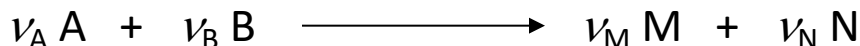


# La cinétique chimique

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

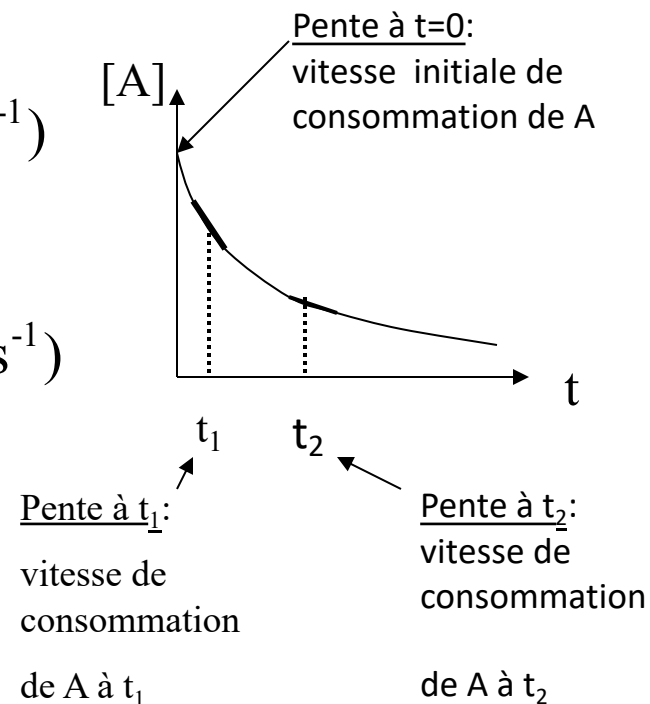
# Vitesse de de réaction

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 divisée par son coefficient stoechiométrique.



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

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

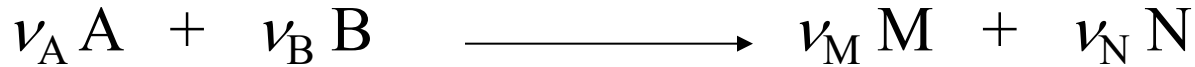


Vitesse de **réaction (à volume constant)**:

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

# 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  $T$  const.)

$\alpha$  = ordre partiel en A

$\beta$  = ordre partiel en B

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

$\alpha, \beta$  : 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.)

Les lois de vitesse peuvent aussi être exprimées à partir des pressions (ou du nombre de mol) qui sont des valeurs proportionnelles aux concentrations à volume et température constants

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

$$v = -\frac{dP_A}{RTdt} = k\left[\frac{P_A}{RT}\right]^n \quad \text{Pour un gaz parfait: } [A] = P_A/RT$$

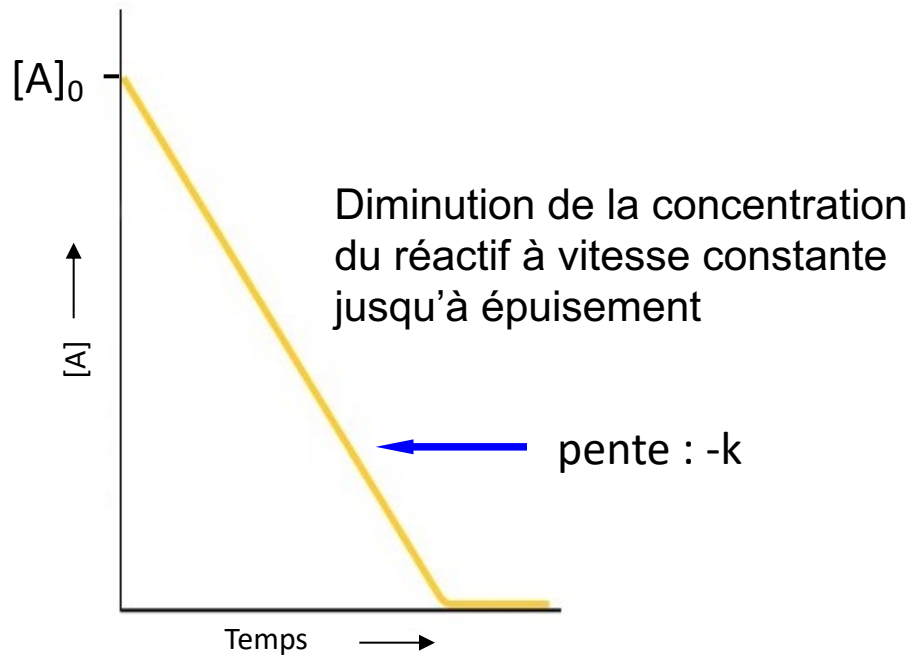
$$v' = vRT = -\frac{dP_A}{dt} = [RT]^{1-n}k P_A^n = k' P_A^n$$

$$k' = k[RT]^{1-n}$$

# Réactions d'ordre zéro



Loi de vitesse d'ordre 0



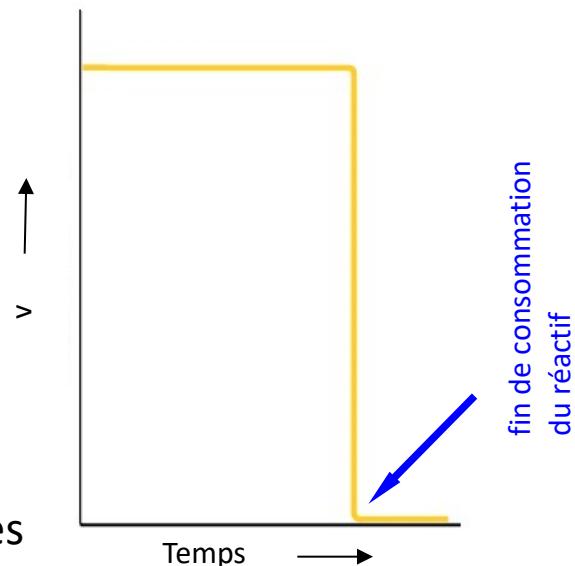
→ La vitesse de la réaction est indépendante de la concentration des réactifs

