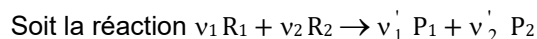


## CINETIQUE CHIMIQUE RAPPELS

### A. Vitesse de réaction : définition

#### 1. Vitesse de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.



( avec  $v_1, v_2, v_1', v_2'$  coefficient stœchiométriques )

Vitesse de disparition de  $R_1$  :  $v_{R_1} = -\frac{d[R_1]}{dt}$  ( $>0$ )

Vitesse d'apparition de  $P_1$  :  $v_{P_1} = +\frac{d[P_1]}{dt}$  ( $>0$ )

#### 2. Lien entre $v_{R_1}$ et $v_{P_1}$ : définition de la vitesse de réaction.

Si  $\xi$  est l'avancement de réaction et  $d\xi, dn_{R_1}, dn_{R_2}, dn_{P_1}, dn_{P_2}$  les petites variations d'avancement et de quantité de matière des différents réactifs et produits au cours du temps  $dt$ , alors :

$$d\xi = -\frac{dn_{R_1}}{v_1} = -\frac{dn_{R_2}}{v_2} = +\frac{dn_{P_1}}{v_1'} = +\frac{dn_{P_2}}{v_2'}$$

Et :

Par convention, la vitesse volumique de réaction se produisant dans un système de volume  $V$  est :  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$

D'où :  $v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{R_1}}{v_1 \cdot dt} = -\frac{d[R_1]}{v_1 \cdot dt}$ , soit encore :  $v = \frac{v_{R_1}}{v_1}$

de même, on peut écrire :

$v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{R_2}}{v_2 \cdot dt} = -\frac{d[R_2]}{v_2 \cdot dt}$ , soit encore :  $v = \frac{v_{R_2}}{v_2}$

et pour un produit de réaction :

$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{P_1}}{v_1' \cdot dt} = \frac{d[P_1]}{v_1' \cdot dt}$ , soit encore :  $v = \frac{v_{P_1}}{v_1'}$

On en déduit que :  $\frac{v_{R_1}}{v_1} = \frac{v_{R_2}}{v_2} = \frac{v_{P_1}}{v_1'} = \frac{v_{P_2}}{v_2'}$

(  $v$  est en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et parfois en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  )

### B. Cinétique formelle : ordre de réaction

On constate expérimentalement que  $v$  est de la forme :

$$v = k \times [R_1]^\alpha \times [R_2]^\beta \text{ ( loi de Van't Hoff )}$$

- où :
- $k$  est la constante de vitesse ( fonction de la température )
  - $\alpha$  et  $\beta$  : les ordres partiels par rapport aux réactifs  $R_1$  et  $R_2$
  - $\alpha + \beta = n$  : ordre global de la réaction.

$\alpha$  et  $\beta$  sont déterminés expérimentalement.

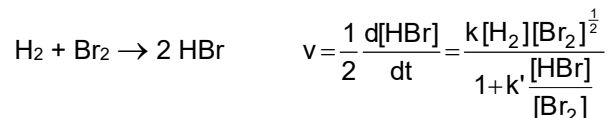
#### a. Réactions avec ordre

Une réaction a un ordre  $n$  quand il est possible de mettre sa vitesse sous la forme d'un monôme des concentrations.

Exemples :



b. Réactions sans ordre



On pourra définir un ordre uniquement à  $t = 0$  car  $[\text{HBr}] = 0$ , cet ordre initial sera de  $\frac{3}{2}$  :

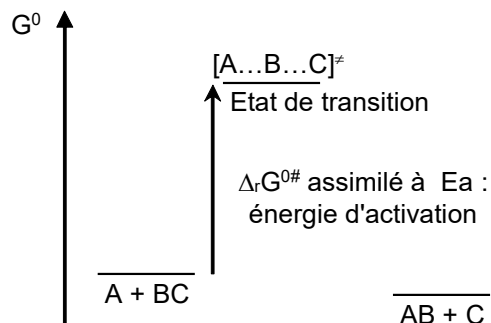
en effet,  $v_{(t=0)} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$

Cette réaction présente seulement un ordre initial. D'autres réactions peuvent ne pas présenter d'ordre initial non plus.

