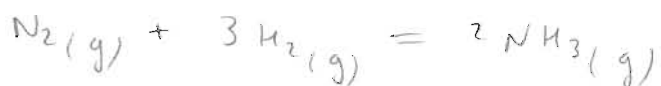


Cinétique chimique

I - Vitesse d'une réaction chimique



$$v = - \frac{1}{|\nu_1|} \frac{d[R_1]}{dt} = - \frac{1}{|\nu_2|} \frac{d[R_2]}{dt} = \frac{1}{\nu'_1} \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{d[P_2]}{dt}$$



$$v = - \frac{d[N_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

* Influence de la concentration des réactifs

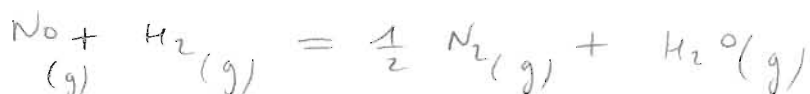
$$v = k [R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2}$$

↑
 $k(T) = \text{constante de vitesse}$

α_1 et $\alpha_2 = \text{ordres partiels}$

$n = \alpha_1 + \alpha_2 = \text{ordre global de la réaction}$

α_1 et α_2 sont déterminés expérimentalement et n'ont aucune raison d'être égaux aux coefficients stoechiométriques ν_1 et ν_2 .



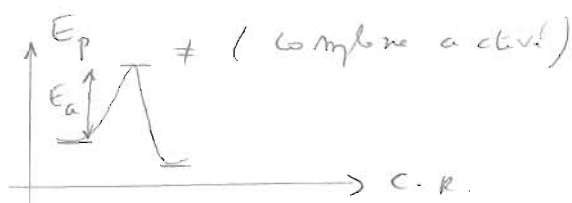
$$v = - \frac{d[NO]}{dt} = k [NO]^2 [H_2] \rightarrow n = 3$$

Il existe des réactions sans ordre (voir plus loin).

* Influence de la température

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

$E_a = \text{énergie d'activation}$



A dépend de la fréquence à laquelle les collisions efficaces entre les molécules conduisent à la formation du complexe activé.

II. - Intégration des lois de vitesse

$$R_1 \quad \underline{k} \quad \text{Produits}$$

$$t=0 \quad a_0$$

$$t \quad a_0 - x = a$$

$$v = - \frac{d[R_1]}{dt} = k [R_1]^n$$

$$\Rightarrow - \frac{d}{dt} (a_0 - x) = k (a_0 - x)^n$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k (a_0 - x)^n$$

ordre	Forme intégrée	Unité de k	$t_{1/2} \quad (a(t_{1/2}) = \frac{a_0}{2})$
0	$x = kt$	$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$	$a_0/2k$
1	$\ln \left[\frac{a_0}{a_0 - x} \right] = kt$	s^{-1}	$\ln 2/k$
2	$\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt$	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1/ka_0$
$R_1 + R_2 = P$ $\frac{dx}{dt} = k \frac{(a_0 - x)}{(b_0 - x)}$	$\frac{1}{b_0 - a_0} \ln \left[\frac{a_0(b_0 - x)}{b_0(a_0 - x)} \right] = kt$	—	

III - Mécanismes réactionnels

III - 1 - Principes de base

L'ensemble des processus élémentaires dont la somme conduit à une équation bilan d'une réaction étudiée est appelé mécanisme réactionnel.

* Le passage des réactifs aux produits se fait avec une modification minimale de la structure :



* Dans une réaction élémentaire, l'ordre partiel par rapport à un réactif correspond à la valeur absolue de son coefficient stoechiométrique



* Pour 2 processus élémentaires inverses l'un de l'autre, le chemin réactionnel suivi dans le sens direct est le même que celui suivi dans le sens inverse.

