

I. Lois de la cinétique:

1°) Définitions

a) le système

Lorsque le milieu réactionnel ne comporte qu'une phase, on parle de **cinétique homogène**. Dans le cas contraire, on parle de **cinétique hétérogène** : c'est le cas dans la catalyse hétérogène où la réaction se déroule en surface du catalyseur.

Le **système** - ou réacteur - est le siège d'une réaction chimique : cette dernière est caractérisée par l'équation bilan suivante : $0 = \sum_i \nu_i A_i$ (1) où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques - positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs -.

Cette équation chimique traduit un bilan mais pas un mécanisme. Il arrive que l'équation bilan corresponde au mécanisme réactionnel : on parle alors de **réaction simple ou élémentaire**. Ce sera l'entité la plus simple à étudier en cinétique chimique : elle ne fera en général pas intervenir plus de deux molécules et les modifications de structure qu'elle induira seront faibles.

b) vitesse d'une réaction en réacteur fermé

On appelle **avancement** de la réaction caractérisée par l'équation bilan (1) la quantité ξ définie par :
$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

On appelle **vitesse spécifique** ou **vitesse volumique** de la réaction d'équation bilan (1) en réacteur fermé de volume V la quantité :
$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$
 Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ ou ...

Par définition de l'avancement, v est toujours positive.

On a :
$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt}$$
 si A_i est un réactif et
$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{d[A_j]}{dt}$$
 si A_j est un produit.

La vitesse de disparition est pour un réactif :
$$v_{A_i} = - \frac{d[A_i]}{dt}$$
 Elle est positive.

La vitesse d'apparition est pour un produit :
$$v_{A_j} = \frac{d[A_j]}{dt}$$
 Elle est positive

c) temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du **réactif limitant** initialement présent.

2°) Ordre d'une réaction

a) définition

Une réaction admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de la réaction peut s'exprimer comme une fonction **monôme des concentrations** des réactifs :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \text{ pour une réaction d'équation bilan } \nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

p et q sont les **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B . La somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction. k est une grandeur dimensionnée appelée **constante de vitesse** de la réaction.

Si la vitesse d'une réaction ne peut pas être mise sous la forme ci-dessus, on dira qu'elle est sans ordre.

Si la concentration d'un réactif reste quasiment constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : il y a **dégénérescence** de l'ordre par rapport au réactif en excès. Si $[A](t) \approx [A](0)$ alors $v = k' \cdot [B]^q$ avec $k' = k \cdot [A]^p(0)$.

b) loi de Van't Hoff

Soit une réaction d'équation bilan: $0 = \sum_i \nu_i A_i$ (1) où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques. Cette

réaction suit la loi de Van't Hoff si sa vitesse v peut se mettre sous la forme $v = k \cdot \prod_{i \in \{\text{réactifs}\}} [A_i]^{\nu_i}$. Dans ce cas, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs est la valeur absolue du coefficient stœchiométrique algébrique.

Toute réaction simple suit la loi de Van't Hoff. **Mais la réciproque est fausse !**

3°) Facteurs cinétiques

Les paramètres agissant sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont les **facteurs cinétiques**. C'est le cas des concentrations, de la température et de l'éclairement.

La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations en réactifs diminuent – les réactions auto catalytiques font exception à cette règle -. En général, la vitesse des réactions chimiques décroît au fur et à mesure de leur avancement.

La constante de vitesse k augmente avec la température : en général, elle double lorsque la température augmente de 10°C. En fait, k vérifie la loi expérimentale d'Arrhenius : $k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)}$ où E_a est l'énergie d'activation (positive ou nulle) et A le facteur de fréquence.

II. Etude de quelques réaction d'ordre simple

En dehors des quelques cas simples que nous allons envisager ci-après, il n'y a pas d'étude générale possible. Il faut étudier au cas par cas en résolvant l'équation différentielle relative à chacun des cas envisagés.

1°) Réactions d'ordre 0

Soit la réaction d'équation bilan $A \rightarrow B$ d'ordre zéro par rapport à A .

On aura $v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^0$ donc $[A] = [A]_0 - k.t$ et $[B] = [B]_0 + k.t$.

Les diverses concentrations évoluent linéairement au cours du temps : c'est très rare ! Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 0, on trace les concentrations en réactif en fonction du temps : si on obtient une droite, le modèle est correct et la pente de la droite est la constante de réaction.

