



Cinétique chimique

Vitesse de réaction

Influence de la concentration

Influence de la température

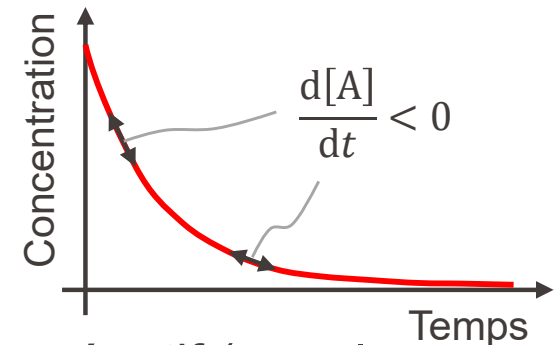
Mécanismes réactionnels

Catalyse



- Au cours d'une réaction chimique à volume constant, la concentration des réactifs diminue au cours du temps (disparition / consommation), alors que la concentration des produits augmente (apparition / production).
- On définit la vitesse d'apparition d'un produit et la vitesse de disparition d'un réactif par la **dérivée de la concentration de l'espèce en fonction du temps**.

- Vitesse de d'**apparition** : $v_C = + \frac{d[C]}{dt}$ $v_D = + \frac{d[D]}{dt}$
- La vitesse de **disparition** : $v_A = - \frac{d[A]}{dt}$ $v_B = - \frac{d[B]}{dt}$



- On ajoute le signe positif (pour l'apparition des produits) ou négatif (pour la disparition des réactifs) devant la dérivée afin que la vitesse soit toujours positive.



- A volume constant, la vitesse de disparition d'un réactif est liée à la vitesse d'apparition d'un produit par les coefficients stœchiométriques ω_i .
- On définit la **vitesse de réaction** v comme la vitesse de disparition ou d'apparition normalisée par le coefficient stœchiométrique ω_i de l'espèce i concernée.

Vitesse de la réaction :

$$v = \frac{v_A}{\omega_A} = \frac{v_B}{\omega_B} = \frac{v_C}{\omega_C} = \frac{v_D}{\omega_D}$$
$$v = -\frac{1}{\omega_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\omega_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\omega_C} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\omega_D} \frac{d[D]}{dt} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right]$$



- La vitesse de réaction dépend de la concentration des réactifs au temps t . Empiriquement, les concentrations des réactifs sont reliées à la vitesse de réaction par une **constante de vitesse k** dépendante de la température.

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

- La loi de vitesse dépend également de paramètres α et β qui rendent la relation non-linéaire (sauf dans le cas où α et $\beta = 1$). α et β s'appellent les **ordres partiels de la réaction**. Leurs valeurs dépendent de la réaction (mécanisme) et doivent être déterminées expérimentalement (pas nécessairement $\in \mathbb{N}$).
- Il y a autant d'ordre partiel que de nombre de réactifs. Ici, ordre partiel en A et ordre partiel en B.
- La somme des ordres partiels ($\alpha + \beta$) donne l'**ordre global de la réaction**. On parle de réaction d'ordre 0, 1, 2 ou 3. L'unité de k dépend de l'ordre de réaction.

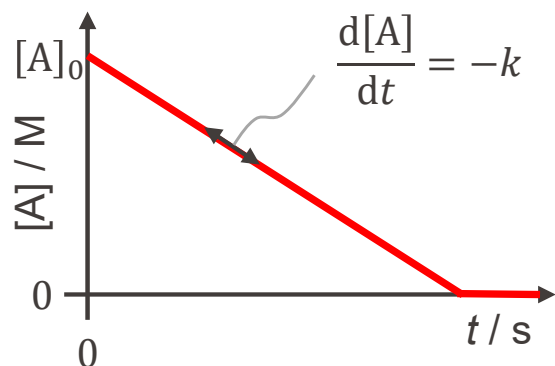
Réactions d'ordre zéro



Loi de vitesse d'ordre 0 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$

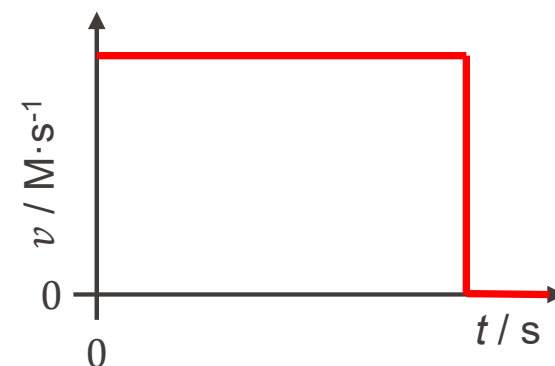
$$-\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -\int_{t=0}^t k \cdot dt = [A]_t - [A]_0 = -k \cdot (t - 0)$$

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



Diminution de la concentration du réactif à vitesse constante jusqu'à épuisement.

