

Licence Φ TEM

2003–2004

CINETIQUE CHIMIQUE

Résumé de cours

Jacques Delaire
ENS de Cachan

I. INTRODUCTION

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur...
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stoechiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.

Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

Ex. : Réaction élémentaire $\text{Br}^\cdot + \text{H}_2$

Quel est le rôle de la vibration de H_2 , quel est le rôle de la rotation ?

Cette description fine relève de la dynamique chimique.

II. DEFINITIONS

1. Vitesse d'une réaction chimique.

Soit une réaction dont le bilan global est



La **vitesse de la réaction** se définit par :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Si on introduit le **degré d'avancement de la réaction** ξ , la vitesse se définit par

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

2. Loi de vitesse et constante de vitesse :

La vitesse d'une réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

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

k est la **constante de vitesse**, fonction unique de la température

α et β sont des entiers ou demi-entiers, α est l'**ordre partiel** de la réaction par rapport à A, β est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B. $\alpha + \beta$ est l'**ordre global** de la réaction.

Si $\alpha = 1$, on dit que la réaction est du premier ordre par rapport à A

Si $\beta = 2$, on dit que la réaction est du 2^{ème} ordre par rapport à B.

3. Ordre et moléularité

Pour certaines réactions, il y a une relation entre l'ordre partiel par rapport aux réactifs et les coefficients stoechiométriques de la réaction.

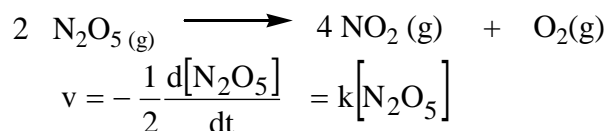
Exemple :

- Isomérisation du cyclopropane en propène :
- $$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$$

$$v = \frac{d[\text{propene}]}{dt} = k [\text{cyclopropane}]$$

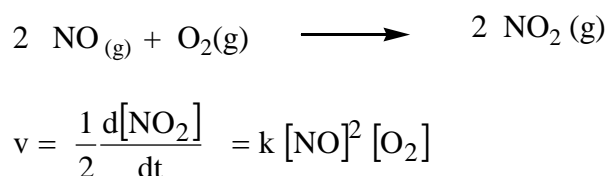
La vitesse est proportionnelle à la concentration de cyclopropane élevée à la puissance 1, ce qui correspond au coefficient stoechiométrique du cyclopropane dans la réaction. On dit que l'ordre est égal à la molécularité (1 dans ce cas)

- Décomposition du pentoxyde d'azote :



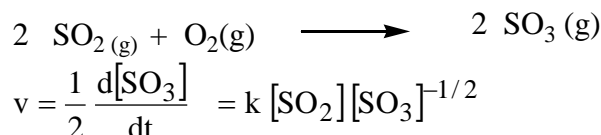
Dans ce cas, l'ordre de la réaction par rapport à N_2O_5 est égal à 1, donc différent de la molécularité (qui est égale à 2).

- Oxydation du monoxyde d'azote :



Dans ce cas, l'ordre est trouvé égal à la molécularité.

- Oxydation du dioxyde de soufre.



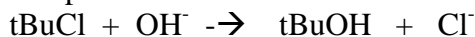
L'ordre est différent de la molécularité.

4. Réactions élémentaires et réactions complexes.

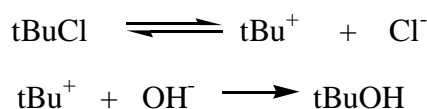
La plupart des réactions chimiques sont des réactions complexes. Cela signifie que leur équation bilan ne nous renseigne pas sur le mécanisme.

Une **réaction complexe** se produit par une succession de plusieurs **réactions élémentaires**

Exemple : réaction de substitution nucléophile SN_1 en chimie organique



Mécanisme : cette réaction complexe est le bilan de deux réactions élémentaires (en fait la première réaction est un équilibre)



Les réactions élémentaires ont toujours un ordre qui correspond à leur molécularité.

Exemple :



$$v = -\frac{d[t\text{BuCl}]}{dt} = k[t\text{BuCl}]$$

Quant aux réactions complexes, il n'y a pas de règle générale. Certaines de ces réactions n'admettent pas d'ordre.

III. DETERMINATION DE LA LOI DE VITESSE D'UNE REACTION

1. Méthode des vitesses initiales

A l'instant initial, seuls les réactifs sont présents.

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

L'indice 0 signifie que ce sont les concentrations initiales.

L'équation précédente peut se transformer en l'équation :

$$\ln\left[-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0\right] = \ln k + \alpha \ln[A]_0 + \beta \ln[B]_0$$

Le tracé du logarithme népérien de la vitesse initiale en fonction de $\ln[A]_0$ donne une droite de pente égale à l'ordre partiel α . On peut déterminer β de la même manière en faisant varier $[B]_0$. L'ordonnée à l'origine permettra d'atteindre $\ln k$, donc la constante de vitesse k .

Cette méthode ne révèle pas toujours la loi de vitesse complète car, pour certaines réactions, les produits (formés à des temps ultérieurs) peuvent intervenir dans la loi de vitesse.

2. Intégration des lois de vitesse.

Supposons que la réaction admet un ordre par rapport à A et B

$$-\frac{1}{a}\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Si la réaction a pour équation : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\begin{array}{cccc} t = 0 & [A]_0 & [B]_0 & 0 & 0 \\ t & [A] & [B]_0 - \frac{b}{a}\{[A]_0 - [A]\} & & \end{array}$$

A l'instant t , la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{1}{a}\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]^\alpha \left\{ [B]_0 - \frac{b}{a}\{[A]_0 - [A]\} \right\}^\beta$$

Dans des cas simples, ces équations sont intégrables analytiquement. Elles sont toujours intégrables numériquement et on peut comparer le résultat de l'intégration à l'évolution expérimentale de la concentration de l'espèce A.

Quelques cas simples :

- loi de 1^{er} ordre

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{L'intégration de cette équation donne} \quad \ln [A] = -kt + \text{cste}$$

Si on tient compte de la condition initiale : à $t=0$, $[A] = [A]_0$, alors

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (k \text{ en } s^{-1}) \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Particularité des réactions du premier ordre :

Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$ tel que $[A] = [A]_0/2$

$$\ln 2 = k t_{1/2}, \text{ d'où } t_{1/2} = 0,693 / k$$

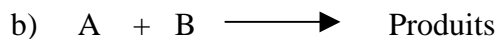
On remarque que le temps de demi réaction ne dépend pas de $[A]_0$.

- Loi du second ordre



Compte tenu de la condition initiale (à $t = 0$, $[A] = [A]_0$), l'intégration de l'équation différentielle du second ordre précédente conduit à

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt \quad k \text{ en } L \cdot mol^{-1} s^{-1}.$$



La loi de vitesse s'écrit $-\frac{d[A]}{dt} = (-\frac{d[B]}{dt}) = k[A][B]$

Supposons que x représente la concentration de A (ou de B) disparue entre 0 et t .

