

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

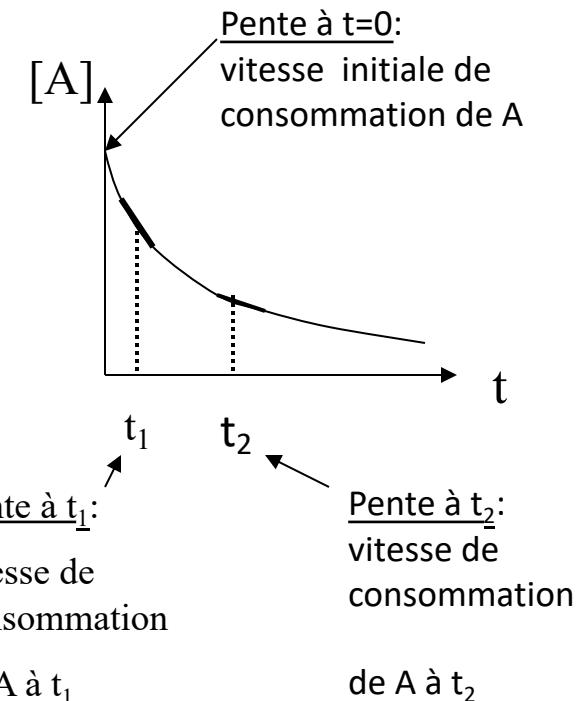
Vitesse de réaction

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



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

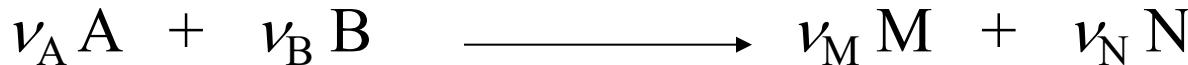
Vitesse de **production** de M : $v_M = \frac{d[M]}{dt}$ (mol L⁻¹s⁻¹)



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

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{v_M} \frac{d[M]}{dt} = +\frac{1}{v_N} \frac{d[N]}{dt} \quad (\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1})$$

Loi de vitesse (influence de la concentration)



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

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

LOI EMPIRIQUE

k = constante de vitesse (à T const.)

α = ordre partiel en A

β = ordre partiel en B

α+β = 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.)