**C. Influence de la température sur la vitesse de réaction.**

Soit la réaction:  $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ .

Diagramme énergétique de cette réaction élémentaire ( élémentaire = constituée d'une seule étape )



La constante de vitesse  $k$  associée varie en fonction de la température selon la relation empirique d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1)$$

avec  $k$  : constante de vitesse  
 $T$  : température  
 $R$  : constante des gaz parfaits.

$E_a$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dépend de  $T$  : cependant sur un intervalle de température  $\Delta T$  faible, on peut le considérer constant.

Par intégration entre  $T_1$  et  $T_2$ , (1) devient alors :  $\ln \left( \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$E_a$  peut donc être déterminé connaissant  $k(T_2)$  et  $k(T_1)$ .

**Remarque** : on peut également écrire la relation d'Arrhénius sous sa forme intégrée :  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  où  $A$  est un facteur pré-exponentiel de même dimension que  $k$ .

**D. Ordre de réaction - Ordre partiel - Molécularité - Réaction élémentaire ou non.**

On distingue deux types de réaction :

- (I) – les réactions élémentaires (une seule étape) :  $\text{SN}_2$ ,  $\text{E}_2$ ...
- (II) – les réactions composées ou non élémentaires :  $\text{SN}_1$ ,  $\text{E}_1$ ,  $\text{SE}_{\text{Ar}}$ ...

Dans le cas des réactions élémentaires (I) :

- L'ordre de réaction (notion purement expérimentale) est égal à la molécularité (nombre d'entités élémentaires réagissant dans le processus élémentaire)
- L'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son coefficient stoechiométrique.
- L'ordre total est donc égal à la somme des coefficients stoechiométriques des réactifs.
- La probabilité de rencontre simultanée de plus de 3 entités élémentaires est quasi nulle : on ne rencontre que des processus élémentaires d'ordre 1, 2 ou, plus rarement 3 (jamais 0).

Dans le cas des réactions composées (II):

- La notion de molécularité n'a pas de sens. Et il n'y a pas de lien entre ordre et coefficient stoechiométrique (ou alors cela est un pur hasard).
- Les réactions d'ordre 0 sont soit des réactions élémentaires ou composées avec dégénérescence de l'ordre.

## E. Catalyse

Il est fréquent que les réactions aient une cinétique lente. Il est possible d'accélérer la cinétique, notamment par chauffage, mais cette méthode présente de nombreux inconvénients. Le catalyseur permet d'accélérer la réaction sans présenter les inconvénients dus au chauffage.

### 1. Définition

Le catalyseur est par définition une substance qui n'apparaît pas dans le bilan global d'une réaction thermodynamiquement possible mais qui est capable d'accélérer la vitesse de cette réaction. Il est donc nécessairement consommé puis régénéré au cours de la réaction.

### 2. Différents types de catalyse

On distingue trois types de catalyse:

- La catalyse **hétérogène** si le catalyseur est dans une phase différente des réactifs et produits.
- La catalyse **homogène** si le catalyseur est dans la même phase (gazeuse ou liquide) que réactifs et produits. Il est possible que l'un des produits formés au cours de la réaction catalyse la réaction : la réaction est alors **autocatalytique**.
- La catalyse enzymatique si le catalyseur est une enzyme (molécule protéique).

### 3. Propriétés caractéristiques des catalyseurs

#### • **Propriété thermodynamique**

Le catalyseur n'est pas présent dans le bilan de la réaction qu'il catalyse: ainsi, les grandeurs thermodynamiques ne dépendent pas de la présence du catalyseur.

Il est important de remarquer qu'un catalyseur ne peut avoir d'effet que sur une réaction thermodynamiquement possible.