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

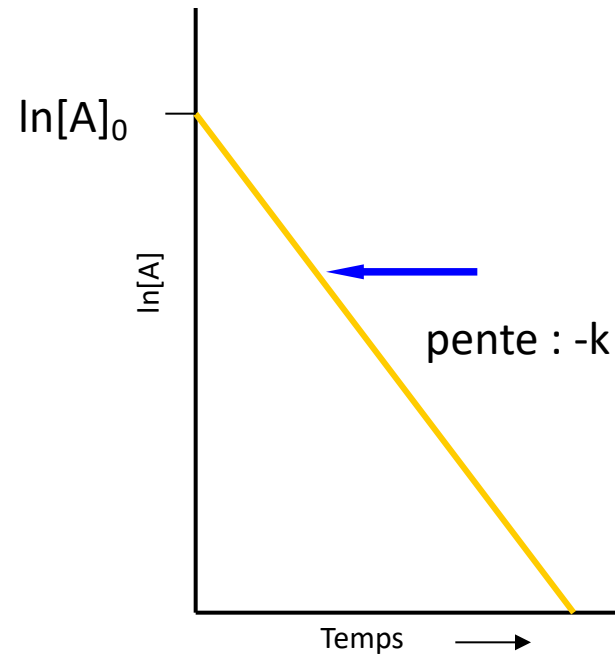
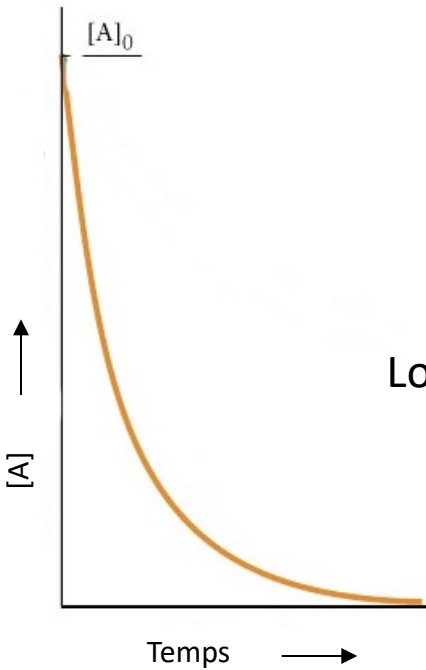
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

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

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

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<sup>-1</sup>] 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)  $\text{mol L}^{-1}$
- 3)  $\text{s}^{-1}$
- 4) Pas d'unité

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

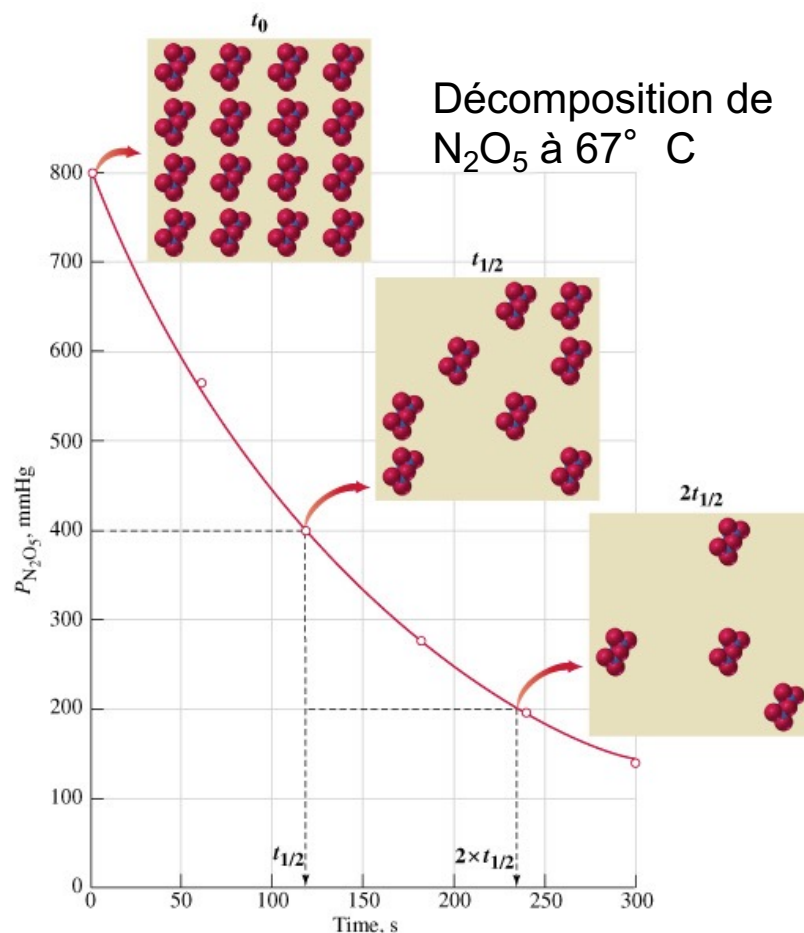
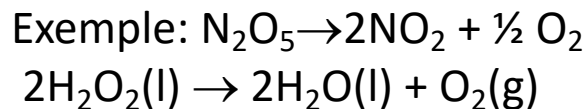
Temps nécessaire à faire décroître la concentration initiale d'un réactif de moitié.

