

Cinétique
Cours

Cl. LOUBAT
①

Introduction: qu'est ce que la cinétique?
but de l'étude de la cinétique d'une réaction:

① Vitesse de réaction

réaction modélisée par $\sum_i \nu_i A_i = 0$ ← réactifs et produits
↓
nombres stoechiométriques

$\nu_i < 0$ si A_i réactif
 $\nu_i > 0$ si A_i produit

vitesse globale de la réaction mesurée par

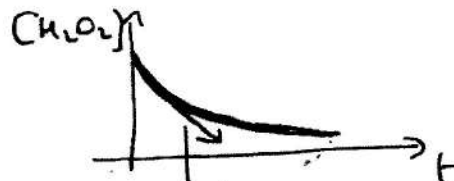
$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$, quel que soit i , v identique
⇓
vitesse globale de la réaction

exemple: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

$\nu_{H_2O_2} = -2$ $\nu_{H_2O} = +2$ $\nu_{O_2} = +1$
 $v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$

remarques:

- v toujours > 0
- $v \searrow$ si $t \nearrow$



o, le coefficient directeur de la tangente vaut

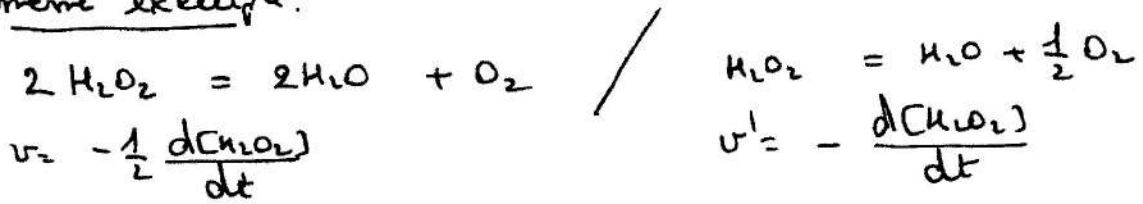
$\frac{d[H_2O_2]}{dt}$

⇒ v proportionnelle à ce coefficient directeur.

Celui-ci \searrow si $t \nearrow$ ⇒ $v \searrow$ si $t \nearrow$.

• $v = f(\text{écrivure de la réaction chimique})$ (2)

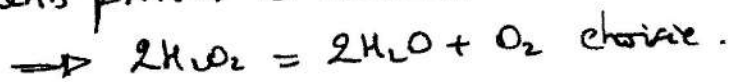
même exemple:



Or, $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ est indépendant de l'écrivure de la réaction chimique \Rightarrow

$$v' = 2v.$$

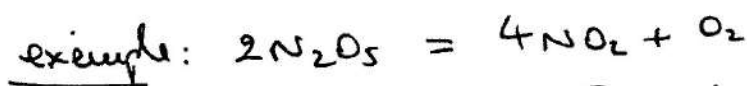
\Rightarrow convention: on ajuste la réaction avec les nombres stoechiométriques les plus petits possibles et entiers.



$v = f(t, [\text{réactifs}], T \dots)$. C'est ce qu'on va essayer de quantifier.

(2) Loi de vitesse On écrit maintenant la réaction $a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots \rightarrow P$

Parfois, $v = k \prod [A_i]^{\alpha_i}$



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad \alpha = 1$$

\rightarrow si $v = k \prod [A_i]^{\alpha_i}$, alors on dit que la réaction admet un ordre,

ordre global de la réaction $\sum \alpha_i$

ordres partiels de la réaction par rapport à A_i : α_i

- valeurs courantes : 1, 2, $\frac{1}{2}$, parfois 0.
- pas forcément $\alpha_i = a_i$ (toujours > 0)

\rightarrow k s'appelle la constante de vitesse de la réaction. Elle dépend principalement de la température.

les ordres partiels α_i et k_2 sont des caractéristiques cinétiques de la réaction, et on cherche souvent à les déterminer. Ils ne sont accessibles que par des études expérimentales.

→ Parfois, ce n'est que dans les premiers instants où la réaction se fait qu'elle admet un ordre :

$$v_0 = k_0 \prod_i [A_i]_0^{\alpha_i}$$

vitesse initiale

et cette expression simple de la vitesse n'est plus vérifiée si $[A_i] \downarrow$ et $[P] \uparrow$.

Détermination de k et $\alpha_i \Rightarrow$

③ Relations $[A_i] = f(t)$, intégration des lois de vitesse (méthode intégrale)

On égale la "définition" de la vitesse avec la loi de vitesse, on intègre et on trouve des relations $[A_i] = f(t)$.

On compare ces relations avec les résultats expérimentaux, et on conclut.

Cas simple de $2R \rightarrow P$ (ordre partiel / $R =$ ordre global) de la réaction

③.1. Ordre 1: $v = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = k[R]^1 = k[R]$

$$\Rightarrow \frac{d[R]}{[R]} = -2k dt$$

$$\Rightarrow \ln [R] = -2kt + cste$$

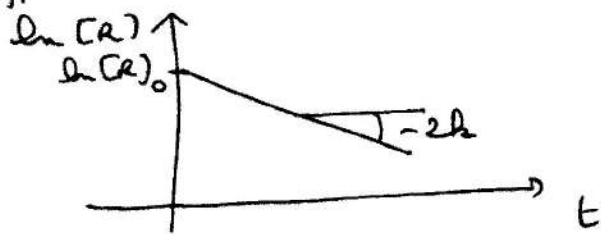
$$\text{à } t=0, [R] = [R]_0 \Rightarrow \begin{cases} \ln [R] = -2kt + \ln [R]_0 \\ \text{ou } \ln \frac{[R]}{[R]_0} = -2kt \end{cases}$$

$$\begin{cases} \ln \frac{[R]}{[R]_0} = -2kt \\ [R] = [R]_0 e^{-2kt} \end{cases}$$

⇒ si la réaction est d'ordre 1, alors $[R] \downarrow$ selon une fonction exponentielle au cours du temps,

ou $\ln [R]$ décroît selon une droite affine de coefficient directeur $-2k$ au cours du temps.

(4)



temps de $1/2$ réaction: c'est le temps au bout duquel l'avancement de la réaction x vaut $\frac{x_{\max}}{2}$.

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_{\max}}{2}$$

D'où, ici, à $t_{1/2}$, $[R]_{t_{1/2}} = \frac{[R]_0}{2}$

\Rightarrow Comme $\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -2kt$, à $t_{1/2}$, $\ln \frac{[R]_{0/2}}{[R]_0} = -2kt_{1/2}$

$$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k}}$$

$t_{1/2}$ indépendant de $[R]_0$, ce qui est une caractéristique de l'ordre 1.

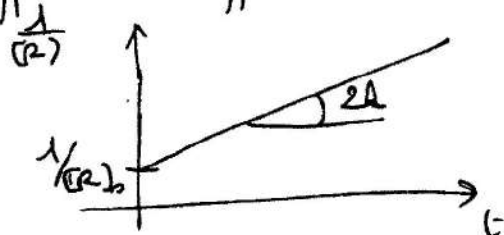
ordre 2: $v = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$

$$\Rightarrow -\frac{d[R]}{[R]^2} = 2k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[R]} = 2kt + \text{cte}$$

$$\text{A } t=0, [R]_{t=0} = [R]_0 \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[R]} = 2kt + \frac{1}{[R]_0}}$$

\Rightarrow si la réaction est d'ordre 2, alors $\frac{1}{[R]}$ \uparrow selon une droite affine de coefficient directeur $2k$ au cours du temps.



$$\text{A } t_{1/2}, [R]_{t_{1/2}} = \frac{[R]_0}{2} \Leftrightarrow \text{comme } \frac{1}{[R]} = 2kt + \frac{1}{[R]_0}$$

$$\frac{2}{[R]_0} = 2kt_{1/2} + \frac{1}{[R]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k[R]_0} \quad (5)$$

$t_{1/2}$ inversement proportionnel à $[R]_0$.

Remarque: Autre méthode pour déterminer l'ordre de la

réaction: comme $v = k[R]^d$, méthode différentielle
 $\Rightarrow \ln v = \ln k + d \ln [R]$.

on peut représenter $\ln v$ en fonction de $\ln [R]$,
à différents instants, on obtient 1 droite
affine de coefficient directeur l'ordre d , et d'ordonnée
à l'origine $\ln k$.

(4) Détermination de l'ordre

Prenons l'exemple de $A + B = P$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^d[B]^d$$

plus difficile à intégrer \Rightarrow
on peut effectuer une détermination d'ordre:
on se place dans des conditions expérimentales
particulières

(4.1) détermination de d

On fait la réaction avec B en grand excès / A.