#### • **Propriété cinétique**

Le catalyseur est consommé au cours d'une étape et régénéré au cours d'une autre. Il ne peut donc accélérer que la vitesse des étapes au cours desquelles il intervient.

La présence d'un catalyseur permet de remplacer une étape de faible constante cinétique par plusieurs étapes de constantes cinétiques plus élevées.

#### • Propriété quantitative

Le catalyseur est entièrement régénéré au cours de la réaction. Ainsi, un catalyseur est efficace en faible quantité, mais comme il intervient dans l'expression de la vitesse, plus sa concentration est importante, plus la vitesse de la réaction augmente.

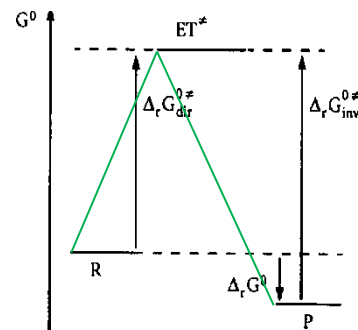
#### 4. Visualisation des propriétés thermodynamiques et cinétiques

La comparaison des profils réactionnels avec et sans catalyse permet de visualiser les propriétés thermodynamique et cinétique énoncées ci-dessus. Pour cela, on se place dans un cas très simple où la réaction :  $R \rightarrow P$  peut être catalysée par C en suivant un mécanisme en deux étapes:

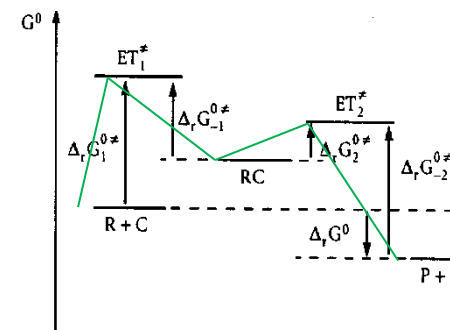
1<sup>ère</sup> étape:  $R + C \rightarrow RC$ .

2<sup>ème</sup> étape:  $RC \rightarrow P+C$ .

sans catalyseur



avec catalyseur



On vérifie que l'on a bien:

- **la propriété thermodynamique:**  $\Delta_r G^0$  reste inchangée suivant que la réaction est catalysée ou non;
- **la propriété cinétique:** une étape de grande barrière énergétique,  $\Delta_r G_{dir}^{0\#}$  assimilé à  $E_{a(dir)}$ , est remplacée en présence de catalyseur par deux étapes de barrière énergétique moindre ( $\Delta_r G_1^{0\#}$  assimilé à  $E_{a(1)}$  et  $\Delta_r G_2^{0\#}$  assimilé à  $E_{a(2)}$ ).\*

\* : La barrière d'enthalpie libre standard à franchir pour passer des réactifs aux produits est alors  $\Delta_r G^{0\#} = \Delta_r H^{0\#} - T \cdot \Delta_r S^{0\#}$  où :

-  $\Delta_r H^{0\#}$ , enthalpie standard d'activation, correspond aux différences d'énergie des liaisons et des autres interactions non covalentes dues par exemple au phénomène de solvatation,

-  $\Delta_r S^{0\#}$ , entropie standard d'activation, correspond à la variation du désordre spatial et énergétique entre l'état de transition et l'état initial.

Si, sur l'intervalle de température considéré,  $\Delta_r H^{0\#}$  et  $\Delta_r S^{0\#}$  peuvent être considérés comme indépendants de la température, alors, pour une réaction en solution, on a :  $E_a = \Delta_r H^{0\#} + RT$

Pour des températures inférieures à 300 K, on pourra considérer que  $E_a \approx \Delta_r H^{0\#}$ ; pour les diagrammes figurant dans ce document, on considère donc T faible et  $\Delta_r H^{0\#} \gg T \cdot \Delta_r S^{0\#}$  pour pouvoir assimiler  $\Delta_r G^{0\#}$  à l'énergie d'activation.