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

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

$$v = -\frac{dP_A}{RTdt} = k \left[\frac{P_A}{RT} \right]^n$$

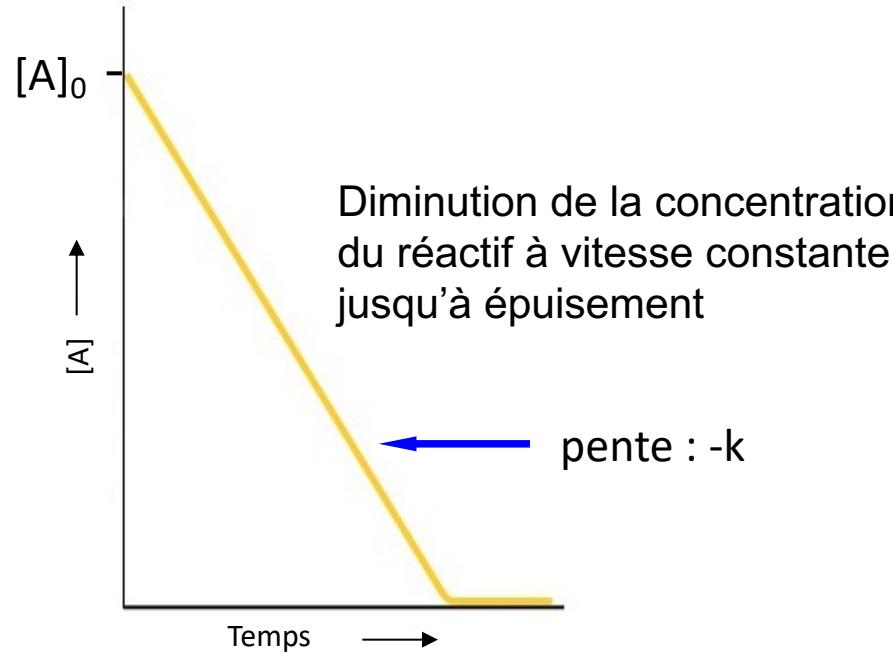
Pour un gaz parfait: $[A] = P_A/RT$

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

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

Réactions d'ordre zéro

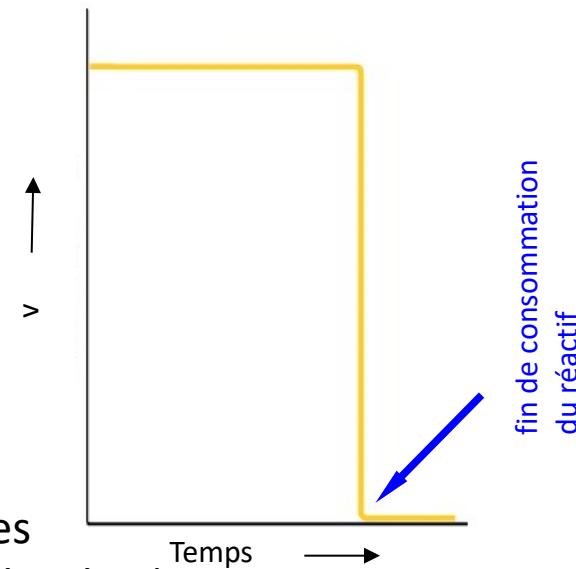
$A \rightarrow$ Produits



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

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

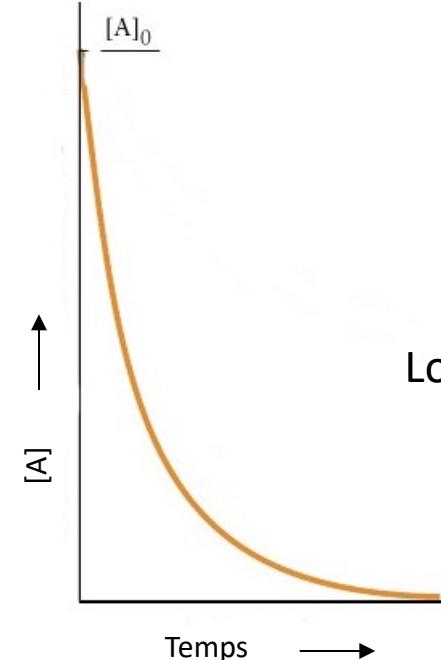
$$[A] = [A]_0 - kt$$



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

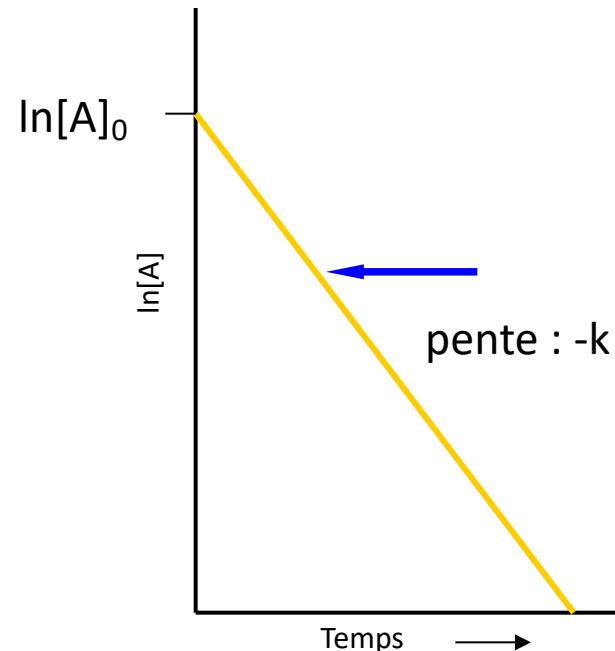
Exemple: réactions pour lesquelles des phénomènes physiques sont limitants. (L'électrolyse, la photochimie ou catalyse hétérogène)

Réactions d'ordre 1



Loi de vitesse de premier ordre

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



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

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

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

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

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

Question?

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

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

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

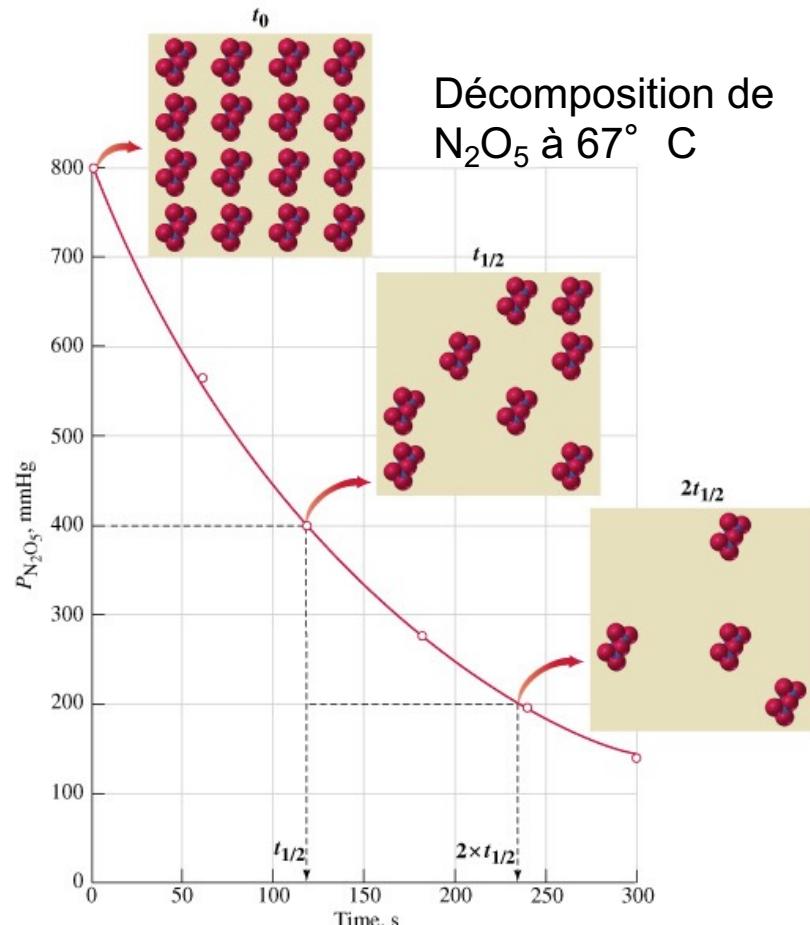
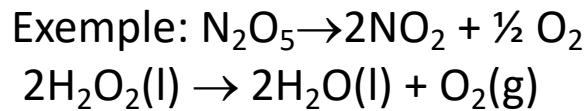
Temps nécessaire à faire décroître la concentration initiale d'un réactif de moitié.