Dissymétrie de l'éthane en 2 radicaux :



Combinaison de deux radicaux méthyle :

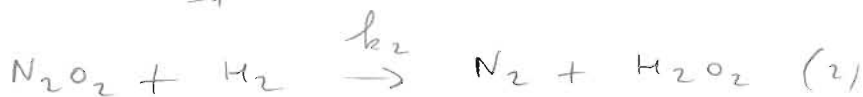


où M représente une molécule quelconque présente dans le milieu

III - 2 - Exemple



Expérimentalement $v = + \frac{d[N_2]}{dt} = k [NO]^2 [H_2]$



(1) équilibre rapide tel que $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$

(2) est le processus cinétiquement déterminant : $k_2 \ll k_3$

$$v = \frac{d[N_2]}{dt} = k_2 [N_2O_2][H_2]$$

(3) est un processus rapide de décomposition de H_2O_2 en H_2O

$$\text{d'où } v = \frac{d[N_2]}{dt} = \underbrace{k_2 K_1}_{= k} [NO]^2 [H_2]$$

III - 3 - Les Intermédiaires réactionnels

* Atomes : ils sont produits par thermolyse ou photolyse d'une liaison covalente

$$Br-Br \xrightarrow{h\nu} 2 Br^\cdot$$

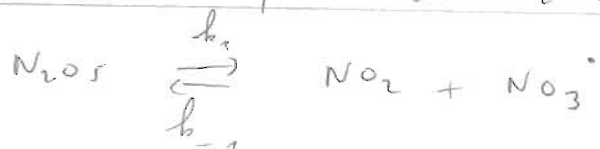
* Radicaux : $\cdot CH_3$, $\cdot CH_2$, $\cdot CH_2-CH_3$, $HS^\cdot$, $HO^\cdot$
Ce sont des espèces particulièrement réactives qu'on forme et se recombinent très rapidement

* Ions positifs et négatifs : $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}}$, $CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$

Les intermédiaires réactionnels (X) très réactifs sont tels que

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 \quad (AEQS) \quad \text{principe de Bodenstein}$$

Exemple de la décomposition de N_2O_5



$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [NO_2][NO_3^*]$$

$$\frac{d[NO_3^*]}{dt} = 0 \Leftrightarrow k_1 [N_2O_5] - k_{-1} [NO_2][NO_3^*] - k_2 [NO_2][NO_3^*] = 0$$

$$\Leftrightarrow [NO_3^*] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2) [NO_2]}$$

$$\text{d'où } v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$$

C'est une réaction du premier ordre par rapport à N_2O_5 .
 par ailleurs, $k_{-1} \gg k_2$ d'où

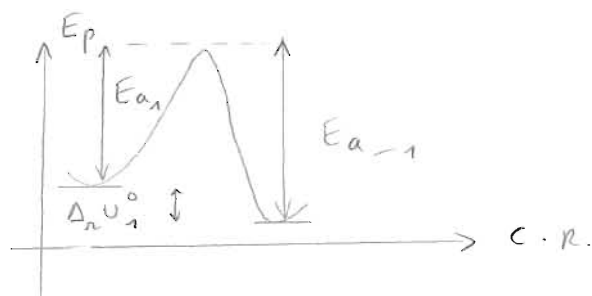
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [N_2O_5]$$

$$\ln k = 31,345 - \frac{12342}{T} \quad (k \text{ en } s^{-1})$$

$$\ln k = \ln k_1 + \ln k_2 - \ln(k_{-1})$$

$$\text{on } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d}{dT} \left[\ln A - \frac{E_a}{RT} \right] = + \frac{E_a}{RT^2}$$

$$E_a = E_{a_1} + E_{a_2} - E_{a_{-1}} = \Delta_r U_1^\circ + E_{a_2}$$

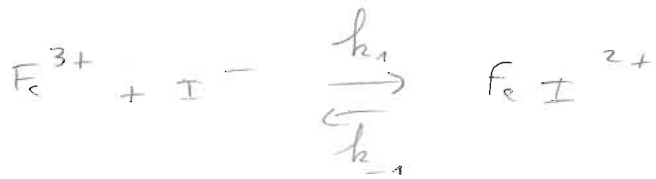
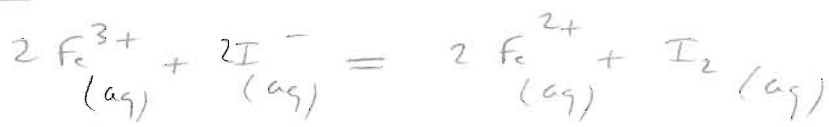