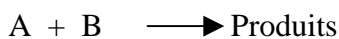
$$-\frac{d[A]}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$-\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left\{ \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right\} = kt$$

Méthode d'isolation d'Ostwald

Quand un réactif est présent en grand excès, on peut considérer que sa concentration ne varie pas au cours du temps



Supposons que la vitesse soit de la forme $v = k [A] [B]^\beta$

Si B est en grand excès par rapport à A, alors sa concentration peut être considérée comme constante au cours de la réaction ($[B]=[B]_0$) :

$$v \approx k' [A] \quad \text{avec} \quad k' = k[B]_0^\beta$$

On retrouve la loi de vitesse d'une réaction du premier ordre. On dit qu'il s'agit d'une réaction de pseudo-premier ordre.

IV VARIATION DES CONSTANTES DE VITESSE AVEC LA TEMPERATURE

Pour les réactions qui admettent un ordre, il existe une constante de vitesse k. Généralement, cette constante de vitesse augmente avec la température T.

Un ordre de grandeur : k double de valeur pour une augmentation de la température de 10°C.

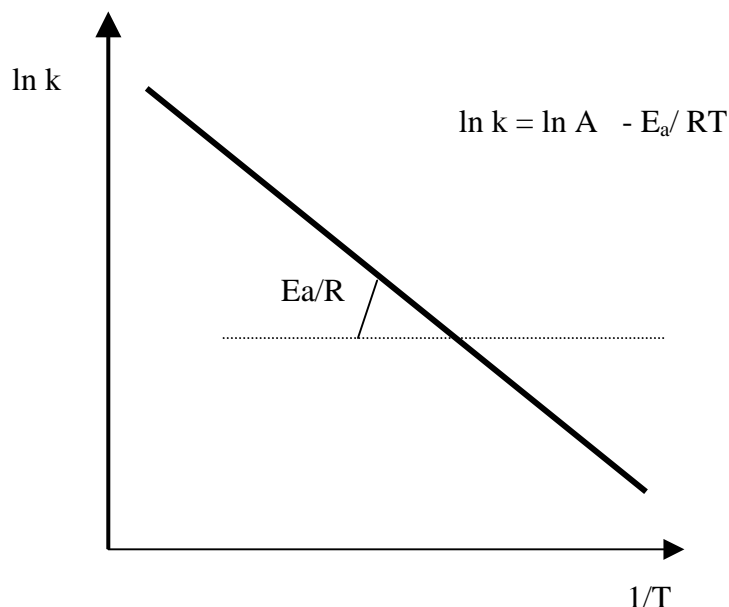
La loi empirique d'Arrhénius donne une expression analytique pour cette variation :

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhénius

E_a : énergie d'activation.

Cette **loi d'Arrhénius** est vérifiée (plus ou moins) pour un grand nombre de phénomènes physiques ou physico-chimiques activés thermiquement. Un tracé d'Arrhénius consiste à porter le logarithme de la grandeur thermiquement activée (ici la constante de vitesse) en fonction de l'inverse de la température.



L'interprétation physique de la loi d'Arrhénius est la suivante : pour les réactions bimoléculaires, la réaction entre A et B nécessite une collision entre une molécule A et une molécule B. A l'issue d'une collision, l'énergie cinétique des molécules est partiellement transformée en énergie interne du complexe formé lors de la rencontre. Seuls les complexes

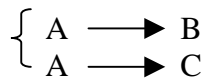
qui auront emmagasiné une énergie supérieure à l'énergie d'activation E_a pourront réagir. Or cette fraction est donnée, d'après la loi de Boltzmann, par $\exp(-E_a/RT)$. Si Z est le nombre de collisions par unité de volumes et de temps, alors le nombre de collisions efficaces, c'est à dire conduisant aux produits, s'écrit :

$$k = Z \exp(-E_a/RT)$$

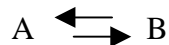
V. MECANISMES REACTIONNELS DE REACTIONS COMPLEXES

On peut classer les réactions complexes en plusieurs catégories, selon leur mécanisme, c'est à dire la succession des réactions élémentaires qui les décrivent :

- réactions compétitives (ou simultanées) :



- réactions réversibles :



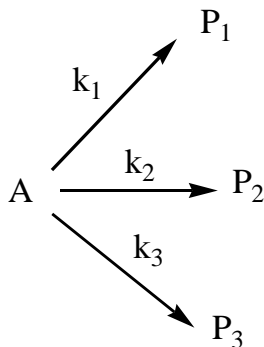
- réactions successives



- réactions en chaîne (voir ci-dessous)

1. Réactions compétitives

Prenons l'exemple de trois réactions compétitives du 1^{er} ordre :



La vitesse globale s'écrit :

$$v = - d[A] / dt = \underbrace{(k_1 + k_2 + k_3)}_{\sum_i k_i} [A]$$

$$D'où [A] = [A]_0 \exp(-\sum_i k_i t)$$

La vitesse relative de formation du produit i s'exprime

$$\frac{v_i}{v} = \frac{d[P_i]/dt}{\sum_j d[P_j]/dt} = \frac{k_i}{\sum_j k_j}$$

A un instant donné, chaque P_i est tel que $[P_i] = \int_0^t k_i [A] dt$

Soit après intégration

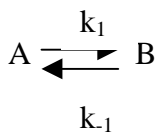
$$[P_i] = \frac{k_i}{\sum_j k_j} [A]_0 (1 - \exp(-\sum_j k_j t))$$

A temps long ($t \rightarrow \infty$)

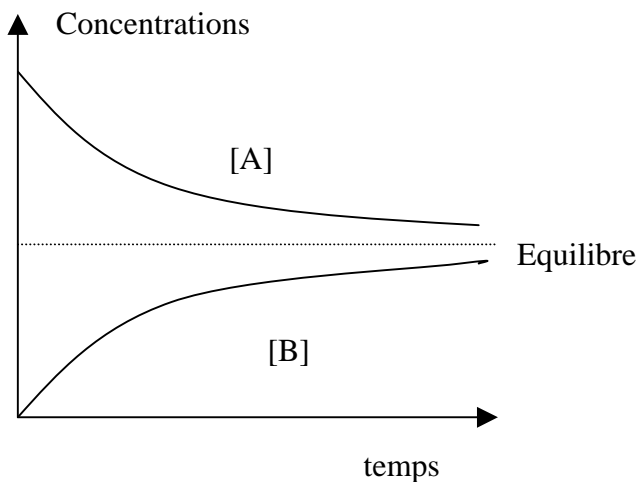
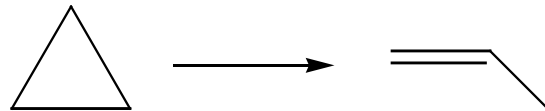
$$\frac{[P_i]}{[A]_0} = \frac{k_i}{\sum_j k_j}$$

Les produits sont obtenus en proportion de leur k_i .