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

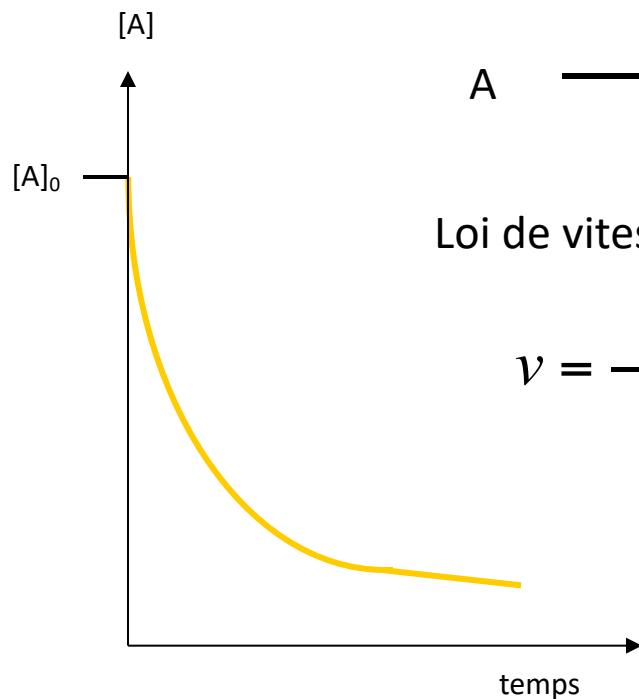
$$[A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0$$

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

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

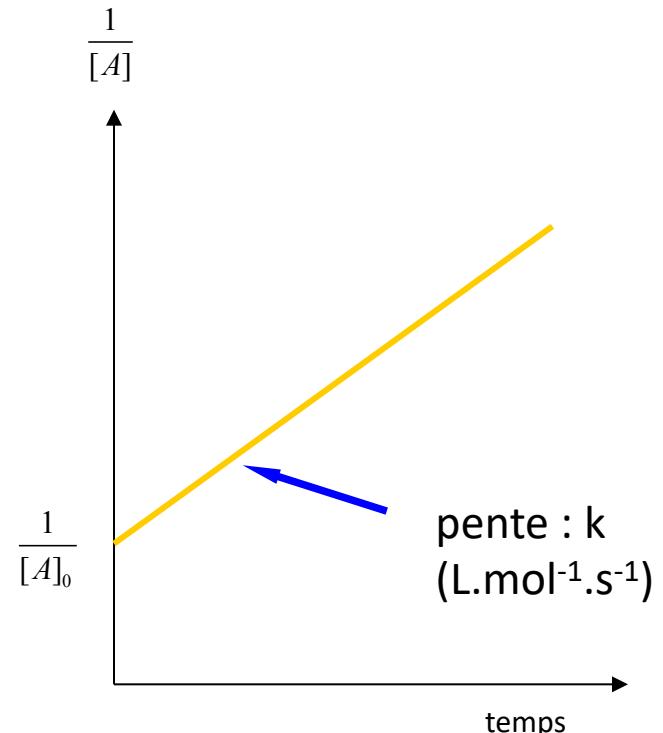


Réactions d'ordre 2



Loi de vitesse de deuxième ordre

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



pente : k
(L.mol⁻¹.s⁻¹)

Séparation des variables et intégration entre 0 et t

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

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

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

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

Temps de demi-réaction (ordre 2)

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

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

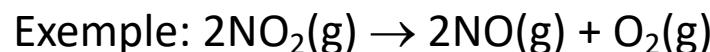


$$k \cdot \tau_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$



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

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



Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2



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

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

Déterminer les ordres de réaction

1. Réactions avec un réactif:



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

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

- Méthode des vitesses initiales
- Méthode des réactifs en excès

Méthode des vitesses initiales



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

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

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

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

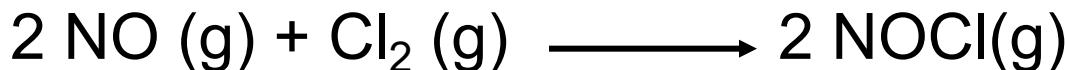
Si on double la concentration initiale de A: n= 2:

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

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

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

Exemple



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

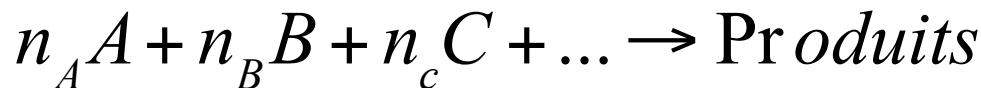
La vitesse double si la concentration initiale de Cl₂ double: ordre partiel 1 (expériences 1 et 2)

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

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

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

Méthode des réactifs en excès



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

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

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

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

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

Influence de la température sur la vitesse de réaction

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

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

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

pour deux températures:

