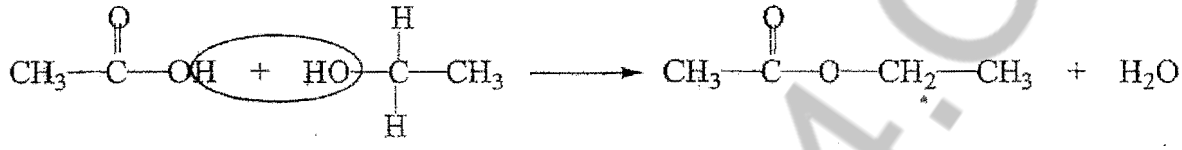
CINETIQUE CHIMIQUE

I- INTRODUCTION

Les réactions chimiques correspondent à la modification de l'assemblage des atomes formant les réactifs, avec généralement, rupture et formation de certaines liaisons.



L'écriture de la réaction fournit le bilan de la réaction, c'est-à-dire donne la nature des produits chimiques de l'état initial et de l'état final.

Si la thermodynamique nous permet de prédire si une telle réaction puisse avoir lieu (à partir de la seule connaissance de ΔG ($\Delta G < 0$). Au contraire, elle ne peut pas nous renseigner sur le temps, au bout duquel elle va se faire.

L'objet de la cinétique chimique est donc l'étude de la vitesse de déroulement des réactions chimiques ainsi que leurs mécanismes en fonction de différents facteurs expérimentaux tels que la concentration des substances réagissantes, la température, l'influence des catalyseurs, etc.

Ces études cinétiques présentant un intérêt pratique et théorique, considérable. Ainsi, c'est la vitesse qui détermine en industrie, la production, et par conséquent, le rendement d'un procédé industriel. Du point de vue théorique, la cinétique chimique permet de mieux comprendre le mécanisme de l'interaction des substances c'est-à-dire comment se fassent les réactions chimiques selon les conditions du milieu réactionnel.

En effet, la réaction :

$$2\,NO\,(g) + Br_2\,(g) \longrightarrow 2\,BrNO(g)$$

WWW.TALIB24.COM

ne nous renseigne pas sur les étapes intermédiaires. Théoriquement, il existe deux schémas réactionnels :

- Soit qu'il n'y a aucune réaction intermédiaire

$$2\,NO\,(g) + Br_2\,(g) \xrightarrow[\text{simultanée}]{\text{par une rencontre}} 2\,BrNO\,(g)$$

- Soit que la réaction se fait en deux étapes :

$$NO\,(g) + Br_2\,(g) \longrightarrow NOBr_2\,(g)$$
$$NO\,(g) + NOBr_2\,(g) \longrightarrow 2\,BrNO\,(g)$$
$$2\,NO\,(g) + Br_2\,(g) \longrightarrow 2\,BrNO(g)$$

Ces deux schémas réactionnels conduisent au même produit chimique BrNO, mais les processus de combinaison des molécules sont différents.

La cinétique chimique est l'une des voies possibles permettant la détermination du déroulement des réactions chimiques.

II- VITESSE DE REACTION

Soit la réaction complète suivante :

	aA	$+$	bB	$\rightarrow$	cC	$+$	dD
$t=0$	n_{A_o}		n_{B_o}		n_{C_o}		n_{D_o}
t	$n_A = n_{A_o} - ax$		$n_B = n_{B_o} - b\,x$		$n_C = n_{C_o} + c\,x$		$n_D = n_{D_o} + d\,x$

x est le degré d'avancement de la réaction.