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

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

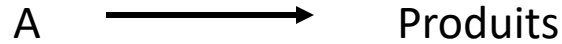
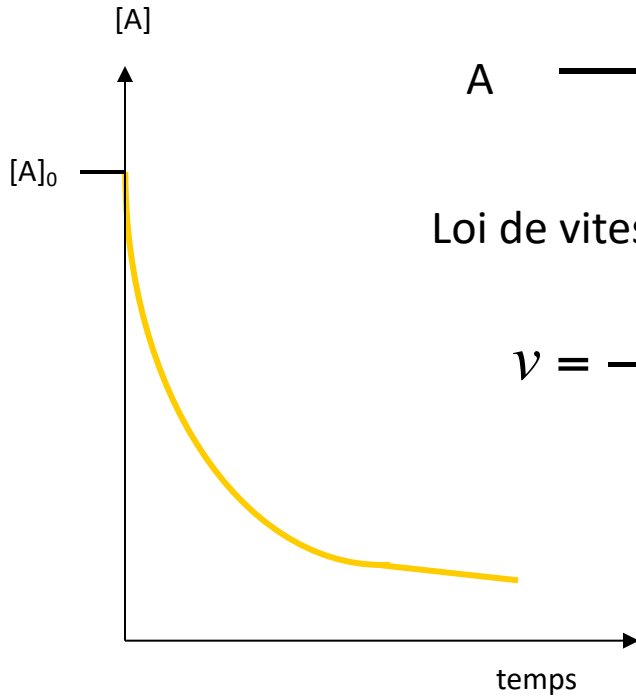
$$\Rightarrow e^{-k\tau_{1/2}} = 1/2 \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

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



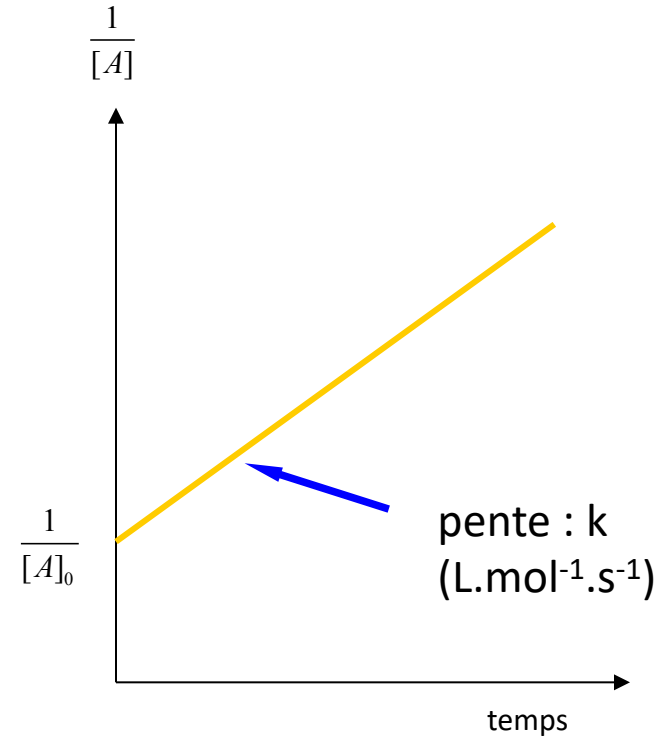


# Réactions d'ordre 2



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)

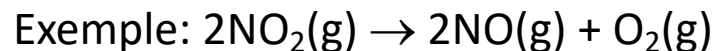
A  $\tau_{1/2}$ , on peut écrire  $[A]_{1/2} = \frac{1}{2}[A]_0$

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                       | $\text{s}^{-1}$  |
| 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

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

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

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

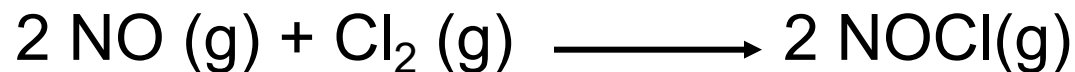
Si on double la concentration initiale de A:  $n=2$ :

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

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

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

## Exemple



| Expérience | [NO] initiale<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | [Cl <sub>2</sub> ] initiale<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | Vitesse initiale<br>(mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|------------|---|---|---|
| 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  | $9,08 \times 10^{-5}$                                       |

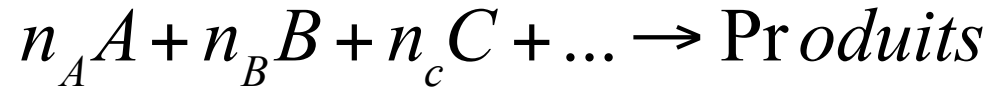
La vitesse double si la concentration initiale de Cl<sub>2</sub> double: ordre partiel 1 (expériences 1 et 2)