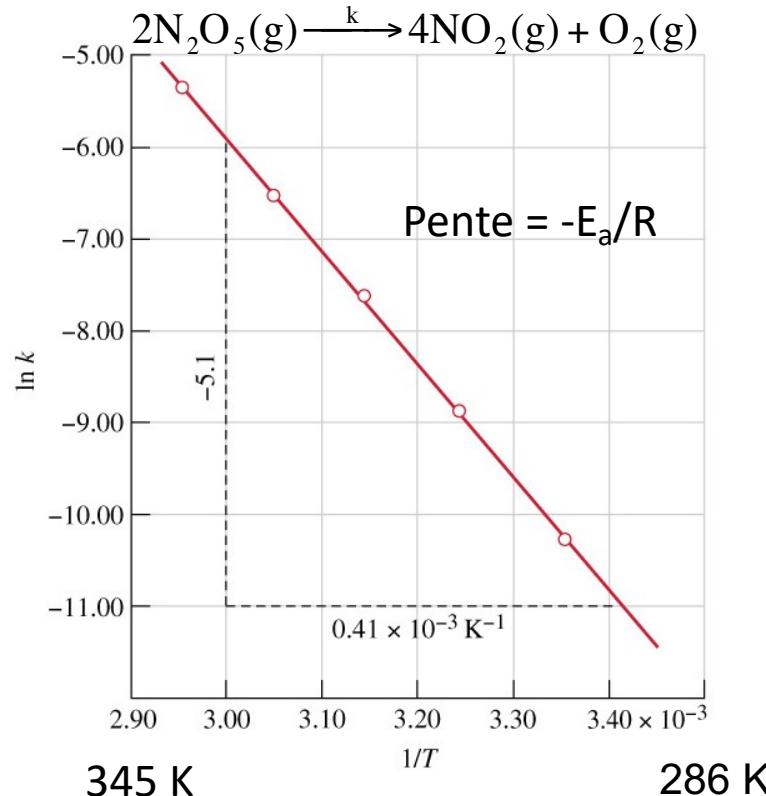
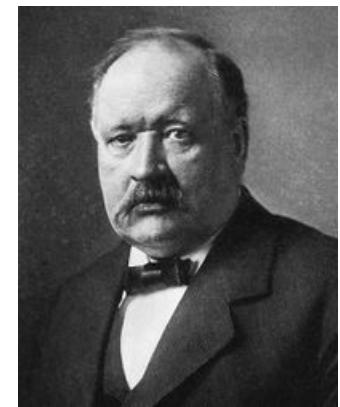
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

A_f = facteur de fréquence

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

R = constante de gaz parfait

T = température absolue (K)

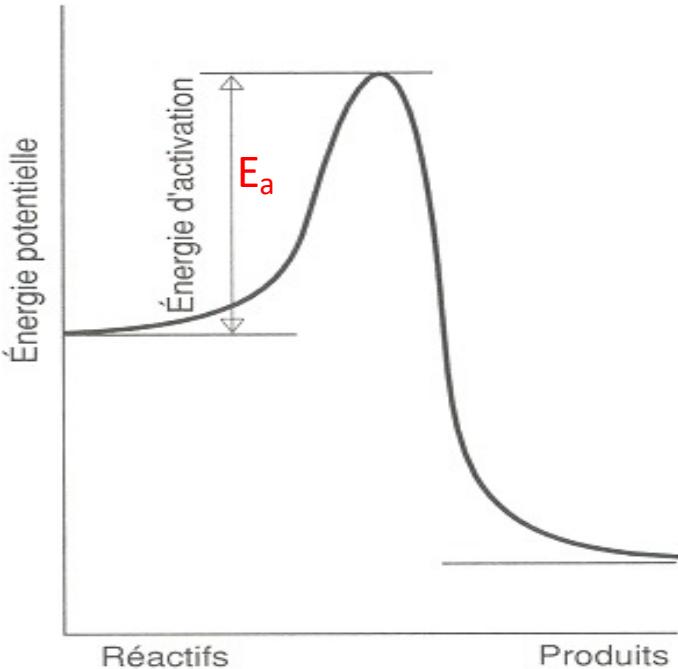


A_f et E_a
indépendants de T

Energie d'activation E_a

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

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



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.

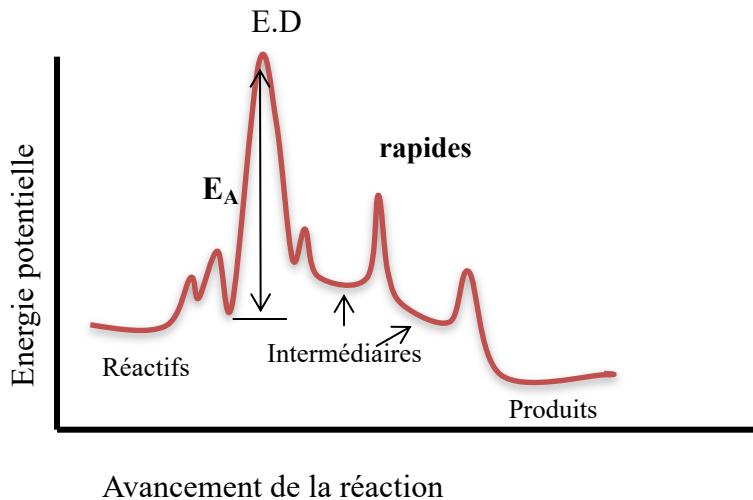
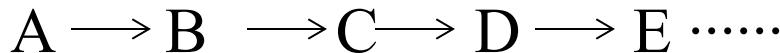
Le **mécanisme réactionnel** explique la loi de vitesse en termes d' une série de **réactions élémentaires**.