$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{12342}{T^2}$$

$$\text{D'où } E_a = 12342 \times R = 102,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{soit } \Delta_r U_1^\circ + E_{a_2} = 102,7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

* Exemple de la réduction de Fe^{III} en Fe^{II} par I^-



$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}_2^-]$$

$$\frac{d}{dt} [\text{FeI}^{2+}] = k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-] - k_{-1} [\text{FeI}^{2+}] - k_2 [\text{FeI}^{2+}] + k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-] = 0$$

$$\frac{d}{dt} [\text{I}_2^-] = k_2 [\text{FeI}^{2+}] [\text{I}^-] - k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-] - k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}_2^-] = 0$$

$$[\text{FeI}^{2+}] = \frac{k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-] + k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]}$$

$$k_2 [\text{I}^-] \cdot \frac{k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-] + k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]} = [\text{I}_2^-] (k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}])$$

$$k_1 k_2 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-]^2 + k_2 k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}_2^-] [\text{I}^-] = [\text{I}_2^-] (k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]) (k_{-1} + k_2 [\text{I}^-])$$

$$[\text{I}_2^-] = \frac{k_1 k_2 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-]^2}{(k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]) (k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]) - k_2 k_{-2} [\text{Fe}^{2+}] [\text{I}^-]}$$

$$v = k_3 [Fe^{3+}] [I_2^-]$$

$$\text{si } k_{-1} \gg k_2 [I^-]$$

$$[I_2^-] = \frac{k_1 k_2 [Fe^{3+}] [I^-]^2}{k_{-1} k_{-2} [Fe^{2+}] + k_{-1} k_3 [Fe^{3+}] - k_2 k_{-2} [Fe^{2+}] [I^-]}$$

$$= \frac{k_1 k_2 [Fe^{3+}] [I^-]^2}{k_{-1} k_3 [Fe^{3+}] + k_{-2} (k_{-1} - k_2 [I^-]) [Fe^{2+}]}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [Fe^{3+}]^2 [I^-]^2}{k_{-1} k_3 [Fe^{3+}] + k_{-2} (k_{-1} - k_2 [I^-]) [Fe^{2+}]}$$

$$\approx \frac{k_1 k_2 k_3 [Fe^{3+}]^2 [I^-]^2}{k_{-1} k_3 [Fe^{3+}] + k_{-2} k_{-1} [Fe^{2+}]}$$

$$= \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}} \cdot \frac{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^2}{k_3 [Fe^{3+}] + k_{-2} [Fe^{2+}]}$$

$$\text{soit } v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{[Fe^{3+}] [I^-]^2}{1 + \frac{k_{-2} [Fe^{2+}]}{k_3 [Fe^{3+}]}}$$

En condition initiale (au temps $t=0$), on a $[Fe^{2+}]_0 \approx 0$

$$\text{D'où } v_0 \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [Fe^{3+}] [I^-]^2$$

ordre global = 3

IV. - Catalyse

Un catalyseur accélère une réaction chimique lorsqu'elle est thermodynamiquement possible. Le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction. De très faibles quantités de catalyseur doivent, en principe, permettre la transformation d'une grande quantité de réactifs. Il arrive parfois qu'un des produits formés par la réaction soit lui-même catalyseur de cette réaction (auto-catalyse).

Si réactifs, produits et catalyseurs sont dans la même phase, on parle de catalyse homogène.

Par exemple, I^- est un catalyseur de $HO^- + CH_3Br \rightarrow CH_3OH + Br^-$



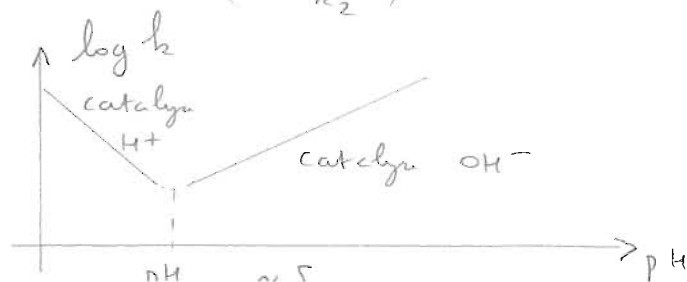
* Exemple de la catalyse acido-basique

L'hydrolyse d'un ester suit une loi de vitesse du type

$$v = - \frac{d[\text{ester}]}{dt} = (k_1 [OH^-] + k_2 [H^+]) [\text{ester}]$$

$$\text{d'où } k = k_1 \frac{K_e}{[H^+]} + k_2 [H^+]$$

$$[H^+]_{\min} = \left(\frac{k_1 K_e}{k_2} \right)^{1/2} \quad \text{soit } pH_{\min} = 7 + \frac{1}{2} (\log k_2 - \log k_1)$$