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

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

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

# 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

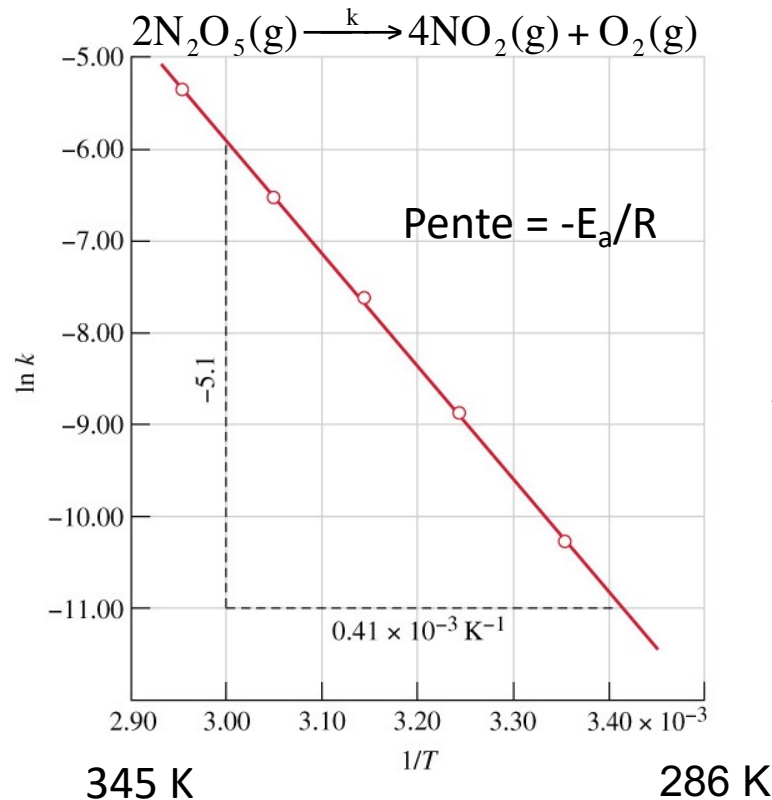
$E_a$  = énergie d'activation ( $\text{J mol}^{-1}$ )

$R$  = 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.

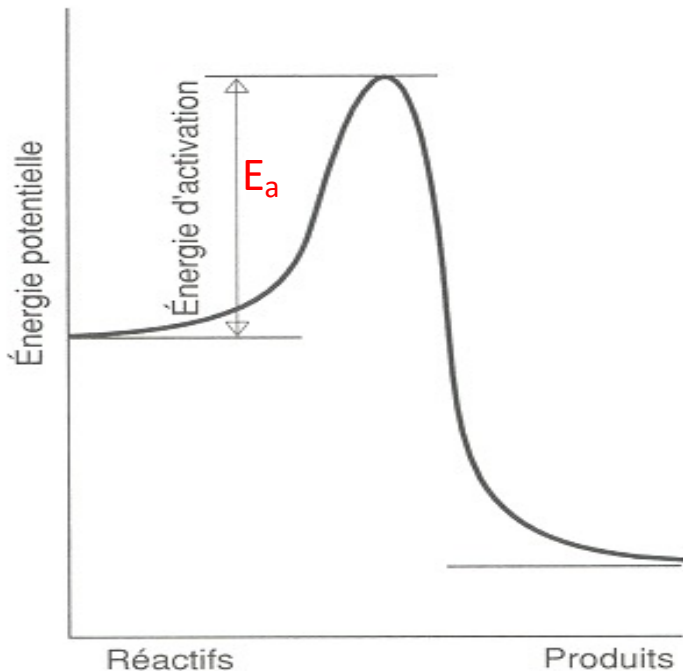
$$k = A_f e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$A_f$ : 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.

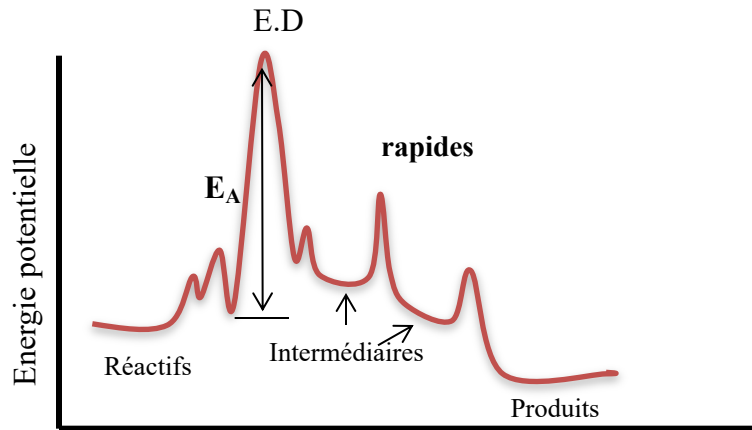
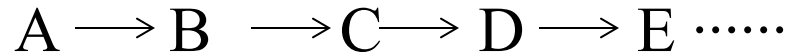
Le **mécanisme réactionnel** explique la loi de vitesse en termes d' une série de **réactions élémentaires**.

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

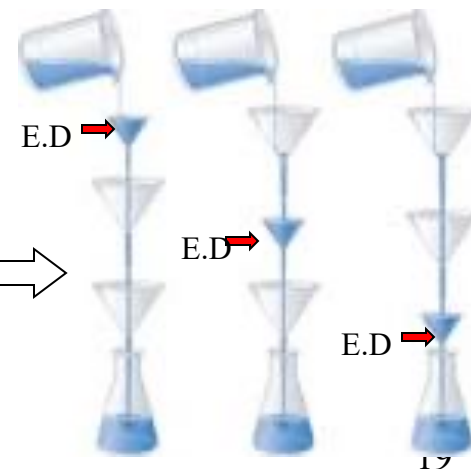
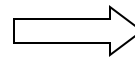
## Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)



