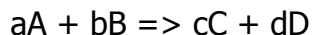


I/ Etude d'une réaction chimique



L'écriture d'une réaction fait que l'on a un **bilan réactionnel**.

L'équilibrage d'une réaction entraîne une **conservation de la masse**.

Cependant on n'a **pas d'informations sur le processus réactionnel**.

Une réaction est un processus qui **se déroule dans le temps**. A tout moment, des moles de **réactifs disparaissent** et des moles de **produits sont formés**.

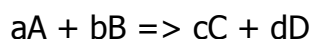
Le temps nécessaire à la réalisation autrement dit **la vitesse de réaction est très variable** d'une réaction à l'autre.

1/ Résultats expérimentaux

On a un mécanisme réactionnel qui rend compte :

- des **produits formés** et leur structure (stéréochimie)
- de la **vitesse et des paramètres qui l'influence** : température, solvant etc.
- de l'existence d'**intermédiaires réactionnels**

II/ Vitesse d'une réaction chimique



Nombre de moles à l'instant « t » :

$$n_A = n_{0A} - a\xi$$

$$n_B = n_{0B} - b\xi$$

$$n_C = n_{0C} + c\xi$$

$$n_D = n_{0D} + d\xi$$

avec **ξ degré d'avancement de la réaction** (en mol) sachant que **$0 \leq \xi \leq 1$** .

1/ Vitesse moyenne

$$v_m = n_{C2} - n_{C1} / t_2 - t_1$$

OU
$$v_m = \xi_2 - \xi_1 / t_2 - t_1$$

2/ Vitesse d'une réaction chimique isolée

$$n_A = n_{0A} - a\xi$$

$$n_C = n_{0C} + c\xi$$

d'où
$$d\xi/dt = - 1/a \, dn_A/dt = + 1/c \, dn_C/dt$$

ATTENTION : on a toujours **v positif**

$$v = 1/V \cdot d\xi/dt$$

avec V (majuscule) = volume du réacteur.

La vitesse v (minuscule) s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

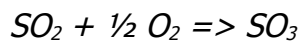
$$v = 1/V \cdot d\xi/dt = -1/a \cdot 1/V \cdot dn_A/dt = +1/c \cdot 1/V \cdot dn_C/dt$$

Si le volume réactionnel **V est constant**, on peut écrire :

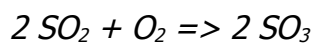
$$[A] = n_A/V \text{ et } [C] = n_C/V$$

$$\text{d'où } v = 1/V \cdot d\xi/dt = -1/a \cdot d[A]/dt = -1/b \cdot d[B]/dt = +1/c \cdot d[C]/dt = +1/d \cdot d[D]/dt$$

Exemples de réactions :



$$v = -d[SO_2]/dt = d[SO_3]/dt$$



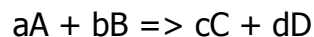
$$v' = \frac{1}{2} d[SO_3]/dt$$

$$\text{Donc } v = 2 v'$$

III/ Loi de vitesse

1/ Mesure expérimentale

Elle repose sur l'**analyse chimique du mélange réactionnel** effectuée à divers « t ». S'il ne se produit qu'une seule réaction, alors on peut doser n'importe quel composé réactif ou produit participant à la réaction soit en général le plus simple à doser



Expérimentalement, si le volume augmente, alors la vitesse diminue.

La quantité totale des espèces n'a pas changé mais les concentrations diminuent.

Il y a donc une relation entre vitesse et concentration

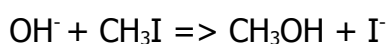
$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

avec k : constante de vitesse

$\alpha + \beta$: l'**ordre global** de la réaction

α et β : les **ordres partiels** qui sont des nombres positifs, négatifs ou nuls ; entiers ou fractionnaires. Ils sont **différents des coefficients stoechiométriques**.

2/ Exemple



$$v = k [OH^-][CH_3I]$$

L'ordre partiel est de 1 ($\alpha = \beta = 1$) alors que l'ordre cinétique est de 2.

Si $[OH^-]$ est en grand excès, $[OH^-]$ est constante.

