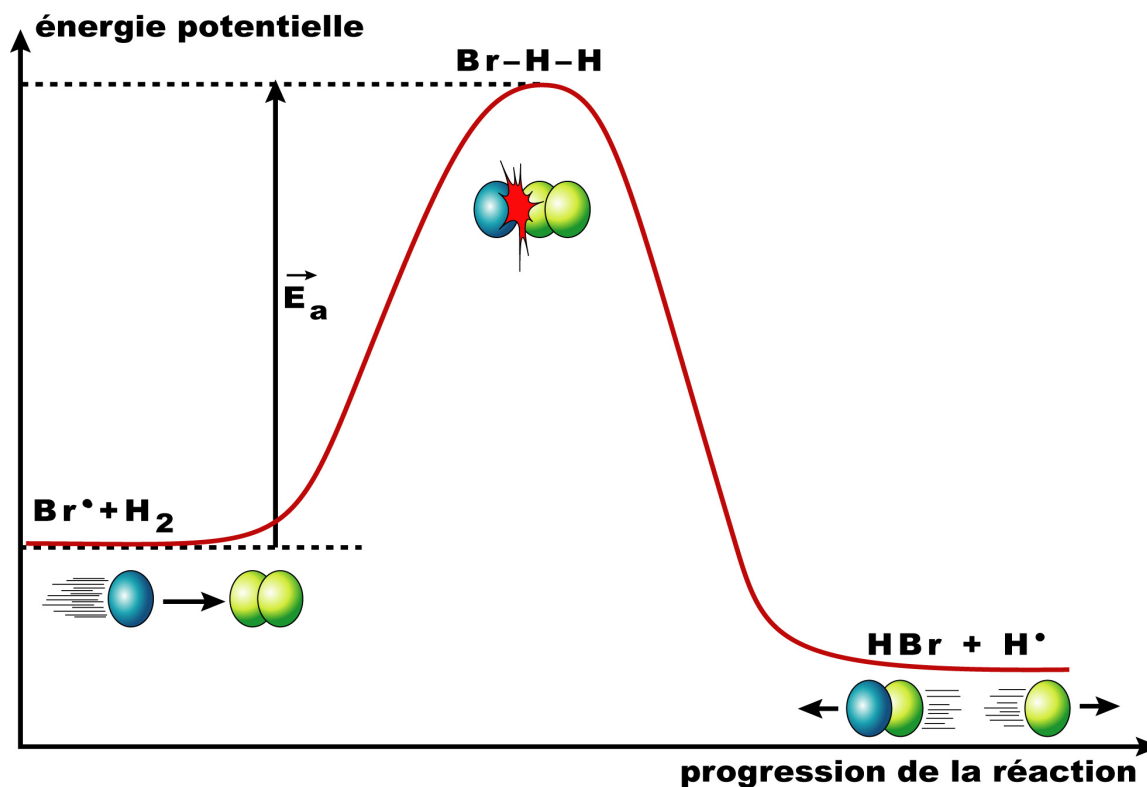


6. La cinétique chimique

Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL

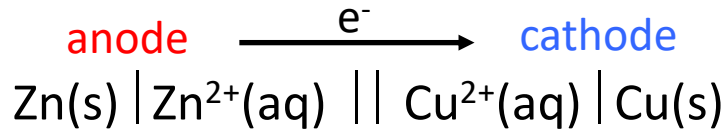


6. La cinétique chimique

RAPPEL

Electrochimie

cellule galvanique (pile)



réaction **a**nodique = **o**xydation

réaction **c**athodique = **r**éduction

Potentiel électrochimique et enthalpie libre $\Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0$ $\left[\frac{C}{mol} \cdot V = \frac{C}{mol} \cdot \frac{J}{C} = J / mol \right]$



$$\Delta E = E_+ - E_- = \left(E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$

Cathode (+)

Anode (-)

L'équation de Nernst $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{R_1} a_{O_2}}{a_{R_2} a_{O_1}} \right) \quad O_1 + R_2 \rightleftharpoons R_1 + O_2$

Loi de Faraday - Electrolyse $m = M \cdot n = M \cdot \frac{Q}{z \cdot F} = M \cdot \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$

Programme du cours

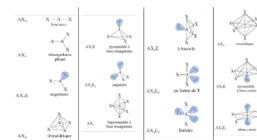
1. Structure de la matière (1 + 2)

modèle atomique, interaction photons/matière, classification périodique des éléments.



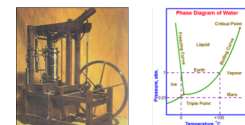
2. Liaisons chimiques et réactivité (3 + 4)

différents types de liaison, hybridation, géométries de molécules, Quantités chimiques. réaction équilibrée, réaction complète, stœchiométrie.



3. Thermodynamique (5 + 6)

énergie chimique, enthalpie, entropie, trois principes de la thermodynamique. Thermodynamique des mélanges, Équilibres chimiques



4. Acides et bases (7)

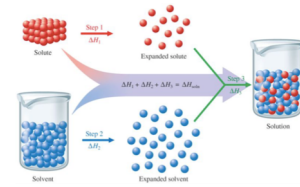
modèle de Bronsted, pK_a et pK_b , Lewis acide, solutions tampon, titrage.

Acid	Base
HCl	Cl^-
HNO_3	NO_3^-
H_2SO_4	HSO_4^-
H_2SO_4	SO_4^{2-}
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$
H_3PO_4	HPO_4^{2-}
H_3PO_4	PO_4^{3-}
H_2CO_3	HCO_3^-
H_2CO_3	CO_3^{2-}
CH_3COOH	CH_3COO^-
H_2O	OH^-
NH_4^+	NH_3
H_2O	H^+
Al^{3+}	OH^-
Fe^{3+}	OH^-
Cr^{3+}	OH^-
Mn^{2+}	OH^-
Zn^{2+}	OH^-
Ni^{2+}	OH^-
Cu^{2+}	OH^-
Pb^{2+}	OH^-
Sn^{2+}	OH^-
Bi^{3+}	OH^-
Sb^{3+}	OH^-
As^{3+}	OH^-
Sn^{4+}	OH^-
Pb^{4+}	OH^-
Bi^{5+}	OH^-
Sb^{5+}	OH^-
As^{5+}	OH^-
Cr^{6+}	OH^-
Mn^{7+}	OH^-
Fe^{6+}	OH^-
Co^{6+}	OH^-
Ni^{6+}	OH^-
Zn^{6+}	OH^-
Pb^{6+}	OH^-
Sn^{6+}	OH^-
Bi^{7+}	OH^-
Sb^{7+}	OH^-
As^{7+}	OH^-
Cr^{7+}	OH^-
Mn^{8+}	OH^-
Fe^{8+}	OH^-
Co^{8+}	OH^-
Ni^{8+}	OH^-
Zn^{8+}	OH^-
Pb^{8+}	OH^-
Sn^{8+}	OH^-
Bi^{9+}	OH^-
Sb^{9+}	OH^-
As^{9+}	OH^-
Cr^{10+}	OH^-
Mn^{11+}	OH^-
Fe^{12+}	OH^-
Co^{13+}	OH^-
Ni^{14+}	OH^-
Zn^{15+}	OH^-
Pb^{16+}	OH^-
Sn^{17+}	OH^-
Bi^{18+}	OH^-
Sb^{19+}	OH^-
As^{20+}	OH^-
Cr^{21+}	OH^-
Mn^{22+}	OH^-
Fe^{23+}	OH^-
Co^{24+}	OH^-
Ni^{25+}	OH^-
Zn^{26+}	OH^-
Pb^{27+}	OH^-
Sn^{28+}	OH^-
Bi^{29+}	OH^-
Sb^{30+}	OH^-
As^{31+}	OH^-
Cr^{32+}	OH^-
Mn^{33+}	OH^-
Fe^{34+}	OH^-
Co^{35+}	OH^-
Ni^{36+}	OH^-
Zn^{37+}	OH^-
Pb^{38+}	OH^-
Sn^{39+}	OH^-
Bi^{40+}	OH^-
Sb^{41+}	OH^-
As^{42+}	OH^-
Cr^{43+}	OH^-
Mn^{44+}	OH^-
Fe^{45+}	OH^-
Co^{46+}	OH^-
Ni^{47+}	OH^-
Zn^{48+}	OH^-
Pb^{49+}	OH^-
Sn^{50+}	OH^-
Bi^{51+}	OH^-
Sb^{52+}	OH^-
As^{53+}	OH^-
Cr^{54+}	OH^-
Mn^{55+}	OH^-
Fe^{56+}	OH^-
Co^{57+}	OH^-
Ni^{58+}	OH^-
Zn^{59+}	OH^-
Pb^{60+}	OH^-
Sn^{61+}	OH^-
Bi^{62+}	OH^-
Sb^{63+}	OH^-
As^{64+}	OH^-
Cr^{65+}	OH^-
Mn^{66+}	OH^-
Fe^{67+}	OH^-
Co^{68+}	OH^-
Ni^{69+}	OH^-
Zn^{70+}	OH^-
Pb^{71+}	OH^-
Sn^{72+}	OH^-
Bi^{73+}	OH^-
Sb^{74+}	OH^-
As^{75+}	OH^-
Cr^{76+}	OH^-
Mn^{77+}	OH^-
Fe^{78+}	OH^-
Co^{79+}	OH^-
Ni^{80+}	OH^-
Zn^{81+}	OH^-
Pb^{82+}	OH^-
Sn^{83+}	OH^-
Bi^{84+}	OH^-
Sb^{85+}	OH^-
As^{86+}	OH^-
Cr^{87+}	OH^-
Mn^{88+}	OH^-
Fe^{89+}	OH^-
Co^{90+}	OH^-
Ni^{91+}	OH^-
Zn^{92+}	OH^-
Pb^{93+}	OH^-
Sn^{94+}	OH^-
Bi^{95+}	OH^-
Sb^{96+}	OH^-
As^{97+}	OH^-
Cr^{98+}	OH^-
Mn^{99+}	OH^-
Fe^{100+}	OH^-
Co^{101+}	OH^-
Ni^{102+}	OH^-
Zn^{103+}	OH^-
Pb^{104+}	OH^-
Sn^{105+}	OH^-
Bi^{106+}	OH^-
Sb^{107+}	OH^-
As^{108+}	OH^-
Cr^{109+}	OH^-
Mn^{110+}	OH^-
Fe^{111+}	OH^-
Co^{112+}	OH^-
Ni^{113+}	OH^-
Zn^{114+}	OH^-
Pb^{115+}	OH^-
Sn^{116+}	OH^-
Bi^{117+}	OH^-
Sb^{118+}	OH^-
As^{119+}	OH^-
Cr^{120+}	OH^-
Mn^{121+}	OH^-
Fe^{122+}	OH^-
Co^{123+}	OH^-
Ni^{124+}	OH^-
Zn^{125+}	OH^-
Pb^{126+}	OH^-
Sn^{127+}	OH^-
Bi^{128+}	OH^-
Sb^{129+}	OH^-
As^{130+}	OH^-
Cr^{131+}	OH^-
Mn^{132+}	OH^-
Fe^{133+}	OH^-
Co^{134+}	OH^-
Ni^{135+}	OH^-
Zn^{136+}	OH^-
Pb^{137+}	OH^-
Sn^{138+}	OH^-
Bi^{139+}	OH^-
Sb^{140+}	OH^-
As^{141+}	OH^-
Cr^{142+}	OH^-
Mn^{143+}	OH^-
Fe^{144+}	OH^-
Co^{145+}	OH^-
Ni^{146+}	OH^-
Zn^{147+}	OH^-
Pb^{148+}	OH^-
Sn^{149+}	OH^-
Bi^{150+}	OH^-
Sb^{151+}	OH^-
As^{152+}	OH^-
Cr^{153+}	OH^-
Mn^{154+}	OH^-
Fe^{155+}	OH^-
Co^{156+}	OH^-
Ni^{157+}	OH^-
Zn^{158+}	OH^-
Pb^{159+}	OH^-
Sn^{160+}	OH^-
Bi^{161+}	OH^-
Sb^{162+}	OH^-
As^{163+}	OH^-
Cr^{164+}	OH^-
Mn^{165+}	OH^-
Fe^{166+}	OH^-
Co^{167+}	OH^-
Ni^{168+}	OH^-
Zn^{169+}	OH^-
Pb^{170+}	OH^-
Sn^{171+}	OH^-
Bi^{172+}	OH^-
Sb^{173+}	OH^-
As^{174+}	OH^-
Cr^{175+}	OH^-
Mn^{176+}	OH^-
Fe^{177+}	OH^-
Co^{178+}	OH^-
Ni^{179+}	OH^-
Zn^{180+}	OH^-
Pb^{181+}	OH^-
Sn^{182+}	OH^-
Bi^{183+}	OH^-
Sb^{184+}	OH^-
As^{185+}	OH^-
Cr^{186+}	OH^-
Mn^{187+}	OH^-
Fe^{188+}	OH^-
Co^{189+}	OH^-
Ni^{190+}	OH^-
Zn^{191+}	OH^-
Pb^{192+}	OH^-
Sn^{193+}	OH^-
Bi^{194+}	OH^-
Sb^{195+}	OH^-
As^{196+}	OH^-
Cr^{197+}	OH^-
Mn^{198+}	OH^-
Fe^{199+}	OH^-
Co^{200+}	OH^-
Ni^{201+}	OH^-
Zn^{202+}	OH^-
Pb^{203+}	OH^-
Sn^{204+}	OH^-
Bi^{205+}	OH^-
Sb^{206+}	OH^-
As^{207+}	OH^-
Cr^{208+}	OH^-
Mn^{209+}	OH^-
Fe^{210+}	OH^-
Co^{211+}	OH^-
Ni^{212+}	OH^-
Zn^{213+}	OH^-
Pb^{214+}	OH^-
Sn^{215+}	OH^-
Bi^{216+}	OH^-
Sb^{217+}	OH^-
As^{218+}	OH^-
Cr^{219+}	OH^-
Mn^{220+}	OH^-
Fe^{221+}	OH^-
Co^{222+}	OH^-
Ni^{223+}	OH^-
Zn^{224+}	OH^-
Pb^{225+}	OH^-
Sn^{226+}	OH^-
Bi^{227+}	OH^-
Sb^{228+}	OH^-
As^{229+}	OH^-
Cr^{230+}	OH^-
Mn^{231+}	OH^-
Fe^{232+}	OH^-
Co^{233+}	OH^-
Ni^{234+}	OH^-
Zn^{235+}	OH^-
Pb^{236+}	OH^-
Sn^{237+}	OH^-
Bi^{238+}	OH^-
Sb^{239+}	OH^-
As^{240+}	OH^-
Cr^{241+}	OH^-
Mn^{242+}	OH^-
Fe^{243+}	OH^-
Co^{244+}	OH^-
Ni^{245+}	OH^-
Zn^{246+}	OH^-
Pb^{247+}	OH^-
Sn^{248+}	OH^-
Bi^{249+}	OH^-
Sb^{250+}	OH^-
As^{251+}	OH^-
Cr^{252+}	OH^-
Mn^{253+}	OH^-
Fe^{254+}	OH^-
Co^{255+}	OH^-
Ni^{256+}	OH^-
Zn^{257+}	OH^-
Pb^{258+}	OH^-
Sn^{259+}	OH^-
Bi^{260+}	OH^-
Sb^{261+}	OH^-
As^{262+}	OH^-
Cr^{263+}	OH^-
Mn^{264+}	OH^-
Fe^{265+}	OH^-
Co^{266+}	OH^-
Ni^{267+}	OH^-
Zn^{268+}	OH^-
Pb^{269+}	OH^-
Sn^{270+}	OH^-
Bi^{271+}	OH^-
Sb^{272+}	OH^-
As^{273+}	OH^-
Cr^{274+}	OH^-
Mn^{275+}	OH^-
Fe^{276+}	OH^-
Co^{277+}	OH^-
Ni^{278+}	OH^-
Zn^{279+}	OH^-
Pb^{280+}	OH^-
Sn^{281+}	OH^-
Bi^{282+}	OH^-
Sb^{283+}	OH^-
As^{284+}	OH^-
Cr^{285+}	OH^-
Mn^{286+}	OH^-
Fe^{287+}	OH^-
Co^{288+}	OH^-
Ni^{289+}	OH^-
Zn^{290+}	OH^-
Pb^{291+}	OH^-
Sn^{292+}	OH^-
Bi^{293+}	OH^-
Sb^{294+}	OH^-
As^{295+}	OH^-
Cr^{296+}	OH^-
Mn^{297+}	OH^-
Fe^{298+}	OH^-
Co^{299+}	OH^-
Ni^{300+}	OH^-
Zn^{301+}	OH^-
Pb^{302+}	OH^-
Sn^{303+}	OH^-
Bi^{304+}	OH^-
Sb^{305+}	OH^-
As^{306+}	OH^-
Cr^{307+}	OH^-
Mn^{308+}	OH^-
Fe^{309+}	OH^-
Co^{310+}	OH^-
Ni^{311+}	OH^-
Zn^{312+}	OH^-
Pb^{313+}	OH^-
Sn^{314+}	OH^-
Bi^{315+}	OH^-
Sb^{316+}	OH^-
As^{317+}	OH^-
Cr^{318+}	OH^-
Mn^{319+}	OH^-
Fe^{320+}	OH^-
Co^{321+}	OH^-
Ni^{322+}	OH^-
Zn^{323+}	OH^-
Pb^{324+}	OH^-
Sn^{325+}	OH^-
Bi^{326+}	OH^-
Sb^{327+}	OH^-
As^{328+}	OH^-
Cr^{329+}	OH^-
Mn^{330+}	OH^-
Fe^{331+}	OH^-
Co^{332+}	OH^-
Ni^{333+}	OH^-
Zn^{334+}	OH^-
Pb^{335+}	OH^-
Sn^{336+}	OH^-
Bi^{337+}	OH^-
Sb^{338+}	OH^-
As^{339+}	OH^-
Cr^{340+}	OH^-
Mn^{341+}	OH^-
Fe^{342+}	OH^-
Co^{343+}	OH^-
Ni^{344+}	OH^-
Zn^{345+}	OH^-
Pb^{346+}	OH^-
Sn^{347+}	OH^-
Bi^{348+}	OH^-
Sb^{349+}	OH^-
As^{350+}	OH^-
Cr^{351+}	OH^-
Mn^{352+}	OH^-