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

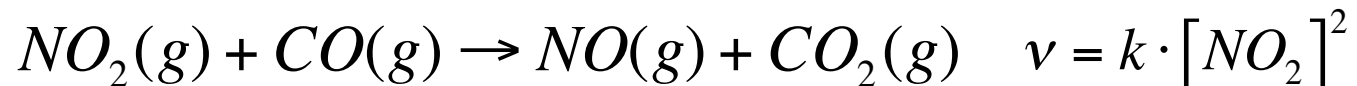
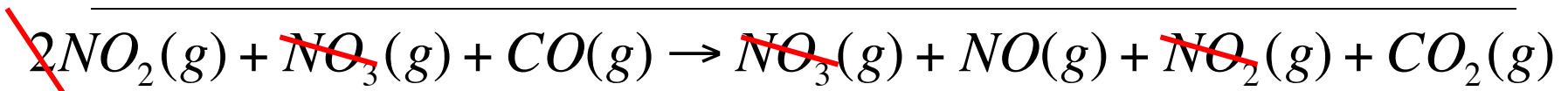
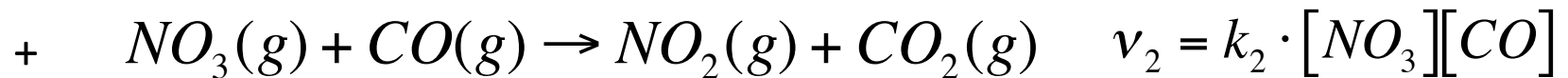
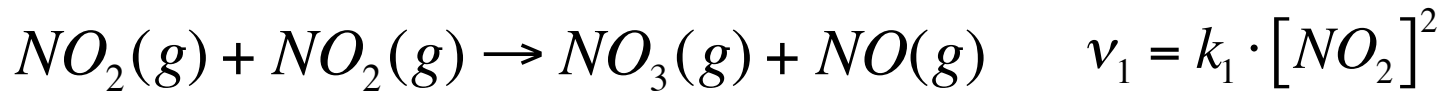


# Mécanismes: réactions en plusieurs étapes



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

Mécanisme réactionnel qui explique la loi de vitesse expérimentale:

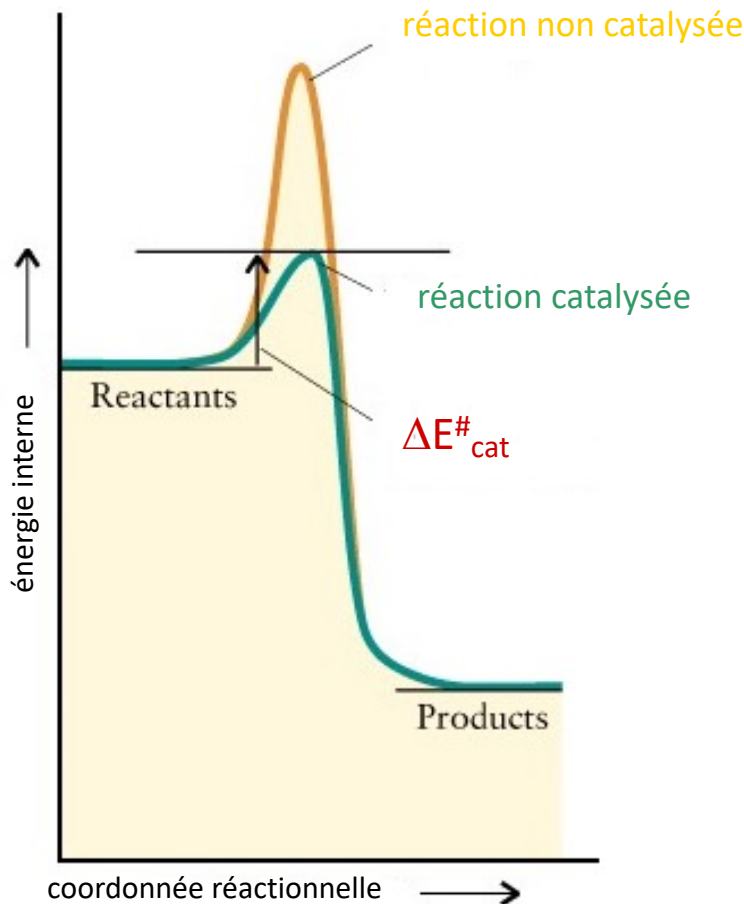


Parce que  $k_1 \ll k_2$ , la première étape du mécanisme est l' **étape déterminante de vitesse**

# 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

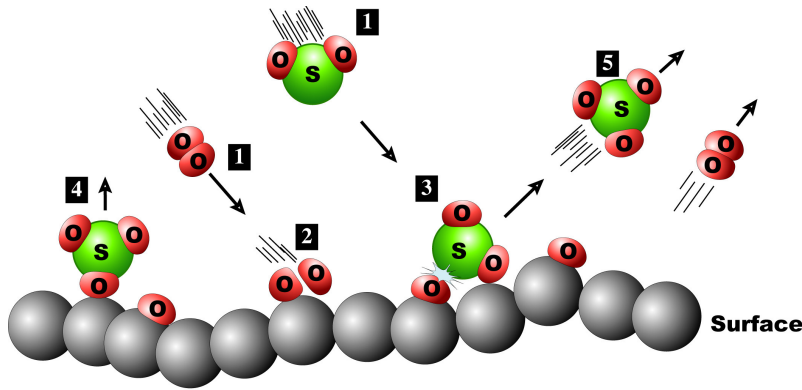
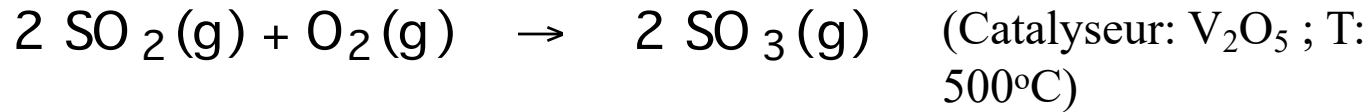
## Catalyseur hétérogène

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)