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



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

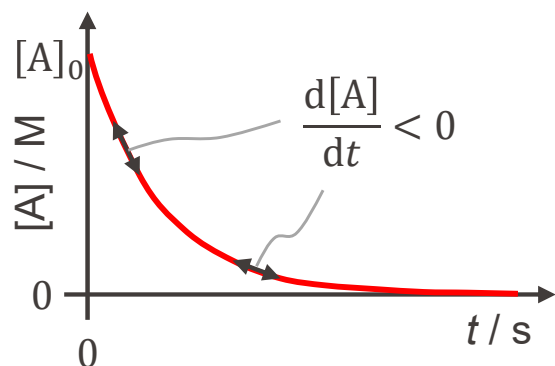
Réactions de premier ordre



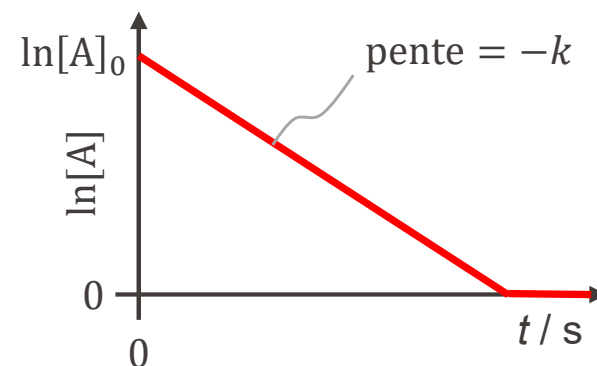
Loi de vitesse d'ordre 1 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_{t=0}^t k \cdot dt = \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -k \cdot (t - 0)$$

$$\Rightarrow [A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$



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

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

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

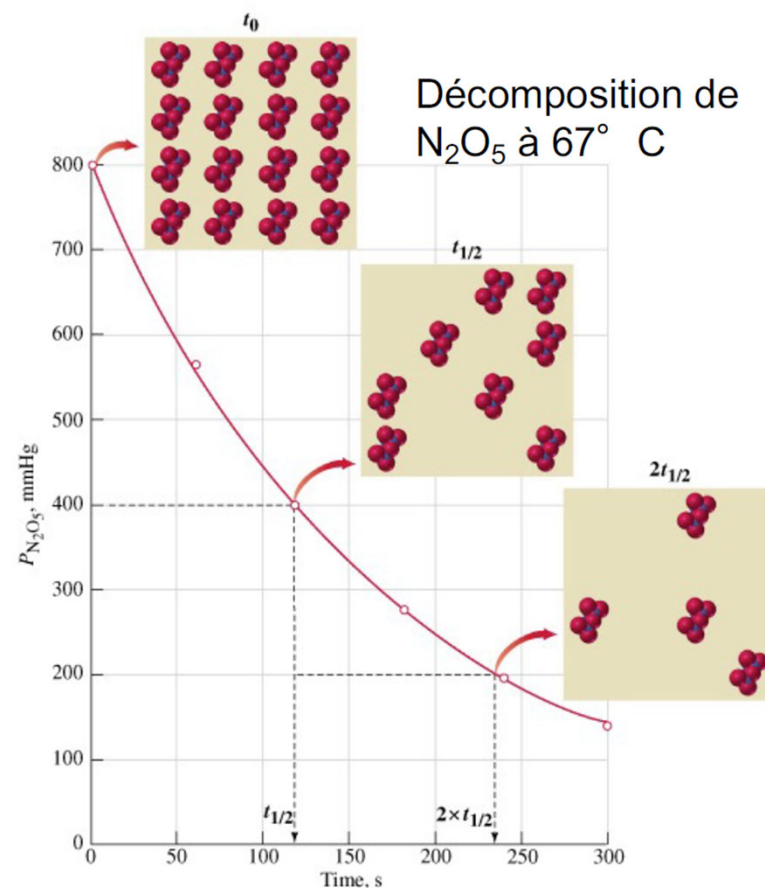
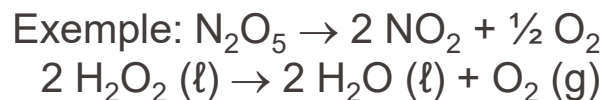
Après un intervalle $\tau_{1/2}$, la concentration a diminué d'un facteur deux :

$$[A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot \tau_{1/2}) = \frac{1}{2} [A]_0$$

$$\Rightarrow \exp(-k \cdot \tau_{1/2}) = \frac{1}{2}$$

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

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



Réactions de deuxième ordre

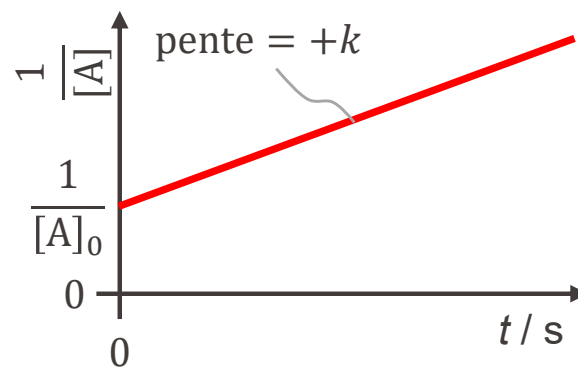
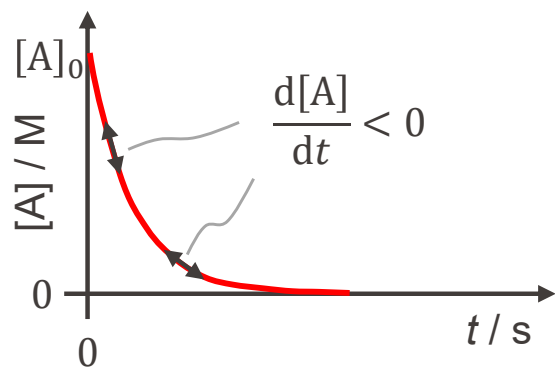


