

## Cinétique chimique

### Vitesse de réaction et constante de vitesse

• Soit la réaction  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Alors la vitesse de réaction s'écrit :  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$

• Une réaction du type  $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \gamma\text{C} + \delta\text{D}$  admet une loi en l'expérience montre que la vitesse (à  $T^\circ \text{cte}$ ) peut s'écrire sous la forme :

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

↳  $k$  : constante de vitesse de réaction

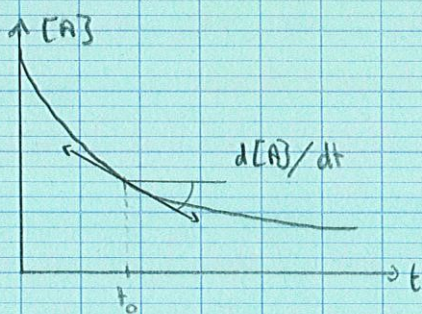
$a, b, c$  et  $d$  sont les ordres partiels par rapport aux composés A, B, C et D

↳ ces derniers n'ont a priori aucune lien avec les coeff stoechiométriques.

Les ordres partiels par rapport aux produits sont souvent nuls.

L'ordre global  $n$  est donné par la somme des ordres partiels  $n = a + b + c + d$ .

• Soit une réaction du type  $\alpha\text{A} \xrightarrow{k} \text{P}$  pour laquelle on connaît l'évolution temporelle de  $[\text{A}]$



On détermine graphiquement le pente de la tangente à la courbe à l'instant

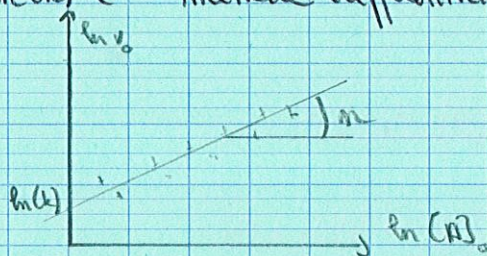
$$t_0 \Rightarrow \frac{d[\text{A}]}{dt}$$

↳ La vitesse globale est alors  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{A}]}{dt}$

La connaissance de la vitesse initiale  $v_0$  en fct de  $[\text{A}]_0$  permet d'écrire  $v_0 = k[\text{A}]_0^n$

↳ soit après linéarisation  $\ln(v_0) = \ln(k) + n \ln([\text{A}]_0)$ . Cette relation montre que la

droite  $\ln(v_0) = f(\ln([A]_0))$  est une droite de pente  $m$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k)$  ( $\rightarrow$  méthode différentielle)



• L'effet de la température sur la vitesse de la réaction est donné par la relation d'Arrhenius:

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad E_a \text{ (J.mol}^{-1}\text{) énergie d'activation de la réaction}$$

↳ Dans le cas général où  $E_a$  est indépendant de  $T^\circ$  cette relation s'intègre:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ou } k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec  $A$  est le facteur de fréquence (même dimension que  $k$ )

### Cinétique formelle

• Soit la réaction  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  de vitesse de réaction  $k$

↳ 1<sup>ère</sup> hyp.: ordre de la réaction est nul.

$$\rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]^0 = k$$

en intégrant entre  $[N_2O_5]_0$  à  $t=0$  et  $[N_2O_5]$  à  $t$ :

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 - 2kt$$

à  $t = t_{1/2}$  la moitié du réactif a disparu:  $[N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$

$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{[N_2O_5]_0}{4k}$$

↳ 2<sup>ème</sup> hyp.: ordre de la réaction est 1

$$\rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]$$

$$\Rightarrow \ln([N_2O_5]) = \ln([N_2O_5]_0) - 2kt$$

$$\text{à } t = t_{1/2} \quad \ln([N_2O_5]) = \ln\left(\frac{[N_2O_5]_0}{2}\right) \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k}$$

Δ Le tps de 1/2 react° est indépendant de la concentrat° initiale

↳ 3<sup>e</sup> hyp : ordre de la react° est 2

$$\rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[N_2O_5]} - \frac{1}{[N_2O_5]_0} = -2kt$$

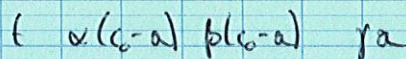
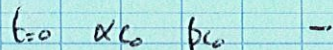
$$\Leftrightarrow \frac{1}{[N_2O_5]} = 2kt + \frac{1}{[N_2O_5]_0}$$

$$\text{à } t = t_{1/2} \quad \frac{1}{[N_2O_5]} = \frac{2}{[N_2O_5]_0} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k} \times \frac{1}{[N_2O_5]_0}$$

↳ t<sub>1/2</sub> inversement prop à la concentrat° initiale

↳ cette méthode s'applique que pour un reactif.

