

Elément de cinétique chimique



I. Généralité

Lorsqu'une réaction a lieu, le phénomène n'est pas instantané, il a une durée. A chaque instant des molécules de produits se forment.

La vitesse de déroulement est variable d'une réaction à l'autre on distingue :

Les réactions **instantanées** : réactifs très rapidement consommés (réactions acido-basiques; réactions de précipitation).

Les réactions **lentes** : réactifs lentement consommés (estérification, Synthèse de l'eau, formation du pétrole).

La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction au cours du temps.

La cinétique des réactions dépend de plusieurs facteurs:

Concentration des réactifs

Température

Catalyse

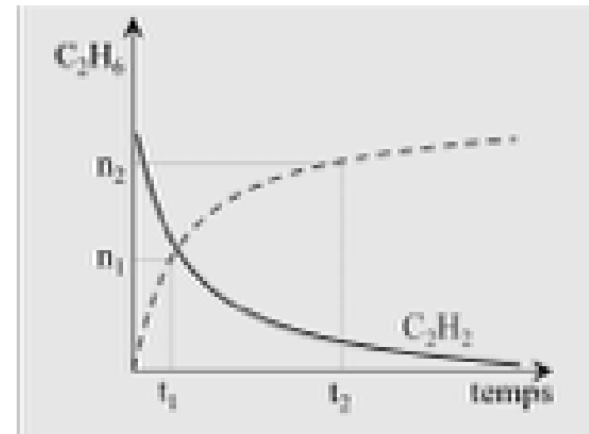
Lumière

II. Vitesse de réaction

Il y a plusieurs moyens d'exprimer la vitesse d'une réaction
Soit par la disparition des réactifs soit par la formation des produits

Dans la réaction : $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$

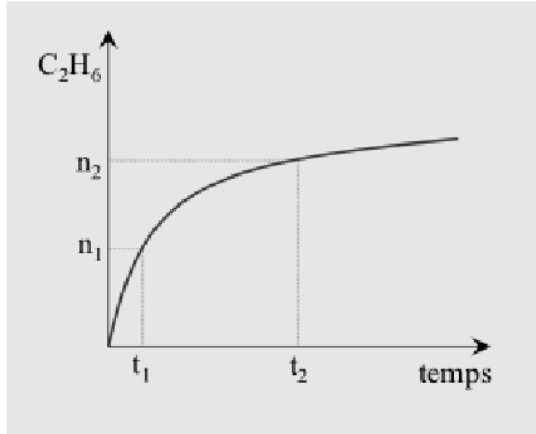
a) Vitesse de disparition des réactifs



$$v = - \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt}$$

- car disparition du réactif

b) Vitesse d'apparition du produit



Vitesse moyenne :

$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

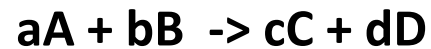
Vitesse instantané :

$$v_i = \frac{dn}{dt}$$

La vitesse dépend de la concentration des réactifs :

$$v = \frac{d[C_2H_6]}{dt}$$

En généralisant a toute réaction bilan de la forme:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt}$$

La vitesse de réaction est valable si :

Température constante

Milieu réactionnel homogène

Volume réactionnel constant

Echange de matière avec l'extérieur nul

III. Effet de la température.

Loi d'Arrhenius :

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

A est un terme constant spécifique d'une réaction donnée

R est la constante des gaz parfaits (8,3 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T est la température (K)

E_a est l'énergie d'activation de la réaction (kJ.mol⁻¹)

une augmentation de température augmente la vitesse de réaction.
L'action de la température se fait par l'intermédiaire de la constante de vitesse de réaction k.

La loi d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation et d'expliquer l'influence de paramètre tel que la lumière et les catalyseurs.

Le calcul de E_a nécessite simplement de déterminer la constante de vitesse k à **2 températures différentes T_1 et T_2** .

$$\begin{aligned}
 & \boxed{k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} \qquad \boxed{k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} \\
 & \rightarrow \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \qquad \rightarrow \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \\
 & \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 & \ln \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\
 & \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 & \boxed{E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot R \cdot \left(\frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \right)}
 \end{aligned}$$

Signification de l'énergie d'activation:

Une réaction n'aura lieu que si, au plan moléculaire, les réactifs se rencontrent avec **des chocs « efficaces »**. L'augmentation de la température permet d'élever l'énergie cinétique, et donc augmenter le nombre de chocs efficaces.