L'expérience montre que les concentrations des réactifs A et B diminuent au cours du temps ; alors que les concentrations des produits C et D augmentent.

$$x = \frac{n_{A_o} - n_A}{a} = \frac{n_{B_o} - n_B}{b} = \frac{n_C - n_{C_o}}{c} = \frac{n_D - n_{D_o}}{d}$$

Dans le volume V, on définit la vitesse de la réaction par :

WWW.TALIB24.COM

$$v_{Réa} = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a}.\frac{dn_A}{V.dt} = -\frac{1}{b}.\frac{dn_B}{V.dt} = +\frac{1}{c}.\frac{dn_C}{V.dt} = +\frac{1}{d}.\frac{dn_D}{V.dt}$$

Notons que :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{n_A}{V}\right) = -\frac{1}{V}.\frac{dn_A}{dt} + \frac{n_A}{V^2}.\frac{dV}{dt}$$

et par conséquent, $\frac{d[A]}{dt}$ et $\frac{1}{V}.\frac{dn_A}{dt}$ ne sont égaux que si le volume est constant :

Donc si V est constant :

$$v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a}.\frac{1}{V}.\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{a}.\frac{d[A]}{dt}$$

Si V est variable :

$$v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a}.\frac{1}{V}.\frac{dn_A}{dt} \neq -\frac{1}{a}.\frac{d[A]}{dt}$$

Si V varie seul, n_A restant constant, $\frac{d[A]}{dt} \neq 0$, bien que du point de vue chimique il ne s'effectue pas de réaction ; par contre $\frac{1}{V}.\frac{dn_A}{dt}$ est nul. Si donc V varie, il faut définir la vitesse par $-\frac{1}{a}.\frac{1}{V}.\frac{dn_A}{dt}$.

On aura à étudier que les réactions s'effectuant dans des systèmes clos à volume constant.

III- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION - NOTION D'ORDRE

III.1- Equation cinétique : $v = F(C_i)$

$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$ $\qquad v = k.[H_2].[I_2]$

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$ $\qquad v = \dfrac{k.[H_2].[Br_2]^{1/2}}{1 + k'.\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$

WWW.TALIB24.COM

L'équation cinétique est l'équation qui lie la vitesse de la réaction à la concentration des produits ou des réactifs. On parle aussi d'expression cinétique.

Pour une réaction irréversible $A \rightarrow B$ $\quad v = F(C_i)$

En général, il n'est pas possible de prédire la forme de la fonction $F(C_i)$ à partir de la seule connaissance de l'équation stoïchiométrique.

Exemple : H_2 réagit avec les halogènes selon la même équation chimique, mais les équations cinétiques sont différentes. Ces différences proviennent du fait que les deux réactions procèdent par des mécanismes différents.

$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$ est une réaction simple entre deux molécules. Par contre $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr$ est une réaction complexe qui est une suite de plusieurs étapes élémentaires faisant intervenir la dissociation des molécules en atomes.

En général, la fonction $F(C_i)$ dépend des concentrations mais pas de la température. Elle dépend du temps puisque les concentrations en dépendent.

La constante cinétique k ne dépend pas de la concentration, donc ne dépend pas du temps. Elle varie avec la température (T). k est appelé constante de vitesse.

III.2- Ordre de réaction

Expérimentalement, on observe qu'il existe un grand nombre de réactions pour lesquelles la fonction $F(C_i)$ est un monôme de concentration instantanée du mélange réactionnel. $\quad v = F(C_i)$

La vitesse s'exprime simplement par le produit

$$v = k_1 . C_1^{\alpha_1} . C_2^{\alpha_2} . C_3^{\alpha_3} \ldots\ldots\ldots C_i^{\alpha_i} \ldots.$$

Les exposants individuels $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots\ldots \alpha_i, \ldots.$ sont les ordres partiels par rapport aux composés 1, 2, 3, ….. i, ….

$n = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots\ldots + \alpha_i + \ldots$ représente l'ordre globale de la réaction.

WWW.TALIB24.COM

Les coefficients α_i n'ont en général rien à avoir avec les coefficients stoïchiomértiques ν_i de l'équation chimique, sauf dans certains cas particuliers (cas des réactions élémentaires).

L'ordre d'une réaction est une conception d'origine purement expérimentale. Il est telle que l'expérience le donne. L'ordre peut être nul, positif ou négatif, entier ou fractionnel.