D'où $v = k'[CH_3I]$ donc on a un **pseudo ordre 1** avec $k' = k[OH^-]$

3/ Pseudo ordre 1

A + B => Produits

$$v = k [A][B]$$

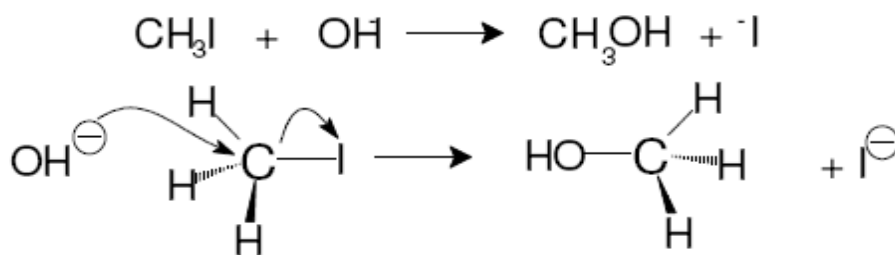
Le **pseudo ordre 1** s'observe si :

- B est en **grand excès**
- B est réactif **ET** solvant
- B est un catalyseur détruit et régénéré **à la même vitesse**.

Ces 3 cas font que [B] est constante donc $k' = k[B]$
d'où $v = k'[A]$

IV/ Réactions simples

1/ Hydrolyse de l'iodure de méthyle



On a une étape bimoléculaire unique donc la molécularité est de 2

$$v = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{I}]$$

L'ordre global de la réaction est de 2 équivalent à la valeur de la molécularité.

Quand la réaction est **simple**, l'ordre global de la réaction est **égale à la molécularité**.

V/ Réactions complexes



Le bilan réactionnel est le résultat d'une suite d'étapes élémentaires.

On a un premier ordre (avec k en s⁻¹) : $v = d[\text{H}^+]/dt = k [\text{tBuBr}]$

C'est un ordre 0 par rapport à H₂O.

Il y a plusieurs étapes élémentaires de vitesses différentes (ici 3). **L'étape lente contrôle la vitesse de la réaction.**

Comme H₂O n'intervient pas dans l'étape lente, **on a un ordre 0 par rapport à H₂O**.

1/ Etapes élémentaires

A => produits : réaction monomoléculaire

A + B => produits : réaction bimoléculaire

A + B + C => produits : réaction trimoléculaire (très rare)

2/ Lois générales dans les processus élémentaires

L'ordre cinétique d'une étape élémentaire correspond à sa **molécularité**. Et l'ordre de la réaction est **l'ordre de l'étape élémentaire la plus lente**.

3/ Cas pratique

La réaction étudiée est la suivante : $A + B \Rightarrow C$

On pose $v = d[C]/dt = -d[A]/dt = -d[B]/dt$

La loi de la vitesse est la suivante : $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$

Le mécanisme élémentaire se fait en **2 étapes**.

$A \Rightarrow D$ avec $v_1 = k_1[A]$

$B + D \Rightarrow C$ avec $v_2 = k_2[B][D]$

1er cas :

L'étape 1 est **lente**, elle contrôle la vitesse de la réaction

$v = d[C]/dt$ et $v_1 = k_1[A]$

Comme l'étape 1 est l'étape lente :

$v = v_1 = d[C]/dt$

On écrit pour l'étape 2 :

$v_2 = k_2[B][D]$ et $v_2 = d[C]/dt$ d'où $v = v_1 = v_2$

Pour la réaction globale : $v = k_1[A]$

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

on en déduit donc que : $\alpha=1$ et $\beta=0$ et que $v=v_1$ et $k=k_1$

L'égalité $v_1=v_2$ montre que l'espèce D est produite et détruite à la même vitesse : $d[D]/dt = 0$ et $[D] = \text{cste}$ (la concentration est stationnaire).

2ème cas :

L'étape 2 est lente : elle contrôle la vitesse de la réaction

$B + D \Rightarrow C$ avec $v_2 = k_2[B][D]$ et $v = v_2$

On a aussi $v = v_2 = d[C]/dt$ et $v_1 = k_1[A]$

Donc si l'étape 2 est lente : $v_2 < v_1$ ou $v_1 - v_2 > 0$

$$d[D]/dt = v_1 - v_2 \text{ d'où } d[D]/dt > 0$$

D s'accumule dans le milieu réactionnel donc [D] augmente.

Si $v_1 = v_2$, [D] est constante.