Loi de vitesse d'ordre 2 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = - \int_{t=0}^t k \cdot dt = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -k \cdot (t - 0)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$$

$$\Rightarrow [A]_t = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + k \cdot t}$$



Exemple : $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

- Quelle est l'unité de la constante de vitesse k pour une réaction de second ordre?
- a) Pas d'unité
- b) s^{-1}
- c) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- d) $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- e) $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Temps de demi-réaction (ordre 2)

A $\tau_{1/2}$, on peut écrire :

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

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

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

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



Loi de vitesse	Ordre	Loi intégrée	Forme linéaire
$-\frac{d[A]}{dt} = k$	0	$[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$	$[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$
$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$	1	$[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t$
$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	2	$[A]_t = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + k \cdot t}$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$

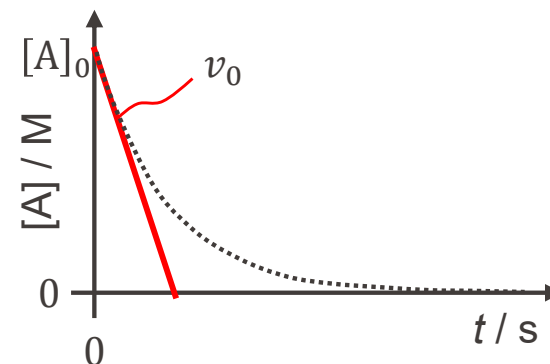
Détermination des ordres de réaction

- 1) Réactions avec un seul réactif : $A \rightarrow \text{Produits}$
 - Graphique de $[A]$, $\ln[A]$ et $1/[A]$ en fonction du temps
 - Temps de demi-vie en fonction de $[A]_0$
- 2) Réaction avec plusieurs réactifs : $A + B + C \rightarrow \text{Produits}$
 - 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.



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

$$v_0' = k \cdot (N \cdot [A]_0)^\alpha \cdot [B]_0^\beta \cdot [C]_0^\gamma$$

$$\frac{v_0'}{v_0} = \frac{k \cdot (N \cdot [A]_0)^\alpha \cdot [B]_0^\beta \cdot [C]_0^\gamma}{k \cdot [A]_0^\alpha \cdot [B]_0^\beta \cdot [C]_0^\gamma} = N^\alpha$$

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

$$\text{si } \frac{v_0'}{v_0} = 1, \alpha = 0$$

$$\text{si } \frac{v_0'}{v_0} = 2, \alpha = 1$$

$$\text{si } \frac{v_0'}{v_0} = 4, \alpha = 2$$



Expérience	$[\text{NO}]_0 / \text{M}$	$[\text{Cl}_2]_0 / \text{M}$	$v_0 / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,0125	0,0255	$2,27 \cdot 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \cdot 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \cdot 10^{-5}$

La vitesse double si la concentration initiale de Cl_2 double: ordre partiel 1 en Cl_2
(expériences 1 et 2)

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

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] \quad (\text{dans ce cas, \u00e7a correspond aux coefficients st\u00e9chiom\u00e9triques})$$

On peut ensuite calculer k , en introduisant v_0 , $[\text{NO}]_0$, $[\text{Cl}_2]_0$ dans l\u00e9quation ci-dessus.

Méthode des réactifs en excès



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

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

Réactif limitant beaucoup plus dilué de tel sorte que les autres concentrations peuvent être considérées comme \sim constantes :

$[B] \approx [B]_0 ; [C] \approx [C]_0 ;$ etc.

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

Avec $k' = k \cdot [B]_0^\beta \cdot [C]_0^\gamma$ réaction de pseudo ordre α

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:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T}$$

Pour 2 températures T_1 et T_2 :

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

A = facteur de fréquence

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

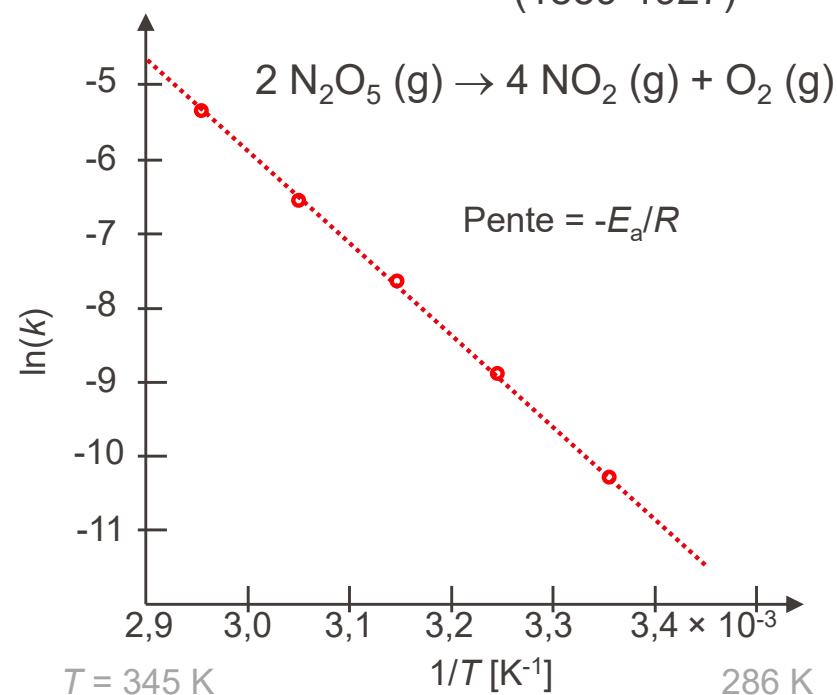
R = constante de gaz parfait

T = température absolue (K)