Exemples :

- $H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI \qquad v = k.[H_2]^1.[I_2]^1$

ordre partiel **1** par rapport à H_2 et également **1** par rapport à I_2

L'ordre global n est égal à **n = 1 + 1 = 2**. Donc la réaction est d'ordre **2**.

- $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2\,NH_3 \qquad v = k.[N_2]^1.[H_2]^{2,25}.[NH_3]^{-1,5}$

ordres partiels : **1** par rapport à $\mathbf{N_2}$; **2,25** par rapport à $\mathbf{H_2}$ et -1,5 par rapport à $\mathbf{NH_3}$.

Ordre global : **n = 1 + 2,25 – 1,5 = 1,75**

- $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\,HBr \qquad v = \dfrac{k.[H_2].[Br_2]^{1/2}}{1 + k'.\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \neq k\prod_i C_i^{\alpha_i}$

Cette réaction n'admet pas d'ordre puisqu'elle ne peut pas se mettre sous la forme d'un monôme de concentration.

IV- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DES REACTIONS

La vitesse d'une réaction n'a de signification que pour une température donnée. Elle croit de façon exponentielle avec la température. Une étude expérimentale montre que k se met sous le forme : $k = A.e^{-\frac{B}{T}}$

A et B sont des constantes particulières à chaque réaction.

Si k est faible, la réaction est lente

Si k est grand, la réaction est rapide.

WWW.TALIB24.COM

IV.1- Energie d'activation – Equation d'arrhénius

Pour qu'une réaction chimique se produise, il faut d'abord que les molécules des réactifs entrent en contact. Arrhénius suppose que les chocs des molécules ne seraient pas tous efficaces, et ne conduiraient pas tous aux produits. Pour qu'un choc soit efficace, il faut qu'il ait lieu entre molécules ayant atteint un certain niveau d'énergie.

Exemple :

$$CH_3-Br \quad + \quad KOH \quad \rightarrow \quad CH_3-OH \quad + \quad KBr$$

Pour que le choc entre CH_3-Br et KOH conduise à la formation de CH_3-OH et KBr, il faut que ces molécules atteignent un certain niveau d'énergie qui est propre à cette réaction. A ce niveau d'énergie les réactifs forment un complexe activé dont l'évolution ultérieure donnera les produits de la réaction.

Le nombre de collision efficace est très petit par rapport à celui des chocs réels. Si tous les chocs étaient efficaces, toutes les réactions seraient instantanées.

Arrhénius exprime alors la constante de vitesse k en fonction de l'énergie d'activation :

$$k = A.e^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad \text{donc} \quad B = \frac{Ea}{R}$$

A = cte : facteur de fréquence

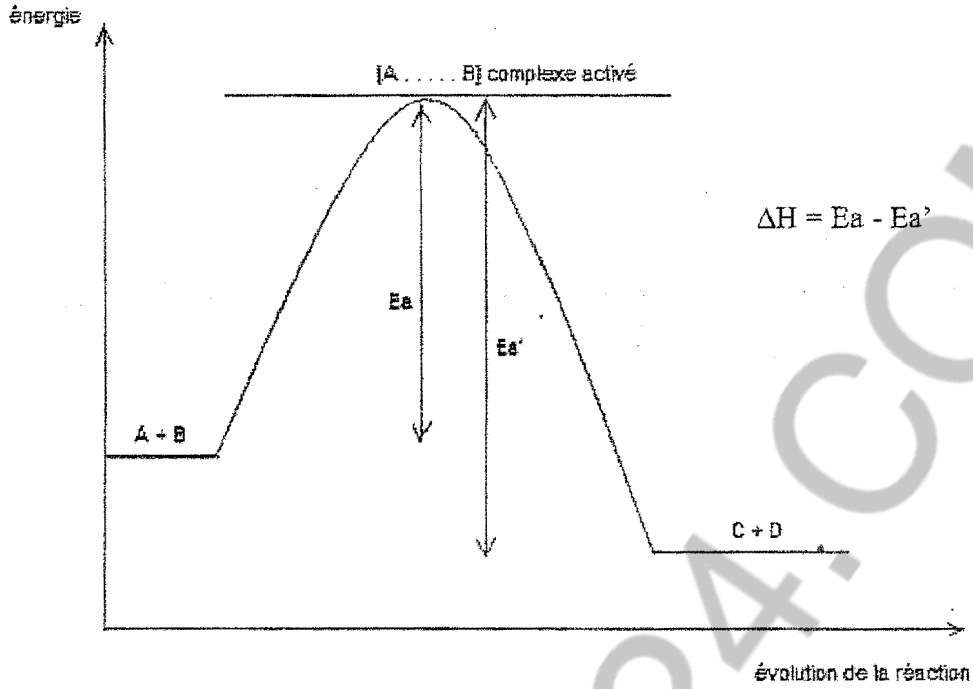
T : température en K (kelvin)