2°) Réactions d'ordre 1

Soit une réaction d'équation bilan: $0 = \sum_i \nu_i A_i$ (1) où les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques.

Supposons qu'elle soit d'ordre 1 par rapport à A_1 et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs.

On aura : $v = \frac{1}{\nu_1} \frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1]^1$ où bien sûr $\nu_1 < 0$. Alors $[A_1] = [A_1]_0 \cdot e^{\nu_1 \cdot k \cdot t}$.

Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 1 par rapport à un constituant, on trace $\ln[A_1] = f(t)$. Si on obtient une droite, le modèle est correct et la pente de la droite sera $\nu_1 \cdot k$.

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 est indépendant des concentrations initiales. En effet, on montre

aisément que:
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|n_1| \cdot k}$$

3°) Réactions d'ordre 2

Soit une réaction d'équation bilan:
$$0 = \sum_i n_i A_i \quad (1)$$
 où les v_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques.

Supposons qu'elle soit d'ordre 2 par rapport à A_1 et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs.

On aura :
$$v = \frac{1}{n_1} \frac{d[A_1]}{dt} = k[A]^2$$
 où bien sûr $v_1 < 0$. Alors
$$\frac{1}{[A_1]} = \frac{1}{[A_1]_0} - n_1 k t$$

Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 2 par rapport à un constituant, on trace $1/[A_1]=f(t)$. Si on obtient une droite, le modèle est correct et la pente de la droite sera $-v_1 k$.

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 2 est inversement proportionnel à la concentration initiale. En effet, on

montre aisément que:
$$t_{1/2} = \frac{1}{|n_1| \cdot k \cdot [A_1]_0}$$

4°) Réactions d'ordre $p > 1$

Soit une réaction d'équation bilan:
$$0 = \sum_i n_i A_i \quad (1)$$
 où les v_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques.

Supposons qu'elle soit d'ordre p par rapport à A_1 et d'ordre 0 par rapport aux autres réactifs.

On aura :
$$v = \frac{1}{n_1} \frac{d[A_1]}{dt} = k[A]^p$$
 où bien sûr $v_1 < 0$. Alors
$$\frac{1}{[A_1]^{p-1}} = \frac{1}{[A_1]_0^{p-1}} - (p-1)n_1 k t$$

Pour vérifier qu'une réaction est d'ordre 2 par rapport à un constituant, on trace $1/[A_1]^{p-1}=f(t)$. Si on obtient une droite, le modèle est correct et la pente de la droite sera $-(p-1) \cdot v_1 \cdot k$.

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre $p > 1$ est inversement proportionnel à la puissance $p-1$ de la

concentration initiale. En effet, on montre aisément que:
$$t_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{(p-1) \cdot |n_1| \cdot k \cdot [A_1]_0^{p-1}}$$

4°) Réactions réversibles

a) cas $A \rightleftharpoons B$

Soit une réaction d'équation bilan:
$$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \quad (1)$$
 où les réactions directes et inverse sont d'ordre 1 par rapport aux réactifs.

On aura :
$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$
. En posant $[B]=x$ et $[A]_0=a$, on obtient :
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$$
 que l'on peut intégrer directement.

CINETIQUE CHIMIQUE

SPÉ MP

Si on remarque qu'à l'équilibre $\left. \frac{dx}{dt} \right|_{x=x_e} = 0$ alors l'équation différentielle ci-dessus devient : $\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{a}{x_e} (x_e - x)$.

On est ramené à l'étude d'une réaction d'ordre 1. On remarque qu'à l'équilibre : $K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

b) cas $A + B \rightleftharpoons C + D$

Soit une réaction d'équation bilan: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$ (1) où les réactions directes et inverse sont d'ordre 1 par rapport aux réactifs.