A et E_a indépendants de T

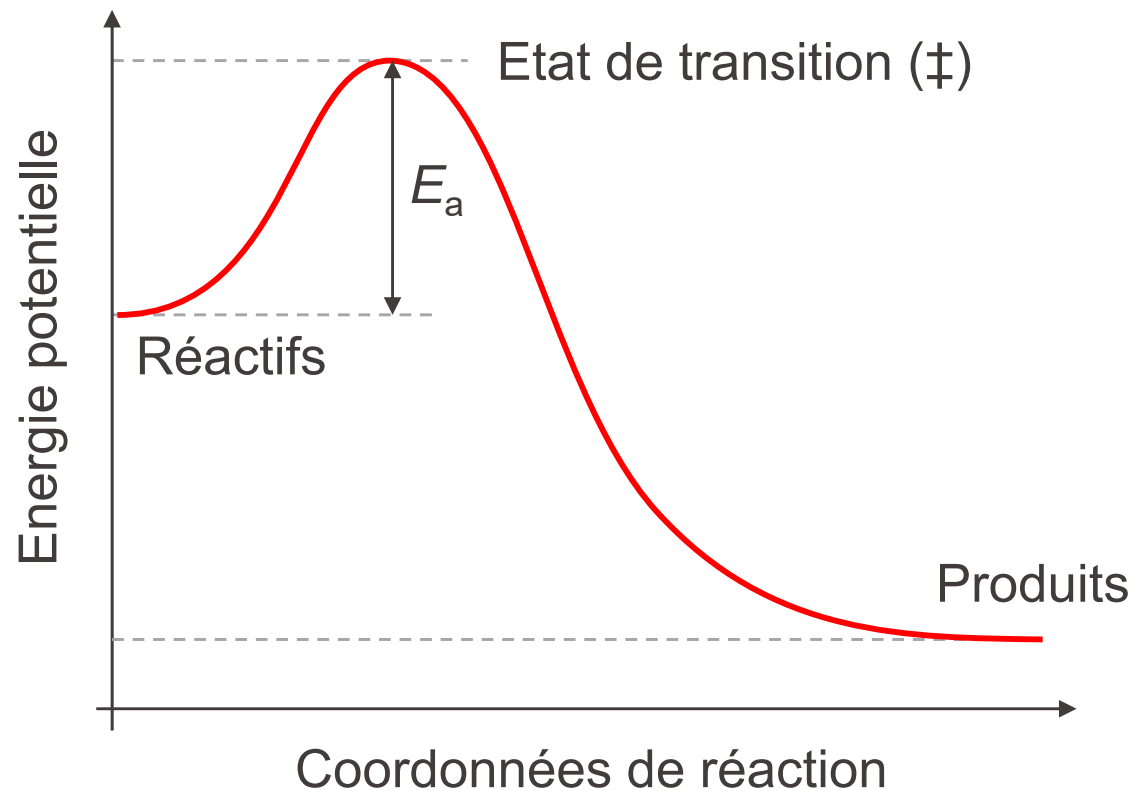


Svante Arrhenius
(1859-1927)