Programme du cours

7. Propriétés des solutions (11)

Enthalpie de dissolution, Produit de solubilité, Loi de Henry (solution d'un gaz dans l'eau), Propriétés colligatives des solutions



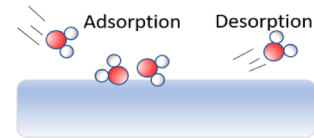
8. Propriétés des métaux (12)

Liaison et structure des bandes, structure cristalline, Phonon, propriétés thermique, propriétés électrique, propriétés magnétique, alliages. Complexes des métaux de transition

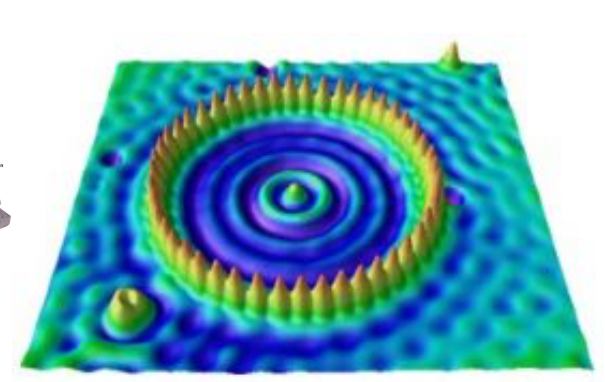
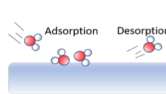
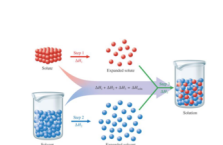
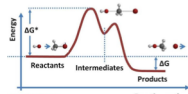
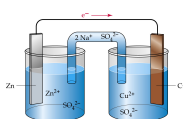
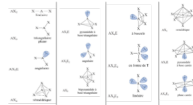
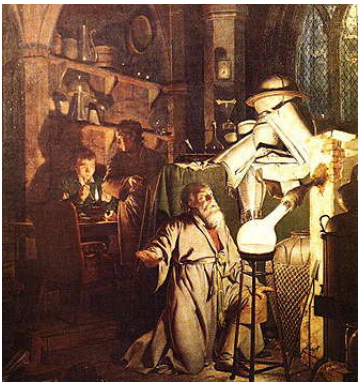


9. Chimie de la surface (13)

Structure de la surface, énergie de la surface, physisorption, chimiesorption, Thermo désorption, Spectroscopie



10. Résumé (14)



6. La cinétique chimique

SOMMAIRE 6. La cinétique chimique

6.1. Vitesse de réaction

6.1.1. Loi de vitesse: influence de la stoechiométrie

6.1.2. Réactions d'ordre zéro

6.1.3. Réactions d'ordre 1

6.1.4 Temps de demi-réaction (demi-vie) $t_{1/2}$

6.1.5. Réactions d'ordre 2

6.1.6. Temps de demi-réaction (ordre 2)

6.2 Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2

6.3. Déterminer les ordres de réaction

6.3.1. Méthode des vitesses initiales

6.3.2. Méthode des réactifs en excès

6.4. Influence de la température sur la vitesse de réaction

6.4.1. Energie d'activation E_a

6.4.2. Interprétation de l'énergie d'activation

6.4.3. Efficacité des collisions

6.4.4. Influence de la température: énergie d'activation

6. La cinétique chimique

SOMMAIRE 6. La cinétique chimique

6.5. Mécanismes des réactions chimiques

6.6. Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)

6.6.1. Réactions successives

6.7. Catalyseur d'une réaction

6.7.1. La catalyse hétérogène

6.8. Procédé Haber -Bosch

6.8.1. Conversion et vitesse procédé Haber -Bosch

6.8.2. Catalyseur: synthèse de l'ammoniac

6.8.3. Mécanisme de la synthèse catalysée d'ammoniac (NH_3)

6.8.4. Validation du modèle cinétique

6.8.5. Biosynthèse de l'ammoniac: nitrogénase bactérienne

6.9. Catalyse enzymatique

6.9.1. Cinétique enzymatique

6.9.2. Relation de Michaelis - Menten

6. La cinétique chimique

EXPERIENCE:

Explosion de farine



6. La cinétique chimique

EXPERIENCE:

Explosion de farine



6. La cinétique chimique

6.1 Vitesse de la 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.

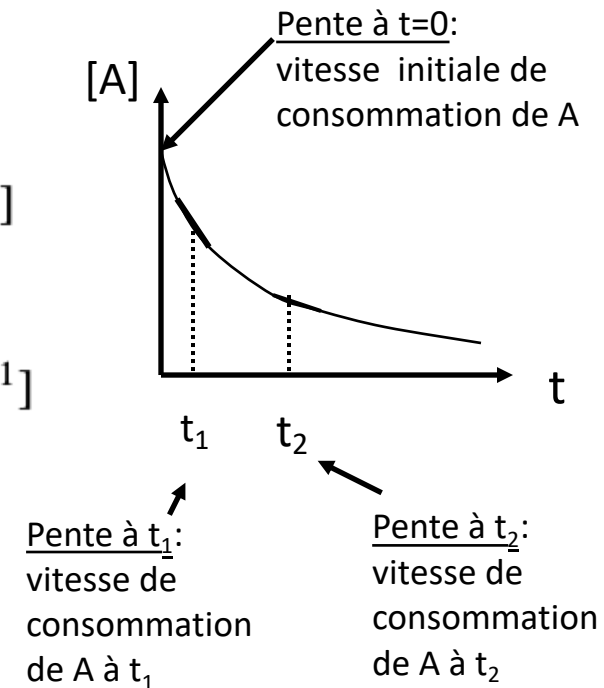


Vitesse de **consommation** de A: $v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

Vitesse de **production** de M: $v_M = +\frac{d[M]}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

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

$$v = -\frac{1}{n_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n_M} \frac{d[M]}{dt} = +\frac{1}{n_N} \frac{d[N]}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$



6. La cinétique chimique

6.1.1. Loi de vitesse: influence de la stoechiométrie



$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad \text{LOI EMPIRIQUE}$$

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

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 stoechiométriques ni des nombres entiers et sont obtenus expérimentalement.

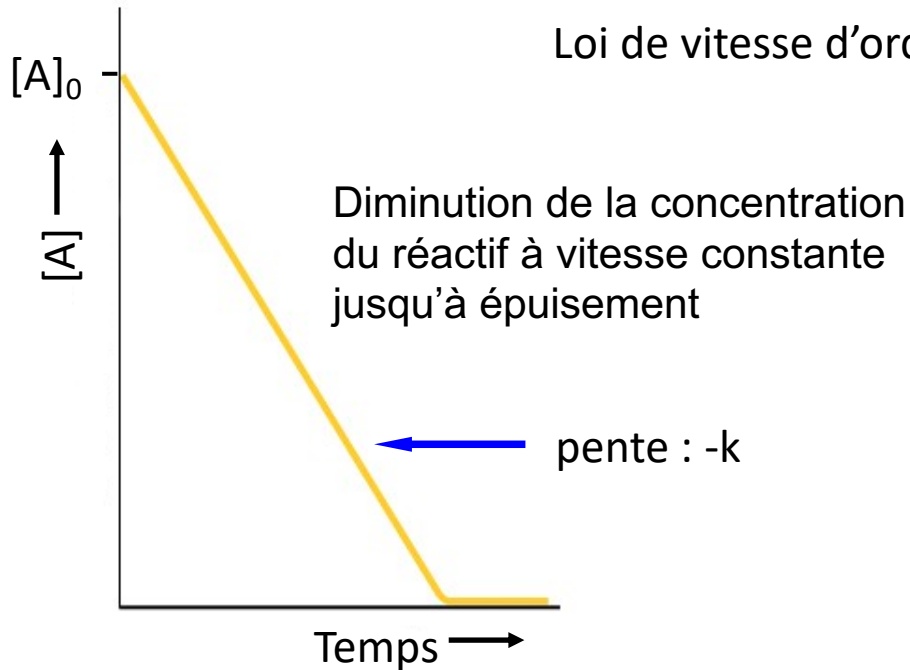
Remarque. En cinétique on considère que les réactions sont unidirectionnelles. Pour traiter le cas d'une réaction se déroulant dans les 2 sens, on considère les 2 réactions opposées de manière séparée. (pas de terme correspondant aux produits dans l'équation.)