R : cte des gaz parfait ($R = 8{,}31\ j.K^{-1}.mol^{-1}$)

Ea : énergie d'activation

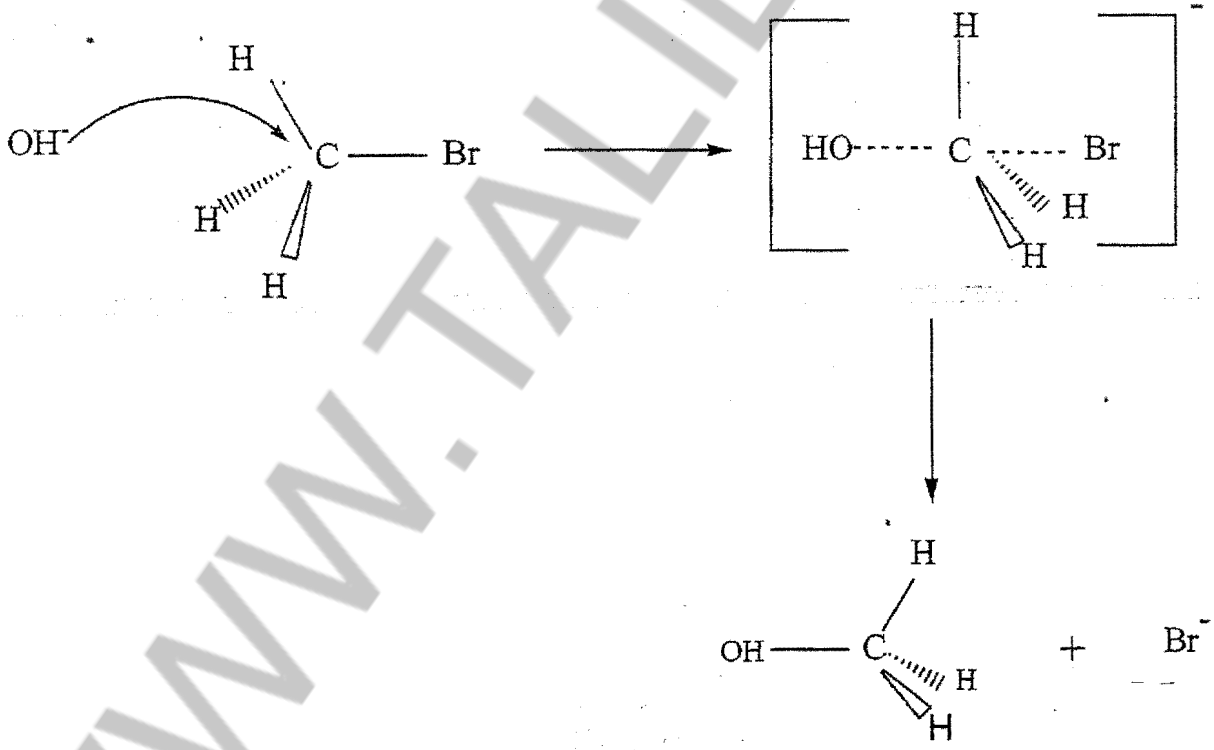
Ea est la différence entre le niveau d'énergie moyen des molécules réagissantes et celui qu'elles doivent atteindre pour que la collision soit efficace et que le complexe activé puisse évoluer vers les produits. Un choc est efficace lorsque l'énergie d'activation est acquise par les molécules des réactifs ainsi, la réaction peut avoir lieu.