On aura : $v = \frac{d[C]}{dt} = k_1 [A] \cdot [B] - k_{-1} [C] \cdot [D]$. En posant $[C]=x, [A]_0=a$ et $[B]_0=b$, on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^2 - k_{-1} x^2$$

Si on remarque qu'à l'équilibre $\left. \frac{dx}{dt} \right|_{x=x_e} = 0$ alors l'équation différentielle ci-dessus devient :

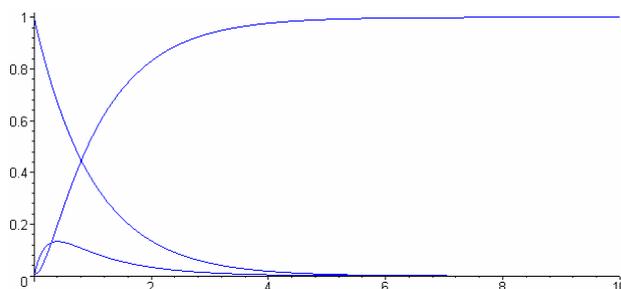
$$\frac{dx}{dt} = k_1 a \frac{2x_e - a}{x_e^2} (x_e - x) \left(\frac{ax_e}{2x_e - a} - x \right)$$

On est ramené à l'étude d'une réaction d'ordre 2. On remarque qu'à l'équilibre : $K = \frac{[C]_e [D]_e}{[A]_e [B]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

5°) Réactions successives

Soit une réaction d'équation bilan: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ (1) où les réactions sont d'ordre 1 par rapport aux réactifs.

$$\text{On aura : } \begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \end{cases}$$



En posant $[A]_0=a$ et sachant que $[B]_0=0, [C]_0=0$ et $[A]+[B]+[C]=a$ à tout instant, on obtient :

$$[A] = a \cdot e^{-k_1 t} \quad [B] = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad [C] = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} \right)$$

III. Etude expérimentale d'une réaction donnée

1°) Méthodes physiques

La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique – l'absorbance en optique, la pression en mécanique, la conductance en électricité...-. Ces méthodes offrent l'avantage de faire des mesures en continu sans perturber en général le milieu réactionnel. De plus ces méthodes ne nécessitent souvent que de faibles quantités de réactifs et sont souvent très rapides. On pourra donc suivre une expérience quasiment en temps réel.

a) mesure de pression

Lorsqu'une réaction s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse, on peut mesurer l'évolution de la pression totale du système. En assimilant le mélange gazeux à un mélange idéal de gaz parfaits, on a :

$$pV = n_{\text{gaz}}RT = \left(\sum_{i \in \{\text{gaz}\}} (n_i(0) + \mathbf{n}_i \mathbf{x}) \right) RT = (n_{\text{gaz}}(0) + \mathbf{x} \cdot \Delta \mathbf{n}_{\text{gaz}}) RT \quad \text{où } \Delta \mathbf{n}_{\text{gaz}} = \sum_{i \in \{\text{gaz}\}} \mathbf{n}_i$$

En dérivant P par rapport à t à température et volume constants et en reconnaissant $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt}$, on obtient

immédiatement que
$$v = \frac{1}{\Delta \mathbf{n}_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt}$$

b) mesure d'absorbance

C'est un des objets de la spectrophotométrie. Le principe est d'envoyer sur une cuve remplie de la solution à étudier un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et de mesurer son intensité à l'entrée et à la sortie de la cuve.

La loi de Beer-Lambert donne : $I(l) = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$ où l est la longueur de la cuve, c la concentration de l'espèce absorbante et ϵ le coefficient d'absorption molaire de cette espèce qui dépend de l'espèce considérée, de la longueur d'onde incidente, de la température et éventuellement du solvant utilisé dans la solution.

L'**absorbance** ou **densité optique** A définie par $A = \log_{10} \frac{I_0}{I(l)}$ donne directement la concentration de l'espèce absorbante. On aura ainsi accès à la vitesse de réaction.

2°) Méthodes chimiques

Si on utilise une mesure de pH, le milieu réactionnel ne sera pas perturbé et on aura les mêmes avantages que pour une mesure physique.

Par contre, dès qu'il faudra faire appel à une réaction de dosage de l'espèce étudiée dans le milieu réactionnel, il faudra opérer à des prélèvements successifs dans le mélange d'où modification de ce dernier. De plus, dans les échantillons prélevés, la réaction continuera. Il faudra donc faire un dosage très rapide ou alors faire une trempe de l'échantillon afin de « geler » la réaction – par forte dilution ou par refroidissement -. Les méthodes chimiques ne seront donc employées que lorsqu'on ne pourra pas faire autrement.