6. La cinétique chimique

6.1.2. Réactions d'ordre zéro



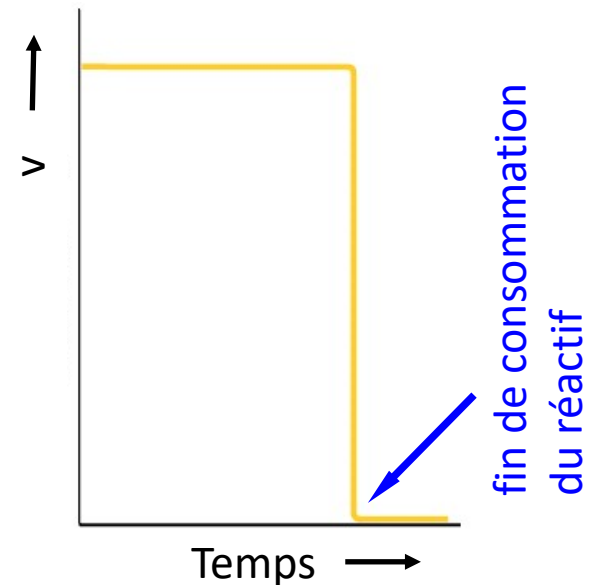
Loi de vitesse d'ordre 0



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \text{ [mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$$

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

$$[A] = [A]_0 - k \cdot t$$

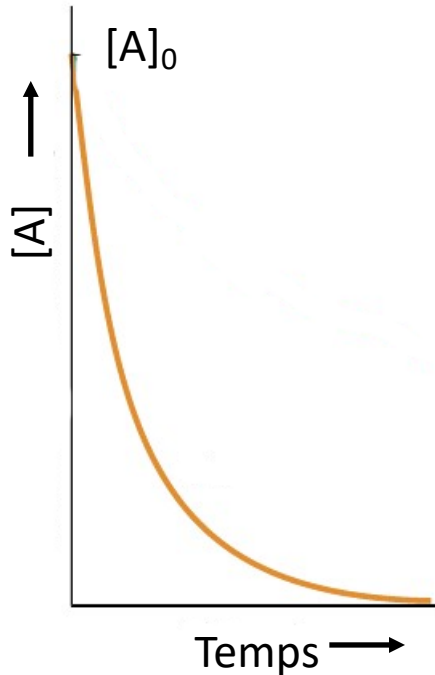


➔ La vitesse de la réaction est indépendante de la concentration des réactifs

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

6. La cinétique chimique

6.1.3. Réactions d'ordre 1



Loi de vitesse de 1^{ère} ordre

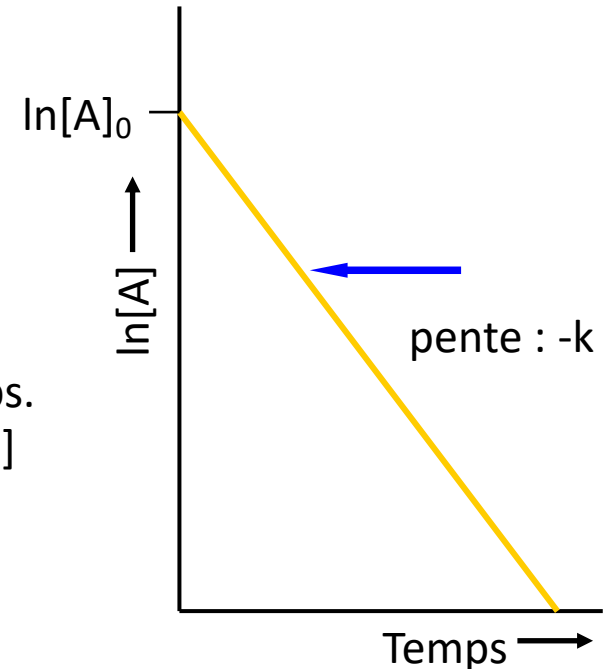
$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

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

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k \cdot t}$$

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

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



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

Exemple:

Désintégration radioactive

6. La cinétique chimique

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

6. La cinétique chimique

Solution:

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

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

$\swarrow$ $\swarrow$ $\nwarrow$
 $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ $[\text{s}^{-1}]$ $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

6. La cinétique chimique

6.1.4 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:

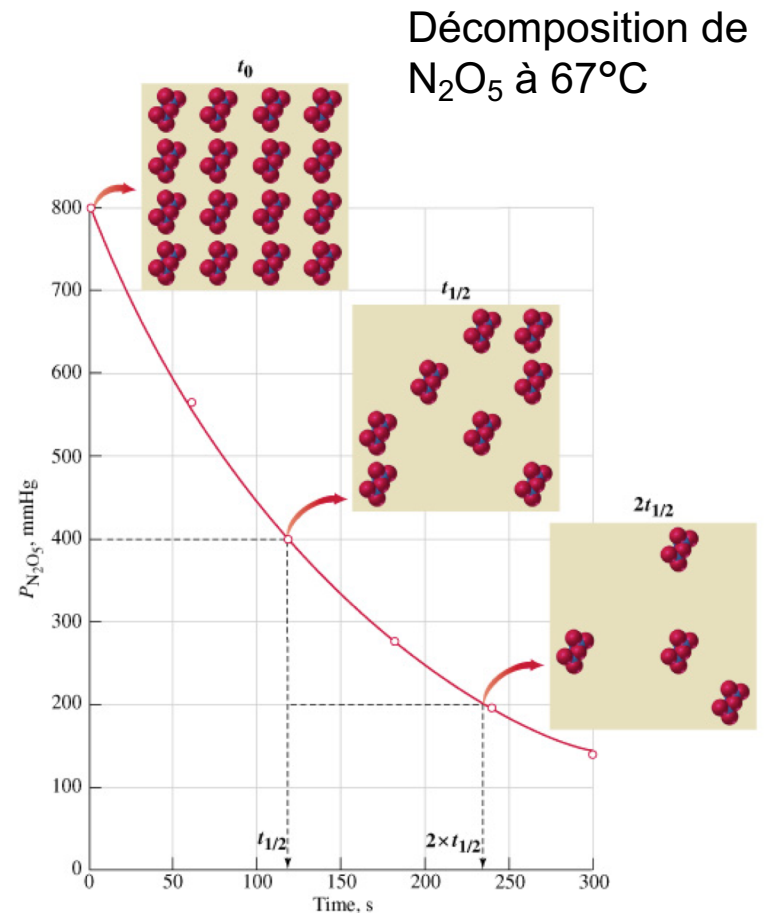
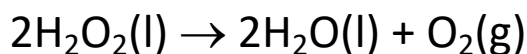
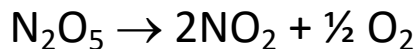
$$[A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$$

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

Pour une réaction d'ordre un, le temps de demi-vie

$\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration !

Exemple:

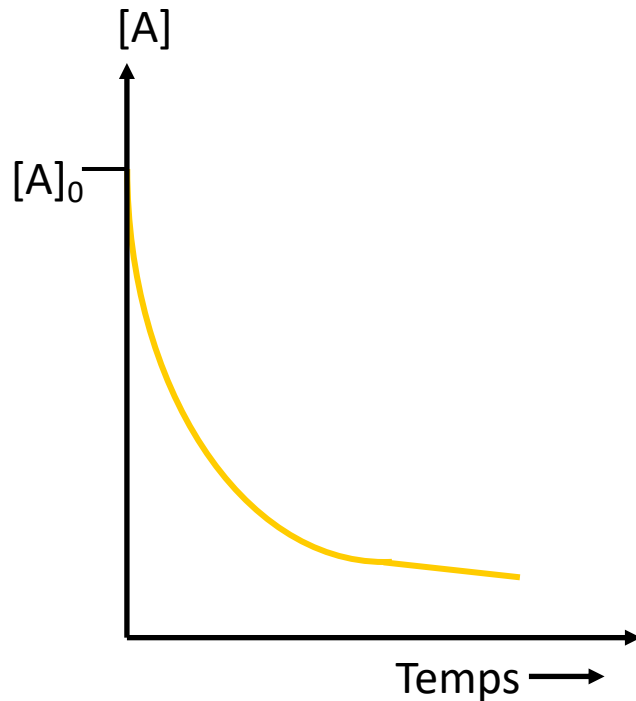


6. La cinétique chimique

6.1.5. Réactions d'ordre 2



Loi de vitesse de 2^{ème} ordre



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

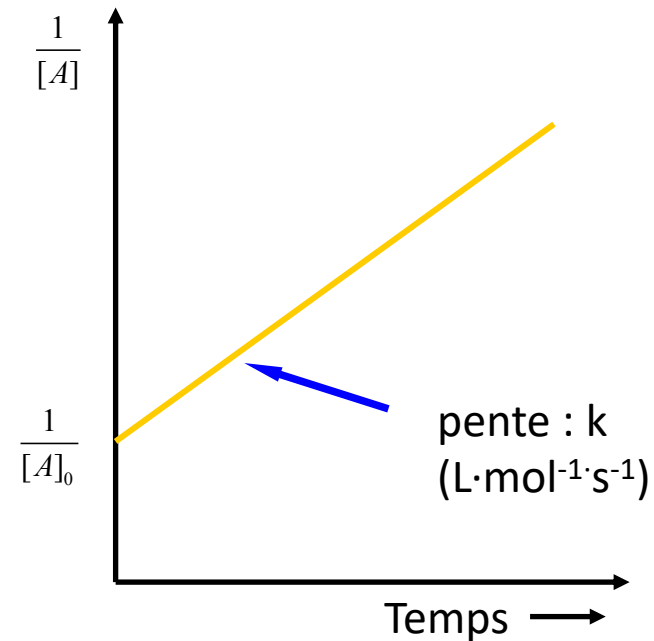
$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -kt$$

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

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

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

Séparation des variables
et intégration entre 0 et t



6. La cinétique chimique

6.1.6. Temps de demi-réaction (ordre 2)



A $\tau_{1/2}$, on peut écrire

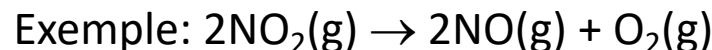
$$[A]_{1/2} = \frac{1}{2}[A]_0$$

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

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

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

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



6. La cinétique chimique

6.2 Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2

0 ordre: $A \longrightarrow$ Produits

1 ordre: $A \longrightarrow$ Produits

2 ordre: $2A \longrightarrow$ Produits

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

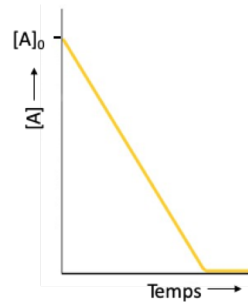
6. La cinétique chimique

6.3. Déterminer les ordres de réaction

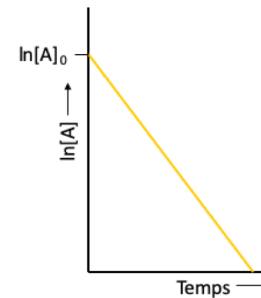
1. Réactions avec un réactif:



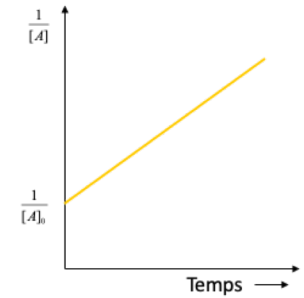
- graphes de $[A]$, $\ln [A]$, $1/A$ vs t



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



$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



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

- temps de demi-vie $t_{1/2}$

2. Réactions avec plusieurs réactifs:



- Méthode des vitesses initiales
- Méthode des réactifs en excès

6. La cinétique chimique

EXAMPLE Réactions avec un réactif, quelle est l'ordre de la réaction?



t [s]	[A]		ln[A]	1/[A]
0	100.000		4.605	0.010
30	74.082		4.305	0.013
60	54.881		4.005	0.018
90	40.657		3.705	0.025
120	30.119		3.405	0.033