	A	+	B	=	P
t_0	n_0		$100n_0$		0
t	$n_0 - x$		$100n_0 - x$		x
t_{max}	0		$99n_0$		n_0

$$(x=n_0) \Rightarrow [B] = c_{ste} = [B]_0$$

$$\text{Donc: } v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^d[B]^d = \underbrace{k[B]_0^d}_{k_{app} \text{ ou } k'} [A]^d$$

$$\text{sit } -\frac{d[A]}{dt} = k_{app} [A]^\alpha, \text{ avec } k_{app} = cste = k[B]_0^\beta \quad (6)$$

même chose qu'au paragraphe 3 pour déterminer d .

(4.2.) Détermination de β

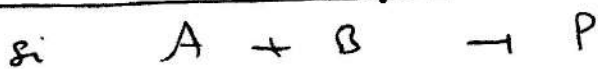
- on fait la réaction avec A en grand excès / B
 même chose que ci-dessus (4.1)
- on peut faire i fois la réaction comme en (4.1),
 toujours avec un grand excès de B / A,
 on obtient $k_{appi} = k [B]_{0i}^\beta$

$$\Rightarrow \ln k_{appi} = \ln k + \beta \ln [B]_{0i}$$

On représente $\ln k_{appi}$ en fonction de $\ln [B]_{0i}$,
 le coefficient directeur de la droite
 obtenue vaut β .

Remarque: cas particulier: B par ex. vaut H_3O^+
 ou HO^-
 et le milieu est tamponné
 (pH constant durant l'expérience)
 $\Rightarrow [B] = cste$ au cours du temps
 \Rightarrow même chose que ci-dessus,
 paragraphe (4.1).

(4.3.) Détermination de $\alpha + \beta$



et $[A]_0 = [B]_0$, alors, à tout instant

$$[A]_t = [B]_t$$

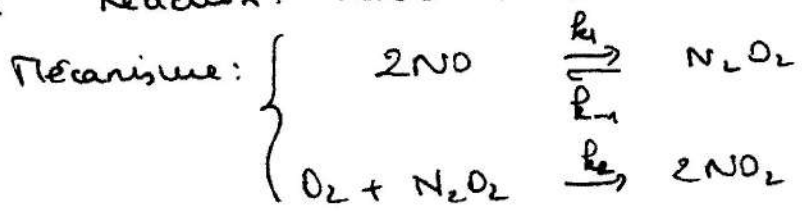
$$\text{D'où: } v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta = k [A]^\alpha [A]^\beta$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^{\alpha+\beta}$$

\Rightarrow on peut déterminer $(\alpha + \beta)$.

5 Mécanismes réactionnels

Exemple: Réaction: $2NO + O_2 = 2NO_2$



(5.1) Definition: le mécanisme est un ensemble de réactions élémentaires qui décrivent au niveau microscopique la suite de réactions qui mènent des réactifs au produits.

(5.2) Réactions élémentaires:

- ce sont des réactions où on ne détecte pas d'intermédiaire réactionnel entre les réactifs et les produits.
 - le nombre d'entités de réactifs s'appelle la molarité de la réaction élémentaire.
- Il existe des réactions de molarité 1 (réaction unimoléculaire, ex. $CH_3CH_3 \rightarrow \cdot CH_3$)
 de molarité 2 (bimoléculaire)
 $2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3CH_3$
 (très très rarement trimoléculaire.)

• loi de Van't-Hoff: toutes les réactions élémentaires admettent un ordre, et les ordres par rapport aux réactifs sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques.

exemple: mécanisme ci-dessus

$$\begin{cases} v_{(1)} = k_1 [NO]^2 \\ v_{(-1)} = k_{-1} [N_2O_2] \end{cases}$$

• réciproque fautive
 • conséquence vraie

Application à l'exemple ci-dessus:
$$\begin{array}{l} 2NO \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} N_2O_2 \\ O_2 + N_2O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2 \end{array}$$

(7)

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = \frac{d[N_2O_2]}{dt} \Big|_1 + \frac{d[N_2O_2]}{dt} \Big|_1 + \frac{d[N_2O_2]}{dt} \Big|_2$$

$$\text{or, } \frac{d[N_2O_2]}{dt} \Big|_1 = v_1 = k_1 [NO]^2$$

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} \Big|_{-1} = -v_1 = -k_{-1} [N_2O_2]$$

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} \Big|_2 = -v_2 = -k_2 [O_2] [N_2O_2]$$

$$\Rightarrow \frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1 [NO]^2 - k_{-1} [N_2O_2] - k_2 [O_2] [N_2O_2]$$

on pourrait avoir le même type de relation pour NO_2 et $O_2 \Rightarrow$ ensemble d'équations différentielles couplées.

Or, on souhaite vérifier si un mécanisme est juste, soit correspondre aux résultats expérimentaux. On souhaite donc pouvoir résoudre ces équations différentielles, et exprimer les concentrations $[NO_2]$ et $[O_2]$ en fonction du temps, pour comparer les résultats trouvés aux résultats expérimentaux.

6) Validation du mécanisme, résolution des équations différentielles

6.1.) Résolution informatique

se fait de plus en plus.

Bref, la résolution informatique se double de la résolution à l'aide d'approximations.

6.1) Etablissement des équations différentielles

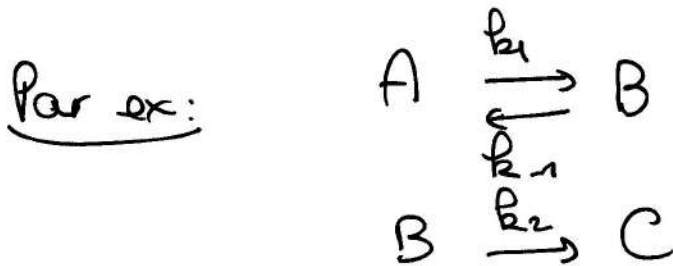
(8)

! Résolution informatique ...

6.2) Résolution à l'aide d'approximations

6.2-1) l'approximation de l'équilibre rapide (AER)

|| Peut s'utiliser s'il y a une réaction réversible dans le mécanisme



Si on analyse le mécanisme, on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 [B] \\ \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1 [A] - k_{-1} [B] - k_2 [B] \\ \frac{d[A]}{dt} = -v_1 + v_{-1} = -k_1 [A] + k_{-1} [B] \end{array} \right.$$

résolvable, mais complexe.

Que permet de faire l'AER?

Si les réactions (1) et (-1) sont très faciles (k_1 et k_{-1} grandes), on dit que l'équilibre est rapide, et alors, à tout instant, après un temps d'induction,

on écrit que
$$\frac{[B]}{[A]} = \text{cte} = K$$

approximation à un équilibre thermodynamique

D'où: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] = (-k_1 + k_{-1}K)[A]$

(9)

$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{(-k_1 + k_{-1}K)t}$

$[B] = K[A] = K[A]_0 e^{...}$

grande simplification dans l'exploitation du mécanisme.

2 décroissances exponentielles et [C] suit une croissance exponentielle.

si les résultats expérimentaux sont en accord avec ces relations mathématiques, c'est que l'AER pourrait être utilisée, et que le mécanisme proposé n'est pas à rejeter.

Remarque: il s'agit d'une approximation, $A = B$ n'est pas un véritable équilibre thermodynamique, où à l'équilibre, $[A] = cste$ et $[B] = cste$.

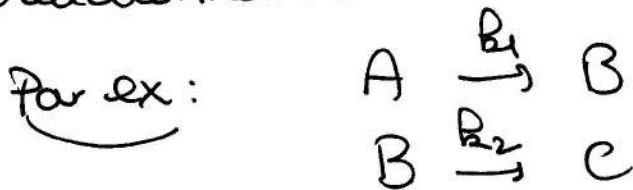
Ici, $[A]$ et $[B]$ diminuent au cours du temps, à cause de la réaction $B \rightarrow C$, mais

$\frac{[B]}{[A]} = cste = K.$

• le temps d'induction est le temps que B passe de sa concentration nulle à $t=0$ à une concentration où $\frac{[B]}{[A]} = cste$.

6.2.2) Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

Peut s'utiliser dès qu'il y a un intermédiaire réactionnel dans le mécanisme.



En analysant le mécanisme, on peut écrire:

$\int \frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1[A]$

$$\begin{cases} \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2[B] \end{cases}$$

(10)

résolvable ici, mais très vite complexe avec des mécanismes moins simples...
Que permet de faire l'AEQS ?

Elle s'applique donc à

- un intermédiaire réactionnel, comme ici B
- qui doit être très réactif (durée de vie courte), et ne pas s'accumuler dans le milieu au cours de la réaction, soit $[B] \approx 0$

⇒ on écrit que $\frac{d[B]}{dt} = 0$, après un temps d'induction

$$\left(\Rightarrow [B] \approx \text{cte et } [B] \approx 0 \right).$$

D'où: $\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{k_1[A]}{v_1} = \frac{k_2[B]}{v_2}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\text{et donc } [B] = \frac{k_1}{k_2} [A] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

A nouveau décroissance exponentielle pour A et B et croissance exponentielle pour C.

grande simplification dans l'exploitation du mécanisme!