# La catalyse hétérogène



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

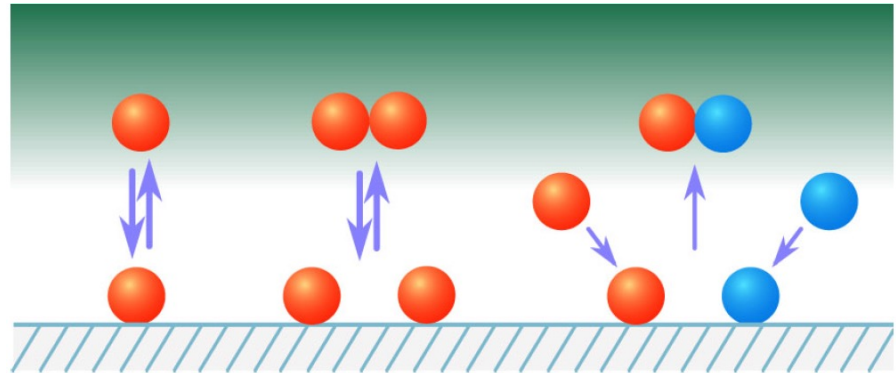
Prix Nobel Chimie 2007:

Gerhard Ertl, Berlin

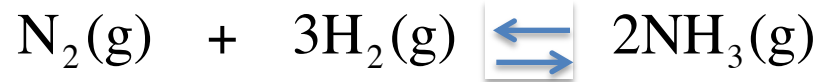
Travaux de recherche sur la catalyse hétérogène.

Synthèse de NH<sub>3</sub> en présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

CO (Palladium)



# Procédé Haber -Bosch



I N E N I

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

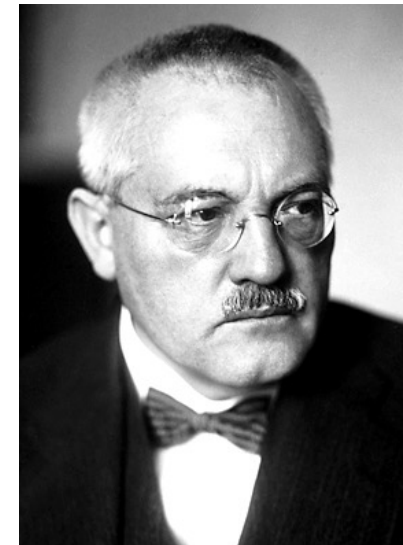
**Cinétique**: augmenter la vitesse de la réaction

Augmenter la température (mais nouvel équilibre défavorable)

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



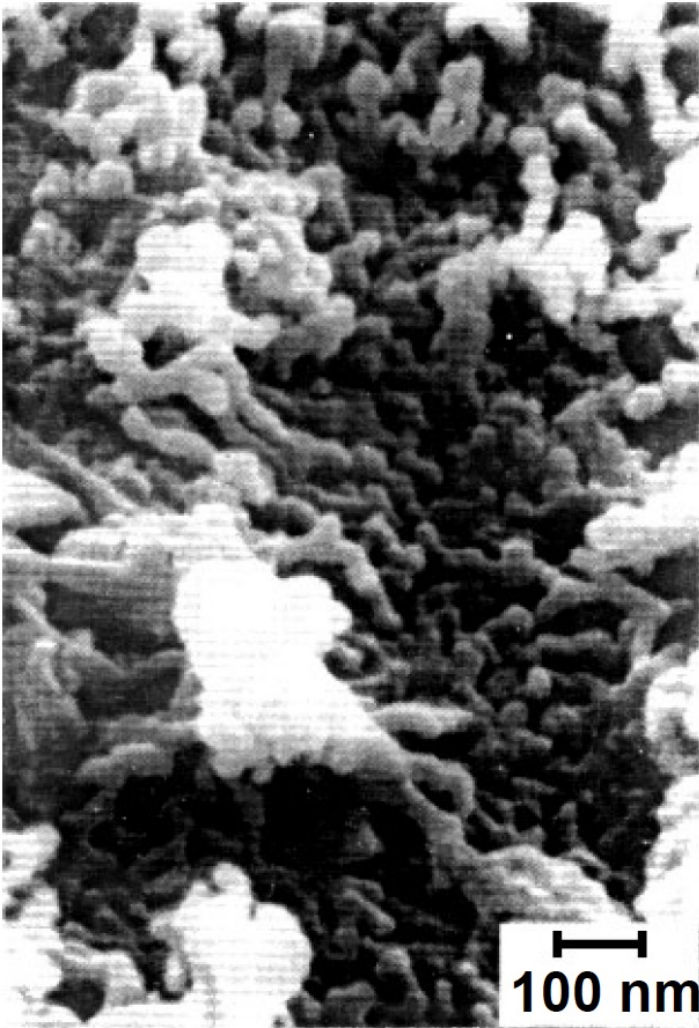
Fritz Haber  
Prix Nobel 1918



Carl Bosch  
Prix Nobel 1931

# Catalyseur: synthèse de l'ammoniac

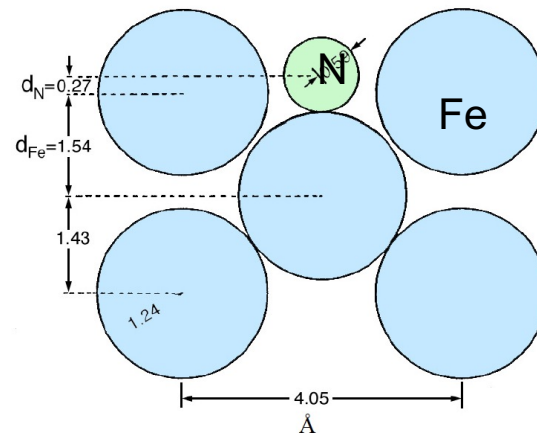
ANNEXE



Catalyseur: BASF S6-10

Obtenu à partir du minéral magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )  
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