2. Réactions inverses et équilibre



Exemple :



A l'équilibre : $-\frac{d[A]}{dt} = 0$

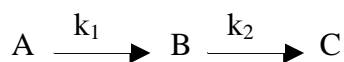
$$k_1[A] - k_{-1}[B] = 0$$

$$\frac{[B]}{[A]} = K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Ce résultat simple est généralisable à des réactions réversibles ayant des ordres quelconques. La constante d'équilibre (en fonction des concentrations) est le rapport de la constante de vitesse dans le sens direct sur la constante de vitesse dans le sens inverse.

3. Réactions successives et hypothèse de l'état quasi-stationnaire

Considérons d'abord le cas de deux réactions successives du premier ordre

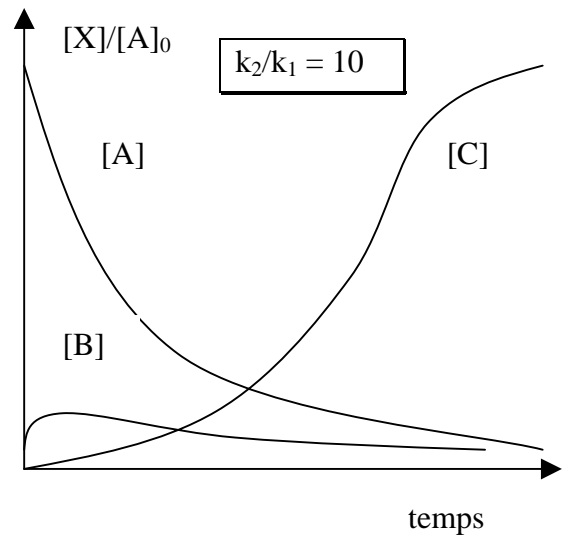
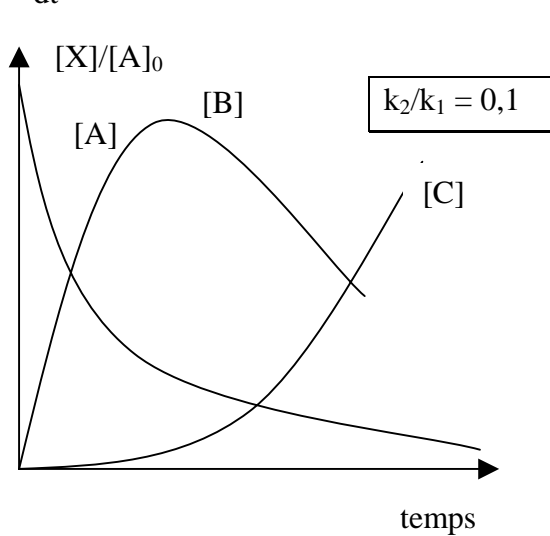


Ce problème a une solution analytique exacte facile à déterminer :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \Rightarrow [B] = [A]_0 \frac{1}{\frac{k_2}{k_1} - 1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$



Si le rapport k_2/k_1 est supérieur à 10 (figure de droite), on observe que la concentration de B reste très faible (et varie lentement) au cours du temps. Ceci suggère d'utiliser une méthode de résolution approchée que nous allons maintenant décrire.

Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Dans le cas où $k_2 \gg k_1$, on peut considérer que, au-delà d'une période d'induction extrêmement courte, on peut considérer que B est un intermédiaire réactionnel dont la concentration est stationnaire : On pose alors $\frac{d[B]}{dt} = 0$.

La solution du problème précédent est alors encore plus simple. Il résulte que $k_1[A] = k_2[B]$ D'où la valeur trouvée pour la concentration quasi-stationnaire de B :

$$[B]_{qs} = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 \exp(-k_1 t)$$

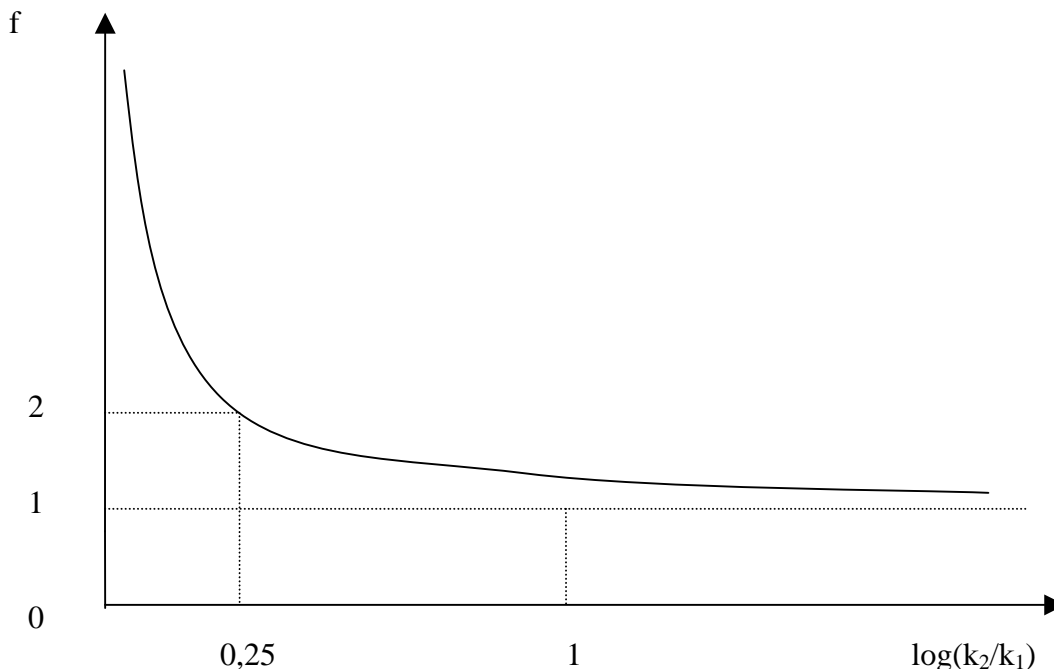
Il faut comparer à l'expression rigoureuse trouvée plus haut pour [B].

Pour apprécier l'écart entre les deux solutions, définissons le facteur de correction f tel que

$f = \frac{[B]}{[B]_{qs}}$, ce qui conduit à

$$f = \frac{k_2}{k_1 \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right)} \left(1 - \frac{\exp(-k_2 t)}{\exp(-k_1 t)} \right)$$

D'où le tracé de f en fonction du logarithme décimal du rapport k_2/k_1 :



En conclusion, si la vitesse de disparition d'une espèce est beaucoup plus rapide que sa vitesse de formation (100 fois plus rapide), alors on peut appliquer l'AEQS. Remarquons que, si l'AEQS est valable, alors $\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$. On constate que, comme c'est la règle en cinétique chimique, c'est l'étape lente (la première réaction) qui détermine la vitesse de la réaction.

Généralisation:

L'AEQS sera appliquée pour tout intermédiaire réactif chaque fois que sa vitesse de disparition est plus grande que sa vitesse de formation.