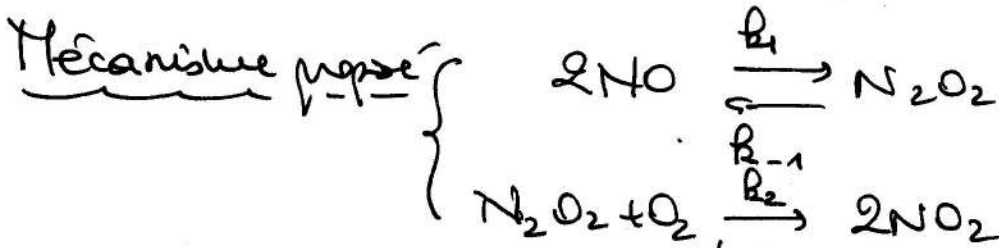
Remarque: $\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow v_1 = v_2$

⇒ si un intermédiaire réactionnel satisfait à l'AEQS, alors il est formé aussi vite qu'il est consommé.

6.2.3.) Cas de l'oxydation du monoxyde d'azote (11)



Experimentalement: $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$



N₂O₂ intermédiaire réactionnel D'où: $\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$

AER? $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$

$$\Rightarrow v_1 = v_{-1} + v_2$$

(vitesse d'apparition = Σ des vitesses de disparition).

$$\Rightarrow k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$

$$\Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]}$$

$$\Rightarrow v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]}$$

On ne retrouve pas le résultat expérimental,

l'AER n'est pas applicable à N₂O₂

AER? $\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = K$

et $\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$

$$= k_2 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

On retrouve le résultat expérimental.

L'AER peut être appliquée à la réaction réversible et le mécanisme peut ne pas être rejeté.

6.2.4.) Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD) (12)

Lorsque, dans un mécanisme réactionnel, une réaction élémentaire est beaucoup plus difficile que les autres, elle impose sa vitesse, et la vitesse globale de la réaction est approximée à la vitesse de cette réaction élémentaire. On parle d'étape cinétiquement déterminante.

7) Relation entre vitesse et température

Cette relation se fait via k , la constante de vitesse de la réaction.

En effet,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{loi d'Arrhenius (1889)}$$

avec A , facteur préexponentiel, de même dimension que k

E_a , l'énergie d'activation de la réaction, caractéristique cinétique de la réaction, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
(+ E_a grande, plus la réaction est facile,
+ E_a faible, _____ difficile).

E_a et A sont considérés comme indépendants de la température.

R , constante des gaz parfaits

T , température de l'expérience, en Kelvin.

On cherche souvent à déterminer E_a .

Pour cela, on effectue plusieurs fois la même expérience, à des températures T_i différentes.

• si 2 T_1 , T_1 et T_2 :

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_a = R \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}}$$

• si plus de 2 T_i , T_i :

Comme $k_i = A e^{-\frac{E_a}{RT_i}}$

$$\Rightarrow \ln k_i = \ln A - \frac{E_a}{RT_i}$$

on représente $\ln k_i$ en fonction de $\left(-\frac{1}{T_i}\right)$,

on obtient une droite affine de coefficient directeur $\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a$ déterminé.

Effet isotopique primaire (EIP)

(1)

1. Définition

- Un effet cinétique isotopique est une variation de la vitesse de réaction lors d'une substitution isotopique dans un réactif.

là où la \neq de masse est la plus importante entre les isotopes, est le remplacement de l'atome d'hydrogène H par l'atome de deutérium D ($m_D = 2m_H$) \Rightarrow
C'est ce qui est le plus étudié.

On observe $0,7 < \frac{k_H}{k_D} < 12$

- l'effet isotopique primaire est celui où $\frac{k_H}{k_D} \geq 2$.

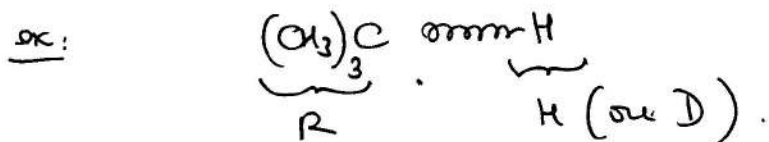
2. Origine de l'EIP

- l'EIP est observé quand la liaison impliquant l'atome d'hydrogène substitué par l'atome de deutérium est rompue au cours d'une étape cinétiquement déterminante (la constante de vitesse de l'étape considérée apparaît au numérateur de la constante de vitesse observée).

Comme $\frac{k_H}{k_D} \geq 2$, la rupture de la liaison C-H est plus facile que la rupture de la liaison C-D.

• la substitution isotopique ne perturbe pas les $\textcircled{2}$ niveaux d'énergie électroniques, mais ceux dus à la masse des atomes de la liaison, c'est-à-dire les niveaux vibrationnels de la liaison.

On fait une analogie entre la liaison et un oscillateur harmonique :



la fréquence de la liaison vaut

$$\nu_{H/D} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{H/D}}} \quad (\text{loi de Hooke pour un ressort}).$$

avec k , la constante de raideur du ressort, ne dépend que de l'énergie des électrons et ne varie pas avec la substitution isotopique.

$\mu_{H/D}$, la masse réduite du système, qui vaut

$$\frac{m_R \cdot m_{H/D}}{m_R + m_{H/D}} \approx m_{H/D} \text{ si } m_R \gg m_{H/D}.$$

$$\text{D'où, } \nu_{H/D} \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{H/D}}}$$

l'énergie potentielle de la liaison est décrite par l'énergie électronique, mais il faut aussi tenir compte de l'énergie vibrationnelle de la liaison, qui est quantifiée, et qui vaut

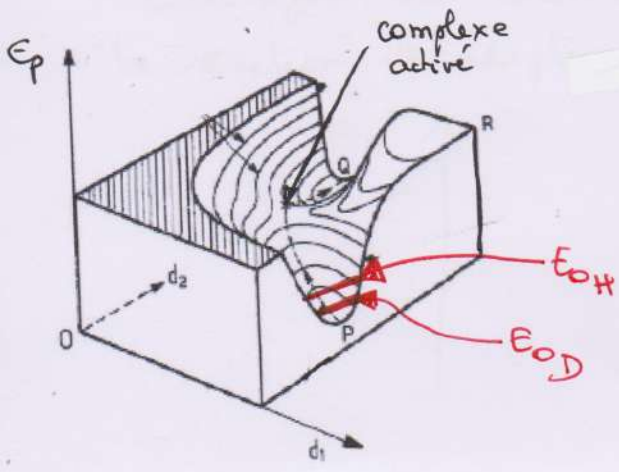
$$E_{m_{H/D}} = \left(m + \frac{1}{2}\right) h \nu_{H/D}$$

À T basse, $E_{0_{H/D}}$, l'énergie du point 0, vaut $\frac{1}{2} h \nu_{H/D}$ ($m=0$)

$$\text{D'où } E_{0_{H/D}} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{H/D}}}$$

or, $m_H < m_D \Rightarrow E_{0_H} > E_{0_D}$, et on peut

représenter ces niveaux d'énergie sur la surface d'énergie potentielle du système.

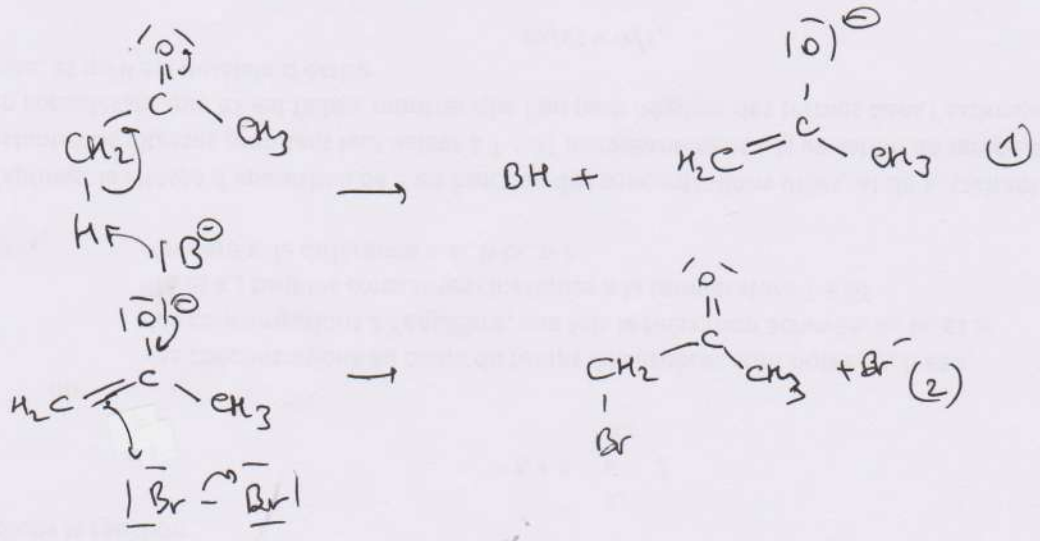


$$\Rightarrow k_H > k_D$$

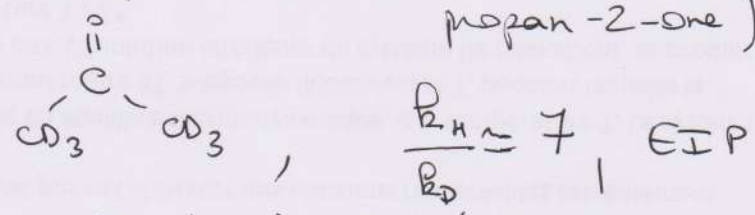
On considère que la liaison est déjà quasiment rompue dans le complexe activé.