On pose donc les deux égalités suivantes :

$$v_1 = k_1[A]$$

$$\text{et } v_2 = k_2[B][D]$$

On en déduit donc que $[D] = k_1/k_2 \cdot [A]/[B]$

Avec $v = v_2$ et $v_2 = k_2[B][D]$ et $[D] = k_1/k_2 \cdot [A]/[B]$

On peut donc écrire que $v = k_2[B] \cdot k_1/k_2 \cdot [A]/[B]$

d'où $v = k \cdot [A]$

On est ramené formellement au 1er cas c'est-à-dire à une étape unimoléculaire.

Exemple : Hydrolyse du bromure de Tertiobutyle

Le bilan est le suivant : $H_2O + tBuBr \Rightarrow tBuOH + H^+ + Br^-$

v_{exp} = $k[tBuBr]$

L'ordre cinétique vaut 1 (il est de 0 par rapport à H₂O)

Cette réaction est constituée de 2 étapes élémentaires :

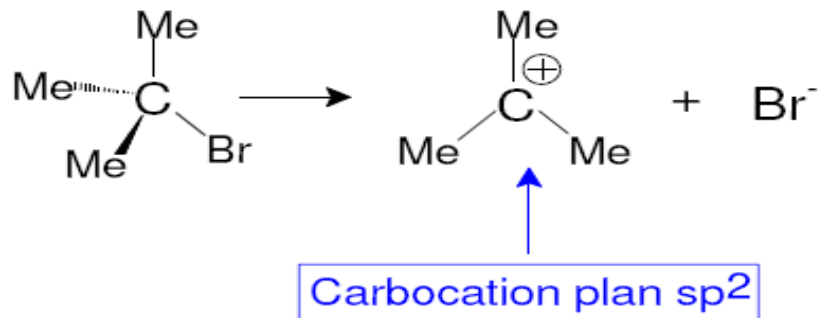
$tBuBr \Rightarrow tBu^+ + Br^-$ (Etape très lente)

$tBu^+ + H_2O \Rightarrow tBuOH + H^+$ (Etape très rapide)

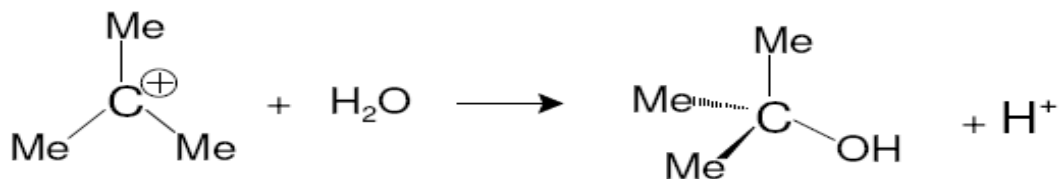
Donc $v = v_1$ et $k = k_1$

Etape 1 (lente)

$(CH_3)_3CBr + H_2O \Rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Br^-$



Etape 2 (rapide)



VI/ Evolution des concentrations en fonction du temps.

On supposera :

- la température T et le volume réactionnel V constants
- la vitesse de la réaction inverse négligeable.