WWW.TALIB24.COM



Exemple :

$$CH_3-Br + OH^- \rightarrow HO-CH_3 + Br^-$$



La rencontre de OH^- et de CH_3Br conduit à un complexe activé, qui n'est pas un intermédiaire de la réaction mais un arrangement d'atomes dont l'énergie est supérieure à tous les autres.

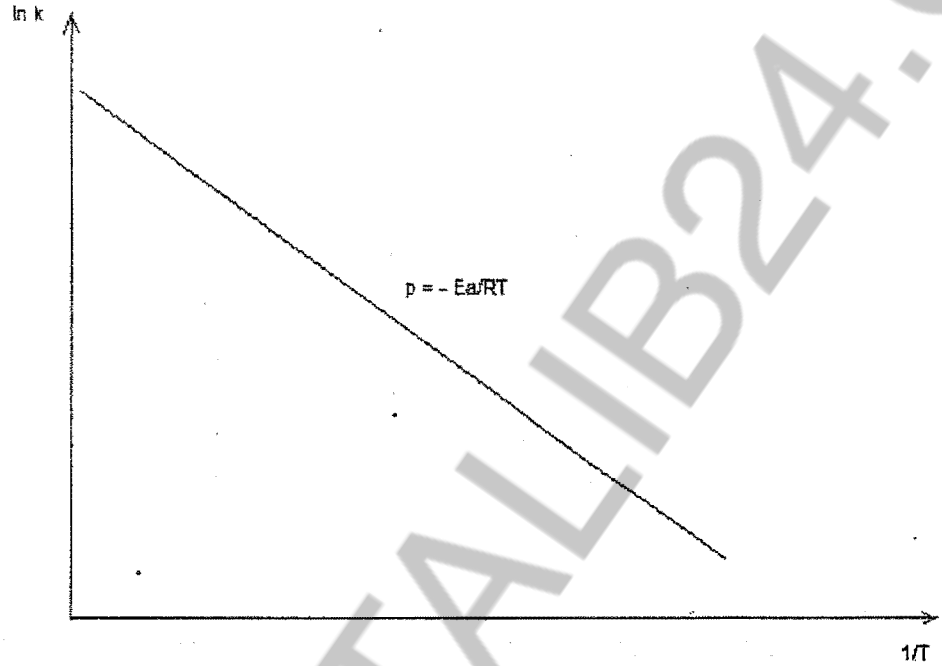
WWW.TALIB24.COM

OH^- s'approche du carbone, donc l'amorce de la formation de la liaison HO-C. Simultanément l'atome Br s'éloigne et l'allongement de la liaison –C-Br qui n'est pas encore rompue.

IV.2- Détermination de l'énergie d'activation

$$k = A.e^{-\frac{Ea}{R.T}} \quad \text{et} \quad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{R.T}$$

Ea est donné par la pente de la courbe lnk = f(1/T)



ou bien, si à T_1 → on connaît k_1
et à T_2 → on connaît k_2

on a : $\ln k_1 = \ln A - \frac{.Ea}{R.T_1}$ et $\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{R.T_2}$

d'où : $Ea = \frac{R.T_1.T_2}{T_2 - T_1}.\ln\frac{k_2}{k_1}$

V- INFLUENCE DES CATALYSEURS

WWW.TALIB24.COM

VI- QUELQUES TYPES DE REACTION

VI.1 Molécularité d'une réaction

On appelle molécularité d'une réaction élémentaire, la somme des coefficients stoïchiométrique affectant les réactifs. C'est donc aussi le nombre d'espèces individuelles qui interviennent en tant que réactifs.

VI.2- Réaction élémentaire

On appelle réaction élémentaire, toute réaction qui s'effectue entre espèces chimiques individuelles des réactifs et au cours de laquelle aucune autre espèce chimique ne se forme. Donc, elle s'effectue en une seule étape sans qu'apparaissent des composés intermédiaires entre réactifs et produits. Par contre, ceux-ci peuvent se trouver dans des états excités.