3. Application à l'étude de mécanismes.

• bromation de la propanone



Si on utilise de la propanone-D6 (1,1,1,3,3,3-hexadéutériopropan-2-one)

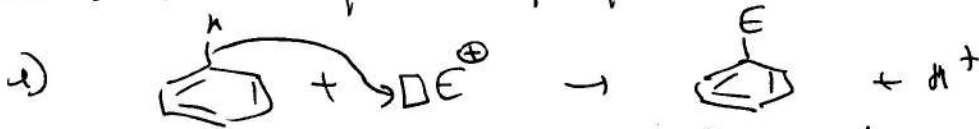


Or, étape 1), rupture liaison CH/CD.

⇒ étape 1) = étape cinétiquement déterminante.

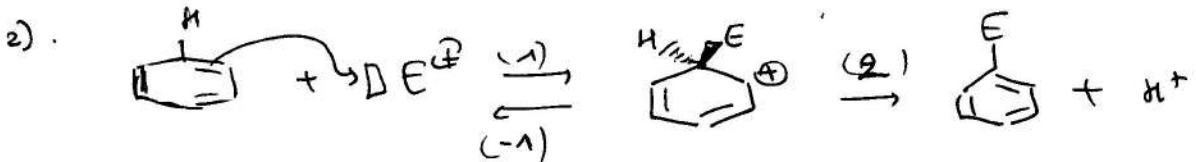
• substitutions électrophiles aromatiques

Les mécanismes historiquement proposés



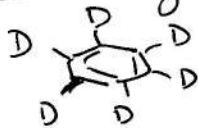
1 réaction élémentaire, rupture CH concertée avec la formation de CE.

Ce mécanisme était à priori préféré, car pas de perte d'aromaticité.



- (1) formation CE
- (-1) rupture CE
- (2) rupture CH

Si on utilise du benzène-D6 (1,2,3,4,5,6-hexadeutériobenzène)



pour la nitration et l'halogénéation, $\frac{k_H}{k_D} = 1$ (pas d'effet isotopique?)

pour la diazotation, la sulfonation et l'acylation

$$\frac{k_H}{k_D} > 2 \text{ (EIP)}$$

1^{ère} conclusion: on peut rejeter le mécanisme 1), puisqu'aucun effet isotopique n'est observé pour quelques électrophiles, alors qu'il y a rupture CH dans la réaction élémentaire.

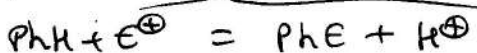
Exploiter le mécanisme 2)

$$v = \frac{d[\text{PHE}]}{dt} = k_2 [\text{PhHE}^{\oplus}]$$

$$\text{AEQS au PhHE}^{\oplus}: k_1 [\text{PhH}][\text{E}^{\oplus}] = (k_{-1} + k_2) [\text{PhHE}^{\oplus}]$$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{PhH}][\text{E}^{\oplus}]$$

la réaction admet donc 1 ordre global de 2 et $k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$



Pour la nitration et l'halogénéation,

$k_2 \gg k_{-1}$, $k_{obs} \approx k_1$ ce qui explique l'absence d'effet isotopique en cas d'utilisation de benzène-D6. l'étape cinétiquement déterminante est ici la formation de la liaison CE.

Pour les autres électrophiles, $k_2 \ll k_{-1}$, et $k_{obs} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$. Comme (2) est l'étape où se rompt la liaison C-H, on peut observer l'EIP.

Remarque : l'effet isotopique secondaire est plus faible que l'effet isotopique primaire : $0,7 < k_H/k_D < 2$

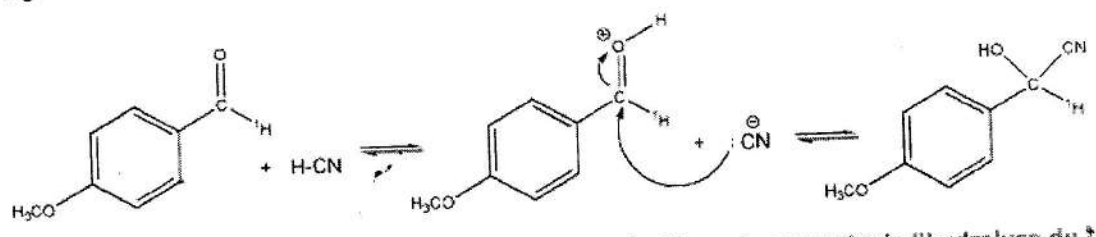
L'EIS est dit normal si $k_H/k_D > 1$. On observe alors le changement carbone tétragonal \rightarrow trigonal plan.
L'EIS est dit inverse si $k_H/k_D < 1$. On observe alors le changement carbone trigonal plan \rightarrow tétragonal.

Application à l'établissement d'un mécanisme réactionnel : exemple de la formation des cyanhydrines

La formation des cyanhydrines est une réaction qui présente un **EIS inverse**. Par exemple $k_H/k_D = 0,73$ pour la réaction de la figure 4. Cette donnée permet de proposer le mécanisme de la figure 4 où l'étape cinétiquement déterminante est l'attaque de l'ion cyanure sur le carbonyle. C'est le passage d'un carbone trigonal plan à un carbone tétragonal dans cette étape qui est à l'origine de l'EIS inverse mesuré par substitution de l'hydrogène lié à ce carbone (noté 1H).

1

Figure 4. Mécanisme proposé pour la formation des cyanhydrines

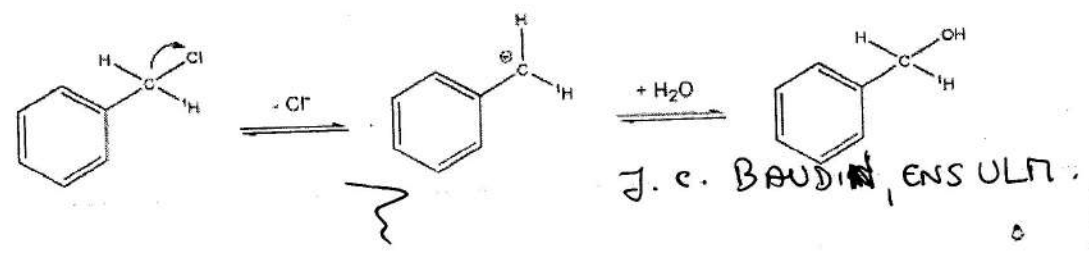


Application à l'établissement d'un mécanisme réactionnel : exemple de l'hydrolyse du chlorure de benzyle

La réaction d'hydrolyse du chlorure benzylique présente un **EIS normal** avec $k_H/k_D = 1,3$. Cela permet de proposer le mécanisme de la figure 5 où l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation. C'est le passage d'un carbone tétragonal à un carbone trigonal plan dans cette étape qui est à l'origine de l'EIS normal mesuré par substitution de l'hydrogène lié à ce carbone (noté 1H).