1/ Réaction d'ordre 0

Une réaction d'ordre 0 est une réaction du type : $A \Rightarrow$ Produits

$$v = -d[A]/dt = k[A]^0$$

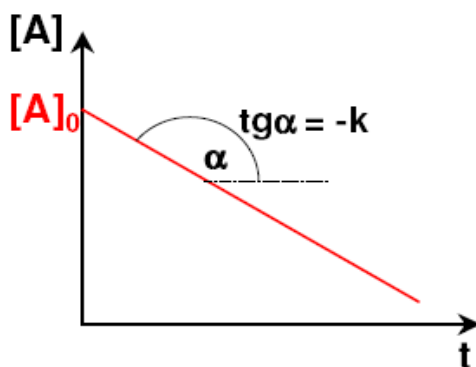
$$\text{Donc : } -d[A]/dt = k$$

$$d[A] = -kdt$$

$$[A] = -kt + \text{constante}$$

$$\text{A } t=0, [A] = [A]_0$$

$$\mathbf{[A] = [A]_0 - kt}$$



2/ Réaction d'ordre 1

Une réaction d'ordre 1 est une réaction du type $A \Rightarrow$ Produits

$$-d[A]/dt = k[A] \text{ donc } d[A]/[A] = -kdt$$

$$\ln[A] = -kt + \ln C$$

$$\ln[A]/[C] = -kt$$

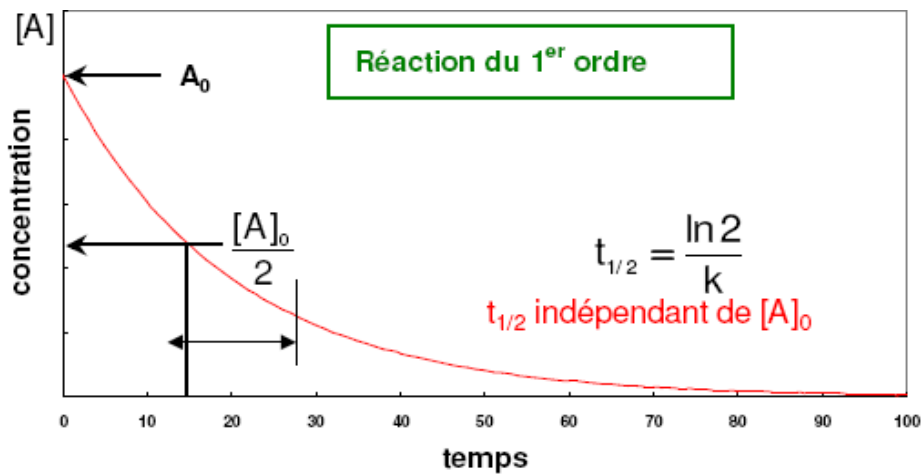
$$[A] = Ce^{-kt}$$

$$\text{A } t=0, [A] = [A]_0 = C$$

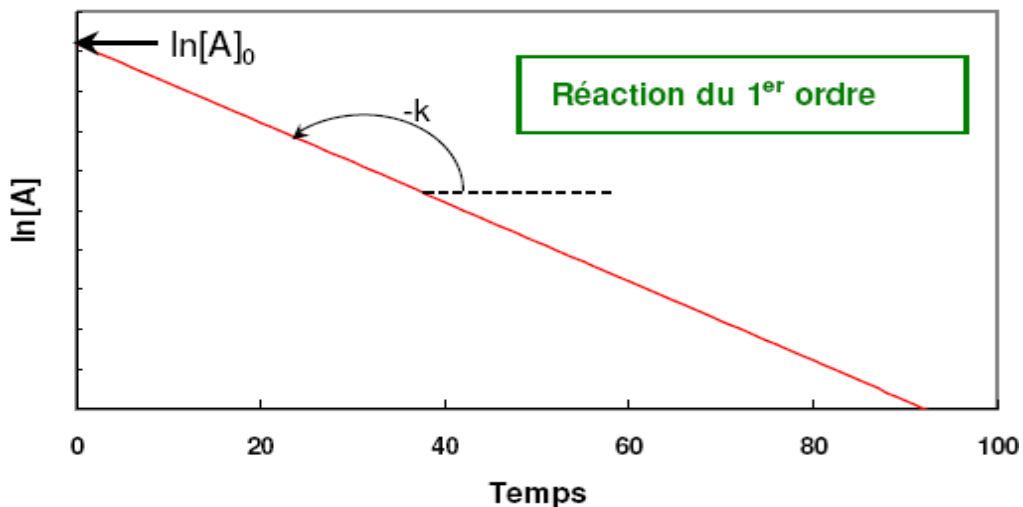
$$\text{Donc } [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\mathbf{\ln[A] = \ln[A]_0 - kt}$$

On définit le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ comme le temps au bout duquel la moitié du réactif a disparu.

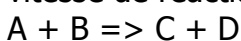


En logarithme :



3/ Réaction d'ordre 2

Une réaction d'ordre 2 implique nécessairement une étape bimoléculaire qui contrôle la vitesse de réaction.



A $t=0$, $[A]=[A]_0$, $[B]=[B]_0$, $[C]=0$ et $[D]=0$

A un instant t quelconque, $[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - x$, $[C] = x$, $[D] = x$