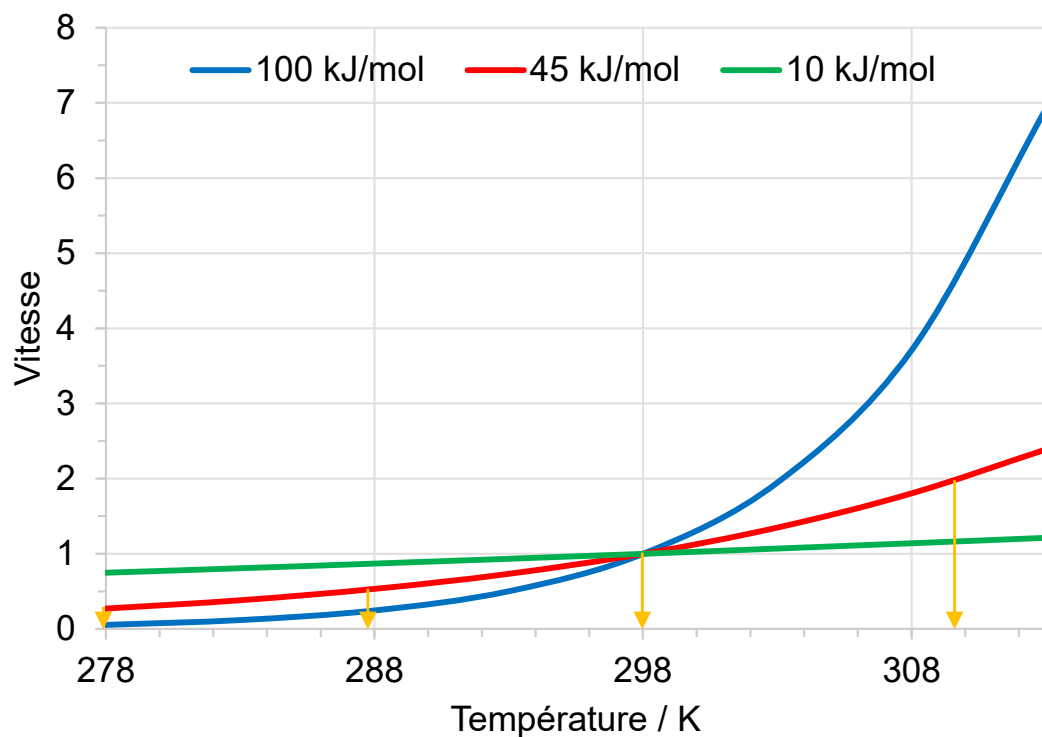


Energie d'activation

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



Vitesse = 1 pour $T = 298$ K

Vitesse = 2 à quelle température ?

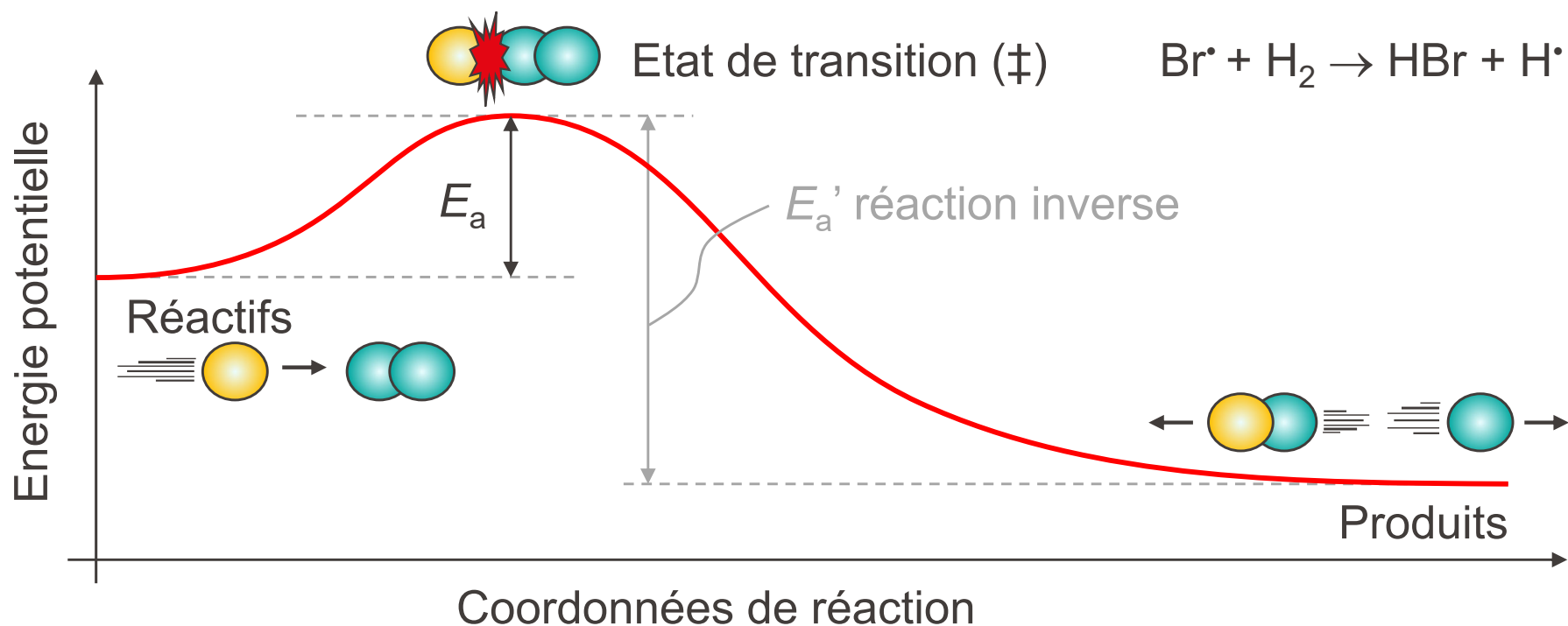
Dans la plupart des cas la **vitesse double approximativement** pour une augmentation de la température de **10 K** ($E_a \approx 45$ kJ/mol)

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)

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right)$$

- Facteur de fréquence A :

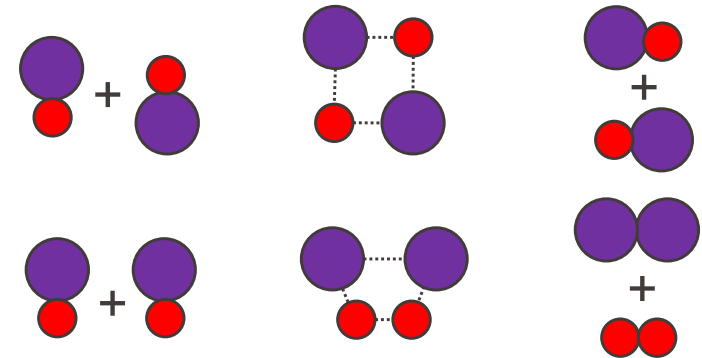
Fréquence des réactifs correctement orientés.