• Soit la réaction  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$



Si les reactifs st introduits en qte stœchiométrique :  $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta} = c_0$

A chaque instant  $\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$  : le bi de ntère se simplifie alors, en se sécurisant

que par rapport à A (ou B) :  $v = k [A]^\alpha \left(\frac{\beta [A]}{\alpha}\right)^\beta$  soit  $v = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^\beta [A]^{\alpha+\beta}$

↳ l'ordre global se ramène à  $n = \alpha + \beta$

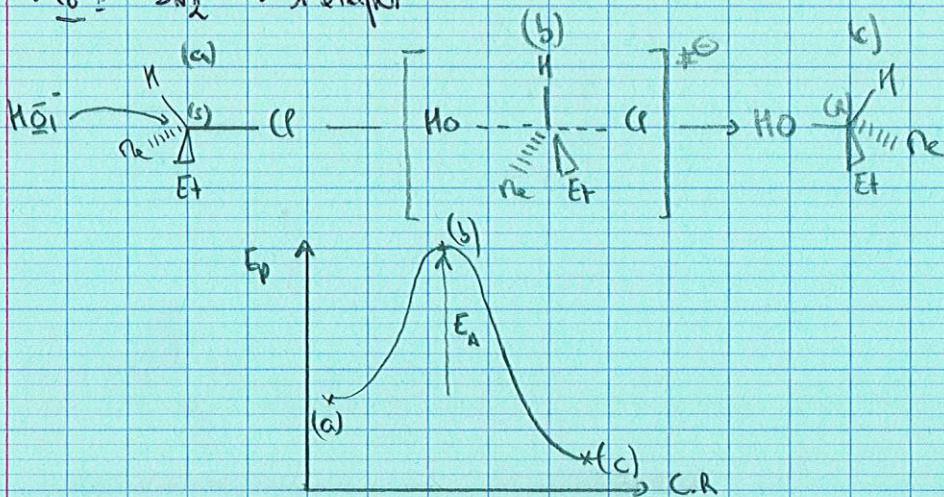
### Actes élémentaires

• Un acte élémentaire correspond à une réaction se produisant en une seule étape microscopique (au niv moléculaire).

Une react° est un acte elementaire si son égal° bilan (macroscopique) décrit correctement les phénomènes micro mis en jeu.

Un acte elementaire suppose de une faible molécule (pas plus de 3 reactifs en collis°), un faible rearrangement des structures et des coeff stochio. entiers

↳ ex :  $\text{SN}_2 \rightarrow 1 \text{ étape}$

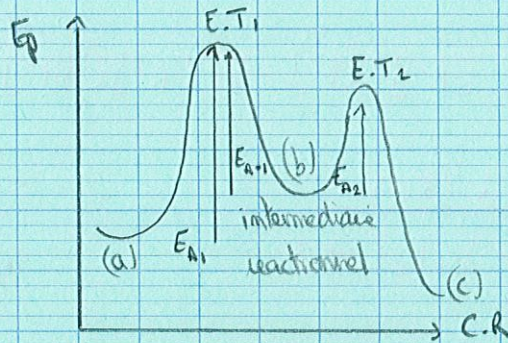
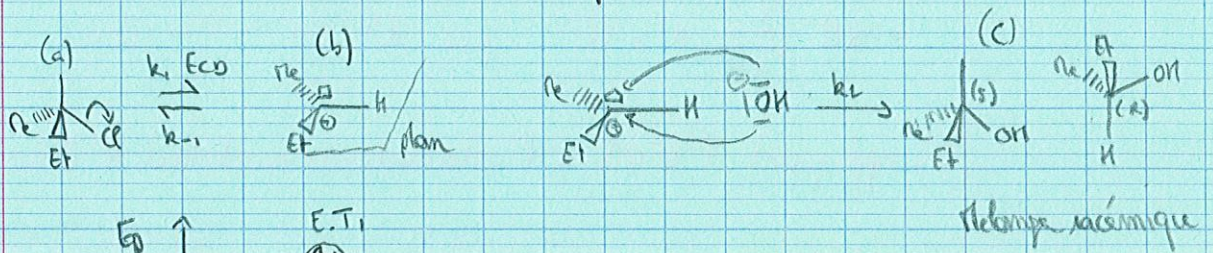


- D'après la loi de vant Hoff, l'ordre global d'un acte elementaire est égal à sa molécularité, c'est-à-dire au nombre de reactifs participant à la react°. L'ordre partiel par rapport à chaque reactif est alors égal à son coeff stochio. (La reciproque n'est pas vraie)

### Mécanismes

- Une rupture homolytique correspond à la rupture d'une liaison covalente dans laquelle chaque fragment emporte un electron de la liaison, par exemple  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet$  il apparaît un radical chlore. Une rupture hétérolytique correspond à la rupture d'une liaison covalente dans laquelle un fragment emporte les 2 electrons de la liaison et l'autre aucun :  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$  = il apparaît un cation (ion chargé plus) et un anion (ion chargé moins).