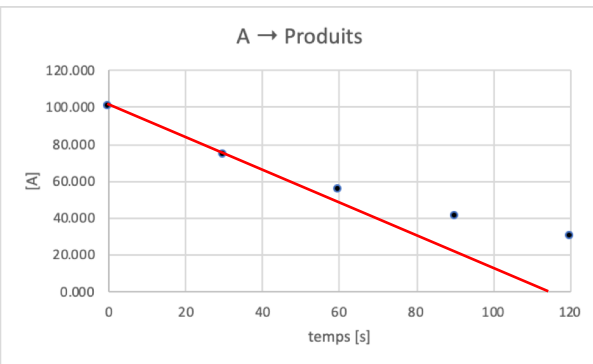
6. La cinétique chimique

EXAMPLE Réactions avec un réactif

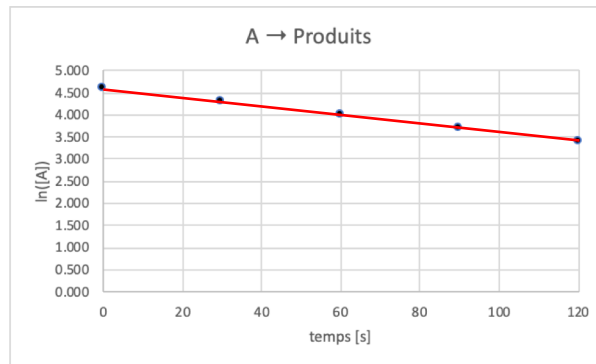


t [s]	[A]	ln[A]	1/[A]
0	100.000	4.605	0.010
30	74.082	4.305	0.013
60	54.881	4.005	0.018
90	40.657	3.705	0.025
120	30.119	3.405	0.033

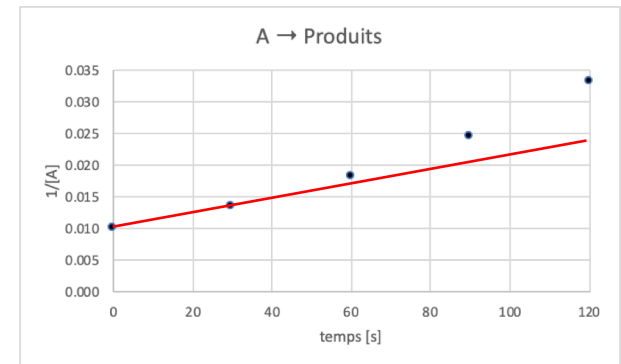
[A] vs. t



ln[A] vs. t



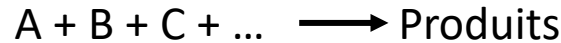
1/[A] vs. t



La concentration de A est mesurée en fonction du temps et [A] vs. t, ln [A] vs t et 1 / [A] vs t. Ce n'est que dans le graphique ln [A] vs t que l'on obtient une ligne droite, donc l'ordre de réaction est 1.

6. La cinétique chimique

6.3.1. 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

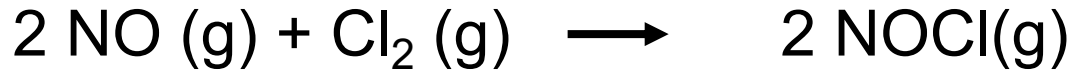
$$\begin{aligned} v_0 &= k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \\ v'_0 &= k[nA]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \end{aligned} \quad \frac{v'_0}{v_0} = \frac{k[nA]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma}{k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma} = n^\alpha$$

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

si $v'_0/v_0 = 1$	$\alpha = 0$
si $v'_0/v_0 = 2$	$\alpha = 1$
si $v'_0/v_0 = 4$	$\alpha = 2$

6. La cinétique chimique

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)

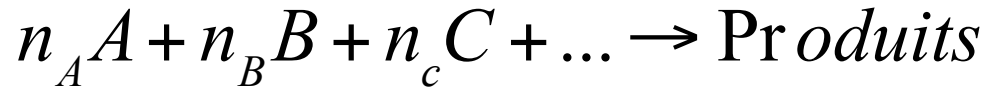
$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$ (dans ce cas, ça correspond aux coefficients stoechiométriques)

On peut ensuite calculer k, en introduisant v_o , $[\text{NO}]_o$, $[\text{Cl}_2]_o$ dans l'équation ci-dessus

$$k = v [\text{NO}]^{-2} [\text{Cl}_2]^{-1} = 2.27 \cdot 10^{-5} \cdot 0.0125^{-2} \cdot 0.0255^{-1} = 5.7 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

6. La cinétique chimique

6.3.2. Méthode des réactifs en excès



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

Pour $[A]_0 \ll [B]_0, [C]_0, \dots$,

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

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

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

6. La cinétique chimique

6.4. 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:

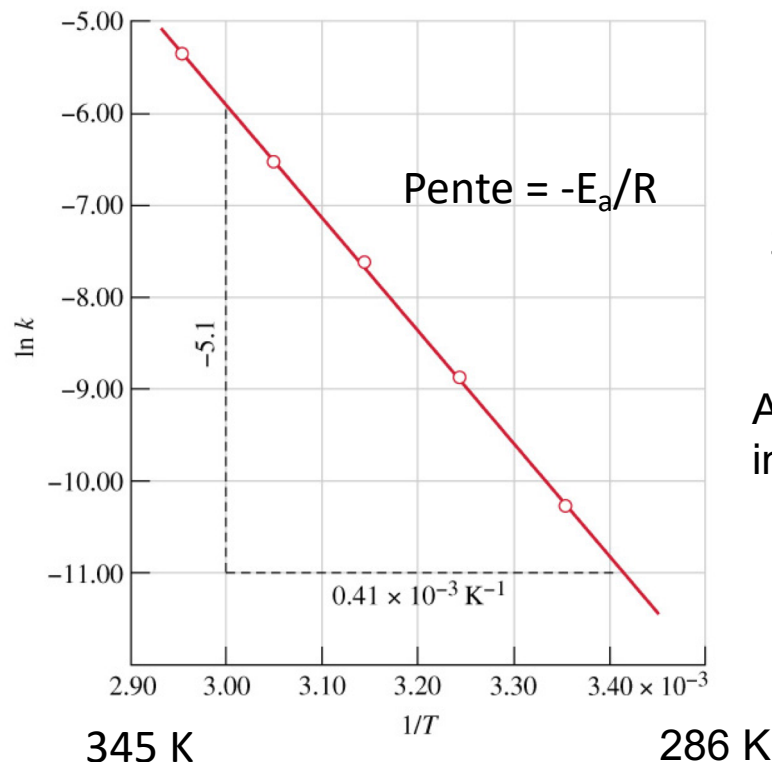
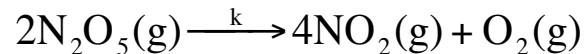
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

A_f = facteur de fréquence

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

R = constante de gaz parfait

T = température absolue (K)



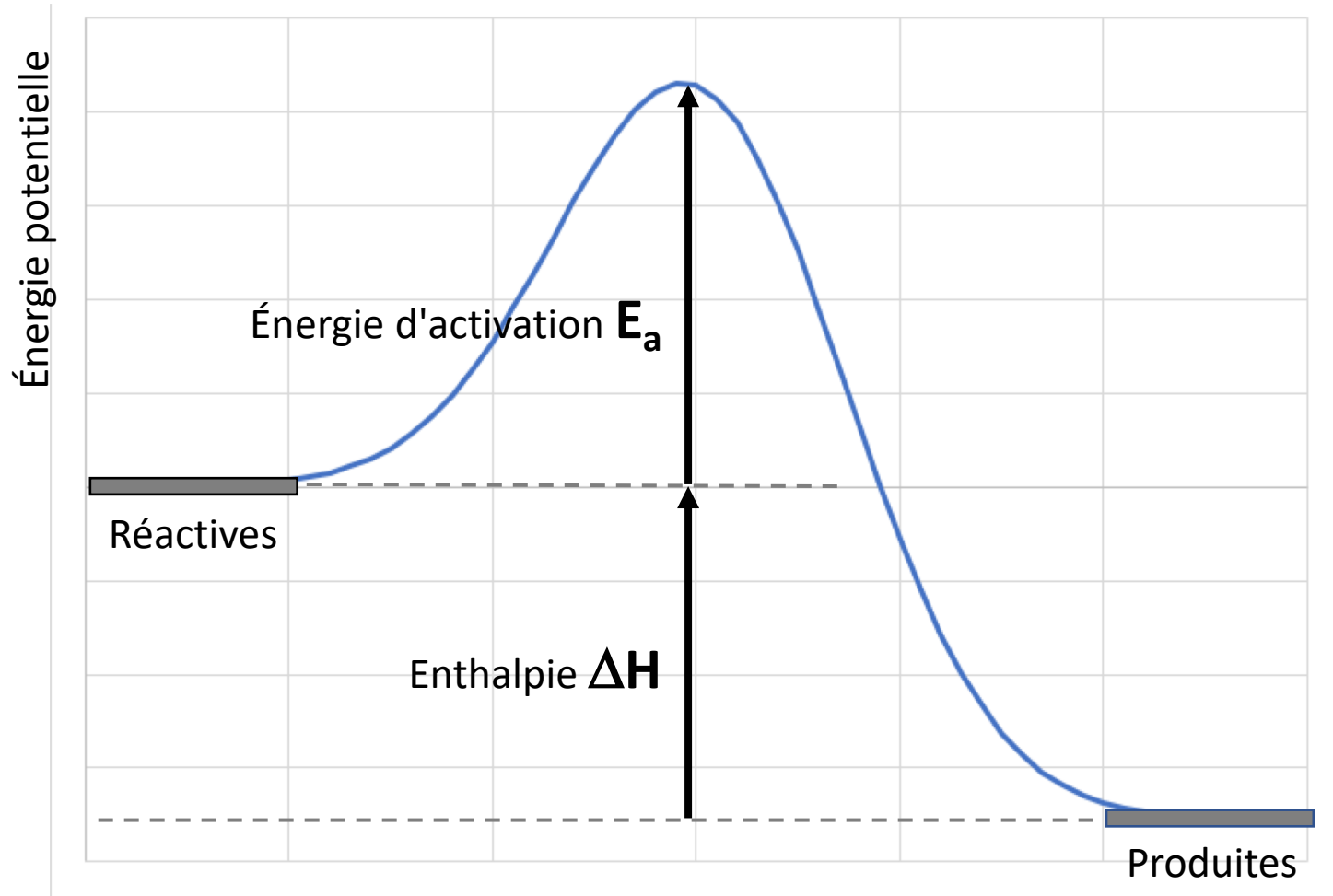
Svante Arrhenius
1856 - 1927

A_f et E_a
indépendants de T

6. La cinétique chimique

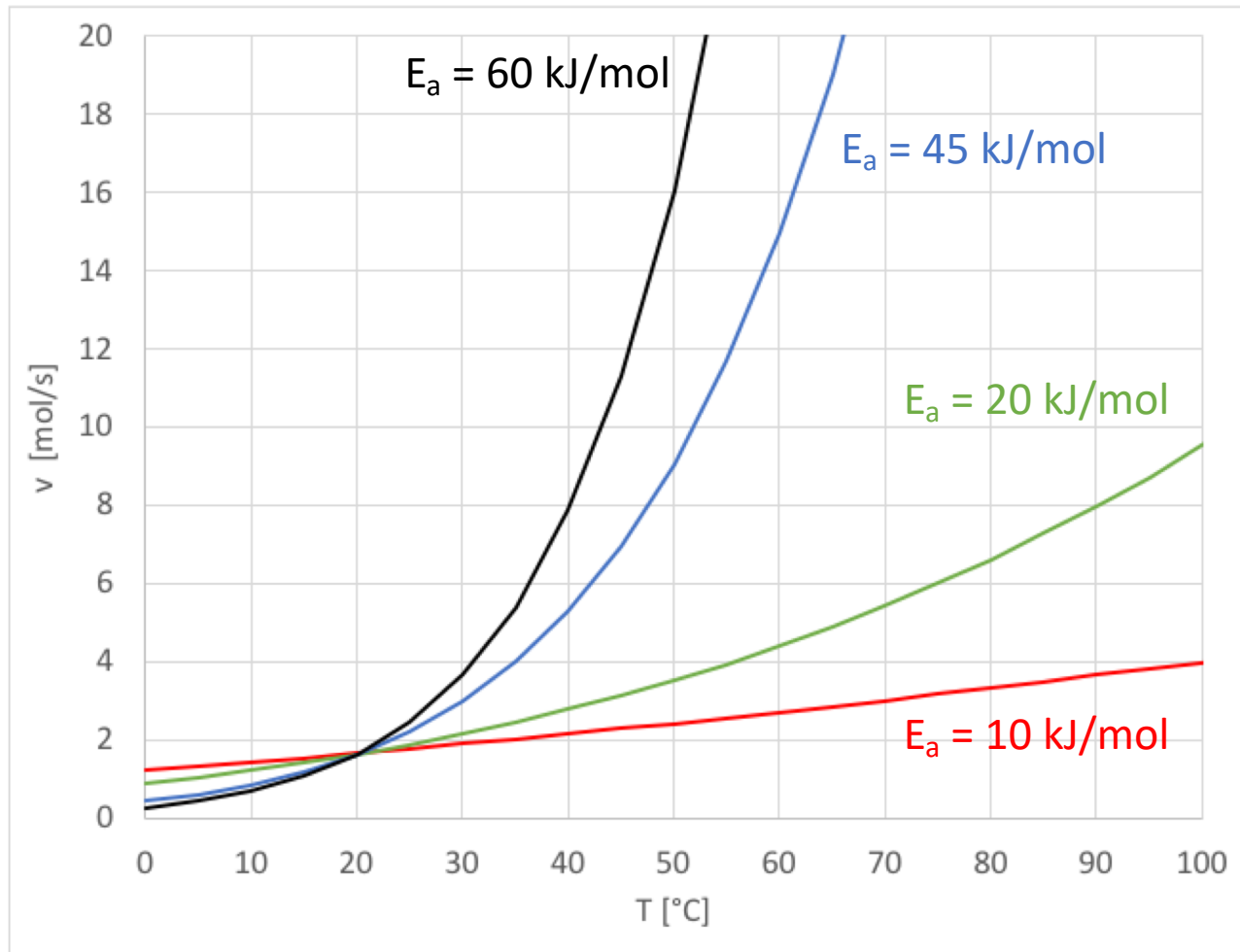
6.4.1. Energie d'activation E_a

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.