4. Réactions en chaîne

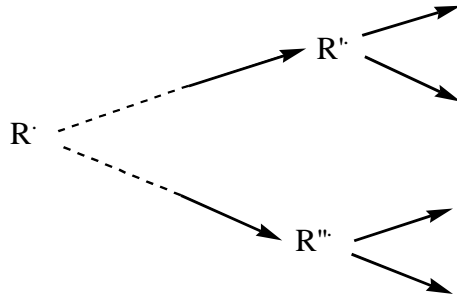
Dans leur mécanisme, ces réactions mettent en jeu des intermédiaires très réactifs (radicaux, ions-radicaux). On dit qu'on a une *réaction en chaîne* quand un radical intermédiaire agit sur une molécule de réactif pour donner un ou plusieurs autres radicaux capables d'effectuer à leur tour la même réaction.

On peut distinguer deux types de réactions en chaîne :

- les réactions en chaîne droite :
Un radical en génère un autre, et pas plus :



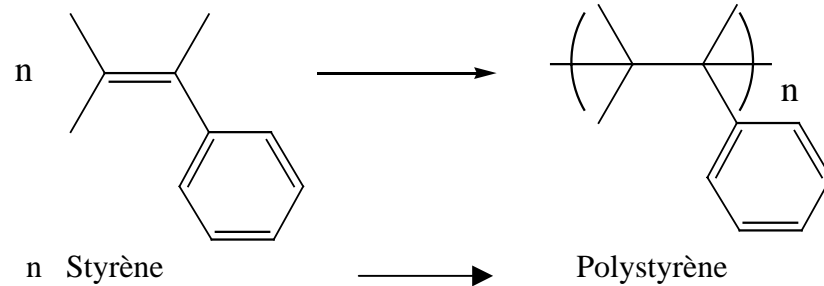
- les réactions en chaîne ramifiée
Un radical en génère plusieurs autres :



Ces réactions peuvent conduire à des divergences, ou des explosions.

Exemples :

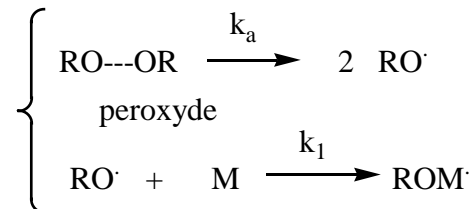
1. Réaction en chaîne droite : la polymérisation radicalaire du styrène



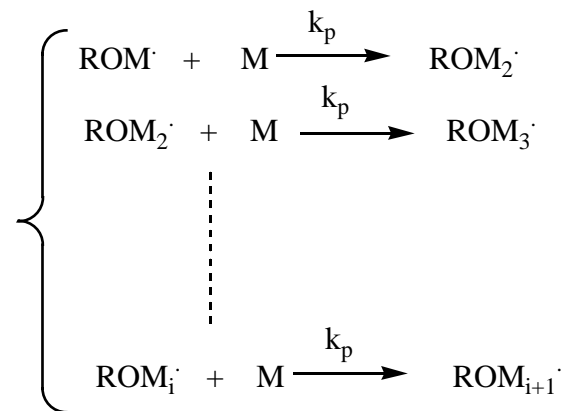
On appelle n le degré de polymérisation du polymère.

Mécanisme :

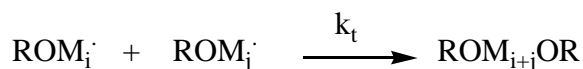
- Etape d'amorçage : il est thermique dans le cas développé ci-dessous, mais il pourrait être photochimique, ou radiochimique.



- Propagation : le radical ROM· Réagit sur un monomère M pour conduire à un radical rallongé d'un motif, et ainsi de suite. Il s'agit de l'étape clé de la réaction en chaîne.



- Terminaison : les macro-radicaux peuvent se recombiner entre eux, ce qui arrête la croissance des chaînes.



Pour exprimer la loi de vitesse, utilisons l'AEQS pour tous les radicaux :

$$\frac{d[\text{RO}\cdot]}{dt} = 2k_a[\text{P}] - k_1[\text{RO}\cdot][\text{M}] = 0$$

$$\frac{d[\text{ROM}\cdot]}{dt} = 0 = k_1[\text{RO}\cdot][\text{M}] - k_p[\text{ROM}\cdot][\text{M}] - k_t[\text{ROM}\cdot]\sum_j[\text{ROM}_j]$$

$$\frac{d[\text{ROM}_2\cdot]}{dt} = 0 = k_1[\text{RO}\cdot][\text{M}] - k_p[\text{ROM}_2\cdot][\text{M}] - k_t[\text{ROM}_2\cdot]\sum_j[\text{ROM}_j]$$

Somme membre à membre :

$$0 = 2k_a[\text{P}] - k_t\left(\sum_j[\text{ROM}_j]\right)^2$$

$$\Rightarrow \sum_j[\text{ROM}_j] = \sqrt{\frac{2k_a[\text{P}]}{k_t}}$$

La vitesse globale de polymérisation peut s'exprimer par

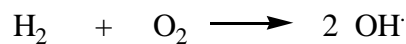
$$v_g = k_p[\text{M}]\sum_j[\text{ROM}_j] = k_p\left(\frac{2k_a[\text{P}]}{k_t}\right)^{1/2}[\text{M}]$$

La longueur des chaînes cinétiques L donne le degré de polymérisation DP. Elle est définie comme le rapport entre la vitesse de propagation et la vitesse de terminaison :

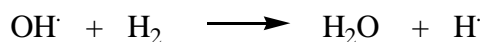
$$\text{DP} = \frac{k_p[\text{M}]\sum_j[\text{ROM}_j]}{k_t\left(\sum_j[\text{ROM}_j]\right)^2} = \frac{k_p[\text{M}]}{\sqrt{2k_a k_t}[\text{P}]}$$

2. Réaction en chaîne ramifiée : la synthèse de l'eau

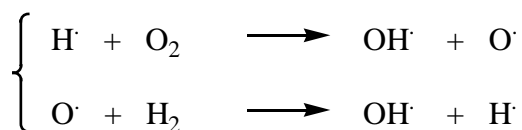
L'amorçage peut se faire par :



Puis un échelon de propagation :