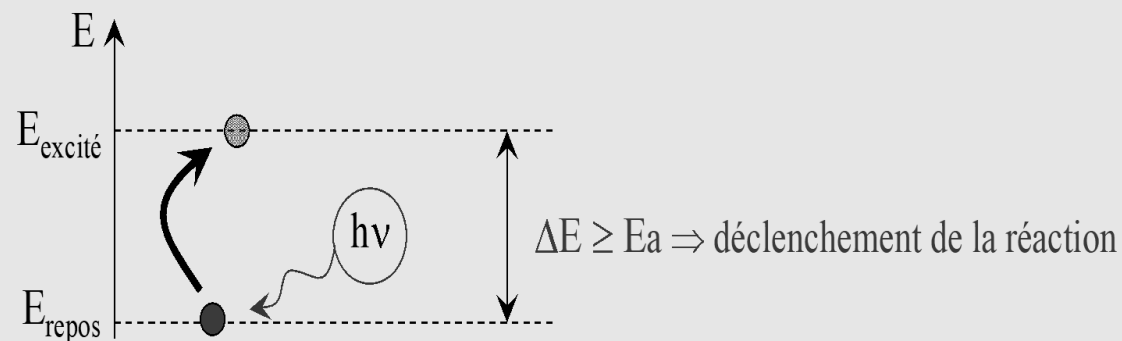
IV. Lumière

la vitesse de réaction est augmentée par activation photochimique.

La molécule percevant une énergie lumineuse, passera dans un état excité supérieur à son état fondamental :

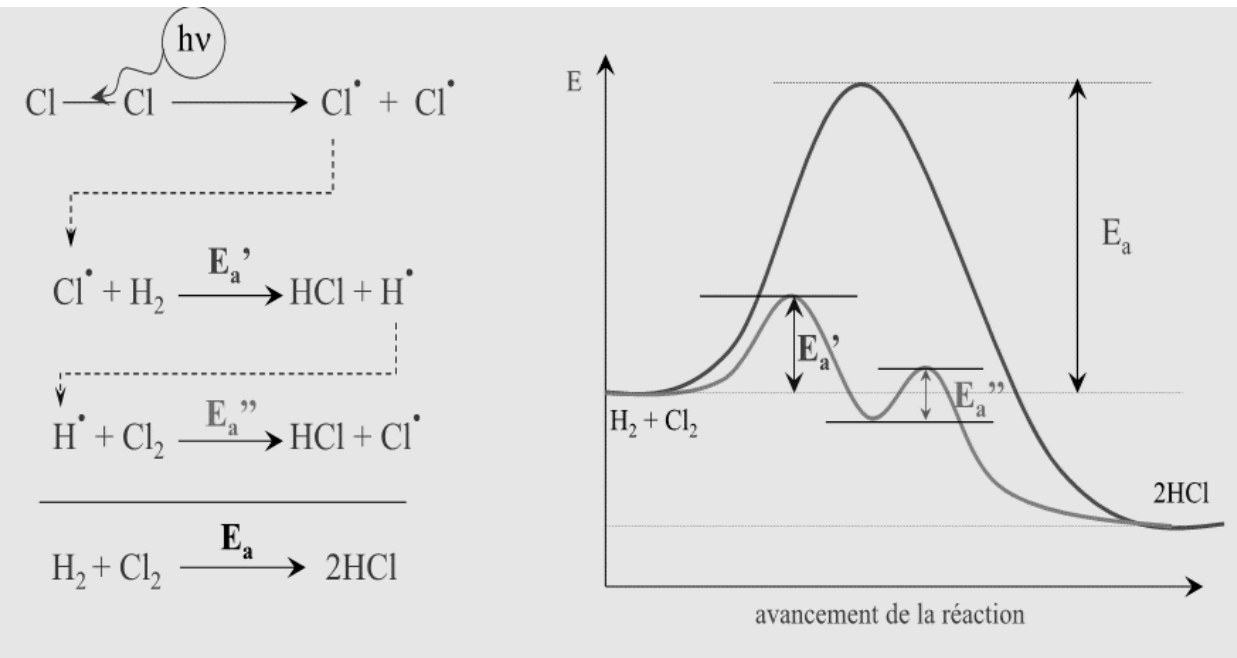
→ L'excitation peut ne pas passer la barrière de l'énergie d'activation, l'électron n'est donc pas éjecté, il retombe dans son état fondamental " formation d'une émission.

→ L'excitation est suffisante pour passer la barrière de l'énergie d'activation " réaction.