1er cas : $[A]_0 = [B]_0$

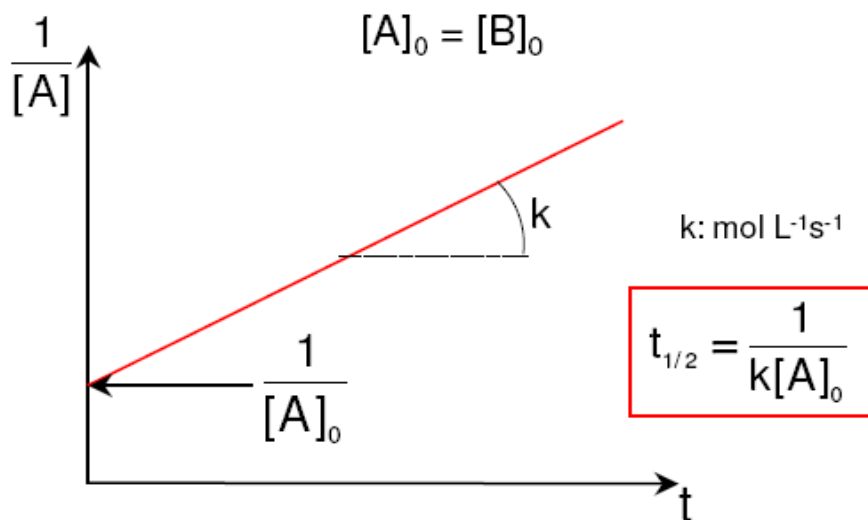
On a $[A] = [B]$ quel que soit t

Donc $v = k[A][B] = k[A]^2$

$-d[A]/dt = k[A]^2$ donc $-d[A]/[A]^2 = k dt$

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$



2ème cas : $[A]_0 \neq [B]_0$

A $t=0$, on a $[A]=[A]_0$, $[B]=[B]_0$, $[C]=0$ et $[D]=0$

A un instant t quelconque, $[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - x$, $[C] = x$, $[D] = x$

$v = d[C]/dt$ donc $v = dx/dt$

et $v = k[A][B]$

$$dx/dt = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$dx/([A]_0 - x)([B]_0 - x) = k dt \text{ ou :}$$

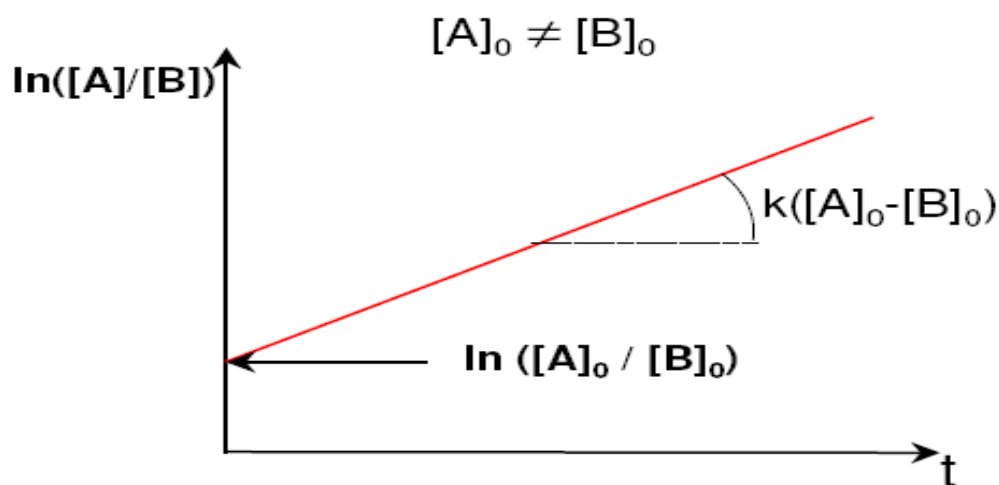
$$dx/([A]_0 - x)([B]_0 - x) = 1/[A]_0 - [B]_0 \cdot [dx/[B]_0 - x - dx/[A]_0 - x] = k dt$$

Avec :

$$[A]/[B] = [A]_0 - x / [B]_0 - x \text{ quelque soit } x$$

L'intégration entre $t=0$ et t donne :

$$\ln [A]/[B] = k([A]_0 - [B]_0)t + \ln [A]_0/[B]_0$$



4/ Réaction d'ordre n

Il existe des réactions sans ordre défini.

Exemple : $H_2 + Br \Rightarrow HBr$

Dans ce cas, il n'existe pas d'expression simple de la vitesse. L'ordre de la réaction varie dans le temps.

VII/ Influence de la température

Une réaction chimique peut être **exothermique, endothermique ou athermique**.

Dans tous les cas, **v augmente si T augmente**.

L'influence de la température s'exerce **par l'intermédiaire du coefficient de vitesse k** qui figure dans la loi de vitesse.

On peut donc poser que k est fonction de T : **$k = f(T)$** . Qu'en est-il plus précisément ?