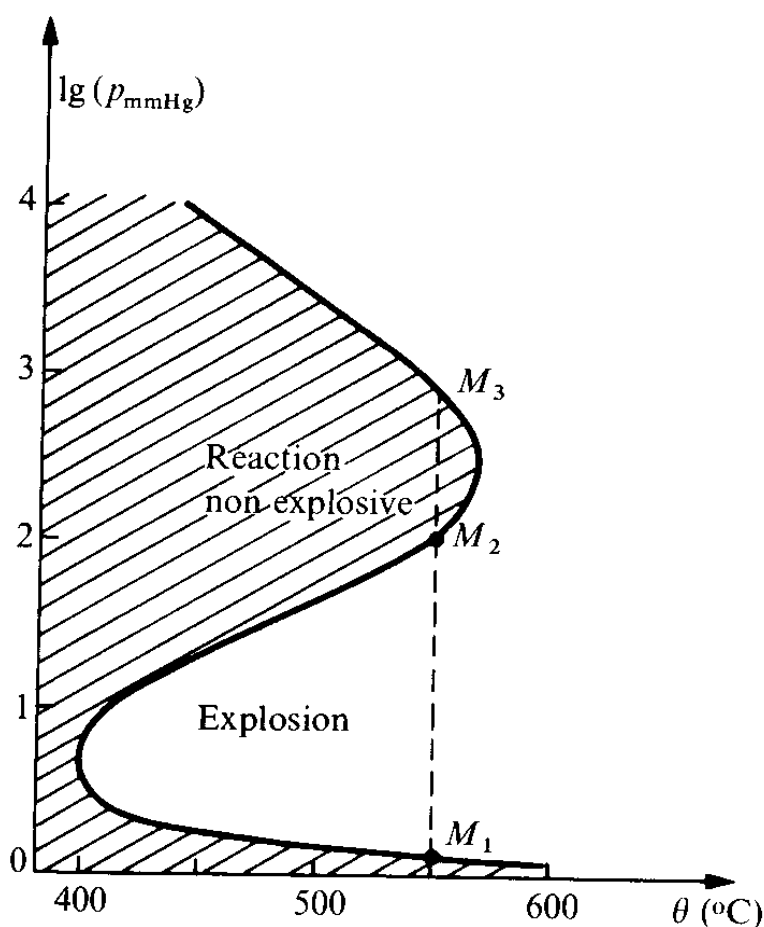
suivi de deux échelons de ramification :



qui produisent deux formes actives (radicalaires) à partir d'une. La multiplication des processus devient telle que la réaction prend rapidement une allure explosive. Les réactions de terminaison dépendent expérimentalement de la température, de la pression et aussi du rapport surface/volume du réacteur et de la nature des parois du réacteur.

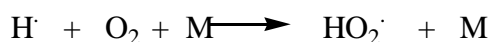
Le graphe ci-dessous représente l'allure de la réaction lorsque à température constante θ , par exemple, on augmente la pression.

- si $400^\circ\text{C} < \theta < 570^\circ\text{C}$ environ : en partant par exemple à 550°C d'une pression de 1 torr, la réaction devient explosive en M_1 et le reste jusqu'au point M_2 qui correspond à une pression d'environ 100 torrs. Elle cesse d'être explosive entre M_2 et M_3 , M_3 correspondant à une pression d'environ 1000 torrs. Elle redevient enfin explosive au-delà du point M_3 .
- Le graphe ci-dessous représente les lieux des points M_1 , M_2 et M_3 : on voit qu'il définit dans le plan θ, P les zones d'explosion séparées par des zones où la réaction n'est plus explosive.



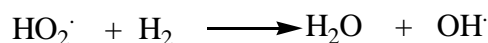
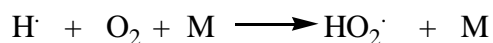
La limite d'explosion lorsque $\theta < 570^\circ\text{C}$ environ s'interprète alors par les ruptures suivantes :

- au voisinage de M_2 , deuxième limite d'explosion, on aurait sur les parois du réacteur :



suivi de la destruction de HO_2^\cdot à la paroi.

- au voisinage de M_3 , troisième limite d'explosion, on aurait de plus en plus de réactions de propagation :



ce qui expliquerait la reprise de la réaction explosive pour une pression plus élevée.

- en dessous de M_1 , première limite d'explosion, par suite de la faible valeur de P, les réactions de propagation et par suite les réactions de ramification auraient des vitesses trop faibles et les centres actifs $H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$ subiraient avant de pouvoir réagir une destruction à la paroi du réacteur. Les limites inférieures d'explosion M_1 et M_2 dépendent donc largement des dimensions du réacteur et de la nature de ses parois (métal M).

VI DYNAMIQUE REACTIONNELLE

1. Théorie des collisions (réactions bimoléculaires en phase gaz)

Soit la réaction $A + B \longrightarrow$ Produits

Conditions nécessaires pour que la réaction ait lieu :

- il faut qu'il y ait rencontre (collision) entre A et B,
- l'énergie cinétique des espèces entrant en collision doit être suffisante pour passer la barrière énergétique :

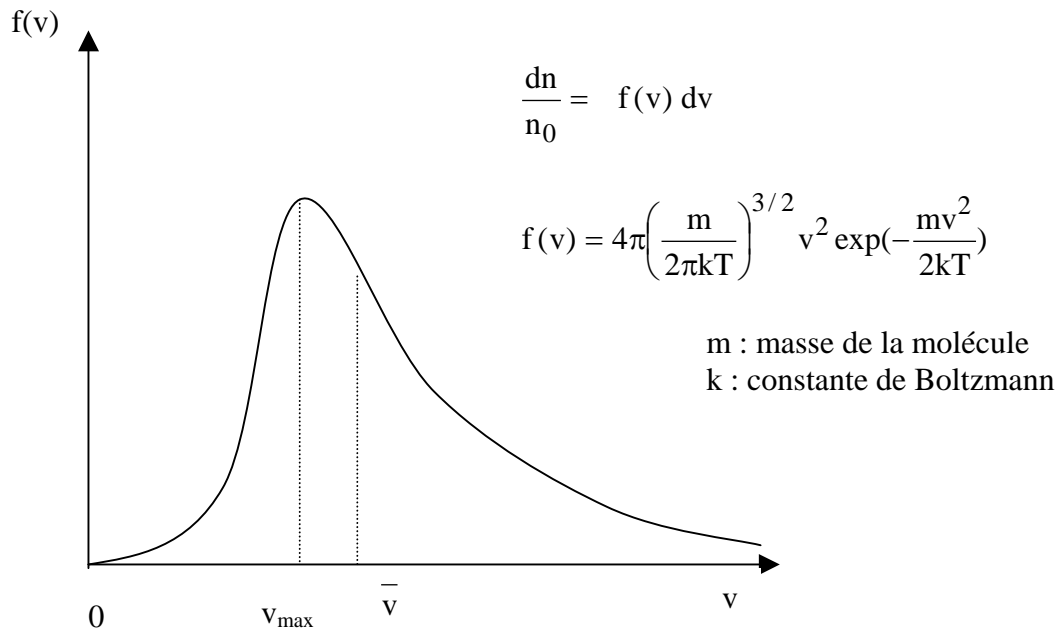
$$v = Z_0 \exp(-E^*/RT)$$

Z_0 : Nombre de collisions par unité de temps et de volume

E^* : énergie d'activation

Calcul de la fréquence des collisions bimoléculaires : théorie cinétique des gaz

Loi de distribution des vitesses dans un gaz (loi de Maxwell-Boltzmann)



Calcul de la **vitesse moyenne** de molécules dans un gaz :

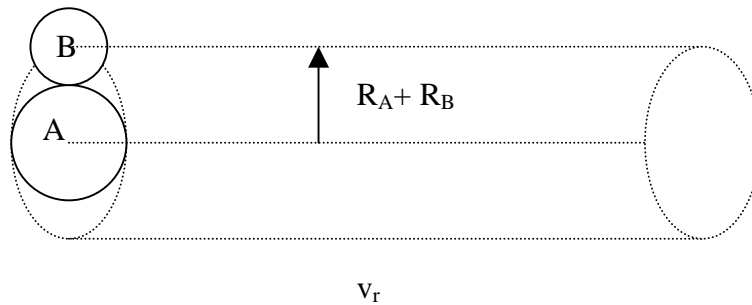
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Calcul de la **vitesse relative moyenne** v_r de 2 molécules A et B dans un mélange :

$$\overline{v_r} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \mu \text{ est la masse réduite : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Calcul de la fréquence de collisions

Pendant l'unité de temps, la molécule A va entrer en collision avec toutes les molécules B contenues dans un cylindre de rayon $R_A + R_B$ et de longueur v_r .