La lumière peut aussi agir grâce au phénomène de **photolyse**.

Les molécules excitée par la lumière peuvent être cassées et former des radicaux qui vont pouvoir réagir.



Un catalyseur :

- est un corps étranger à la réaction, ayant pour **seul effet** d'en **augmenter la vitesse**
- n'est pas consommé par la réaction : il se retrouve intégralement en fin de réaction

Les catalyseurs abaissent l'énergie d'activation.

1) Catalyse chimique

a) Catalyse homogène

Le catalyseur et les réactifs ne représentent **qu'une seule phase**, comme un gaz dans un mélange de gaz ou un catalyseur dissous dans un liquide.

V. Catalyseur

un catalyseur augmente la vitesse de réaction en augmentant la constante de vitesse k.

2) Catalyse hétérogène

Le catalyseur et les réactifs forment 2 phases distinctes : le mélange est hétérogène :

Le catalyseur est un solide dans un mélange de gaz

Le catalyseur est un solide dans un milieu liquide L'effet catalytique est lié à **l'importance de la surface de contact** entre réactifs et catalyseur

L'action catalytique se fait par **adsorption** des molécules de réactifs à la surface du catalyseur

c) Application

La catalyse chimique trouve des applications très importantes en chimie Réactions industrielles :

- 80% des procédés industriels se font avec des catalyseurs
- Fabrication de NH_3 , H_2SO_4 , carburants et dérivés

Réactions quotidiennes :

- durcisseurs de résines, colles et vernis
- obtention de la margarine (hydrogénation catalytique d'huile végétale)
- pots d'échappement catalytique

3) Catalyse enzymatique

Concerne le plupart des réactions qui se produisent chez les êtres vivants

Les catalyseurs sont des protéines (enzymes) de masse molaire élevée

Remarquable **efficacité** : vitesse multipliée par un facteur 10¹⁰ •

Remarquable **spécificité** : catalyse un type de réaction pour un type de molécule

VI Influence de la concentration

une **diminution** de concentration par effet de dilution **diminue** la **vitesse de réaction**.

La relation entre la concentration des espèces et la vitesse de réaction n'a pas de forme déterminée .à priori. **Il est impossible de la déduire de l'équation bilan de réaction**. La loi de vitesse est établie expérimentalement pour chaque réaction en particulier.





La loi de vitesse est souvent de la forme :

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

v : vitesse de la réaction

k : constante de vitesse, spécifique de chaque réaction, température dépendante

$[A]$, $[B]$... : concentrations des réactifs

α , β ... : ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs

$\alpha + \beta + \dots$: ordre global de la réaction

1) Ordre partiels

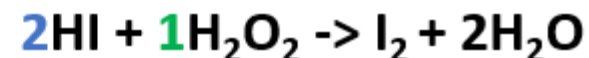
Les ordres partiels (α , β , ...) sont des entiers, des fractionnaires ou nuls, et **ne peuvent être déterminés qu'expérimentalement**.

a) Réaction élémentaire

Il s'agit d'une réaction simple ou il n'y a seulement qu'une seule étape. Si les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques des réactifs, l'ordre global est égal à la molécularité de la réaction : on dit que la réaction suit la loi de Vant' Hoff

b) Réaction complexe

Mais lorsque l'ordre global d'une réaction est différent de la molécularité la réaction ne peut pas être une réaction élémentaire. Il s'agit d'une réaction complexe avec plusieurs étapes.