On néglige la variation de A en fonction de la température dans l'équation d'Arrhenius.

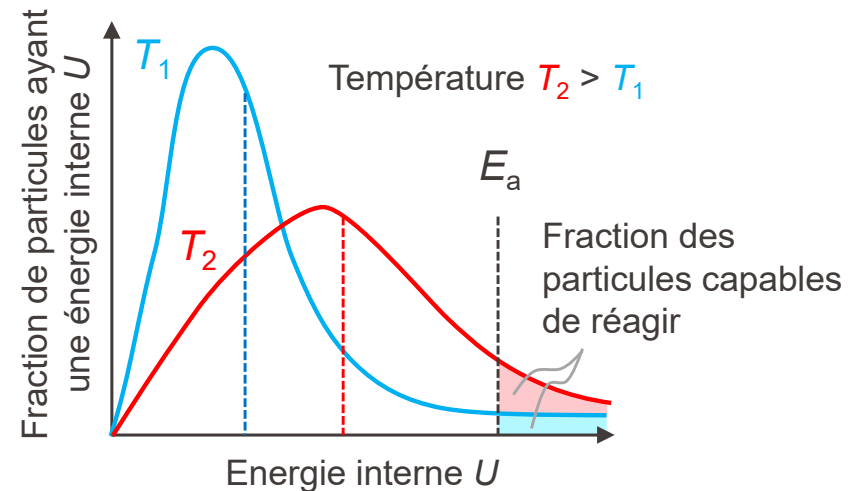
- Rapport énergétique $\exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right)$:

Fraction des réactifs ayant l'énergie pour réagir.

Orientations :



Energétique :

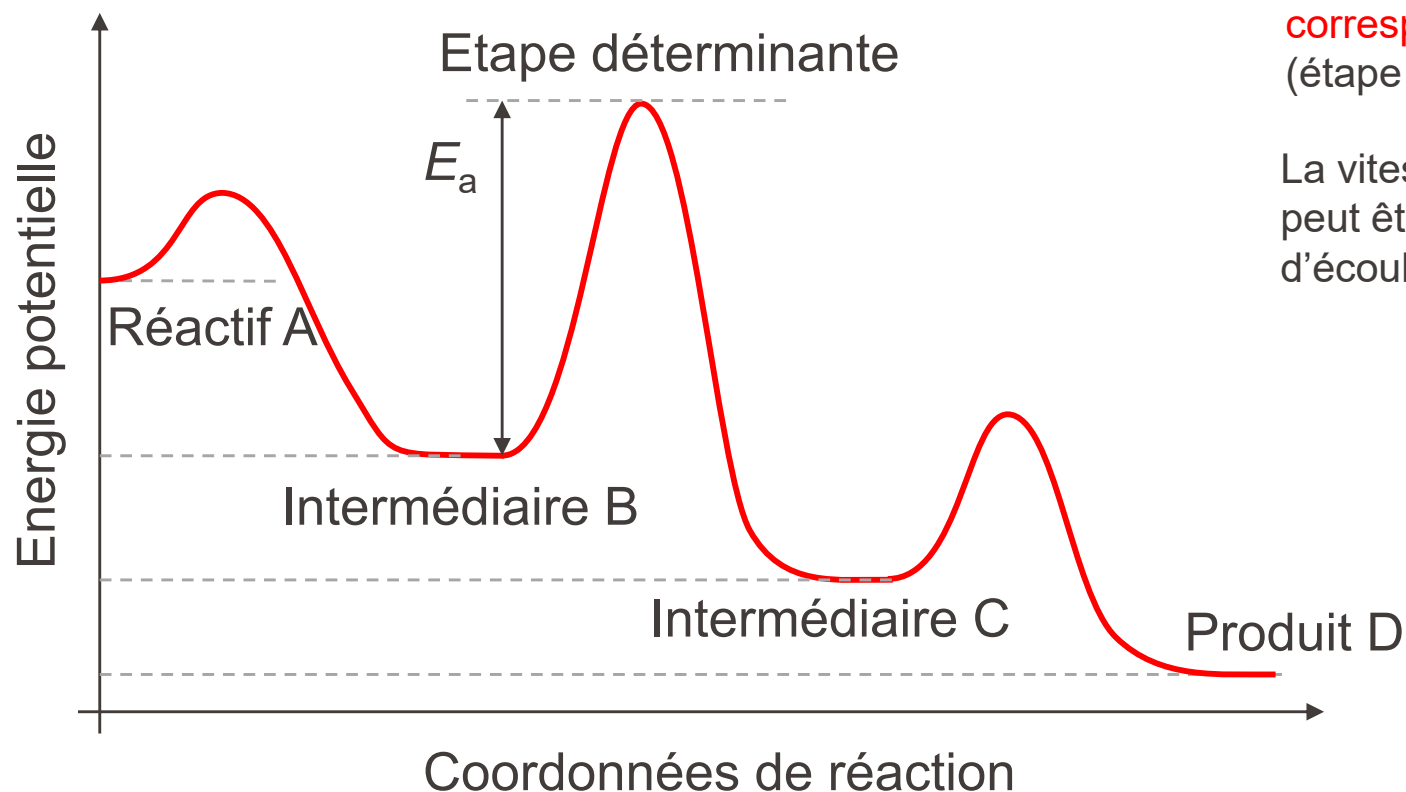


Mécanismes de réactions chimiques

- 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.