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

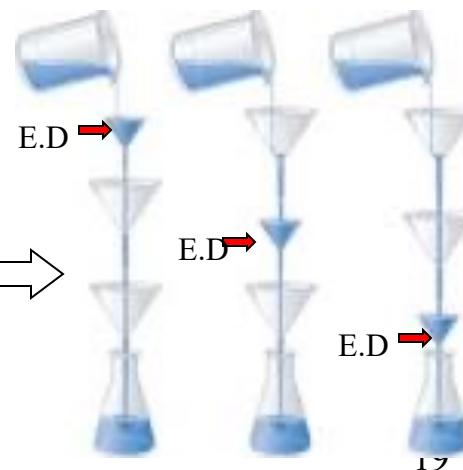
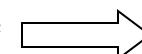
Mécanismes de réaction

Réactions en plusieurs étapes (multi-étapes)



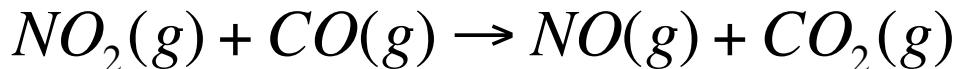
Pour une réaction multi-étape, le profil énergétique présente plusieurs barrières d'activation; la plus haute (E_A) correspond à l'étape déterminante (étape lente qui détermine la vitesse).

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



Mécanismes: réactions en plusieurs étapes

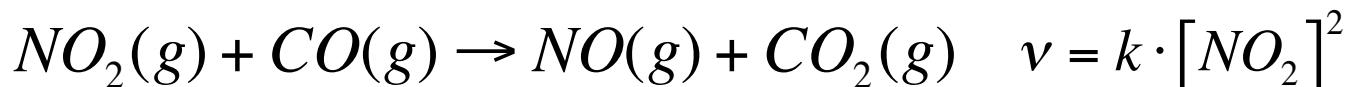
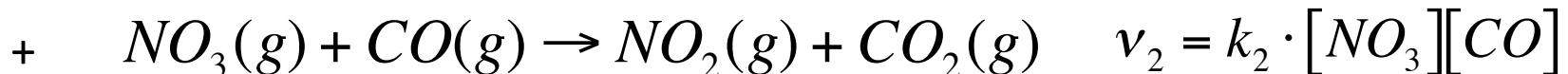
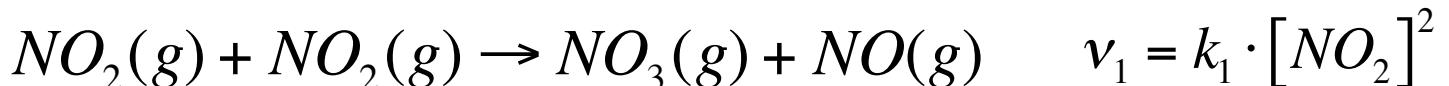
Exemple:



Loi de vitesse empirique:

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

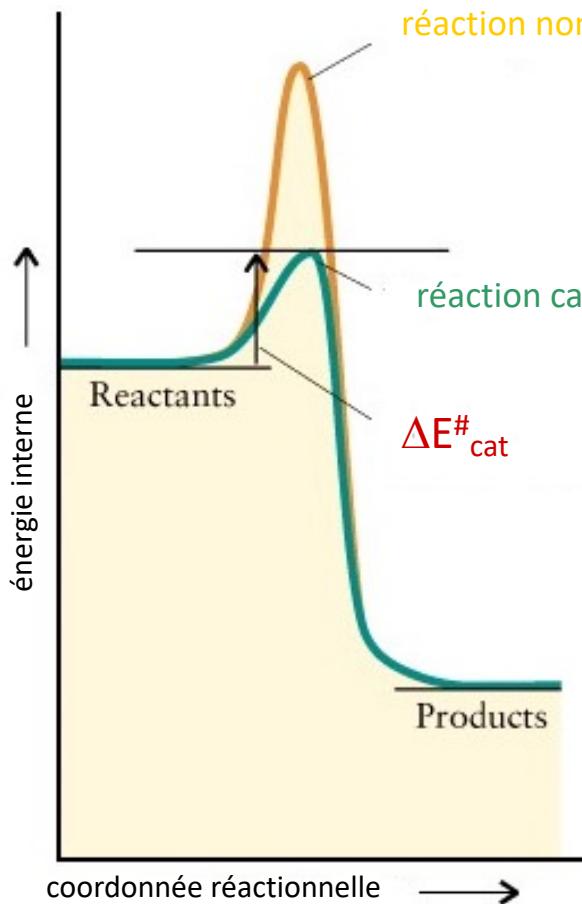
Mécanisme réactionnel qui explique la loi de vitesse expérimentale:



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

Catalyseur d'une réaction

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



Catalyseur homogène

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

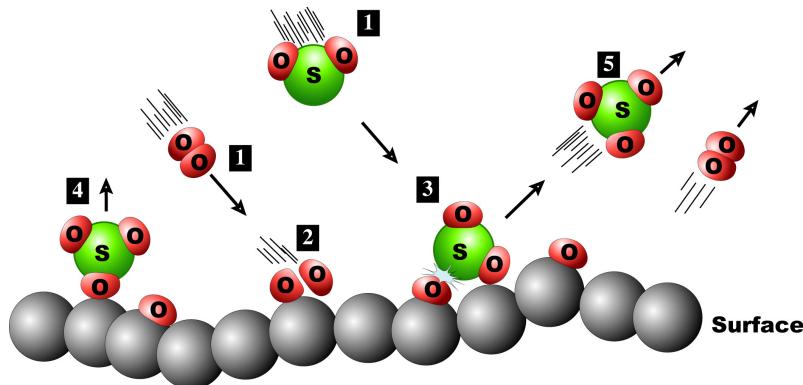
Catalyseur hétérogène

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

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

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

La catalyse hétérogène



1. Diffusion des réactifs
2. Adsorption
3. Réaction (souvent le plus important: casser une liaison, ici O_2)
4. Désorption
5. Diffusion des produits