6. La cinétique chimique

Example



Dans la plupart des cas la vitesse double approximativement pour une augmentation de la température de 10 K ($E_a \approx 50$ kJ/mol)

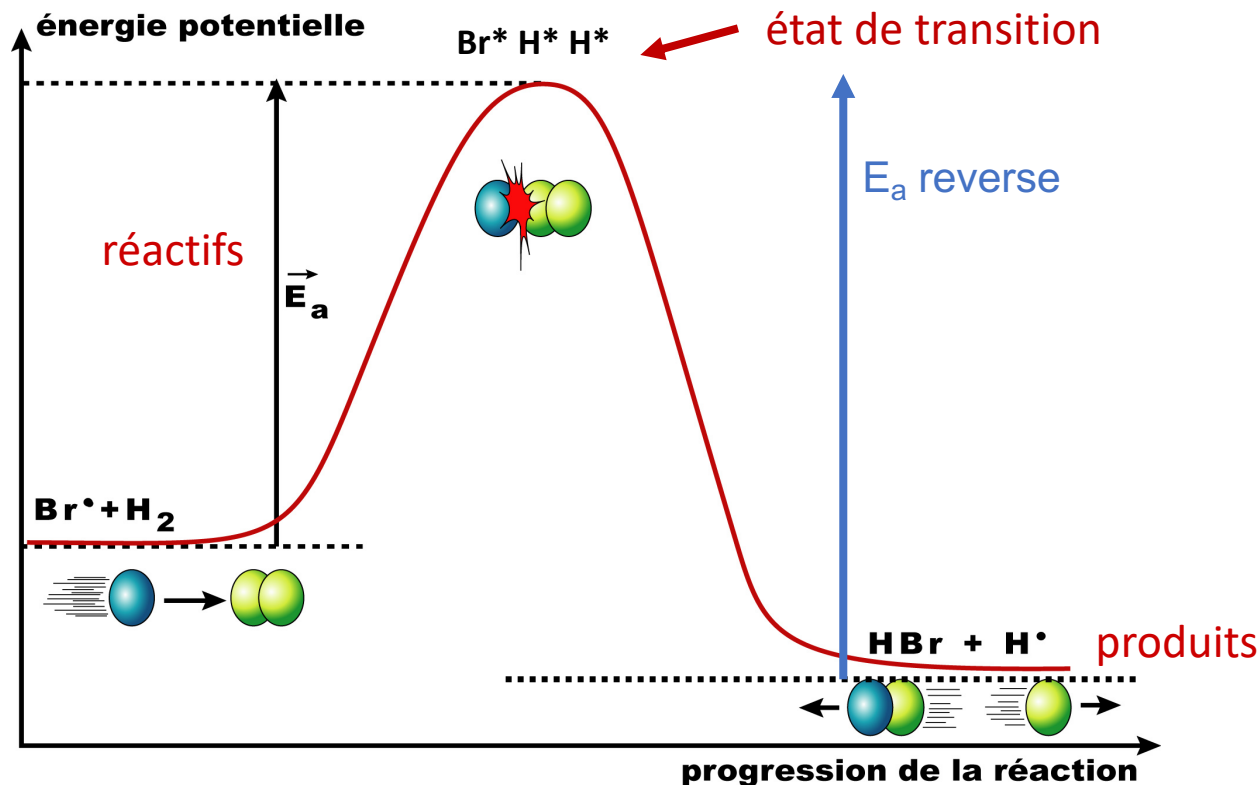
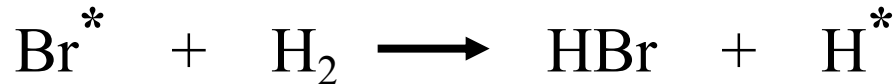
D'autre part T change la constante d'équilibre (accélère les réactions dans les 2 sens)

6. La cinétique chimique

6.4.2. 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 qui est partiellement transmise à un complexe de collision. Ce complexe peut se modifier chimiquement et donner les produits.

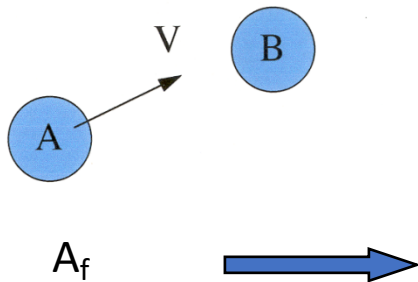


6. La cinétique chimique

6.4.3. Efficacité des collisions

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

Efficacité des collisions

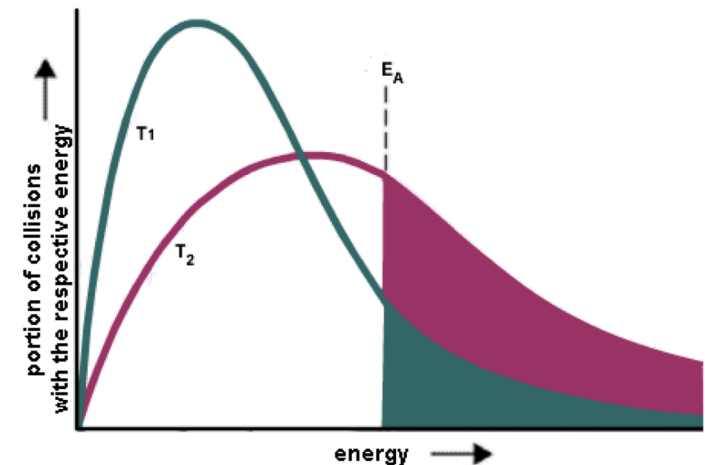
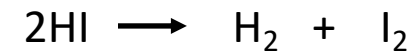
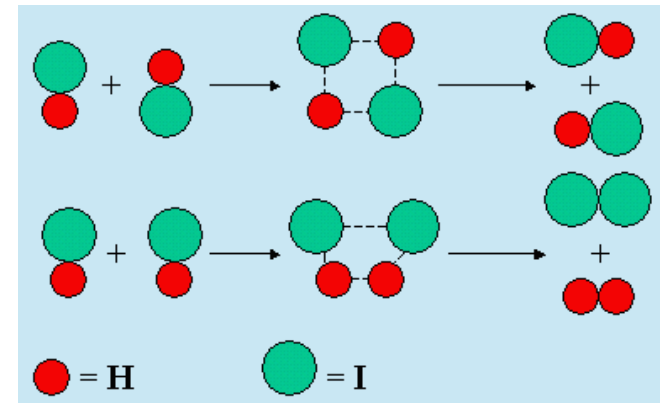


$$k = A_f e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Orientation
(fréquence des collisions)

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

$$-\frac{E_a}{RT} \longrightarrow \text{Energétique}$$

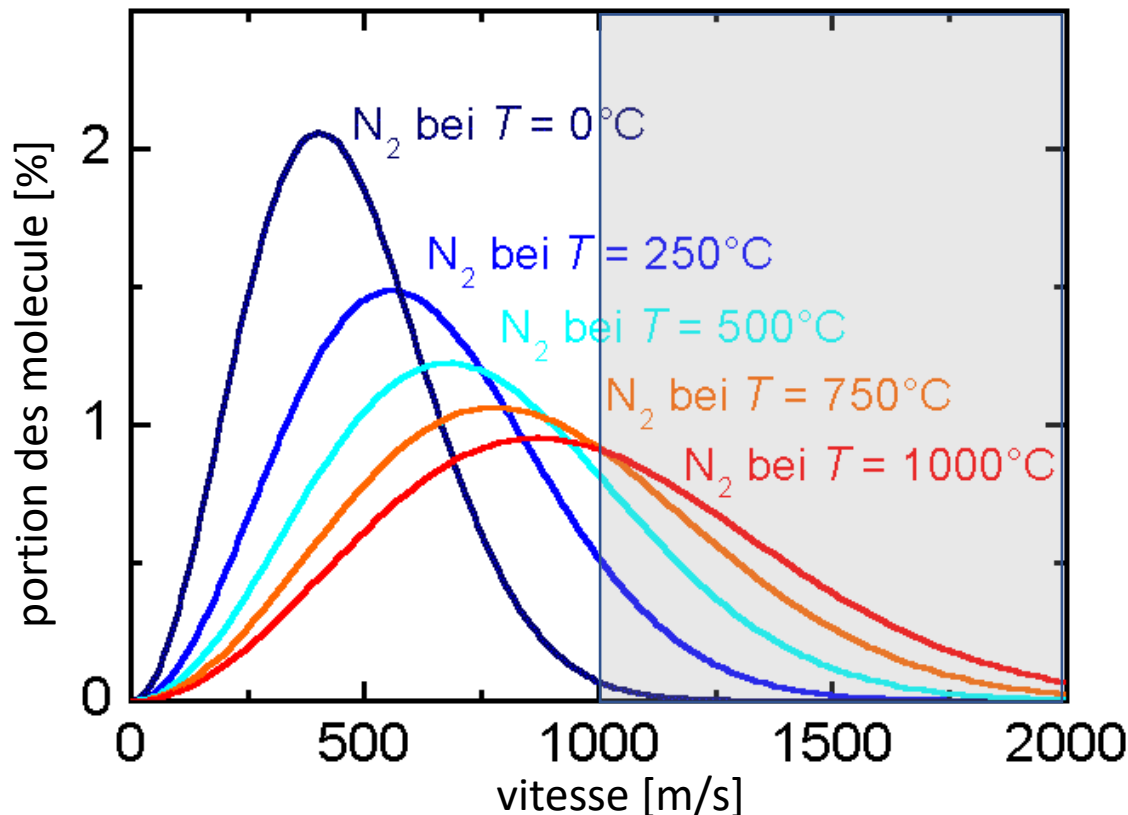


6. La cinétique chimique

6.4.4. Influence de la température: énergie d'activation

Distribution de Maxwell-Boltzmann

$$f(v) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|v|^2}{2kT}} d^3v$$



- Si les **particules entrent en collision** avec moins d'énergie que l'énergie d'activation, pas de réaction.

- Pour une réaction se produise, les particules doivent entrer en collision avec des énergies supérieures à l'énergie d'activation E_a (si la particule n'est pas dans la zone ombrée, pas de réaction).

- **L'augmentation de la température augmente la** fraction des particules dans la zone ombrée i.e. la **vitesse** de réaction augmente.

6. La cinétique chimique

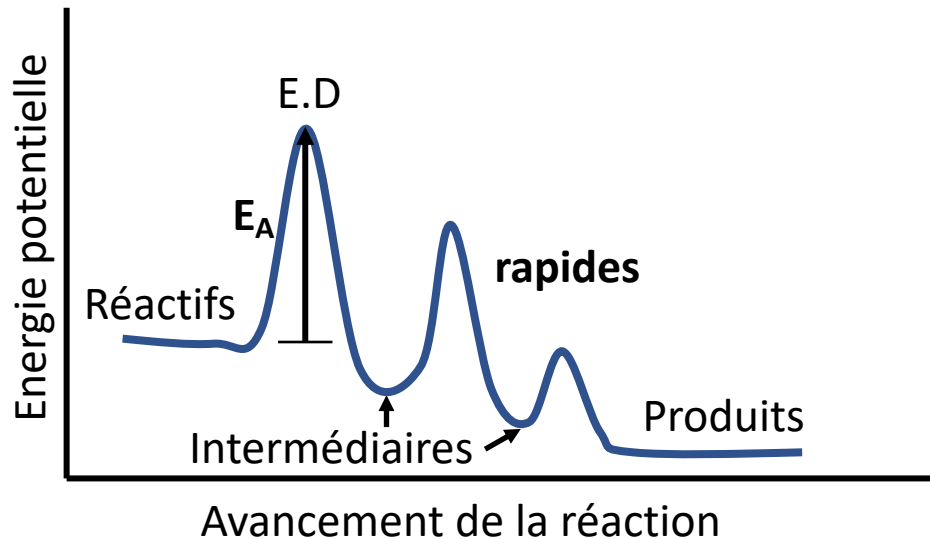
6.5. Mécanismes des réactions chimiques

- 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

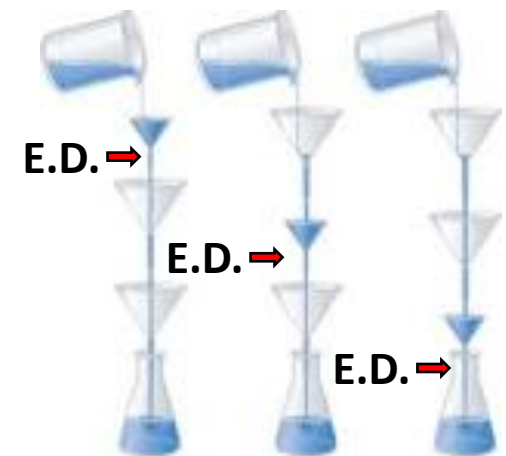
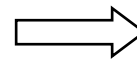
6. La cinétique chimique

6.6. Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)



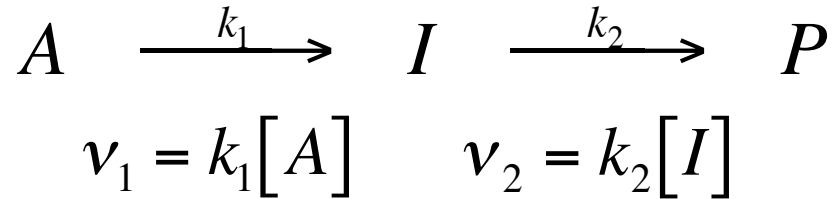
Pour une réaction multi-étape, le profil énergétique présente plusieurs barrières d'activation; la plus haute (E_A) correspond à l'étape déterminante (E.D.) (étape lente qui détermine la vitesse).