Nombre de collisions subies par une molécule A et par unité de temps :

$$z = n_B \pi (R_A + R_B)^2 v_r$$

(n_B : nombre de molécules de B par unité de volume)

Fréquence de collisions par unité de volume :

$$Z = z n_A = n_A n_B \pi (R_A + R_B)^2 v_r$$

Fréquence des collisions avec une énergie supérieure à l'énergie d'activation E^* :

$$-\frac{dn_A}{dt} = R^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} n_A n_B \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

avec $R = R_A + R_B$

$$-\frac{d[A]}{dt} = N_A R^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} [A][B] \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

avec N_A nombre d'Avogadro

On peut alors donner l'expression de la constante de vitesse :

$$1/k = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} Z_0 : \text{facteur de fréquence}$$

Cette formule est appelée « formule de Trautz-Mc Lewiw » (1916-1918).

On remarque que Z_0 s'identifie à A , le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius, mais Z_0 dépend de T (Z_0 proportionnel à $T^{1/2}$).

Comparaison expérience-modèle

En général, on trouve que le facteur pré-exponentiel expérimental A_{exp} est bien inférieur à la valeur théorique Z_0 . Pour cette raison, Hinshelwood a introduit un coefficient empirique (« facteur stérique ») P :

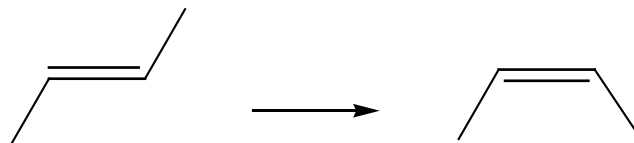
$$k = P Z_0 \exp(-E^*/RT)$$

Le désaccord peut s'expliquer par le fait que le modèle précédent est trop simplifié :

- la rigidité des molécules et l'exigence de réaction au contact sont des approximations grossières. Les réactions peuvent avoir lieu à distance plus ou moins longue ;
- la vitesse relative moyenne des molécules n'est pas la seule variable à considérer : il faut aussi considérer l'orientation relative des molécules au moment de la collision.

2. Théorie des réactions unimoléculaires

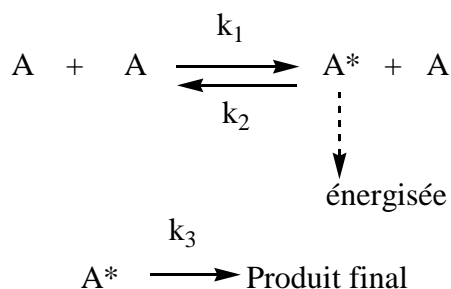
Exemple :



On pourrait penser qu'une réaction unimoléculaire a lieu sans collision, de manière spontanée. En fait, pour beaucoup de réactions unimoléculaires, une étape d'activation de la molécule est nécessaire.

Modèle simple : Lindemann (1922), Hinshelwood (1927)

On suppose qu'une collision est nécessaire entre deux molécules A pour donner une molécule A énergisée.



A* est supposé suffisamment énergétique pour effectuer la réaction. Cette énergie provient de l'énergie cinétique transformée en énergie interne au cours de la collision. Elle doit être au moins égale à celle de la barrière énergétique entre réactifs et produits. A* peut être désactivé par collisions avant d'avoir le temps de réagir.

On peut appliquer l'AEQS à A* :

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A]^2 - (k_2[A] + k_3)[A^*]$$

$$\Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

Or la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{d[\text{Pr od.Fin.}]}{dt} = k_3[A^*]$$

$$v = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \Rightarrow \text{hte pression } v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]$$

[A] grand premier ordre

$$\Rightarrow \text{basse pression } v = k_1 [A]^2$$

[A] petit second ordre

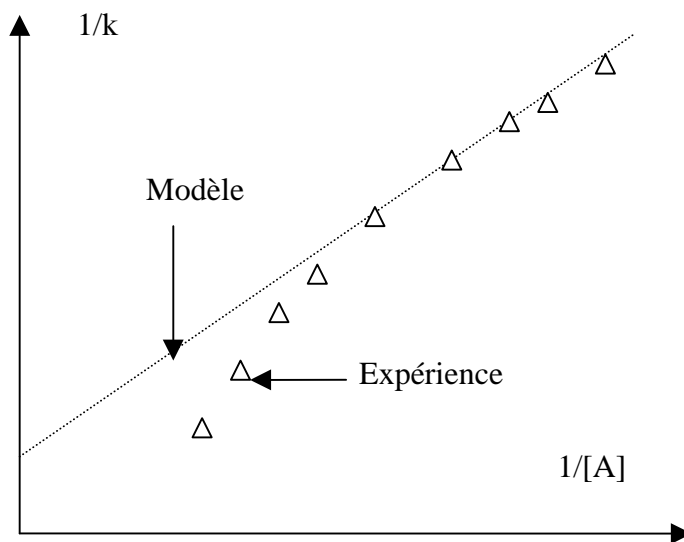
Quelle que soit la pression (ou la concentration de A), on peut écrire

$$v = k[A], \text{ avec } k = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A] + k_3}$$

k est une pseudo-constante, fonction de [A] :

$$1/k = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1 [A]}$$

1/k devrait être linéaire en fonction de 1/[A]

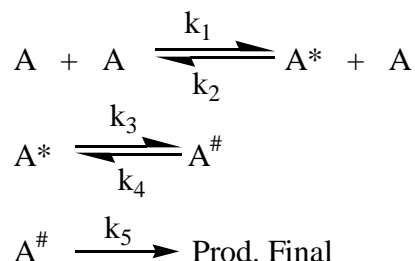


En fait, il y a toujours désaccord aux fortes pressions.

3. Modèles améliorés Hinshelwood (1927)
 Rice, Ramsperger, Kassel (RRK) 1927
 RRK + Marcus (RRKM)

Le point commun à tous ces modèles est qu'il ne suffit pas qu'une molécule soit énergisée pour qu'elle réagisse, il faut encore que l'énergie ne soit pas dispersée au hasard sur toutes les liaisons, mais spécifiquement sur la (les) liaison(s) à rompre.