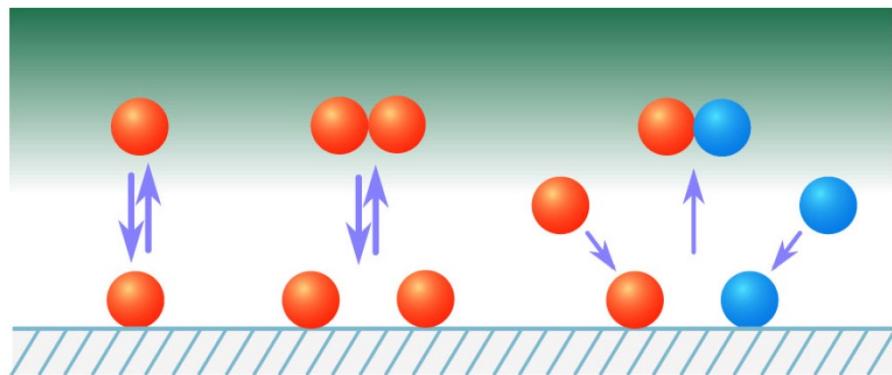
Prix Nobel Chimie 2007:

Gerhard Ertl, Berlin

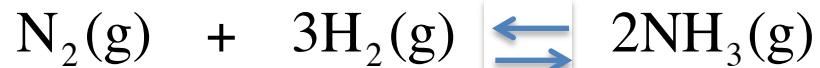
Travaux de recherche sur la catalyse hétérogène.

Synthèse de NH_3 en présence de Fe_2O_4

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



Fritz Haber
Prix Nobel 1918

Thermodynamique: influencer **l'équilibre** de la réaction

Pression élevée

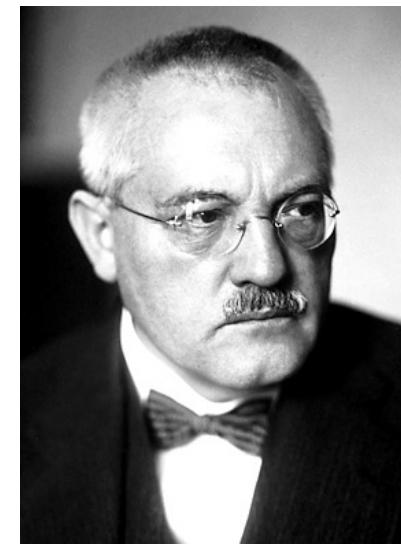
Basse température

Enlever l'ammoniac au fur et à mesure

Cinétique: augmenter la vitesse de la réaction

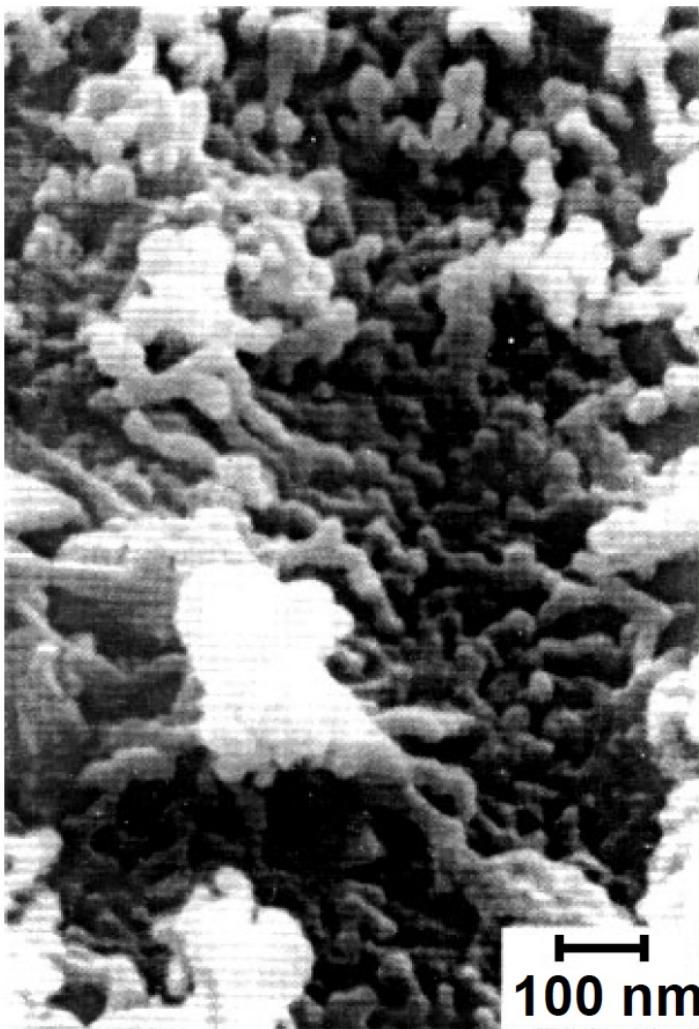
Augmenter la température (mais nouvel équilibre défavorable)