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



6. La cinétique chimique

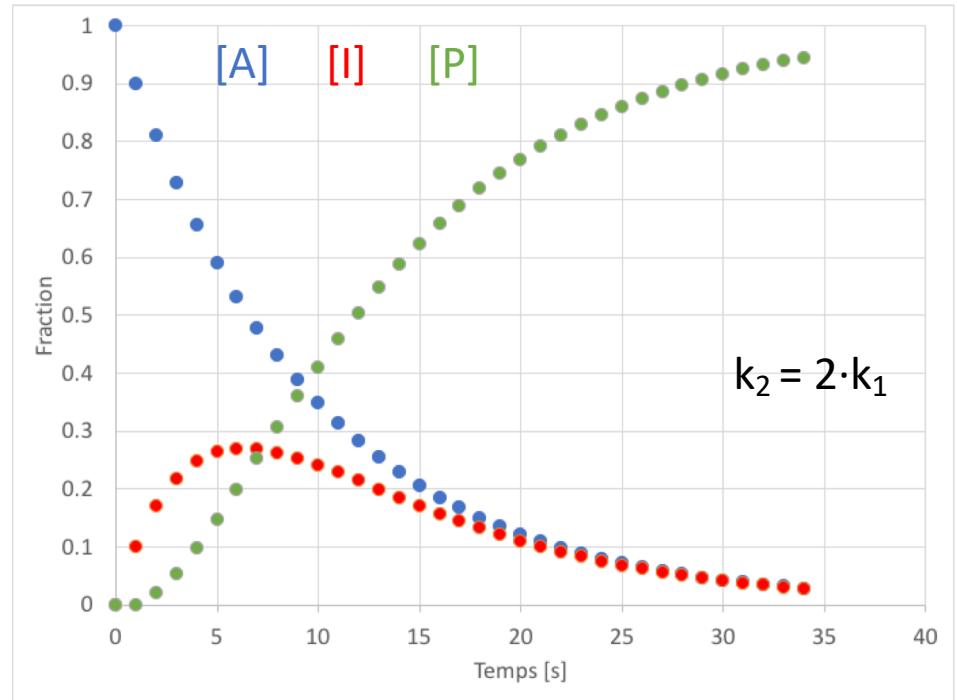
6.6.1. Réactions successives



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

$$\frac{d[I]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[I]$$



Si $k_1 \ll k_2$ la concentration de I reste faible.

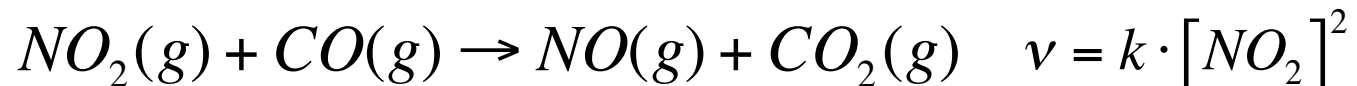
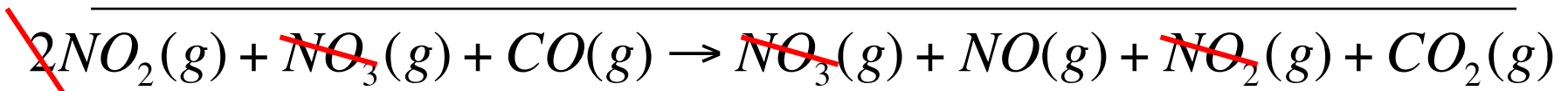
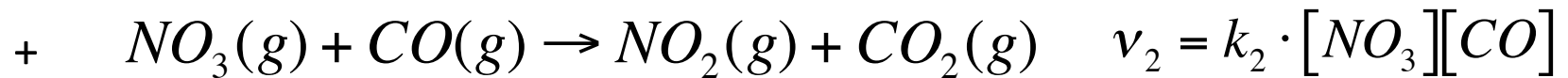
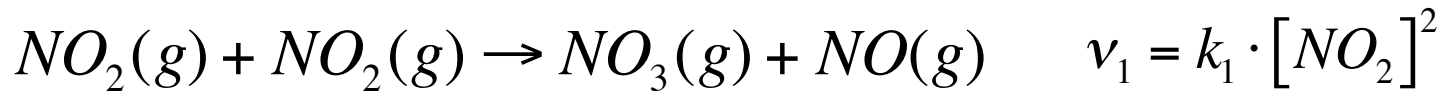
La première étape est déterminante pour la vitesse globale.

6. La cinétique chimique



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

6. La cinétique chimique

Question:

Pour la réaction $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

La loi de vitesse empirique est: $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

Lequel des mécanismes suivants est en accord avec cette loi de vitesse ?

- 1) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2\text{F}(\text{g}) + \text{F}\cdot \quad k_1$
 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}\cdot \rightarrow \text{NO}_2\text{F}(\text{g}) \quad k_2 \ll k_1$
- 2) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2\text{F}(\text{g}) + \text{F}\cdot \quad k_1$
 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}\cdot \rightarrow \text{NO}_2\text{F}(\text{g}) \quad k_2 \gg k_1$
- 3) $\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{F}\cdot + \text{F}\cdot \quad k_1$
 $2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{F}\cdot \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g}) \quad k_2 \gg k_1$

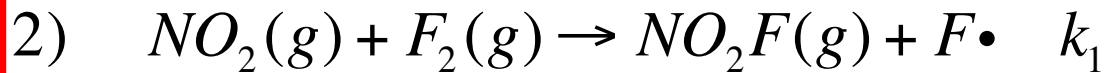
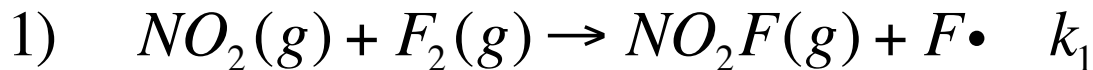
6. La cinétique chimique

Solution:

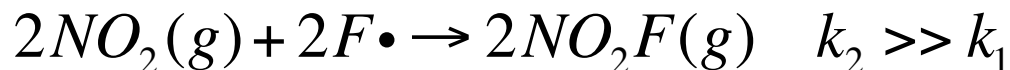
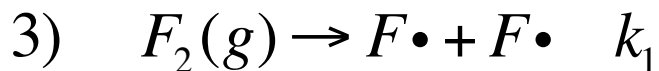
Pour la réaction $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

La loi de vitesse empirique est: $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

Lequel des mécanismes suivants est en accord avec cette loi de vitesse ?



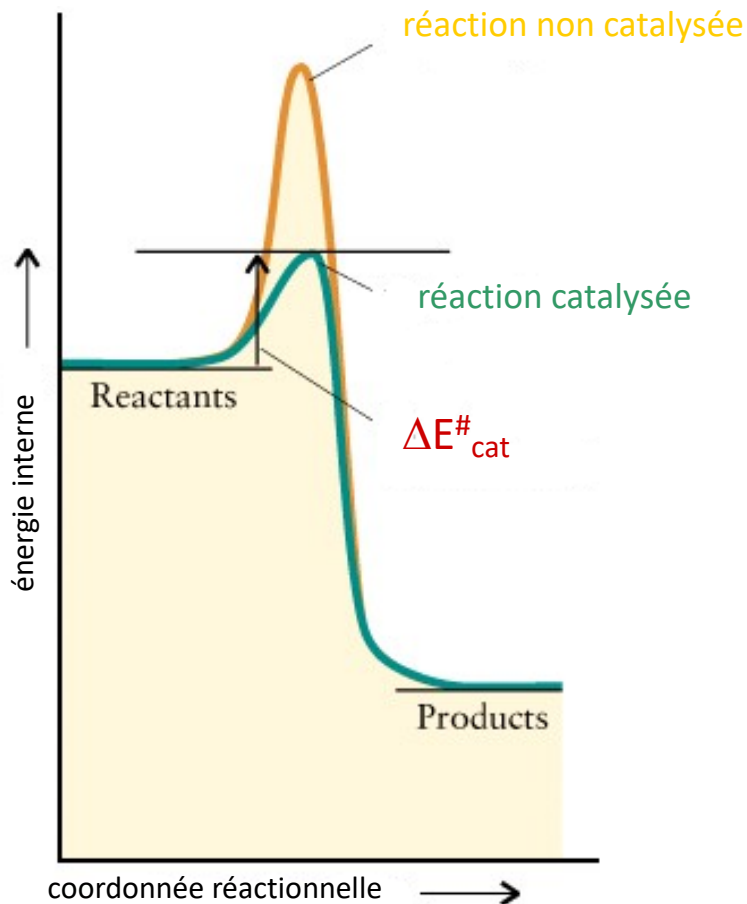
1^{ère} rct déterminante
alors $k_1 \ll k_2$



6. La cinétique chimique

6.7. 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

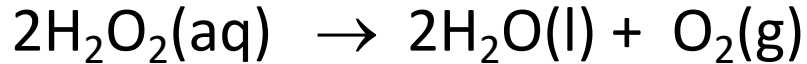
Se trouve dans une **autre phase** que les réactifs.

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)

6. La cinétique chimique

Example: Décomposition de l'eau oxygénée

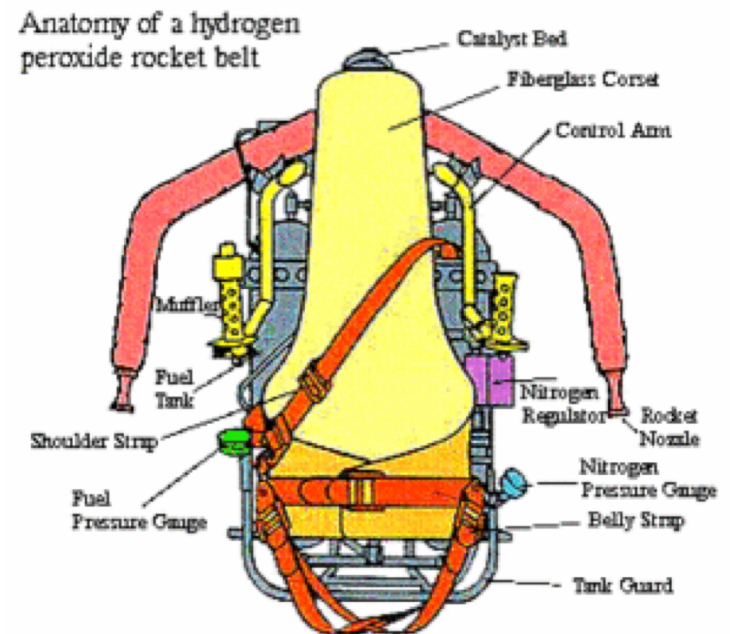


$$\Delta_r H^0 = -98 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0 = -118 \text{ kJ/mol}$$

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 :



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

6. La cinétique chimique

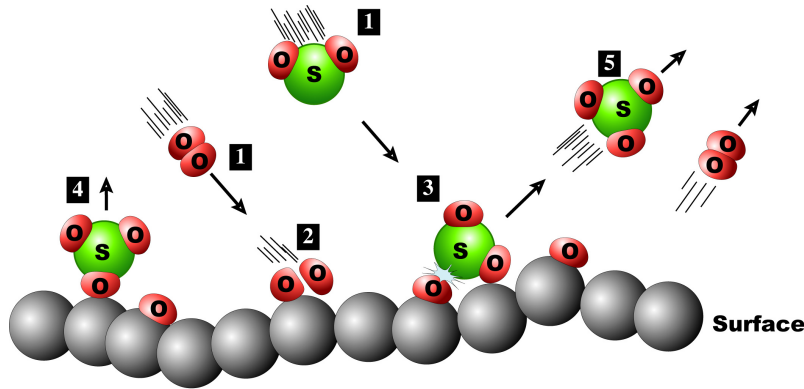
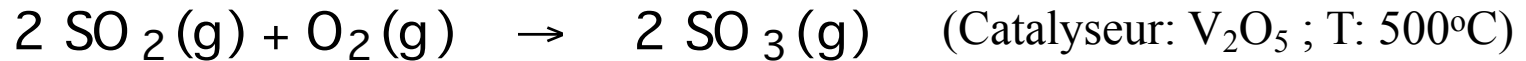
Example: Décomposition de l'eau oxygénée