2

Figure 5. Mécanisme proposé pour l'hydrolyse d'un chlorure benzylique



J. c. BAUDIN, ENS ULM.

Cinétique chimique

①

① La vitesse de réaction

①.1 Réaction élémentaire - Mécanisme réactionnel

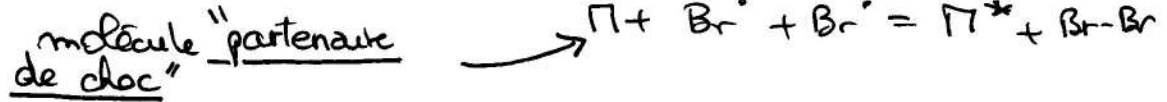
• Réaction élémentaire

→ Une réaction élémentaire est une réaction où on ne détecte aucun intermédiaire entre les réactifs et les produits.

ex: $2 \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ On peut se placer au niveau microscopique

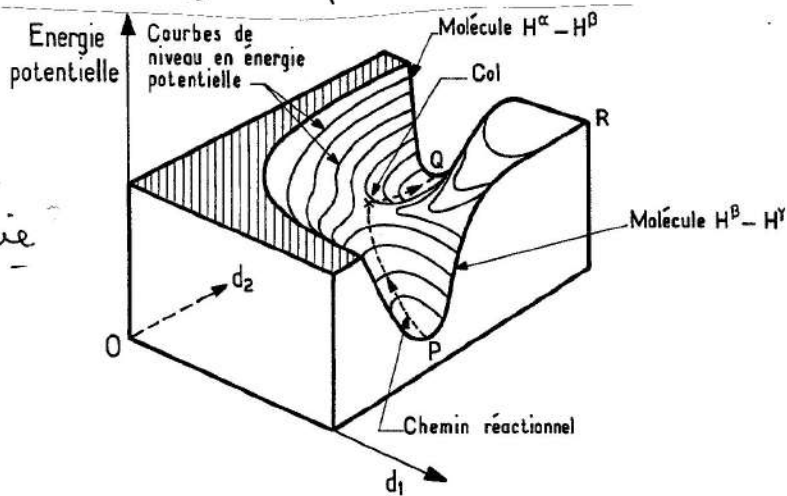
→ Molécularité: nombre de particules de réactifs de la réaction élémentaire
peut prendre les valeurs 1, 2, rarement 3.

↓
quelques exemples
⊕ réactions de formation de liaisons à partir d'atomes, comme



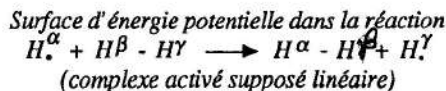
→ Surfaces d'énergie potentielle

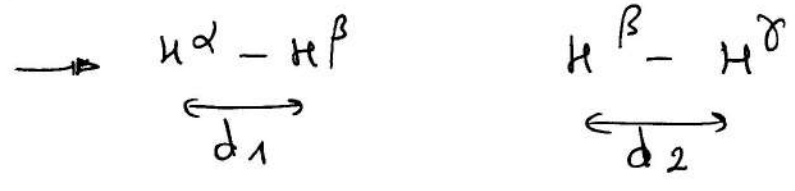
les calculer (1987, 50 ans de recherche), toujours niveau microscopique (ou moléculaire)



Surface d'énergie potentielle

Figure 8.4





→ Energie potentielle: Energie totale du système $\text{H}^\alpha, \text{H}^\beta, \text{H}^\delta$, diminuée de l'énergie cinétique des noyaux.

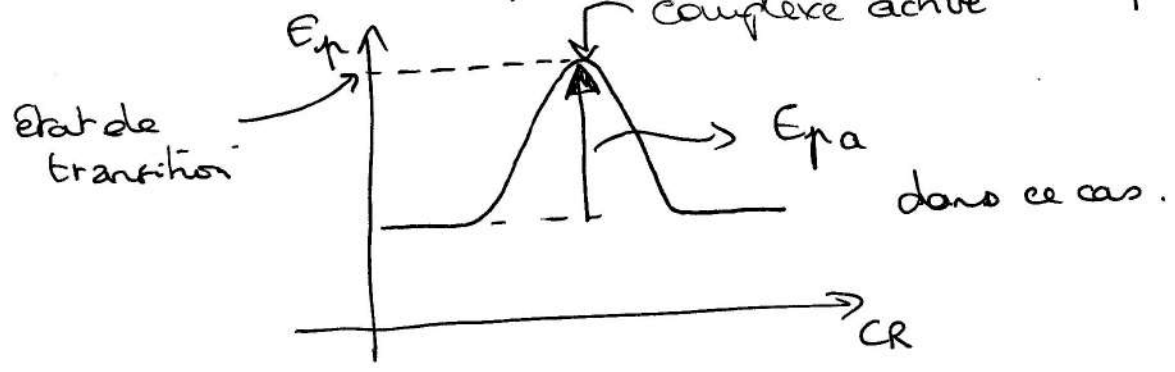
→ Hypothèse d'une approche de H^α et $\text{H}^\beta - \text{H}^\delta$ selon une direction telle que $\text{H}^\alpha \dots \text{H}^\beta \dots \text{H}^\delta = 180^\circ$.

→ chemin le plus probable: de la vallée P vers le col, puis vers la vallée Q.

→ Point R: les 3 atomes d'hydrogène séparés, sans interaction.
 ⇒ la rupture de $\text{H}^\beta - \text{H}^\delta$ cède de l'énergie qui favorise la formation de $\text{H}^\alpha - \text{H}^\beta$.

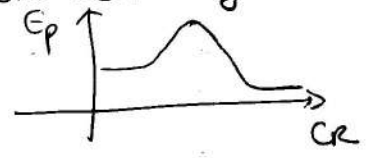
⇒

→ Profil réactionnel: variation de l'énergie potentielle du système en fonction de la coordonnée de réaction CR, abscisse sur l'axe du point représentatif le long du chemin réactionnel de la surface d'énergie potentielle.



→ si CR varie, d_1 et d_2 varient.

→ la courbe est symétrique, car le système est symétrique, sinon, même allure générale:



→ le système des espèces de la réaction au maximum d'énergie potentielle est le complexe activé,

* durée de vie $\approx 10^{-15}$ s (femto seconde)

(durée de la réaction élémentaire lorsque les réactifs se rencontrent: $10^{-13} \rightarrow 10^{-14}$ s).

* non isolable, mais détectable (lasers ultrarapides, flashs toutes les 10^{-15} s)

* l'énergie du complexe activé est l'état de transition.

→ plateaux aux extrémités, car, à gauche, réactifs suffisamment éloignés, à droite, produits suffisamment éloignés $\Rightarrow E_p$ constante.

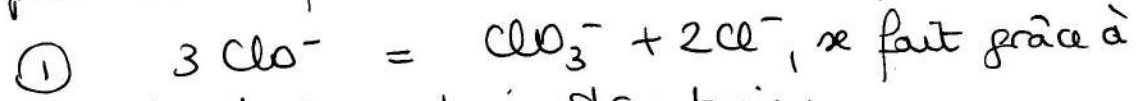
→ le système doit surmonter une barrière d'énergie potentielle E_a , pour passer des réactifs aux produits.

• Mécanisme réactionnel.

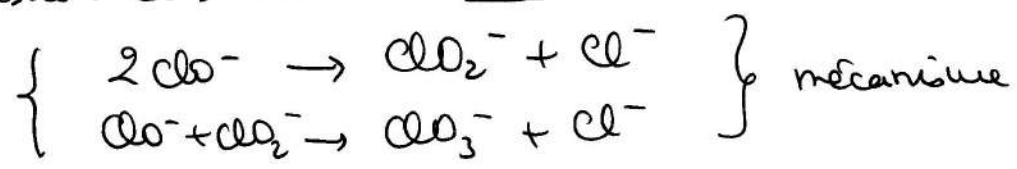
Souvent, le passage des réactifs aux produits ne se fait pas en une seule réaction élémentaire, mais en une succession de réactions élémentaires.

Cette succession de réactions élémentaires, illustrant au niveau microscopique le passage des réactifs aux produits s'appelle le mécanisme réactionnel.

exemple: la transformation de ClO^- en ClO_3^- et Cl^- , selon



la succession de 2 réactions élémentaires:



① : équation de réaction.

①.2. Vitesse globale de réaction

①.2.1. Définition

Cas d'une réaction élémentaire, schématisée par $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

avec $\nu_i < 0$ si A_i réactif

et $\nu_i > 0$ si A_i produit

On se place à présent au niveau macroscopique.

l'avancement élémentaire de la réaction vaut $d\xi = -\frac{dn_i}{\nu_i}$

et la vitesse globale de réaction vaut

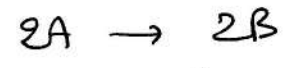
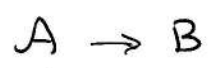
$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \Rightarrow \forall i, v \text{ identique.}$$



→ $v > 0$

→ $v = f(n_i \text{ utilisés})$

→ $v = f(\nu_i)$, soit de l'écriture de la réaction chimique



$v = -\frac{dn_A}{dt}$

$v' = -\frac{1}{2} \frac{dn_A}{dt}$

$\Rightarrow v' = \frac{1}{2} v$

⇒ convention d'écriture en cinétique, que la réaction soit élémentaire ou non :

écriture avec les nombres stoechiométriques entiers et les plus petits possibles.