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



Carl Bosch
Prix Nobel 1931

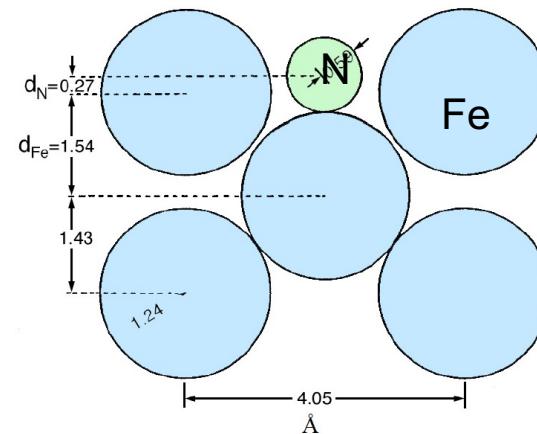
Catalyseur: synthèse de l'ammoniac



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



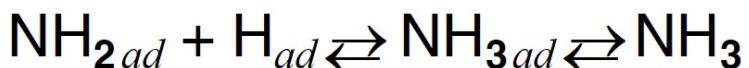
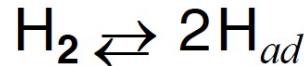
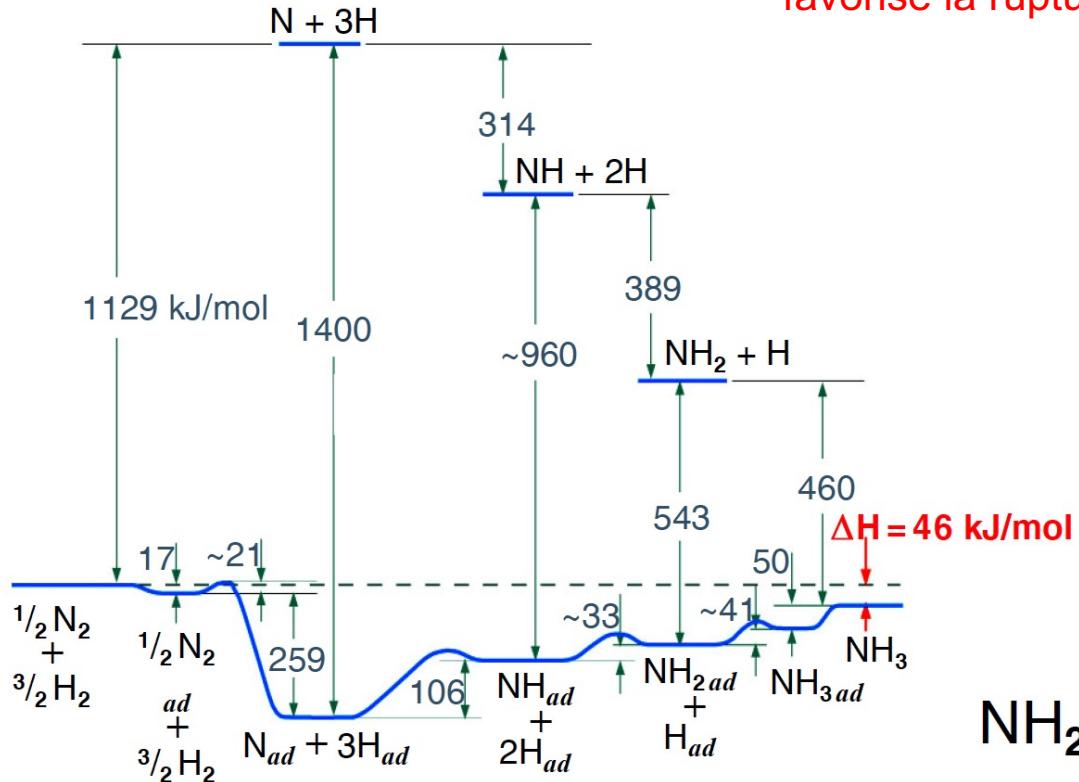
Mécanisme de la synthèse catalysée d'ammoniac