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

6. La cinétique chimique

6.7.1. La catalyse hétérogène



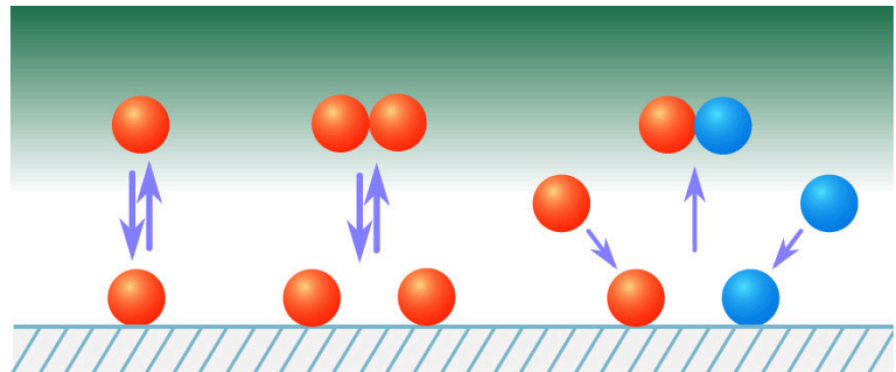
1. Diffusion des réactifs
2. Adsorption
3. Réaction (souvent le plus important: casser une liaison, ici O₂)
4. Désorption
5. Diffusion des produits



Gerhard Ertl, Berlin

Prix Nobel Chimie 2007:

Travaux de recherche sur la catalyse hétérogène. Synthèse de NH₃ en présence de Fe₂O₄ CO (Palladium)



6. La cinétique chimique

6.8. Procédé Haber -Bosch



$\text{NH}_3(\text{g})$	$\Delta H_f = -46,2 \text{ kJ/mol}$	$\Delta S_f = -98,6 \text{ J/(mol K)}$	$\Delta G_f = -16,6 \text{ kJ/mol}$
-------------------------	-------------------------------------	--	-------------------------------------

Equilibre en faveur de l'ammoniac à température ambiante
mais la vitesse de réaction est très lente.

Augmenter la température n'était pas la solution car on modifie
la constante d'équilibre de manière défavorable aux produits

Thermodynamique: influencer l'équilibre de la réaction

Pression élevée

Basse température

Enlever l'ammoniac au fur et à mesure

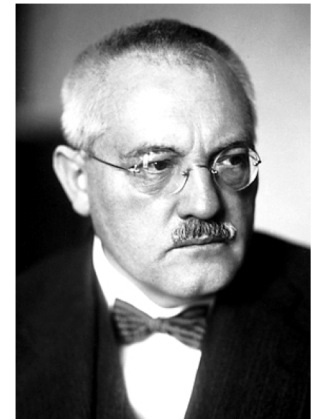
Cinétique: augmenter la vitesse de la réaction

Augmenter la température (mais nouvel équilibre défavorable)

Catalyseur (surface) pour aider à casser une molécule de diazote



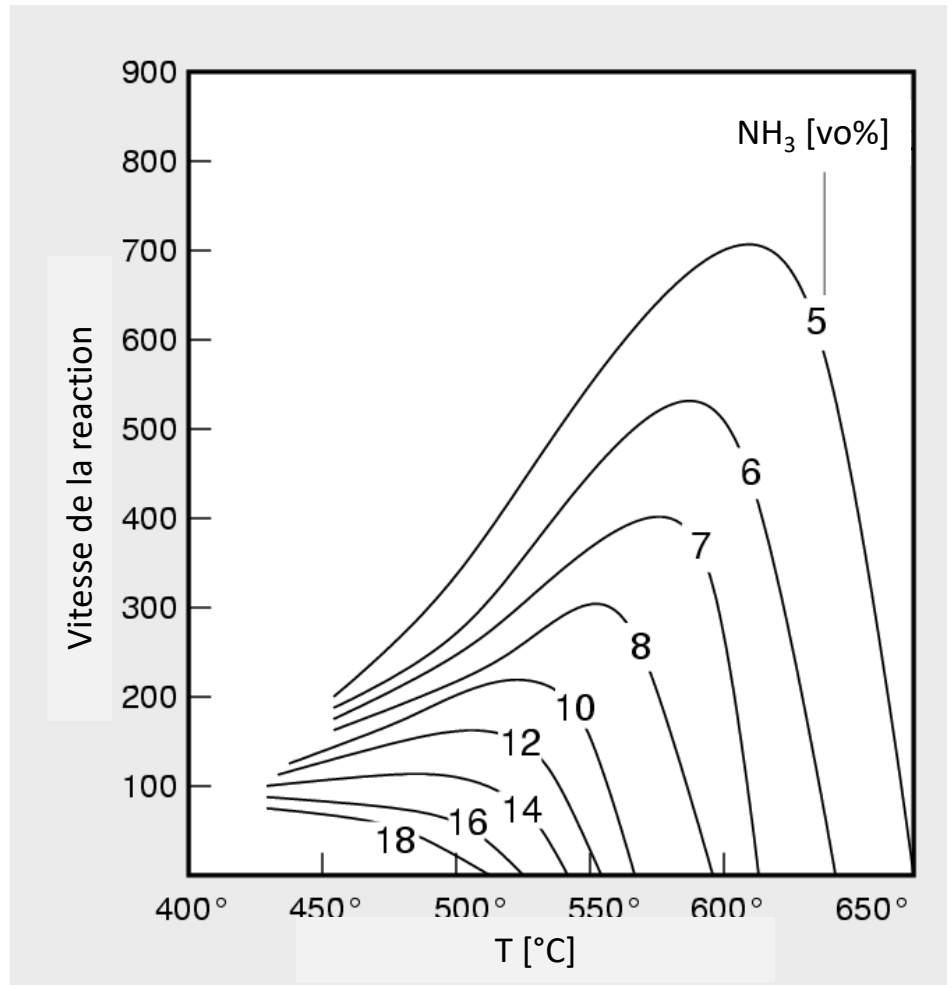
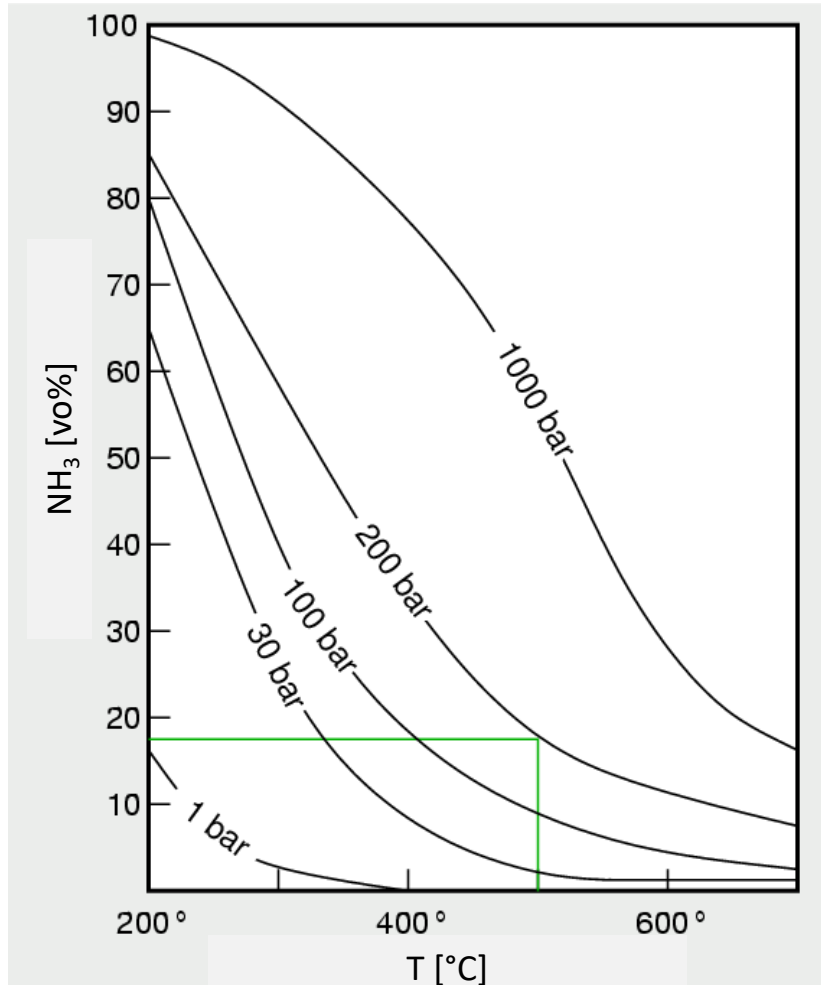
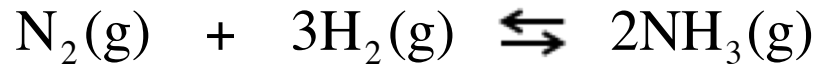
Fritz Haber
Prix Nobel 1918



Carl Bosch
Prix Nobel 1931

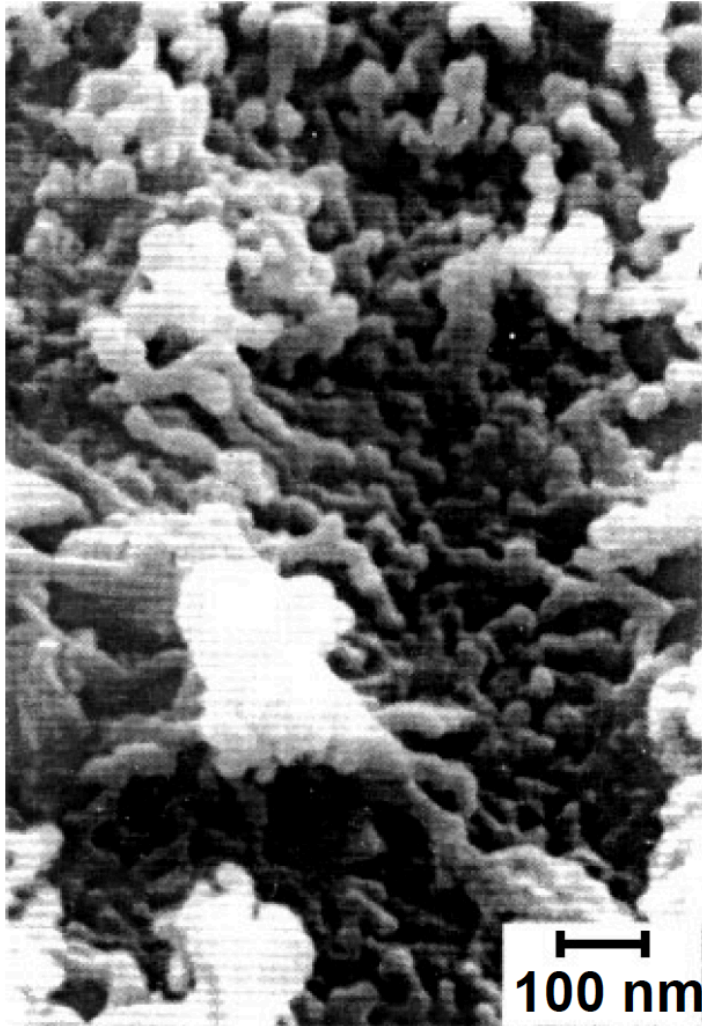
6. La cinétique chimique

6.8.1. Conversion et vitesse procédé Haber -Bosch



6. La cinétique chimique

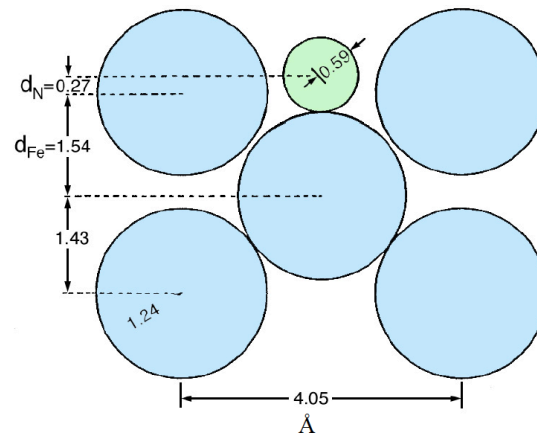
6.8.2. Catalyseur: synthèse de l'ammoniac