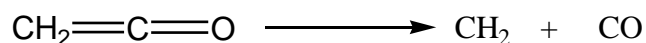
Cela revient à distinguer la molécule énergisée A^* de la molécule activée A^\ddagger et à introduire une nouvelle étape dans le schéma cinétique :



Les rapports k_1/k_2 et k_3/k_4 sont accessibles par la thermodynamique statistique. La dernière constante k_5 est calculée par un modèle classique ou quantique, selon le cas. Un terme important est la différence d'énergie $E^* - E^\ddagger$, entre l'énergie de la molécule énergisée et l'énergie d'activation minimale de la molécule : plus cet « excès d'énergie » est grand, plus la probabilité de réaction augmente.

La comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques des constantes de vitesse est alors satisfaisante.

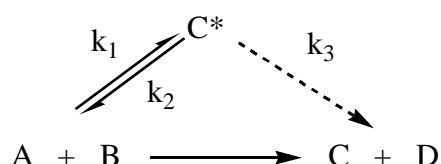
Application à la dissociation du cétène :



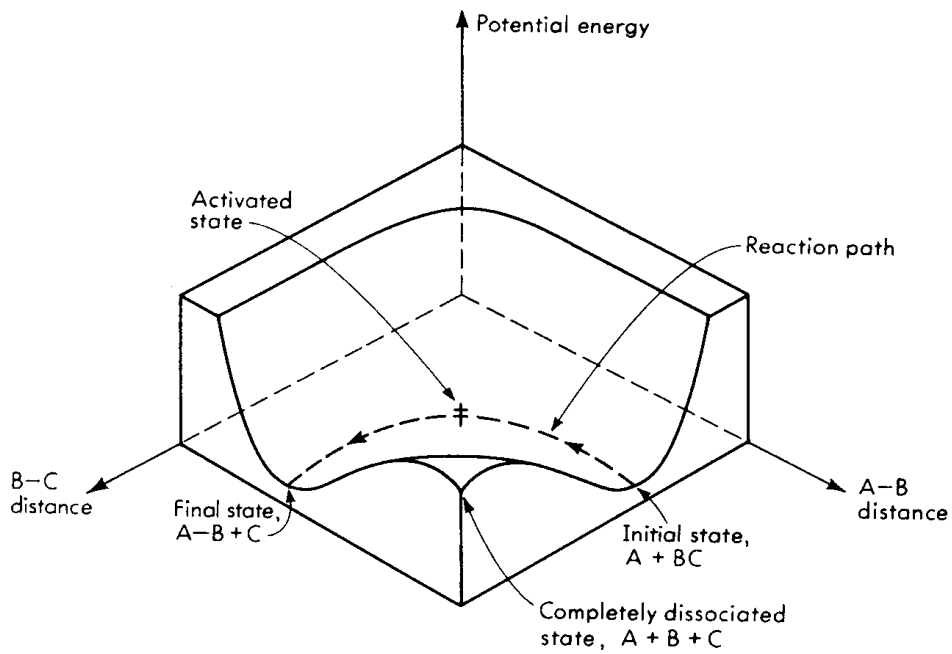
4. Théorie de l'état de transition (ou du complexe activé)

Les auteurs : Eyring, Polanyi, Evans 1935

Cette théorie s'applique au calcul des constantes de vitesse des réactions uni-, bi- ou termoléculaires. Elle a le grand avantage de prendre en considération tous les mouvements internes (vibration, rotation) des molécules qui réagissent. On fait l'hypothèse que toute réaction élémentaire nécessite le passage par un état de transition. C'est l'état qui correspond, sur la surface de potentiel, au minimum d'énergie par lequel passent les réactifs pour donner les produits :



a) Surfaces d'énergie potentielle et coordonnée de réaction :



Surface d'énergie potentielle pour un système réactif formé de 3 atomes A, B et C.

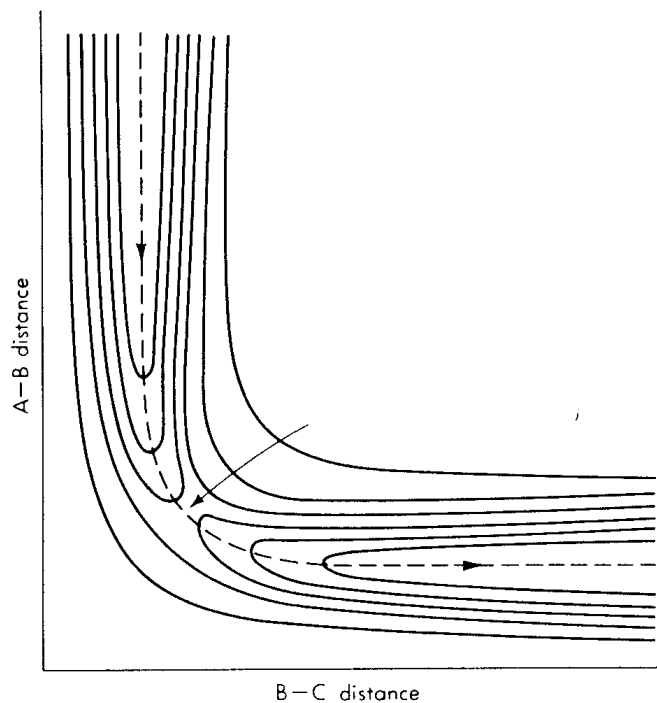


Diagramme de contour du système A...B...C. La ligne pointillé montre le chemin réactionnel de moindre énergie.

b) Calcul de la constante de vitesse :

On suppose un équilibre rapide entre C* et A et B : $K^* = \frac{[C^*]}{[A][B]}$

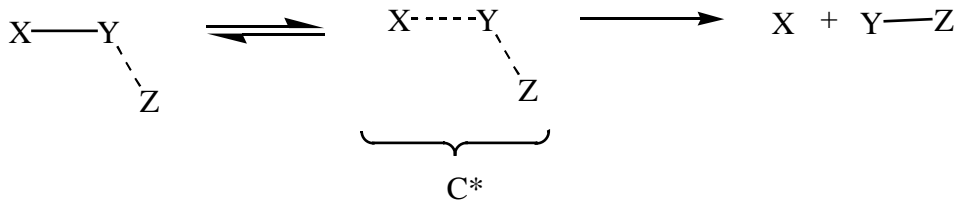
La vitesse s'écrit :

$$V = k [A] [B] = k_3 [C^*] = k_3 K^* [A] [B]$$

La théorie permet de calculer les deux constantes k_3 et K^* .