• Soit le  $S_N2$  = mécanisme en 2 étapes

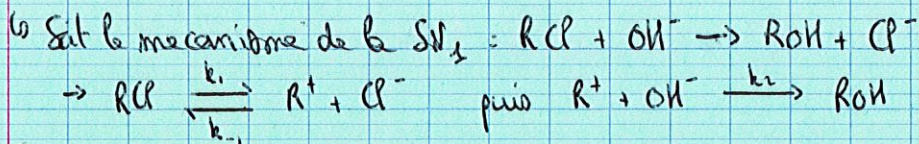


Un intermédiaire réactionnel correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle, bien que globalement instable et très réactif, il est théoriquement possible de l'isoler. Ce composé se figure pas dans le bien de la réaction, mais dans l'écriture du mécanisme réactionnel.

Un état de transition correspond, en revanche, à un max relatif d'énergie potentielle (ET<sub>1</sub> et ET<sub>2</sub>), il est de impossible de l'isoler. Il n'apparaît ni dans le bilan ni dans le mécanisme réactionnel.

• Les react° complexes et constitués d'une suite d'actes élémentaires. Un mécanisme réactionnel correspond à une succession d'actes élémentaires où les intermédiaires créés dans une étape et systématiquement détruits dans l'étape suivante (par ex le  $S_N1$ ), c'est pourquoi l'étape  $i+1$  ne peut pas avoir lieu si l'étape  $i$  n'a pas lieu avant.

• AEQS ou approximation de l'état quasi stationnaire consiste à considérer la concentration d'un intermédiaire réactionnel  $I$  comme constante (après un laps d'induction court) dans l'hypothèse où ce dernier est formé difficilement mais disparaît facilement, alors :  $\frac{d[I]}{dt} \approx 0$ . En d'autres termes  $I$  ne s'accumule pas dans le milieu réactionnel.



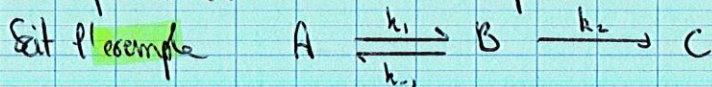
En appliquant l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel  $R^+$  (très réactif), il vient

$$\frac{d[R^+]}{dt} = 0 = -k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2[R^+][OH^-] + k_1[RCl]$$

$$\text{Donc } [R^+] = \frac{k_1[RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

Si le mécanisme présente deux actes élémentaires opposés (1 et -1) dont les cte de vitesse sont très supérieures à celles des autres étapes, l'approximat° de l'ép. rapide consiste à considérer ces 2 étapes comme un équilibre.

À l'éq. les concentrat° n'évoluent plus.



$$\frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A]_{eq} + k_{-1}[B]_{eq} = 0$$

$$\rightarrow \frac{[B]}{[A]} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{eq} \text{ où } K_{eq} \text{ est la cte thermo d'éq de la react°}$$

$$\text{Soit } v = v_{-2} = k_2[B] \text{ ou } [B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A] \text{ d'où } v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A]$$

$$\text{cette react° admet un ordre global 1 car } v = k[A] \text{ où } k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

En écrivant la loi d'Arrhenius  $k = A \exp(-E_a/RT)$  où  $E_a$  est l'énergie d'activation moyenne et pour  $i = \{1, 2, -1\}$   $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$

$$\Rightarrow k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = \frac{A_2 A_1}{A_{-1}} \exp(-E_2/RT) \exp(-E_1/RT) \exp(E_{-1}/RT)$$

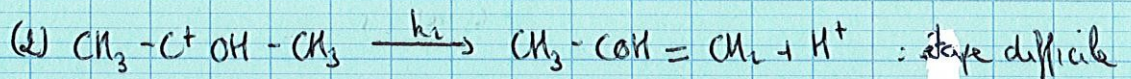
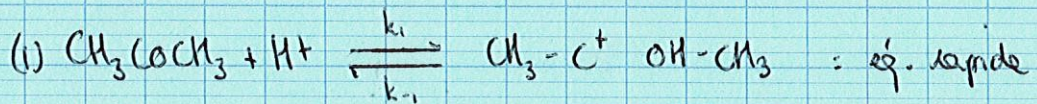
$$\text{soit } k = \frac{A_2 A_1}{A_{-1}} \exp(-(E_2 + E_1 - E_{-1})/RT) \Rightarrow E_a = E_2 + E_1 - E_{-1}$$

## Catalyse

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction thermodynamiquement possible sans subir globalement de transfert chimique, il est régénéré et peut donc être utilisé en faible quantité.

Il agit en mettant à disposition de la réaction un chemin réactionnel dont l'énergie d'activation globale est plus basse mais il se modifie par les états initial et final prévus par la thermo.

Ex:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$  catalysé par les ions hydronium



L'éq (1) étant rapide, il est bien réalisé, ainsi  $v_1 = v_{-1}$ , c'est-à-dire:

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+] = k_{-1} [\text{CH}_3\text{C}^+\text{OHCH}_3]$$

La vitesse de la réaction est donnée par l'étape limitante  $v = v_2 = k_2 [\text{CH}_3\text{C}^+\text{OHCH}_3]$

il vient donc  $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]$

$\text{H}^+$  est un catalyseur : il est régénéré et sa présence augmente le rendement de réaction.