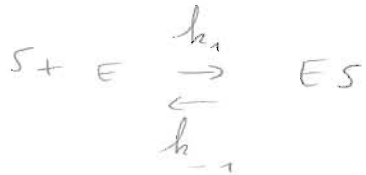


ou explique pourquoi les esters sont conservés en parfumerie
vers $pH = 5$.

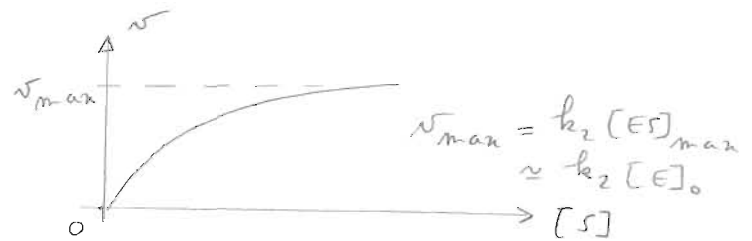
Exemple de la catalyse enzymatique



catalysée par l'enzyme E



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$$



$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \Leftrightarrow k_1 [S][E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1 [S][E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[S][E]}{K_m}$$

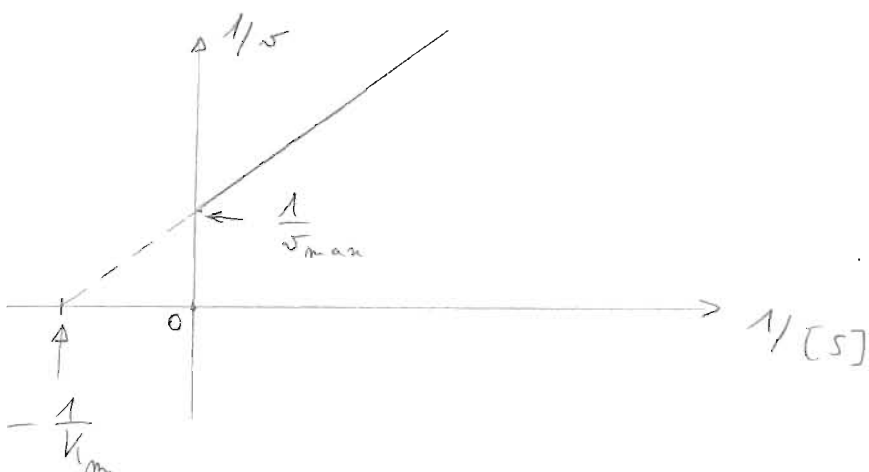
$$\left(\begin{aligned} v &= \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [S][E]}{k_{-1} + k_2} \\ K_m (\text{constante de Michaelis}) &= \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \\ v &= \frac{k_2}{K_m} [S][E] \end{aligned} \right)$$

Conservation de la matière sur l'enzyme $[E]_0 = [ES] + [E]$

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{[ES]}{[E]_0} = \frac{[ES]}{[ES] + [E]}$$

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{[S][E] / K_m}{\frac{[S][E]}{K_m} + [E]} = \frac{[S]}{[S] + K_m}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} \left(1 + \frac{K_m}{[S]} \right)$$



* Catalyse hétérogène

type de catalyseur	Exemples de catalyseur	Réaction catalysée	exemples de réactions
Conducteurs	Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt	hydrogénation	hydrogénation des Alcènes, alcynes
Semi-conducteurs	V ₂ O ₅ , ZnO	déshydrogénation oxydation	alcènes → alcènes oxydation de NH ₃ en NO
isolants	Al ₂ O ₃ ThO ₂ (thorine) SiO ₂	hydratation déshydratation craquage	Alcools → alcènes craquage des alcènes lourds → alcènes légers