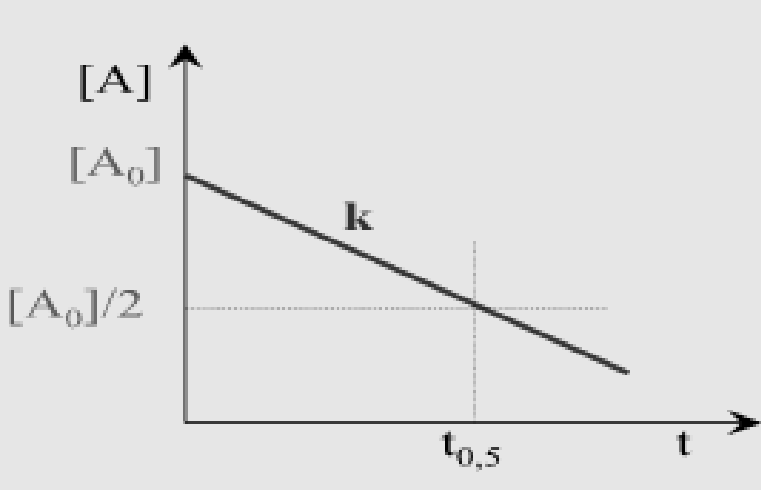
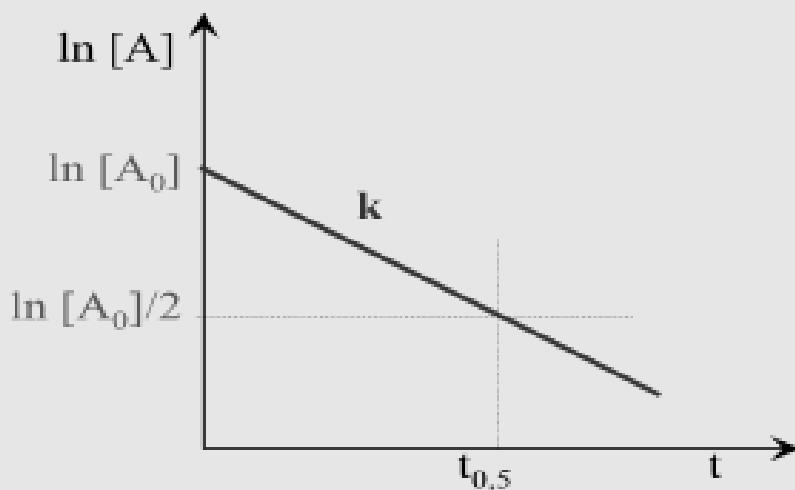
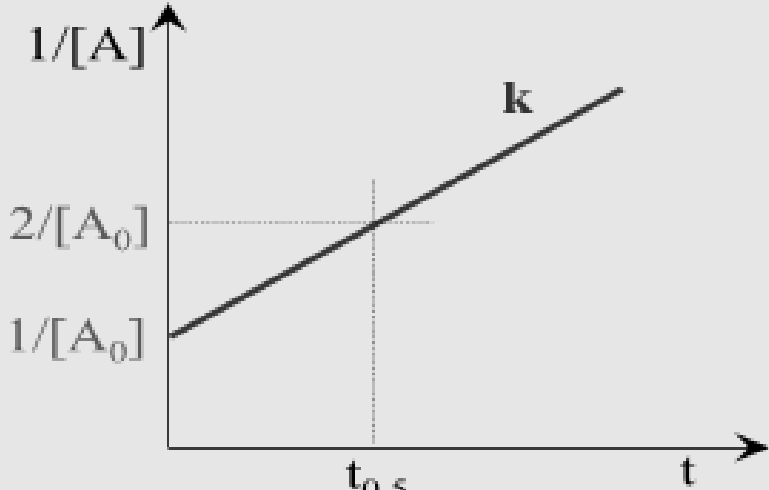
➤ Molécularité ($2+1$) = 3

➤ $v = k [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2]$ ordre global 2

Seul l'étape la plus lente peut être observée.

2) Ordre de la réaction

La diminution des réactifs, dépend de l'ordre global de la réaction. Parmi les nombreux cas possibles, on étudie les réactions d'ordre 0, 1 et 2, à température constante (k constant)

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Diminution <u>linéaire</u> des réactifs	Diminution <u>exponentielle</u> des réactifs	Diminution <u>hyperbolique</u> des réactifs
$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$
$V=k$	$V=k*[A]$	$V=k*[A]^2$
		

3) Détermination de l'ordre de réaction

A chaque ordre de réaction correspond un profil cinétique, c'est ce qui permet de déterminer l'ordre de réaction.

L'ordre de réaction est déterminé uniquement par l'expérience.

- si en ordonnées $[A] = f(t)$ l'ordre est 0
- si en ordonnées $\ln [A] = f(t)$ l'ordre est 1
- si en ordonnées $1/[A] = f(t)$ ou l'ordre est 2

la constante de vitesse k est obtenue en calculant la valeur de la pente de la droite tracée.

VII. Cinétique et thermodynamique



Sens 1	Sens 2
$aA + bB \rightarrow cC + dD$	$aA + bB \leftarrow cC + dD$
$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$	$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$

À l'équilibre, comme celui-ci est dynamique : $|v_1| = |v_2|$

K étant la constante d'équilibre thermodynamique du système réactionnel.

La thermodynamique est donc un cas limite de la cinétique chimique.

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$