On constate expérimentalement que **$\ln k$ est proportionnel à T** (ATTENTION à ne pas confondre avec K (chapitre équilibre))

De cela, on tire la **loi d'Arrhénius** :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

avec :

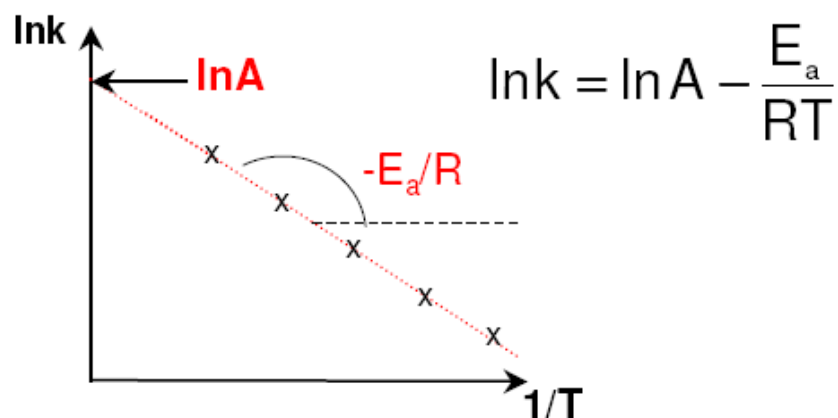
A : la constante d'Arrhénius

E_a : l'énergie d'activation en kJ/mol

R : constante des gaz parfaits (= 8,31 J/mol/K)

T : température en Kelvin

On étudie la même réaction à différentes températures



VIII/ L'énergie d'activation

Plus E_a augmente et plus k diminue donc plus v diminue.

1/ Ordre de grandeur de E_a :

$$V_2(T_2) \approx 2 V_1(T_1) \text{ si } T_2 = T_1 + 10$$

$$\ln k_2/k_1 = E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

avec $T_1 = 298\text{K}$ et $T_2 = T_1 + 10$

Si k_1/k_2 , $E_a = 53 \text{ kJ/mol}$

2/ Interprétation

Il existe deux théories différentes à propos de l'énergie d'activation : **la théorie des collisions et la théorie de l'état de transition.**

a/ Théorie des collisions : à l'échelle moléculaire

L'activation se produit à l'occasion d'une **collision entre deux molécules réactives** qui permet de porter une fraction à un **état activé** possédant une énergie interne supérieure à l'énergie moyenne.

Alors, il peut y avoir rupture de la liaison.

A température ordinaire, seule $1/10^{15}$ collisions est efficace.
Les collisions ont une durée de 10^{-10}s .

La température augmente **l'agitation moléculaire et la fréquence des collisions** c'est-à-dire que le facteur **A (constante d'Arrhénius) augmente.**

L'effet principal de la température est d'**augmenter la proportion des chocs efficaces** en augmentant l'énergie des molécules. Plus la température est élevée, plus il est fréquent qu'au moment du choc l'énergie requise soit présente.

C'est donc l'énergie d'activation qui détermine la **sensibilité d'une réaction aux variations de température**

b/ Théorie de l'Etat de Transition

Etude de la variation de l'énergie du système entre l'état initial et l'état final.

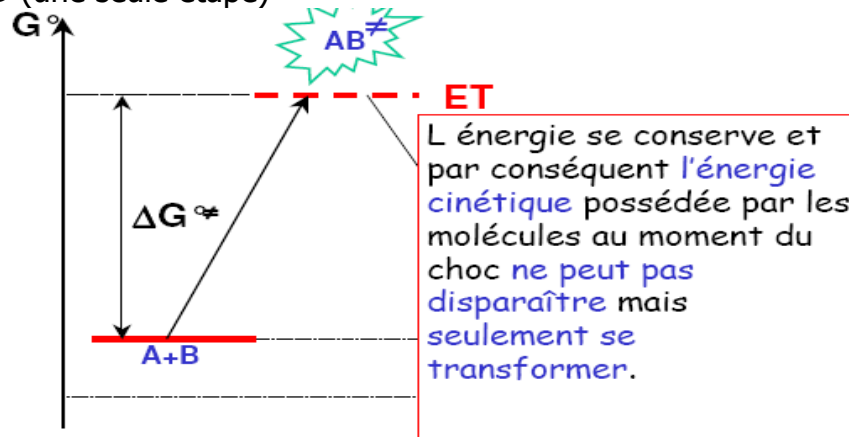


$\Delta_r G^\circ$ est la variation de l'enthalpie libre dans les conditions standards.