IV. Mécanismes réactionnels

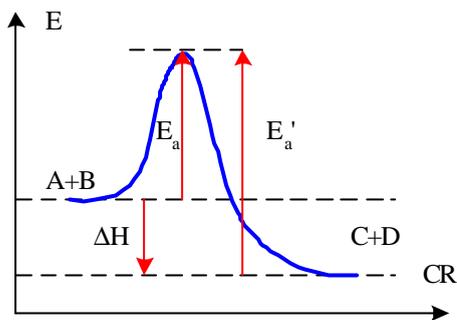
1°) Définitions

Le déroulement d'une réaction correspondant à une équation bilan donnée se traduira par une succession d'**actes élémentaires** se déroulant en une seule étape.

La **molécularité** d'un acte élémentaire est égale au nombre d'entités participant à ce processus : le plus souvent 2, parfois 1 et plus rarement 3 – car cela implique un choc à 3 molécules !-. Les transformations qui accompagnent le choc ne sont en général pas complexes – cassure d'une liaison, formation d'une liaison ou les deux à la fois. Bien sûr, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs intervenant dans l'acte élémentaire sera égal à la valeur absolue de son coefficient stœchiométrique.

Les **intermédiaires réactionnels** sont des espèces qui n'apparaissent pas dans l'équation bilan mais sont présentes dans le milieu réactionnel en cours de réaction. Ils sont en général peu stables – durée de vie très brève – et leur concentration dans le mélange sera toujours faible. En phase gazeuse, ces **centres actifs** seront en général des **radicaux libres**, c'est à dire des espèces électriquement neutres mais possédant un électron célibataire. Les radicaux libres sont en général formés par thermolyse, par photolyse ou par un initiateur.

2°) Profil réactionnel



Soit la réaction d'équation bilan : $A + B \rightarrow C + D$.

On appelle **coordonnée de réaction CR** l'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel – on peut l'assimiler à la distance moyenne entre deux entités intervenant dans la réaction.

Le **profil réactionnel** représente l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction de la coordonnée de réaction.

Pour que la réaction se fasse, il faut que les réactifs A et B passent la barrière de potentiel d'énergie E_a – énergie d'activation introduite intuitivement par Arrhenius -. En sens inverse, C et D auraient à franchir une barrière E'_a . On remarque que $\Delta H = E'_a - E_a$. La réaction est ici exothermique.

L'état correspondant au maximum d'énergie potentielle est appelé **état de transition**. Il correspond à un arrangement particulier des molécules A et B appelé complexe activé et noté $A...B^\ddagger$.

3°) Approximations

On utilise dans l'étude des mécanismes réactionnels deux approximations importantes :

- **Approximation de l'étape cinétiquement déterminante** : la vitesse de réaction d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape présentant la plus faible constante de vitesse, cette étape étant appelée étape déterminante.
- **Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.)** : soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction de constante de vitesse k_f et consommé par un ensemble de processus de constantes de vitesse k_d . A condition que l'une au moins de k_d soit très supérieure à k_f , on peut montrer qu'après une période dite d'induction, la vitesse de formation de I est négligeable par rapport aux autres vitesses de formation et de disparition des réactifs. La concentration en I est alors dans un état quasi stationnaire. Pour un réacteur fermé, cette hypothèse s'écrit :

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

4°) Classification des mécanismes

a) mécanisme par stades

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, se déroulant toujours dans le même ordre. Un centre actif créé dans une des étapes est consommé dans un étape ultérieure sans jamais être régénéré. L'approximation de l'étape cinétiquement déterminante est utilisable pour ce type de mécanisme si les constantes de vitesse ont des ordres de grandeurs très différents.

b) mécanisme en chaîne

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus. L'A.E.Q.S. peut en général être utilisée pour ce type de mécanisme.

Ce type de mécanisme comporte trois phases :

- **Phase d'initiation** : elle comporte l'acte d'amorçage et conduit aux centres actifs porteurs de chaîne.
- **Phase de propagation** : elle comporte au moins deux actes élémentaires faisant intervenir deux centres actifs qui sont alternativement consommés et régénérés. Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même et peut être répétée un grand nombre de fois. C'est le maillon de la chaîne réactionnelle et les centres actifs qui participent au maillon sont appelés centres actifs porteurs de chaîne.
- **Phase de rupture** : c'est la phase au cours de laquelle les centres actifs disparaissent ce qui bloque la propagation de la réaction.