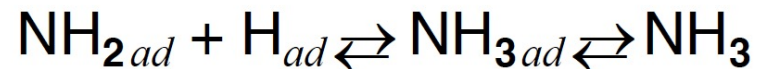
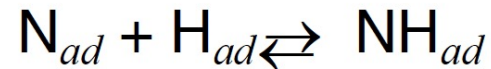
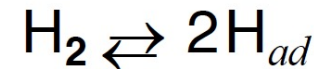
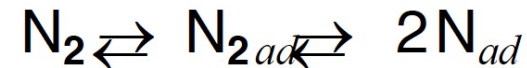
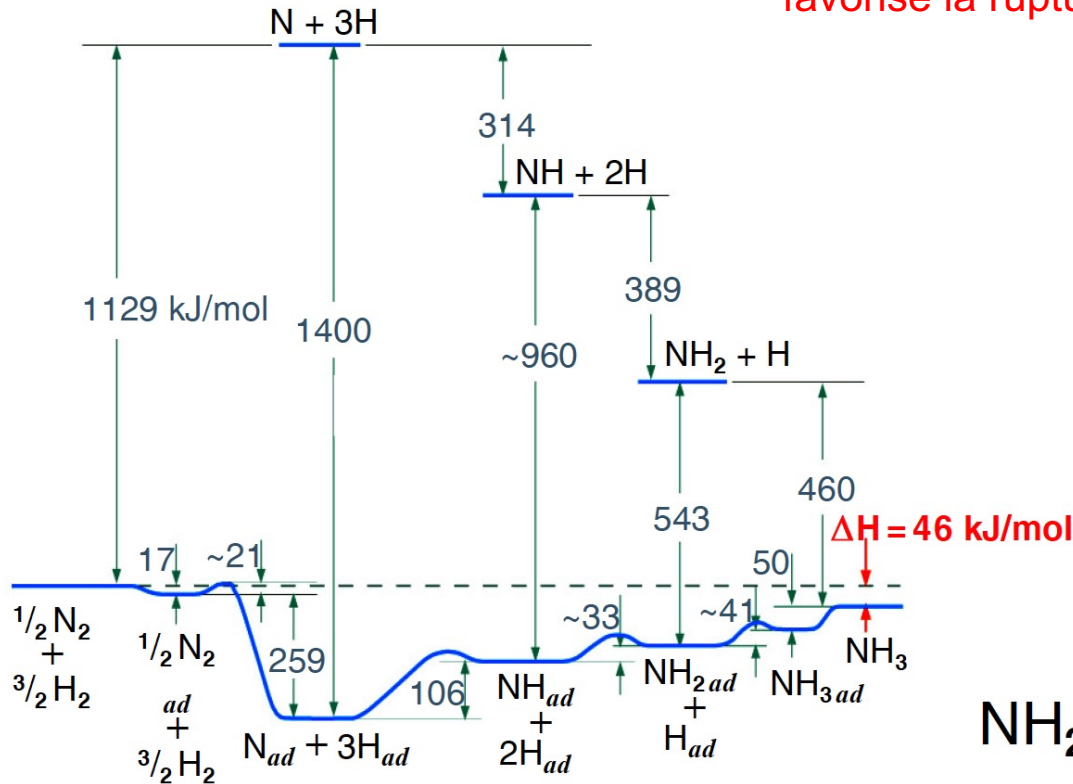
# Mécanisme de la synthèse catalysée d'ammoniac