Annexe



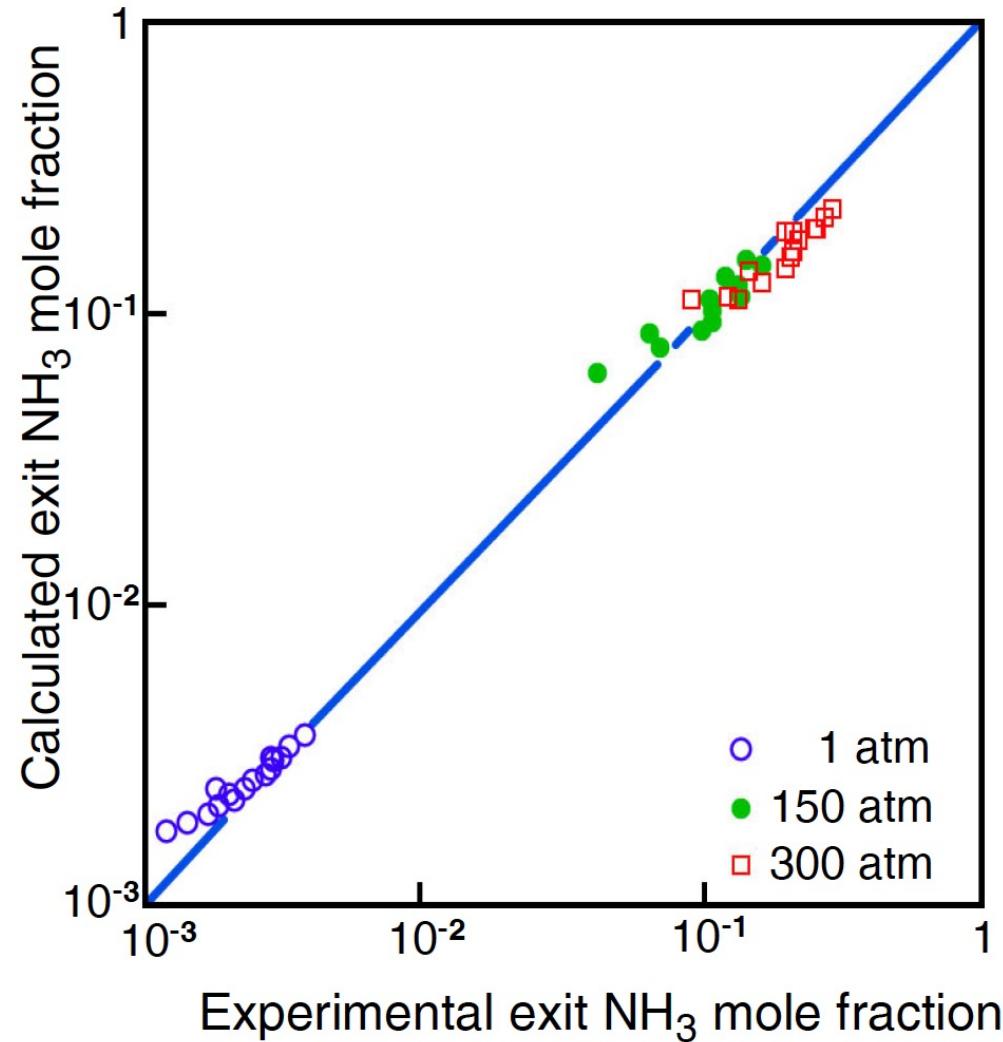
Gerhard Ertl
Nobel 2007

L'interaction entre le N₂ 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

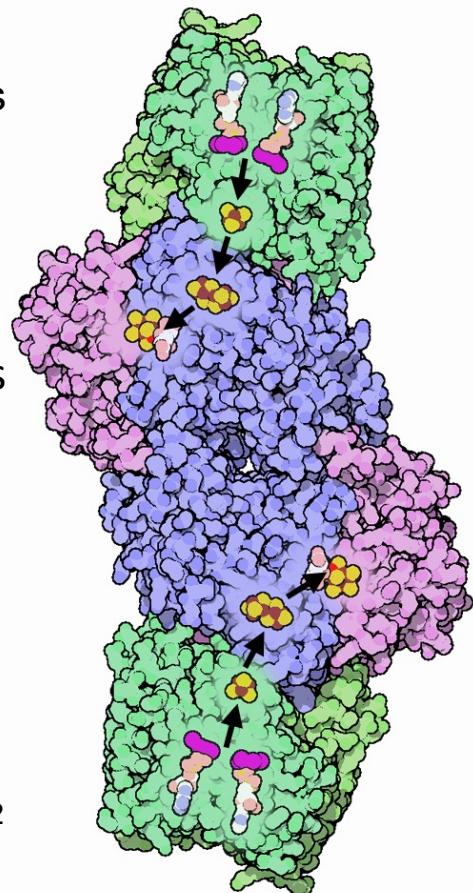
Guidés vers

3 clusters métalliques

1) Fe-S cluster

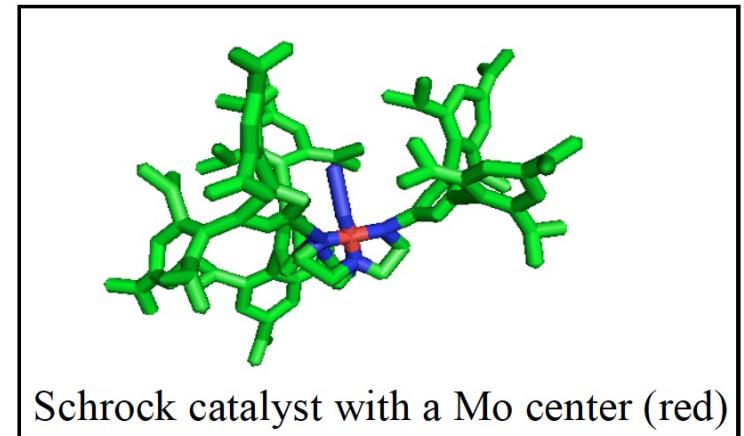
2) P- cluster

3) Mo-Fe



Électrons réduisent N₂
en NH₃

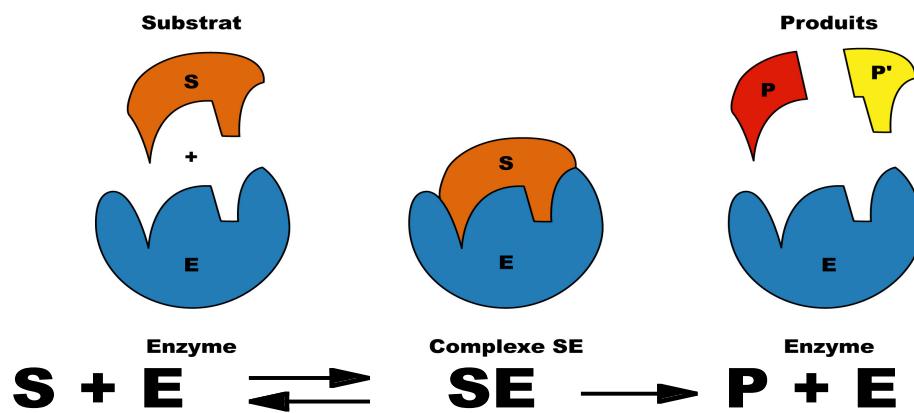
Degrés d'oxydation?



Richard Schrock
Prix Nobel 2005

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