

COURS NUMÉRO 4 : CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE D'UNE RÉACTION

Le **choc entre deux molécules** peut entraîner la transformation de ces molécules en deux autres molécules différentes : les réactifs (molécules initiales) deviennent des produits (molécules finales). C'est ce que l'on appelle une **réaction chimique**. Ces réactions chimiques sont régies par **deux grands concepts** : la **cinétique**, qui montre à quelle vitesse évolue le système, et la **thermodynamique**, qui traite les variations d'entropie et d'enthalpie.

I. La thermodynamique

C'est en quelque sorte **l'évolution de l'énergie disponible** lors de la réaction. Les réactions sont en constante évolution, et cette **évolution** est **représentée par un quotient de réaction Q_r** (dépendant des activités du système).

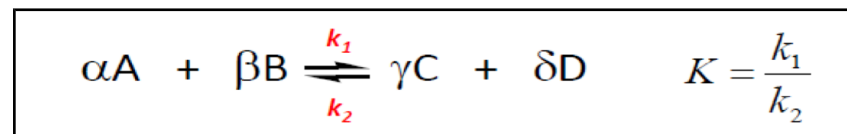
$$Q_r = \frac{a_{(C)}^\gamma \times a_{(D)}^\delta}{a_{(A)}^\alpha \times a_{(B)}^\beta}$$

A l'équilibre, c'est à dire lorsque les réactifs s'équilibrent avec les produits, la constante **Q_r devient la constante d'équilibre K**. Cette constante **entre dans la formule de l'énergie libre ΔG°** de la réaction, facteur représentant la « thermodynamique » d'une réaction. Voici la formule :

$$\Delta_r G^\circ = - R \times T \times \ln(K)$$

On comprend donc que **plus la constante d'équilibre est forte, plus l'état final sera bas en énergie** par rapport à l'état initial. C'est logique : plus la concentration de produits à l'équilibre est importante, plus le Q_r à l'équilibre est élevé, donc plus la K est élevée, et si K est élevée, l'énergie libre finale ΔG° est faible (En gros, la concentration de produit à l'équilibre augmente parce que les produits sont très stable, et s'ils sont stables, ça veut dire que leur énergie libre est très faible).

II. La cinétique

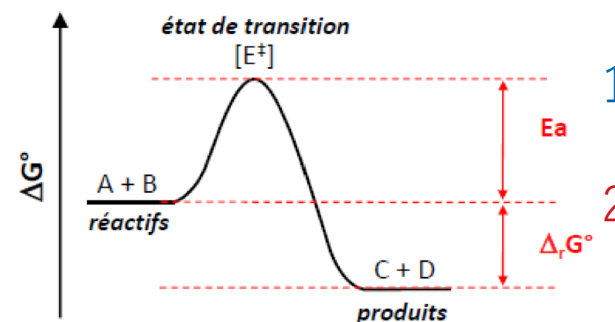


Notre réaction est régie par **deux constantes de vitesse k**, k₁ vers les produits, k₂ vers les réactifs. La constante d'équilibre K peut donc s'écrire comme ci-dessus. On va définir de plus la constante k de vitesse (k₁ et k₂ ici), déterminée par la loi d'Arrhenius :

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

Ici, A désigne le facteur d'encombrement stérique (A ↘ quand l'encombrement ↗), E_a désigne l'énergie d'activation (énergie nécessaire à fournir pour avoir la réaction), R désigne la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin. On peut donc noter que : **K ↘ quand E_a ↗ ou quand l'encombrement ↗**. En revanche, **K ↗ quand T ↗**.