Si le système est homogène, on définit la vitesse globale spécifique de réaction

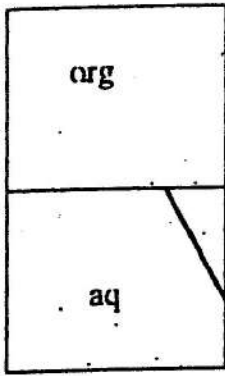
$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ par ex, où V est le volume du milieu réactionnel

si $V = \text{cte}$ et le système parfaitement agité. $\left. \vphantom{\text{si } V = \text{cte}} \right\} v = \frac{1}{V \nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$

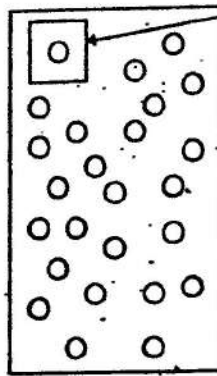
→ ⚠ Cette notion de vitesse globale spécifique ne peut pas être utilisée dans le cas d'un système hétérogène.

Exemple

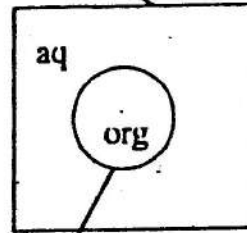
Réacteur au repos



Réacteur en régime d'agitation



agrandissement d'une goutte organique sphérique dans l'eau



Aires interfaciales

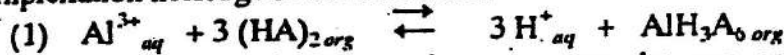
Aggregation interne 1995

5

aq signifie phase aqueuse homogène et org signifie phase organique homogène

Soit un acide HA qui n'existe que sous forme de dimère $(HA)_2$, soluble dans la phase organique et insoluble dans l'eau.

La réaction de complexation hétérogène est la suivante:



L'indice *aq* indique une espèce présente en phase aqueuse, *int* une espèce localisée à l'interface et *org* une espèce présente en phase organique.

On place dans un réacteur un volume V_{aq} d'une solution d'ions aluminium de concentration initiale $[Al^{3+}_{aq}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ et un volume V_{org} (du même ordre de grandeur que V_{aq}) d'une phase organique contenant l'acide dimérisé de concentration initiale

$$[(HA)_2_{org}]_0 = 0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

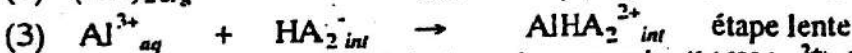
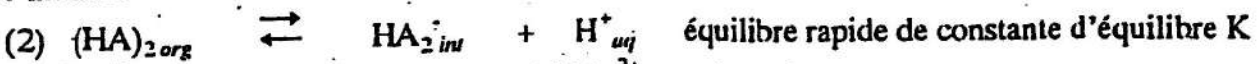
En régime d'agitation, on cherche à mesurer l'aire interfaciale S .

V.1. Pour déterminer S on mesure à pH constant la concentration en complexe de la phase organique. On admettra, pendant le temps de l'expérience :

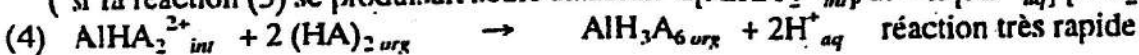
*que cette concentration est toujours très inférieure à la concentration initiale d'ions aluminium

*que la réaction (1) ne se produit que dans le sens direct

Le mécanisme de (1) fait intervenir deux espèces, HA_2^- et $AlHA_2^{2+}$ présentes uniquement à l'interface et dont les concentrations seront en mol.dm^{-2} :



(si la réaction (3) se produisait seule on aurait $d[AlHA_2^{2+}_{int}]/dt = k [Al^{3+}_{aq}] [HA_2^-_{int}]$)



Pour la réaction élémentaire (3), on peut écrire que

$$-\frac{dn_{Al^{3+}_{aq}}}{dt} = + \frac{dn_{AlHA_2^{2+}_{int}}}{dt} = - \frac{dn_{HA_2^-_{int}}}{dt} \quad (3)$$

$$\left(\text{et } \frac{dn_{AlHA_2^{2+}_{int}}}{dt} = \frac{dn_{AlHA_2^{2+}_{int}}}{dt} \right)_{(3)} + \frac{dn_{AlHA_2^{2+}_{int}}}{dt} \quad (4)$$

On ne peut pas écrire que

(6)

$$-\frac{d[Al^{3+}]_{op}}{dt} = \frac{d[AlHA_2^{3+}]_{int}}{dt} \quad | \quad (3)$$

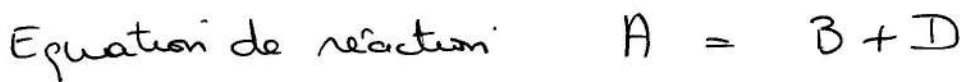
car Al^{3+}_{op} et $AlHA_2^{3+}_{int}$ ne sont pas dans les

mêmes phases, pas de volume

III On peut par contre écrire $+\frac{d[AlHA_2^{3+}]_{int}}{dt} = -\frac{d[HA_2^-]_{int}}{dt}$, en divisant $\frac{d[m]_{op}}{dt}$ par S .
 Même si la réaction considérée a lieu dans un réacteur monophasé de volume constant, il y a des limitations à l'utilisation de la vitesse globale (spécifique ou pas) de réaction.

1.2.2. Limitations dans le cas de réactions non élémentaires

- Cas de réactions élémentaires successives (réacteur monophasé de volume constant).



Peut-on écrire que $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$ en observant l'équation de réaction ?

Par $\textcircled{1}$: $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad | \quad \textcircled{1}$

Par $\textcircled{2}$: $-\frac{d[C]}{dt} \quad | \quad \textcircled{2} = \frac{d[D]}{dt}$

\Rightarrow ce n'est que si $\frac{d[C]}{dt} \quad | \quad \textcircled{1} = -\frac{d[C]}{dt} \quad | \quad \textcircled{2}$, soit

$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad | \quad \textcircled{1} + \frac{d[C]}{dt} \quad | \quad \textcircled{2} = 0$, que

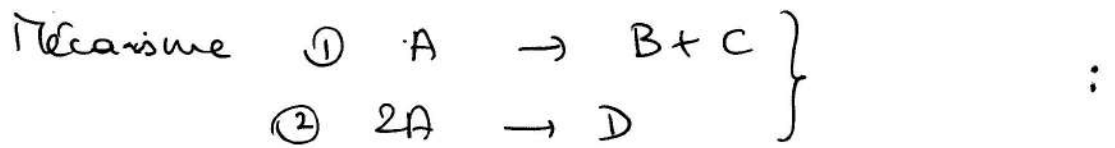
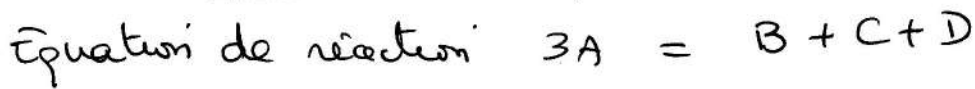
$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$.

\Rightarrow la notion de vitesse globale peut s'appliquer à une équation de réaction dont le mécanisme est connu de réactions successives si on peut appliquer l'AFRS aux intermédiaires.

réactionnels.

(7)

• Cas de réactions élémentaires parallèles



Peut-on écrire que $-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$ en observant l'équation de réaction?

Par $\textcircled{1}$: $-\frac{d[A]}{dt} \Big|_{\textcircled{1}} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$

Par $\textcircled{2}$: $-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} \Big|_{\textcircled{2}} = \frac{d[D]}{dt}$

On n'a pas $\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$ ou $\frac{d[C]}{dt}$, ni $-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt}$.

\Rightarrow On ne peut pas appliquer la notion de vitesse globale à une équation de réaction dont le mécanisme est constitué de réactions parallèles.

1.3 loi de vitesse

1.3.1. Cas d'une réaction non élémentaire $aR_1 + bR_2 = P$

Parfois: la vitesse (globale) spécifique de la réaction s'écrit sous la forme simple $v = k [R_1]^\alpha [R_2]^\beta$

$\rightarrow k$ constante de vitesse de la réaction (cf chapitre 2)

$\rightarrow \alpha$ et β , ordres partiels de la réaction, respectivement par rapport à R_1 et R_2 , $\alpha + \beta$, ordre global de la réaction.

Si la vitesse s'exprime sous cette forme simple, on dit que la réaction admet un ordre.

Δ k , α et β uniquement accessibles par les

études expérimentales (valeurs de α et β : 0, 1, 2, 1/2, 3/2)

\rightarrow parfois, seule $v_0 = k [R_1]_0^\alpha [R_2]_0^\beta$, aux 1^{ers} instants

de la réaction, et plus après, car complication du mécanisme. (8)

1.3.2 Cas d'une réaction élémentaire $a R_1 + b R_2 \rightarrow P$

Toujours: $v = k[R_1]^a [R_2]^b$

→ les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux aux coefficients stoechiométriques des réactifs: c'est la loi de Van't-Hoff.