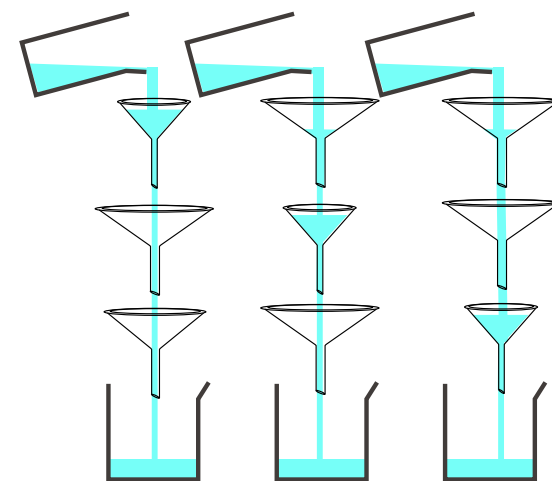
Molécularité	Processus	Loi de vitesse	Ordre de réaction
unimoléculaire	$A \rightarrow \text{Produits}$	$v = k \cdot [A]$	1
bimoléculaire	$A + A \rightarrow \text{Produits}$	$v = k \cdot [A]^2$	2
bimoléculaire	$A + B \rightarrow \text{Produits}$	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$	2
trimoléculaire	$A + A + A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

- Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)

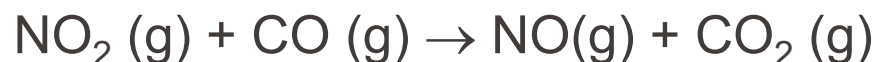


Pour une réaction multi-étape, le profil énergétique présente plusieurs barrières d'activation; la plus haute (E_a) correspond à l'étape déterminante (étape lente qui détermine la vitesse).

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

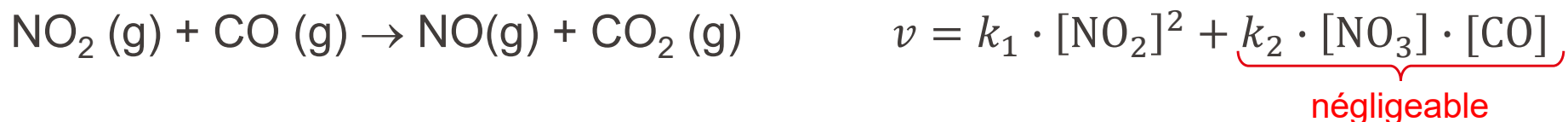
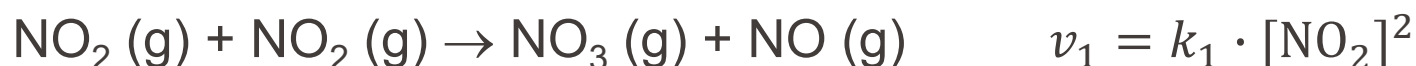


Exemple : Mécanisme d'une réaction multi-étape



Loi de vitesse empirique : $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

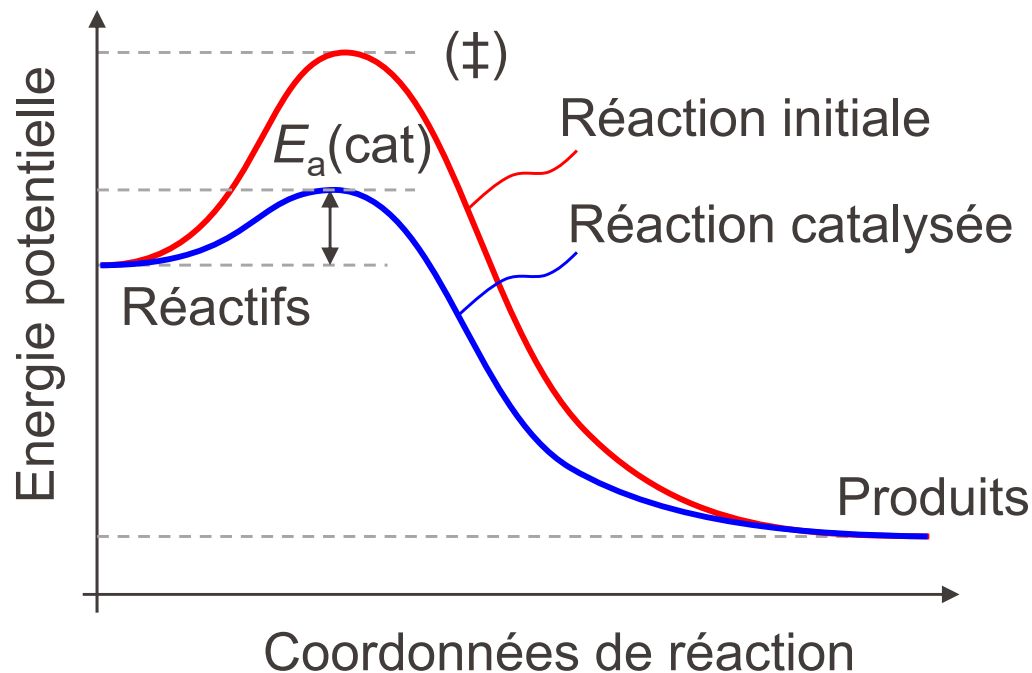
Mécanisme réactionnel qui explique la loi de vitesse expérimentale :



La réaction 1 est beaucoup plus lente ($k_1 \ll k_2$). C'est l'étape déterminante. v_2 est négligeable par rapport à v_1 .