Catalyseur: BASF S6-10

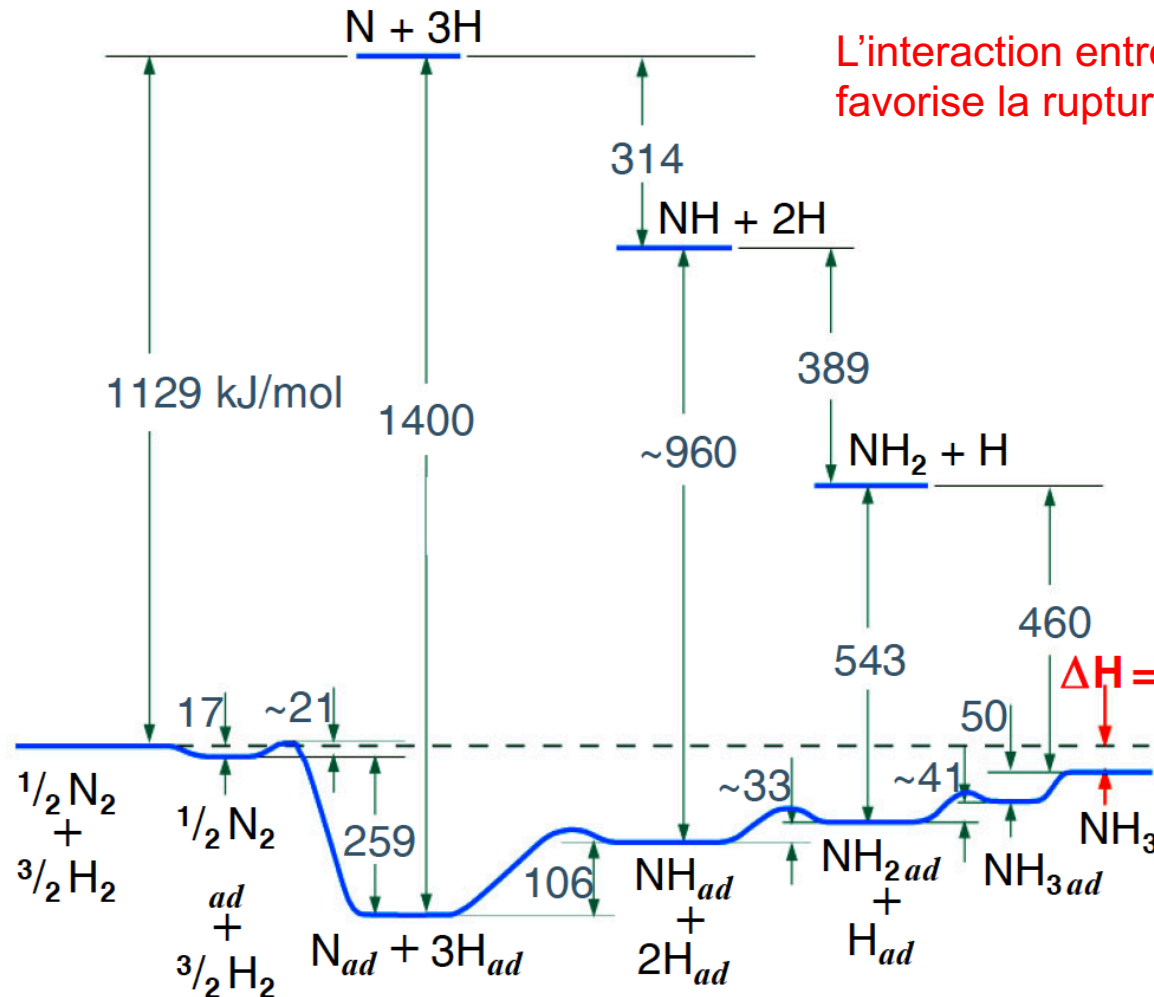
Obtenu à partir du minéral magnétite (Fe_3O_4)
Structure compliquée: rugosité et pores (nm)
Ingrédient principal: Fe (métallique, réduit), O
+ impuretés K, Al, Ca

Etude mécanistique sur des cristaux de fer
de structure bien définie



6. La cinétique chimique

6.8.3. Mécanisme de la synthèse catalysée d'ammoniac (NH_3)

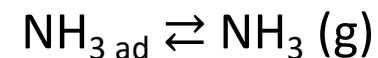
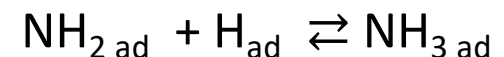
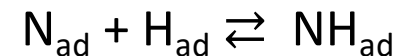
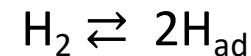
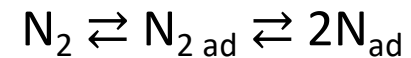


L'interaction entre le N_2 et la surface favorise la rupture de la triple liaison



Gerhard Ertl
Prix Nobel 2007

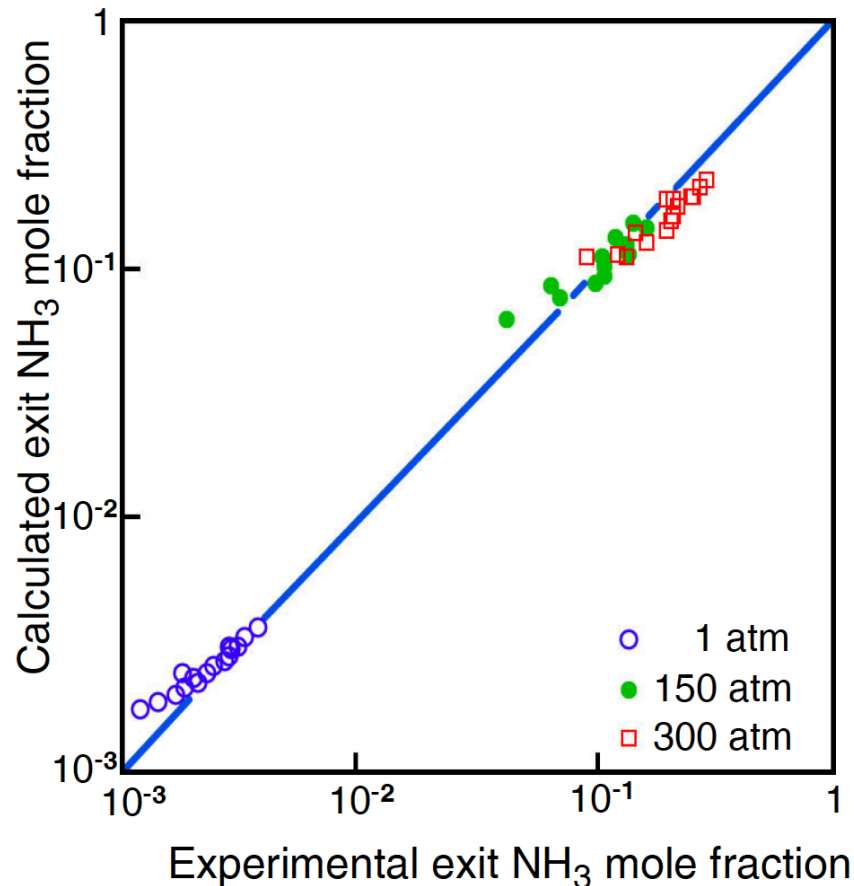
$\Delta H = 46 \text{ kJ/mol}$



6. La cinétique chimique

6.8.4. Validation du modèle cinétique

Comparaison avec valeurs expérimentales obtenues sur des sites industriels
(avec catalyseur poreux)



6. La cinétique chimique

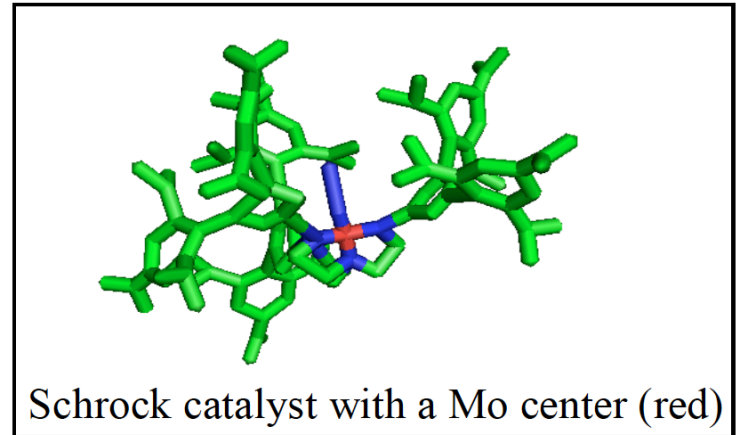
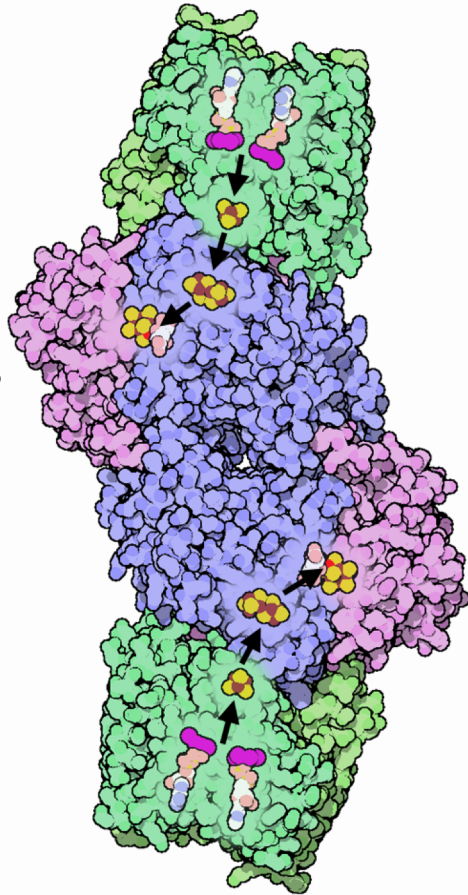
6.8.5. Biosynthèse de l'ammoniac: nitrogénase bactérienne

ATP/ADP
Produisent électrons

Électrons
Guidés vers
3 clusters métalliques

- 1) Fe-S cluster
- 2) P- cluster
- 3) Mo-Fe

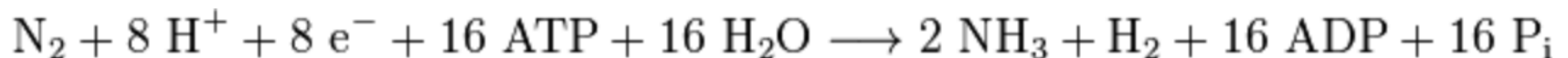
Électrons réduisent N_2
en NH_3
Degrés d'oxydation?



Schrock catalyst with a Mo center (red)



Richard Schrock
Prix Nobel 2005

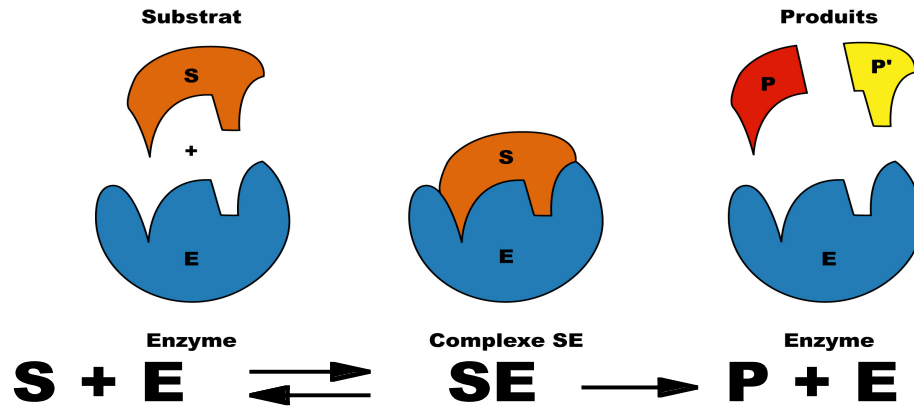


Mécanisme précis non élucidé

6. La cinétique chimique

6.9. 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



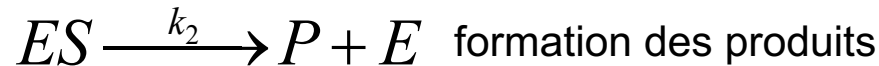
Changement de configuration de la molécule qui abaisse l' E_a de la réaction et l'accélère d'un facteur allant de 10^7 à 10^{17} .

$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$	Vitesse réaction $\text{Mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	Énergie d'activation (kJ/mol)
Non catalysée	10^{-8}	71
Catalyseur inorganique	10^{-4}	50
catalase	10^7	8

6. La cinétique chimique

6.9.1. Cinétique enzymatique

Réaction globale



Vitesse de réaction $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$ mais ES est un intermédiaire

On postule que [ES] reste constante $\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E].[S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$

On pose $[E] = [E]_0 - [ES]$

[E]: enzyme libre

[E]₀: concentration totale enzyme
(= aussi à la concentration initiale)

$$k_1[ES].[S] + k_{-1}[ES] + k_2[ES] = k_1[E]_0[S]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

Soit K_M

constante de Michaelis $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

$$[ES] = \frac{[E]_0 \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

6. La cinétique chimique

6.9.2. Relation de Michaelis - Menten

D'après les équations précédentes

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \approx \frac{k_2[E]_0 \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

↳
$$v \approx \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$
 relation de Michaelis-Menten