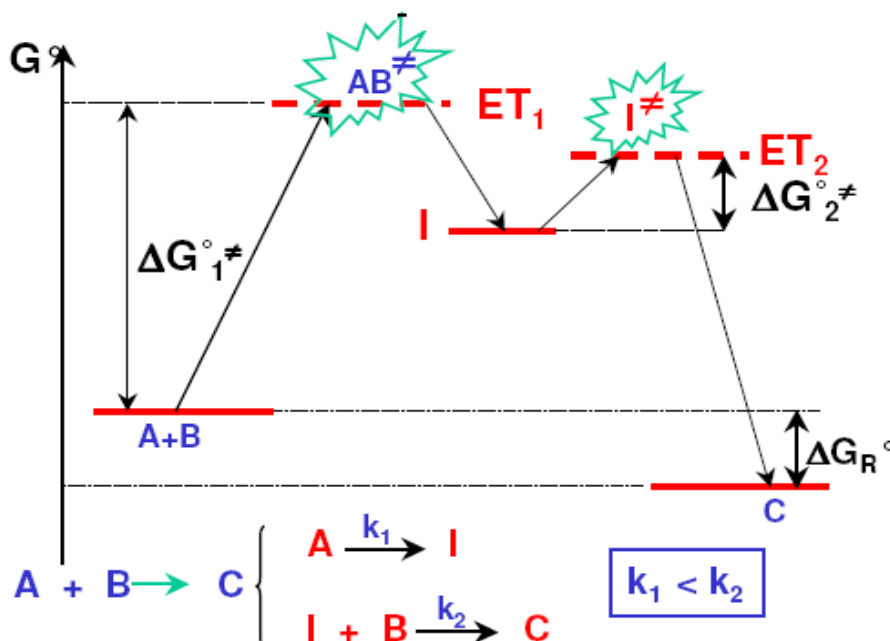
Si $\Delta_r G^\circ$ est négatif, la réaction est **spontanée**

Si $\Delta_r G^\circ$ est positif, la réaction est **non spontanée.**

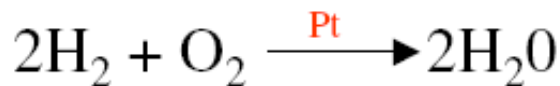
A + B => C + D (une seule étape)



Avec intermédiaire :



IX/ Catalyse d'une réaction



Un catalyseur peut être un solide, un liquide, un gaz ou une espèce chimique simple ou composée.

Il peut être moléculaire ionique ou métallique.

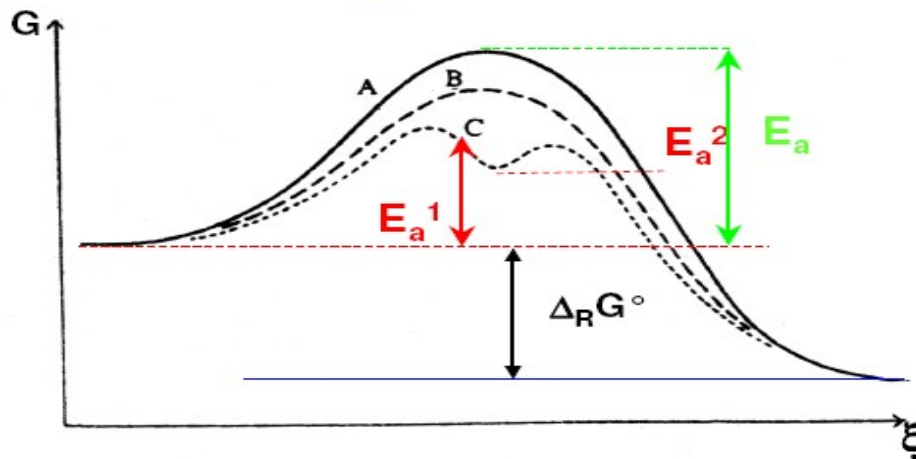
1/ Rôle d'un catalyseur

On le retrouve **inchangé à la fin de la réaction** (il peut être réutilisé).

Il ne **modifie pas la constante d'équilibre** K (T,P)

Il augmente a priori **la vitesse de la réaction** (en augmentant k). Il ne modifie pas la composition du système obtenu à l'équilibre mais permet seulement de l'atteindre plus vite.

II abaisse l'énergie d'activation d'une réaction :



Remarque : il diminue l'énergie d'activation en passant par des « palliers » plus bas (énergie « répartie entre les pics »).