III. Profils réactionnels

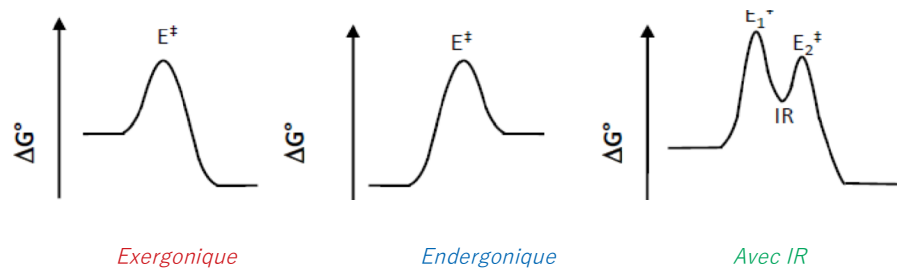


Analysons le profil réactionnel d'une réaction : **en ordonné, on a l'énergie libre**, et **en abscisse, on a l'avancement de la réaction**. En haut de la courbe, on trouve l'état de transition. Cet état est atteint quand on a fourni l'énergie d'activation nécessaire pour l'atteindre. **L'état de transition est un état physique non isolable**, car trop élevé en énergie et trop bref. Sur le profil, deux différences sont à mettre en évidence :

(1) $\Delta G^\circ_{\text{produits}} - \Delta G^\circ_{\text{réactifs}} = \Delta G^\circ_{\text{réaction}} \rightarrow$ Traduit la thermodynamique

(2) $\Delta G^\circ_{\text{Et}} - \Delta G^\circ_{\text{réactifs}} = E_a \rightarrow$ Traduit la cinétique

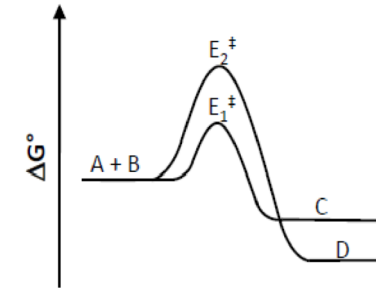
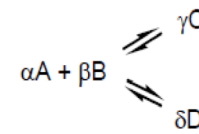
Enfin pour revenir sur l'état de transition, on va utiliser le postulat de **Hammond** : la structure de l'état de transition se rapproche de l'espèce **ISOLABLE** la plus proche en énergie. Donc dans le cas d'une **réaction exergonique**, l'état de transition se rapproche du **réactifs**, et dans le cas d'une **réaction endergonique**, l'état de transition se rapproche du **produit**. Si on se trouve **avec un intermédiaire réactionnel** (\neq de l'état de transition, notion revue plus tard) , alors **l'état de transition sera plus proche de l'IR** (en gros on regarde de quoi Et est le plus proche).



Tout ces derniers paramètres vont nous permettre de bien comprendre la compétition entre deux réactions, et c'est ce qu'on va voir maintenant.



IV. Compétition de réactions



Ici on a possiblement deux réactions : la voie C et la voie D. On va analyser ces deux voies.

Si on compare dans un premier temps E_{tC} et E_{tD} , on remarque que E_{tC} est plus bas sur le profil réactionnel que E_{tD} . Donc $E_{aC} < E_{aD}$, on peut donc dire que **la réaction C est CINÉTIQUEMENT DETERMINANTE**. En revanche, si on compare le ΔG° final entre C et D, on se rend vite compte que le ΔG° de C est plus haut que le ΔG° de D, donc l'état final de D est plus stable que C : **la réaction D est THERMODYNAMIQUEMENT FAVORISE**.

Ainsi, on va pouvoir jouer sur ces deux paramètres pour favoriser l'une ou l'autre des réactions : si on diminue la température, on va favoriser les réactions cinétiquement déterminantes (ici la voie C), en revanche, si on chauffe la réactions, on va favoriser les réactions thermodynamiquement déterminante (ici la voie D) +++

RECAP: $\nearrow T^\circ =$ Contrôle Thermodynamique ; $\searrow T^\circ =$ Contrôle Cinétique

Voilà, c'est la fin de ce cours, assez rapide, pas forcément le plus passionnant, mais facile une fois qu'on a compris !!! En vous souhaitant à tous bon courage pour cette tut rentrée, dédicaces à Dexxter la tut' Embryo et à Lucastérion, ainsi qu'à Starman et sa team Biocell', même si on a une meilleure matière que vous. Dédicace aussi à ma co-tut', avec qui j'espère révolutionner le tutorat. Les autres je vous oublie pas, révisez les autres cours et vous aurez votre dédicace !!