→ Sa réciproque n'est pas forcément vraie: si les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques des réactifs, la réaction n'est pas forcément élémentaire.

→ Sa contraposée est vraie: si les ordres partiels ne sont pas égaux aux coefficients stoechiométriques des réactifs, alors la réaction n'est pas élémentaire.

On voit que la vitesse de réaction dépend de la concentration des réactifs (plus cette concentration \uparrow , plus la fréquence des chocs entre réactifs va \uparrow), et de la constante k . C'est le modèle de la Théorie du complexe activé (TCA) qui va nous permettre de voir les grandeurs qui influent sur k .

(2) Théorie du complexe activé

2.1. Relation d'Eyring (1901-1981, chimiste théoricien américain).
Soit la réaction élémentaire bimoléculaire:



Postulat de la Théorie: le complexe activé est à chaque instant en équilibre avec les réactifs:



la réaction étant élémentaire, on peut écrire que

$$v = k[A][B] = \frac{d[C]}{dt}$$

Il existe une vibration unique, ν , qui permet de faire

passer le complexe activé à travers l'état de transition: (9)
vers le produit C, et

$$v = \nu [AB^\ddagger]$$

or, $K = \frac{a_{AB^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[AB^\ddagger] \gamma_{AB^\ddagger}}{[A][B] \gamma_A \gamma_B} \times c^0$ dans l'échelle des concentrations

et ainsi $v = \nu K \frac{[A][B] \gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{0-1}$

On peut exprimer une constante thermodynamique comme un produit de facteurs correspondant aux degrés de liberté des réactifs et des produits, translationnels, rotationnels et vibrationnels, et

$$K = \frac{k_B T}{h \nu} K^\ddagger$$

facteur correspondant à la vibration ν

D'où: $v = \nu \frac{k_B T}{h \nu} K^\ddagger [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{0-1}$

$\Rightarrow v = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{0-1} [A][B]$, et ainsi

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{0-1} = e^{-\frac{\Delta_r G^{0\ddagger}}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^{0\ddagger}}{RT}}$$

On peut écrire que $K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta_r G^{0\ddagger}}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^{0\ddagger}}{RT}}$

$$\Rightarrow k = \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{0-1} e^{\frac{\Delta_r S^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^{0\ddagger}}{RT}}$$

relation d'Arrhenius

$\rightarrow \Delta_r G^{0\ddagger}$, $\Delta_r S^{0\ddagger}$ et $\Delta_r H^{0\ddagger}$ s'appellent respectivement l'enthalpie libre, entropie et enthalpie standard d'activation de la réaction, à T, dans l'échelle des concentrations.

Ce sont les grandeurs de formation du complexe (10)
actif à partir des réactifs (amputées de la contribution de ν).

(2.2.) Barrière d'enthalpie et barrière d'entropie

D'après la relation d'Eyring, on voit que

k grand si $\rightarrow \Delta_r H^\ddagger$ petit et vice versa
 $\rightarrow \Delta_r S^\ddagger$ grand

• $\Delta_r H^\ddagger$ représente l'énergie des liaisons rompues et formées entre les réactifs et le complexe actif.

Si $\Delta_r H^\ddagger > 0$ et grande, k faible, réaction plus difficile, et vice versa.

• $\Delta_r S^\ddagger$ représente la variation du désordre microscopique entre les réactifs et le complexe actif.

Puis $\Delta_r S^\ddagger$ faible, plus $k \searrow$, réaction + difficile, et vice versa

Analogie avec le basket

Le ballon doit à la fois :

• passer au-dessus du cercle du panier
(plus le panier est bas, plus ce sera facile
—— $\Delta_r H^\ddagger$ faible, plus réaction facile)

• passer à travers le cercle du panier
(plus le cercle est large, plus ce sera facile
—— $\Delta_r S^\ddagger$ grand, plus réaction facile)

(2.3.) Détermination des grandeurs d'activation

relation d'Eyring

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{\nu-1} e^{\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}}$$

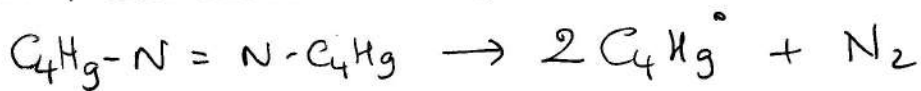
$$\Rightarrow \ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln \frac{k_B}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} c^{0-1} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} \quad (11)$$

La réaction élémentaire est effectuée à différentes températures, et on représente $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

On obtient une droite affine, de coefficient directeur $\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R}\right)$ et d'ordonnée à l'origine $\left(\ln \frac{k_B}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} c^{0-1} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$.

2.4. Exemples de valeurs de grandeurs d'activation.

• Décomposition du 1,1'-azobutane



On mesure $\Delta_r H^\ddagger = 220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

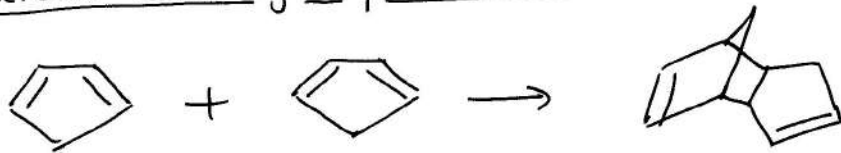
$\Delta_r S^\ddagger = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(H) le CA est proche en énergie des produits

$\Rightarrow \Delta_r H^\ddagger$ élevée, rupture des 2 liaisons $N-C_4H_9$, et pas formations de nouvelles liaisons pour compenser.

et $\Delta_r S^\ddagger > 0$, car rupture de liaisons.

• Dimérisation du cyclopentadiène



On mesure $\Delta_r H^\ddagger = 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\ddagger = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\ddagger$ assez faible, car réaction concertée, la formation de liaisons s'accompagne de la rupture de liaisons

$\Delta_r S^\ddagger < 0$, car perte de degrés de liberté de translation et de rotation du CA / réactifs.

2.5. Comparaison des grandeurs d'activation avec la loi empirique d'Arrhenius.

Relation d'Eyring: k = (k_B T / h) * (gamma_A gamma_B / gamma_AB^‡) * c^0^-1 * e^((Delta_S^‡ / R)) * e^(-Delta_H^‡ / RT)

loi d'Arrhenius: d/dT ln k = Ea / RT^2

-> d'après la relation d'Eyring:

d/dT ln k = 1/T + (Delta_H^‡ / RT^2) = (RT + Delta_H^‡) / RT^2

=> Ea = Delta_H^‡ + RT

et, comme RT est de l'ordre de grandeur de l'incertitude absolue lors de la détermination de Ea,

Ea approx Delta_H^‡

En intégrant la loi d'Arrhenius (Ea cste au approx 100 K)

k = A e^(-Ea / RT) = A e^((-Delta_H^‡ - RT) / RT) = A e^-1 * e^(-Delta_H^‡ / RT)

A = (k_B T / h) * (gamma_A gamma_B / gamma_AB^‡) * e^(Delta_S^‡ / R)

A = f(T), mais la variation principale de k avec T est due au facteur e^(-Delta_H^‡ / RT).

=> Ea est lié à Delta_H^‡ et A est lié à Delta_S^‡

Comme v = k[A][B], la réaction chimique est d'autant plus rapide qu'elle est: plus fréquente (influence des concentrations et de T), plus efficace en terme d'énergie de liaison (influence de la valeur de Delta_H^‡)

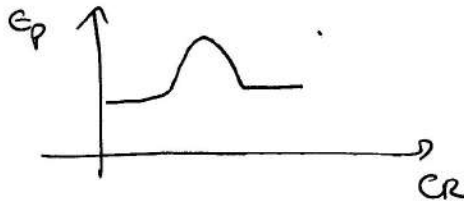


et • plus efficace en terme de géométrie (influence de la valeur de ΔS^\ddagger)