Annexe



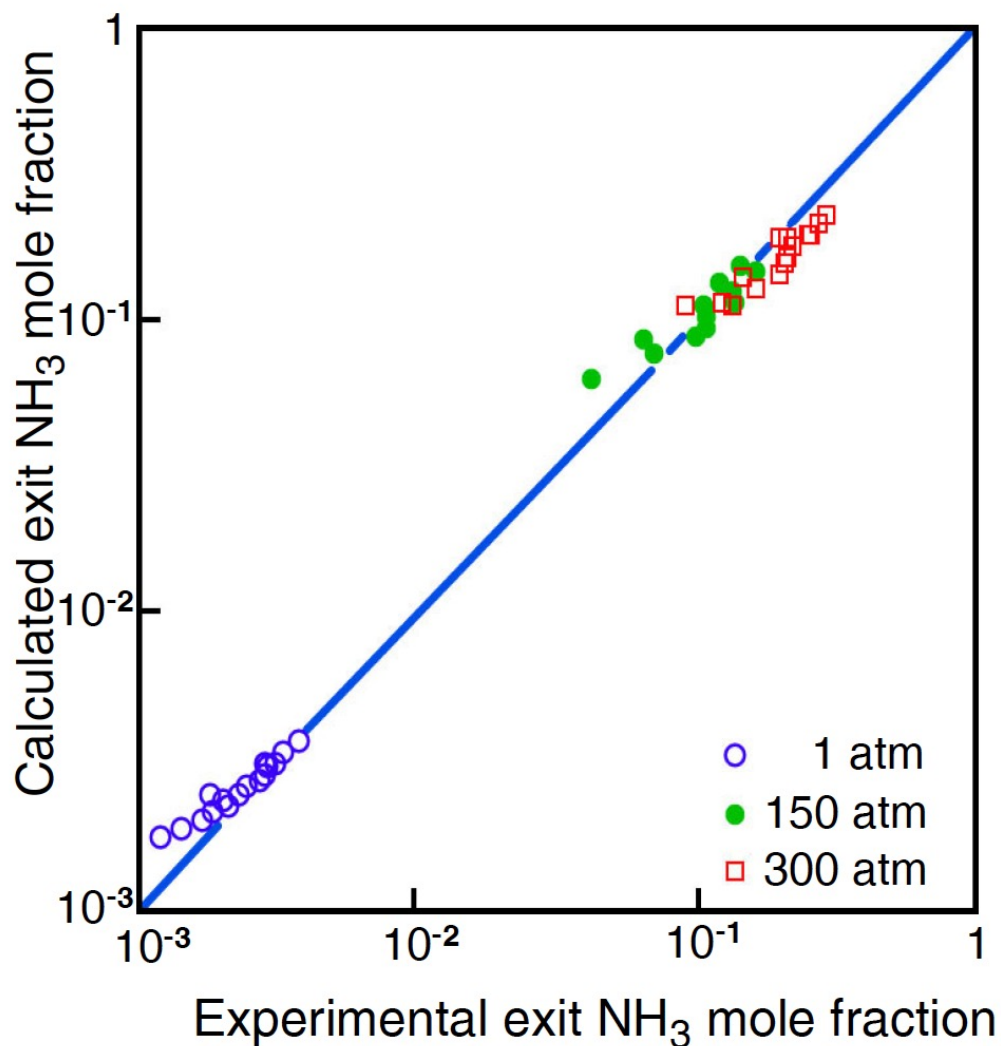
Gerhard Ertl  
Nobel 2007

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



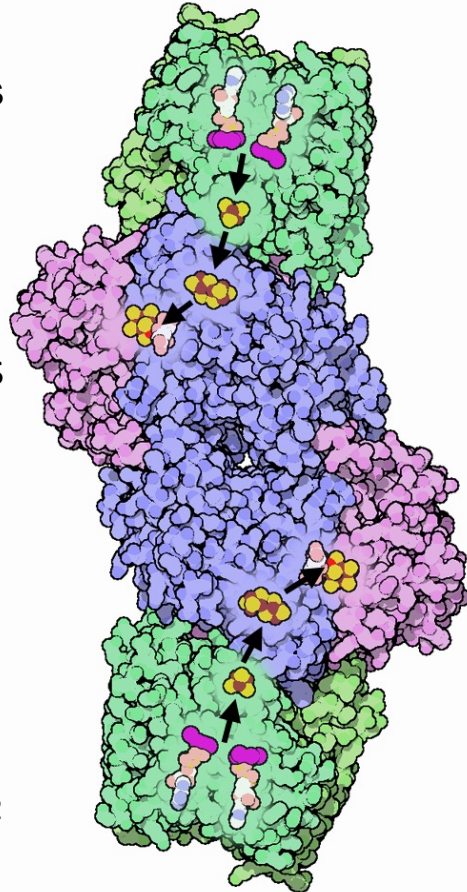
## Validation du modèle cinétique:

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



# Biosynthèse de l'ammoniac: nitrogenase bactérienne

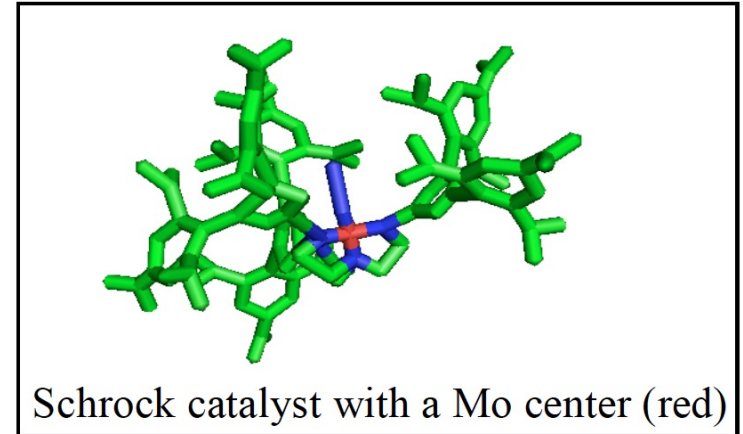
ATP/ADP  
Produisent électrons



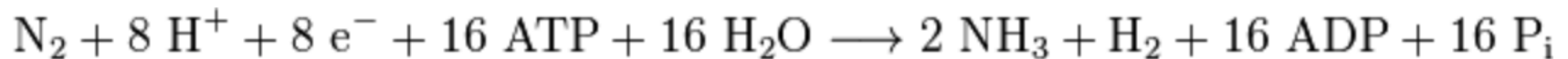
Électrons  
Guidés vers  
3 clusters métalliques

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

Électrons réduisent  $N_2$   
en  $NH_3$   
Degrés d'oxydation?



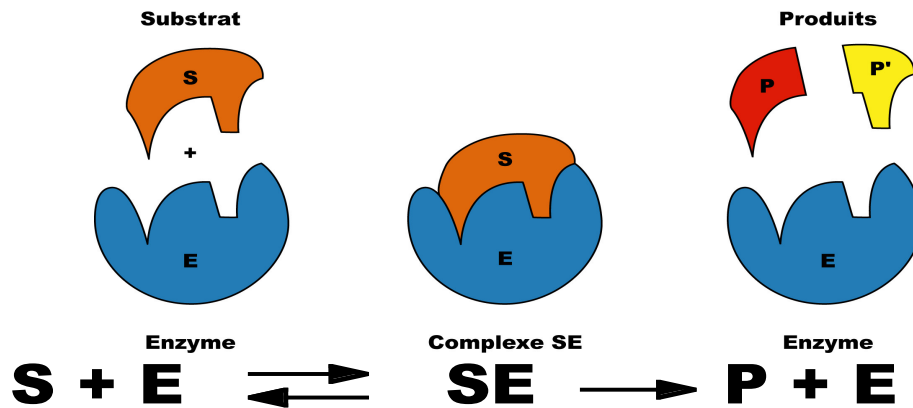
Richard Schrock  
Prix Nobel 2005



Mécanisme précis non élucidé

# 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<br>Mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | Énergie d'activation<br>(kJ/mol) |
|---|---|----------------------------------|
| Non catalysée   | $10^{-8}$   | 71                               |
| Catalyseur<br>inorganique   | $10^{-4}$   | 50                               |
| catalase  | $10^7$  | 8                                |