- Comment la constante de vitesse influence-t-elle la vitesse de réaction ?
 - a) Plus k est grand, plus la réaction est rapide
 - b) Plus k est grand, plus la réaction est lente
 - c) Plus k est petit, plus la réaction est rapide
 - d) Plus k est petit, plus la réaction est lente

Un catalyseur est une 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.

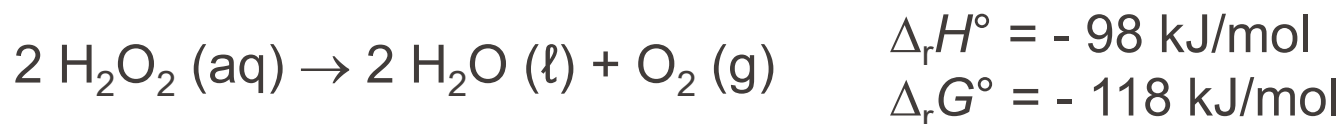
Catalyseur hétérogène :

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.

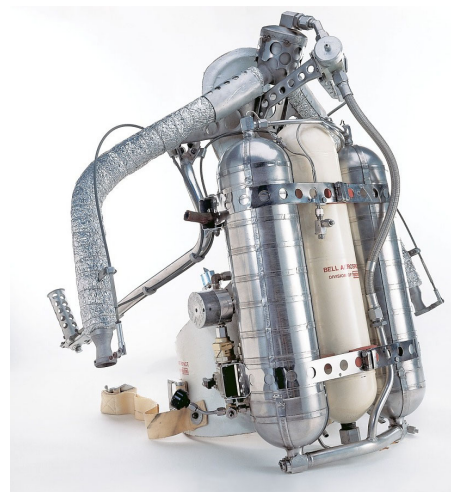
Une solution de H_2O_2 est quand même (méta)stable parce que la réaction est très lente $\Rightarrow E_a$ est grande ($\gg RT$).

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



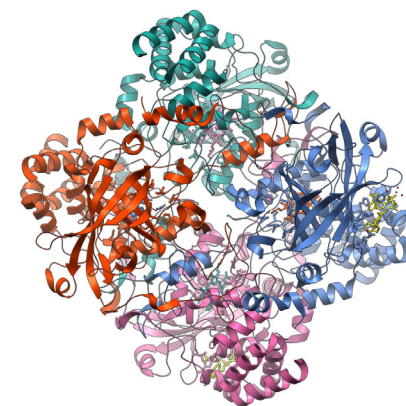
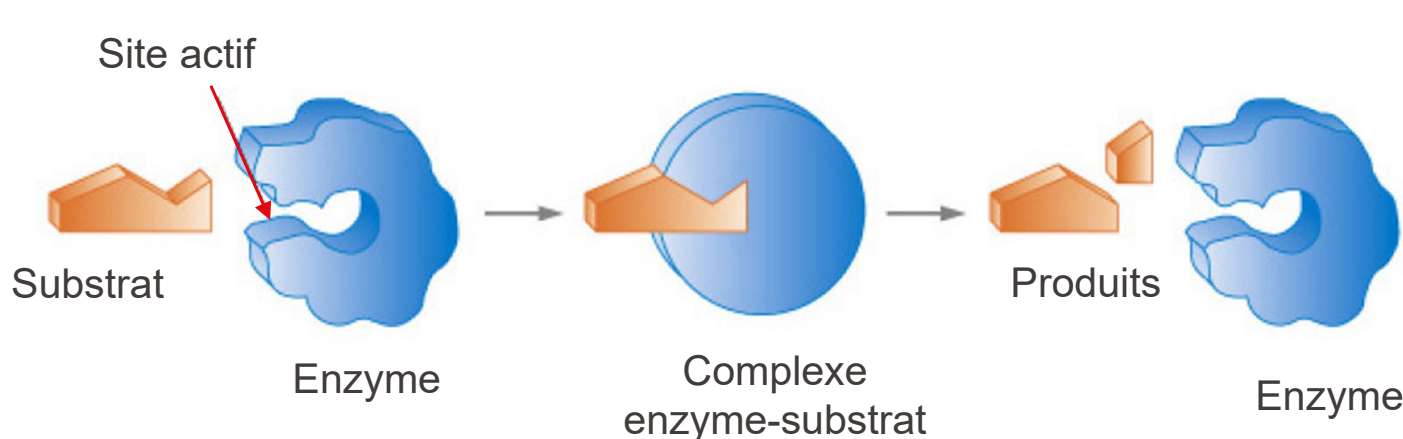
https://youtu.be/S3o-_tQ7MME

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



Catalase

La réaction se déroule dans une cavité (site actif).
La cavité est souvent spécifique à une molécule d'un réactif donné (substrat).

L'interaction enzyme-substrat génère un 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	E_a
Initiale	10^{-8} M/s	71 kJ/mol
MnO_2	10^{-4} M/s	50 kJ/mol
Catalase	10^7 M/s	8 kJ/mol

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