Calcul de la constante de vitesse k_3 :

La constante de vitesse k_3 est égale à la fréquence ν^* de la liaison faible qui va se rompre dans le composé activé :



Calcul de la constante d'équilibre K^*

K^* est évalué par la thermodynamique statistique. La constante d'équilibre, exprimée en fonction des concentrations moléculaires (nb de molécules par unité de volume) s'exprime en fonction des **fonctions de partition moléculaires** q :

$$K_c^* = \frac{q_{C^*} / V}{q_A / V \cdot q_B / V}$$

$$K_c^* = \frac{q_{\text{trans}}^{C^*} / V \cdot q_{\text{vib}}^{C^*} \cdot q_{\text{rot}}^{C^*} \cdot g^{C^*} \exp(D_e^{C^*} / kT)}{q_{\text{trans}}^A / V \cdot q_{\text{vib}}^A \cdot q_{\text{rot}}^A \cdot g^A \exp(D_e^A / kT) \cdot q_{\text{trans}}^B / V \cdot q_{\text{vib}}^B \cdot q_{\text{rot}}^B \cdot g^B \exp(D_e^B / kT)}$$

Cette expression se simplifie : remarquons en effet que

$$\frac{\exp(D_e^{C^*} / kT)}{\exp((D_e^A + D_e^B) / kT)} = \exp(-E^* / kT) \quad \text{On voit ainsi apparaître le facteur d'Arrhénius.}$$

De plus, dans le terme $q_{\text{vib}}^{C^*}$, il y a un facteur qui provient de la vibration particulière (fréquence ν^*) de la liaison qui va se rompre. On peut ainsi écrire la fonction de partition de vibration de la manière suivante :

$$q_{\text{vib}}^{\text{C}^*} = \frac{kT}{h\nu^*} \cdot q_{\text{vib}}^*$$

$$\text{D'où } K^* = \frac{kT}{h\nu^*} \cdot K'^* \cdot \exp(-E^*/kT)$$

$$\text{Et } k = k_3 K^* = \nu^* \cdot \frac{kT}{h\nu^*} \cdot K'^* \cdot \exp(-E^*/kT)$$

$$\text{Donc } k = \frac{kT}{h} \cdot K'^* \cdot \exp(-E^*/kT)$$

Cette équation est l'équation d'Eyring (1935). L'unité est ici en L. molécule⁻¹.s⁻¹.

Si on veut exprimer k en L.mole⁻¹. s⁻¹, alors

$$k = \frac{RT}{h} \cdot K'^* \cdot \exp(-E^*/RT) \quad \text{avec } E^* \text{ en kJ. mol}^{-1}.$$

Dans le cas de la réaction bimoléculaire la plus simple : recombinaison de deux atomes qui donnent une molécule, on peut démontrer que l'on arrive rigoureusement à la même expression par la théorie des collisions et la théorie de l'état de transition. Ce n'est plus le cas pour les réactions plus élaborées, car la théorie des collisions ne prend pas en compte les degrés de liberté internes (vibration) des molécules.

La théorie de l'état de transition permet de trouver un accord acceptable entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales du facteur pré-exponentiel A ($A = \frac{RT}{h} K'^*$) et de l'énergie d'activation E* dans les cas les plus simples. Sa faiblesse essentielle provient de la difficulté à connaître avec certitude la nature du complexe activé.

VII CATALYSE HOMOGENE

Si l'énergie d'activation E* est élevée, seule une petite proportion des rencontres entre les molécules sont assez énergétiques pour conduire à la réaction. A l'inverse, si cette énergie est faible, une proportion élevée des molécules peut réagir et la constante de vitesse est élevée. Il résulte que, si l'énergie d'activation d'une réaction peut être abaissée, alors la réaction doit s'effectuer plus rapidement. Un **catalyseur** est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction en abaissant l'énergie d'activation de l'étape qui détermine la vitesse. Le catalyseur n'intervient pas dans le bilan global de la réaction : en théorie au moins, il est reformé à l'issue de la réaction et peut servir indéfiniment. L'addition d'un catalyseur ne peut pas changer la position d'un équilibre, mais seulement la vitesse à laquelle on atteint cet état d'équilibre.

Deux types de catalyse peuvent être distingués : la **catalyse homogène** (tous les constituants de la réaction, y compris le catalyseur) sont dans une seule et même phase) et la **catalyse hétérogène** (le catalyseur et le mélange réactionnel sont dans deux phases différentes, le cas le plus fréquent étant celui où le catalyseur est un solide, et le mélange réactionnel étant liquide ou gazeux).

Nous traitons ici de la catalyse homogène. Dans ce type de catalyse, on peut distinguer trois groupes de mécanismes : la catalyse acido-basique, la catalyse redox et la catalyse enzymatique.

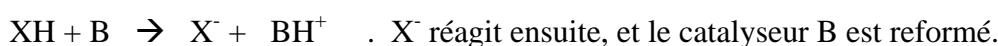
VII.1. Catalyse acido-basique.

Un grand nombre de réactions organiques impliquent une catalyse par un acide (H^+ , ou acide de Lewis) ou par une base (OH^- , ou une base de Lewis), ou parfois par les deux. Une catalyse acide implique le transfert d'un proton au substrat :



On peut citer comme exemples de réactions catalysées par des acides la solvolysé des esters, l'estérification, la tautomérie énol-cétone, et l'inversion du saccharose.

La catalyse basique implique le transfert d'un proton du substrat au catalyseur:

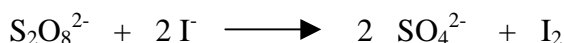


On peut citer comme exemple de réactions catalysées par des bases les réactions d'aldolisation et la réaction de Claisen.

VII.2. Catalyse redox

La plupart des réactions redox sont des réactions complexes. Elles sont parfois catalysées (accélérées) par la présence d'ions ou de molécules neutres qui interviennent dans leur mécanisme complexe, sans pour autant participer au bilan final.

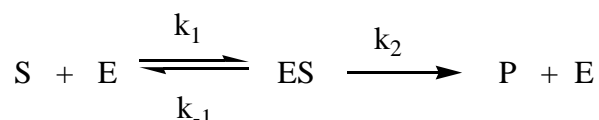
Citons un exemple, la réaction d'oxydation des iodures par les persulfates :



Cette réaction est catalysée par les ions Fe^{3+} , mais aussi par d'autres ions des métaux de transition. Le mécanisme de ces réactions est imparfaitement connu, mais on peut supposer qu'intervient transitoirement le couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0 = 0,77 \text{ V}$). Par comparaison, le potentiel redox E^0 du couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ est égal à 2,01 V et celui du couple I_2/I^- est égal à 0,54 V.

VII.3. Catalyse enzymatique :

Il s'agit de réactions biologiques (in vivo ou in vitro) faisant intervenir un catalyseur appelé enzyme (E) au contact duquel un substrat (S) va se transformer en produits (P). Le mécanisme le plus simple qui explique le rôle de ce catalyseur particulier est le suivant :



ES représente un complexe transitoire formé lorsque le substrat biologique est fixé sur l'enzyme. Si on applique l'AEQS à ce complexe, il vient :

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

La vitesse de la réaction est définie par $v = k_2 [ES]$

$$\text{D'où } v = \frac{k_2 k_1 [S][E]}{k_{-1} + k_2}$$

Ce que l'on connaît, c'est $[E]_0 = [E] + [ES] = [E] \left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \right)$. D'où

$$[E] = [E]_0 \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$
$$v = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [S][E]_0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[S][E]_0}{K_m + [S]}$$

C'est **l'équation de Michaelis-Menten**. Dans cette expression, la constante K_m est la constante de Michaelis :

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