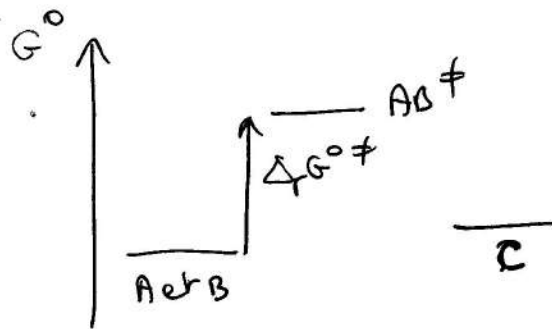
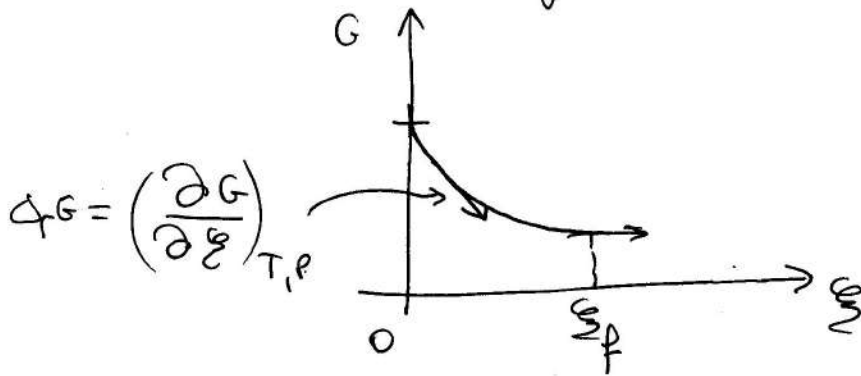
(13)

2.6. Diagrammes énergétiques pour une réaction élémentaire

Microscopique: on se place au niveau moléculaire, on représente une variation d'énergie potentielle (la plus probable):



Macroscopique $G = f(\xi)$ et G°



2.7. Influence de la force ionique de la solution: effet cristique de sel.

• Relation de Brønsted-Bjerrung:

$$\text{On a } k = \frac{k_0 T}{h} \frac{\gamma_{A} \gamma_{B}}{\gamma_{AB^\ddagger}} c^{\circ -1} K^\ddagger$$

$$\Rightarrow k = k_0 \frac{\gamma_{A} \gamma_{B}}{\gamma_{AB^\ddagger}}, \text{ avec } k_0 = \frac{k_0 T}{h} c^{\circ -1} K^\ddagger$$

Les relations de Debye-Hückel permettent de calculer γ_i , à (14) partir de la force ionique I de la solution.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i, \text{ pour tous les ions } i.$$

si $I \ll 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$
dans l'eau à 25°C

si $I \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\log \gamma_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

(modèle de Debye-Hückel : écart à l'idéalité dû aux forces électrostatiques entre ions)
(erreur de 5% si $I = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Donc: $\log k = \log k_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{AB} \neq$

$$\Rightarrow \log k = \log k_0 - \frac{0,5 z_A^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{0,5 z_B^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{0,5 (z_A + z_B)^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\Rightarrow \log k = \log k_0 + \frac{z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

si $I \ll 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{I}$

relation de Brønsted-Bjerrum.

si $I \ll 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

→ dans l'eau, à 25°C, $\log k = f(\sqrt{I})$ est une droite affine, de coefficient directeur $z_A z_B$

→ si z_A, z_B , ou z_A et z_B sont nuls, $z_A z_B = 0$, et pas l'influence de la force ionique ou la constante de vitesse.

si $z_A z_B > 0$, interaction répulsive entre les 2 réactifs,
 $k \uparrow$ si $I \uparrow$, effet d'écran

si $z_A z_B < 0$, interaction attractive entre les 2 réactifs
 $k \downarrow$ si $I \uparrow$, effet d'écran

→ exemples: réaction entre Fe^{2+} et l'ion bisoxalate = cobaltate III $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (réaction redox) (15)

$$\sum \nu_A \nu_B = -6$$

$$k_{I=0,01} = k_{I=0,025} \times 0,27$$

$$\Rightarrow k \downarrow \text{ de } \frac{1}{3} \text{ si } I \uparrow \text{ de } 4.$$

⇒ on ajoute en général un électrolyte support, indifférent, en concentration importante, qui fixe la force ionique du milieu pour la maintenir constante.

• si $\sum \nu_A \nu_B = +2$ $k_{I=0,01} = k_{I=0,005} \times 1,23$

la variation est inverse et faible.

③ la méthode de relaxation chimique: détermination de constantes de vitesse de réactions très rapides

③.1. Principe: on souhaite s'affranchir du mélange des réactifs, limitant.

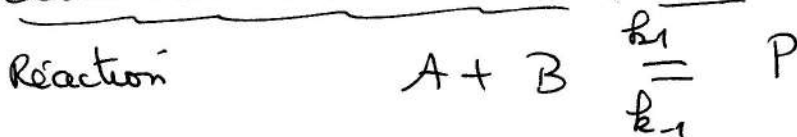
• cas d'une réaction qui tend vers un équilibre, avec k_1 et k_{-1} élevés.

• le système (réactifs + produits) est à l'équilibre, on lui applique une perturbation rapide de température ou de pression.

• on observe l'évolution vers un nouvel état d'équilibre.

• le système est homogène et parfaitement agité.

③.2. Détermination des constantes k_1 et k_{-1} (cas d'une perturbation de température).



(1) et (-1) admettent un ordre, les ordres partiels sont de 1 par rapport à A, B et P.

Le système étant à l'équilibre à T, on place rapidement à $T + \Delta T$, ΔT étant faible.

↓ pp ns avec des lasers

Comme la perturbation de temperature est très rapide, les concentrations de A, B et P n'ont pas eu le temps d'evoluer.

Soit C_A, C_B et C_P leurs concentrations à t

et \bar{C}_A, \bar{C}_B et \bar{C}_P , leurs concentrations au nouvel equilibre libe à $T + \delta T$

On pose:
$$\begin{cases} C_A = \bar{C}_A + x \\ C_B = \bar{C}_B + x \\ C_P = \bar{C}_P - x \end{cases}$$

$$\begin{aligned} & x = 0 \text{ au nouvel equilibre} \\ & x \text{ max à la perturbation} \end{aligned}$$

($x > 0$ ou $x < 0$)

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d(\bar{C}_A + x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_{-1} C_P$$

$$= -k_1 (\bar{C}_A + x)(\bar{C}_B + x) + k_{-1} (\bar{C}_P - x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_{-1} \bar{C}_P - k_1 \bar{C}_A \bar{C}_B - k_1 x (\bar{C}_A + \bar{C}_B) - k_{-1} x - k_1 x^2$$

or, $k_{-1} \bar{C}_P = k_1 \bar{C}_A \bar{C}_B$ au nouvel etat d'equilibre à $T + \delta T$

et comme la perturbation est faible, on neglige le terme en x^2 / autres termes \Rightarrow

$$\frac{dx}{dt} \approx -k_1 x (\bar{C}_A + \bar{C}_B) - k_{-1} x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = - \underbrace{(k_1 (\bar{C}_A + \bar{C}_B) + k_{-1})}_{1/\tau}$$

τ étant le temps de relaxation

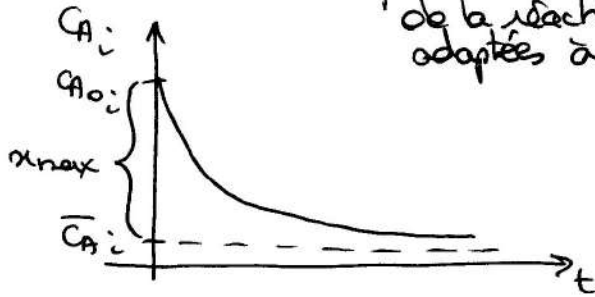
$$\Rightarrow \frac{dx}{x} = - \frac{dt}{\tau} \Rightarrow x = C_1 e^{-t/\tau}$$

à $t=0, x = x_{max}$

$$\Rightarrow x = x_{max} e^{-t/\tau}$$

On effectue plusieurs fois la perturbation en température, 17
toujours la même, mais en faisant varier les concentrations initiales
 de A, B et P. leurs concentrations à l'équilibre seront donc différentes
 pour chaque expérience i . On détermine à chaque fois τ_i .

Si par exemple on suit facilement C_{A_i} (les méthodes de suivi
 de la réaction doivent bien sûr être
 adaptées à des réactions très rapides).



$$x_{\max i} = C_{A_0 i} - \bar{C}_{A i}$$

On trouve τ_i à $\frac{x_{\max i}}{e}$
 ou $\tau_i \ln 2$ à $\frac{x_{\max i}}{2}$

Comme
$$\tau_i = \frac{1}{k_1 (\bar{C}_{A i} + \bar{C}_{B i}) - k_{-1}} \Rightarrow \frac{1}{\tau_i} = k_1 (\bar{C}_{A i} + \bar{C}_{B i}) - k_{-1}$$

On représente $\frac{1}{\tau_i} = f(\bar{C}_{A i} + \bar{C}_{B i})$, on obtient une
 droite affine d'ordonnée à l'origine $-k_{-1}$ et de coefficient
 directeur k_1 .

Avec cette méthode, on a pu déterminer k_1 de la réaction



$$k_1 = 1,4 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$