Il existe trois sortes de réactions élémentaires :

Type de réaction	Loi de vitesse	Ordre ou molécularité
monomoléculaire $Br_2 \rightarrow 2Br$	$v = k.[Br_2]$ une seule molécule est mise en jeu.	ordre 1 molécularité 1
bimoléculaire $CH_3Br + OH^- \rightarrow HOCH_3 + Br^-$	$v = k.[CH_3Br][OH^-]$ la réaction provient d'un choc de deux molécules.	ordre 2 molécularité 2
trimoléculaire $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$v = k.[NO]^2[O_2]$ la réaction résulte d'un choc entre 3 molécules.	ordre 3 molécularité 3

<u>Cas d'une réaction bimoléculaire.</u>

Considérons une réaction bimoléculaire du type : $2A \rightarrow B$

Sa vitesse est : $v = k.[A]^p$ p étant l'ordre de la réaction

WWW.TALIB24.COM

v est égale au nombre de molécules B formées par unité de volume et de temps. Or, B se forme à chaque fois qu'il y a un choc entre deux molécules de A. Donc, v est proportionnelle à la fréquence Z des collisions par unité de volume, c'est-à-dire au nombre de collision par unité de volume et de temps.

$$\Rightarrow \qquad v = k' \,.\, Z$$

On verra plus tard que : $Z = k''.\, n^2$

avec n = nombre de molécules de A par unité de volume = [A]

$$\Rightarrow \qquad v = k' \,.\, Z = k' \,.\, k''.\, n^2 = k \,.\, n^2 = k \,.\, [A]^2$$

Cette réaction ressemble à celle qui exprime v expérimentalement :

$$v = k \,.\, [A]^p \qquad \text{donc } p = 2$$

Donc l'ordre cinétique d'une réaction élémentaire est égal à sa molécularité. L'inverse n'est pas vrai ; une réaction d'ordre 2 n'est pas forcément bimoléculaire (elle peut être trimoléculaire).

VI.3- Réaction simple

Une réaction simple est une réaction dont la vitesse de disparition des réactifs est égale à celle de formation des produits et qui possède un ordre.

Une réaction élémentaire est une réaction simple. Mais, une réaction simple n'est pas forcément une réaction élémentaire.

VI.4- Réaction complexe

Exemple : La réaction $2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$, se produit en deux étapes successives :

① $HI + H_2O_2 \rightarrow IOH + H_2O$ étape lente

② $HI + IOH \rightarrow I_2 + H_2O$ étape rapide

$$2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Expérimentalement, on trouve que l'ordre de cette réaction est égal à 2.

WWW.TALIB24.COM

Lorsqu'on procède à la mesure expérimentale de vitesse de cette réaction, on ne mesure réellement que la vitesse de l'étape lente (étape ①). La vitesse de l'étape rapide (étape ②) étant très grande pour être mesurée simultanément avec celle de l'étape ①. La réaction ① est bimoléculaire, son ordre est égal à 2 ; et c'est toujours l'étape lente qui est l'étape déterminante en ce qui concerne la vitesse d'une réaction complexe.

D'une façon générale, quand l'ordre d'une réaction n'est pas égal au nombre de molécules mises en jeu dans une réaction, la réaction est donc une réaction complexe. Mais, si l'ordre de la réaction est égal au nombre de molécules mises en jeu, alors la réaction peut être élémentaire (mais pas forcément).

En conclusion, si une réaction se fait en une seule étape, l'ordre est égal à la molécularité. Si la réaction se fait en plusieurs étapes, l'ordre est donné par l'étape lente et traduit la molécularité de cette étape déterminante.

VII- EQUATIONS DE VITESSE

VII.1- Réaction du premier ordre

Soit la réaction :

	A	→	B	+	C
$t=0$	$[A]_o = a$		0		0
t	$[A] = a - x$		x		x

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = k.[A]^1 .$$

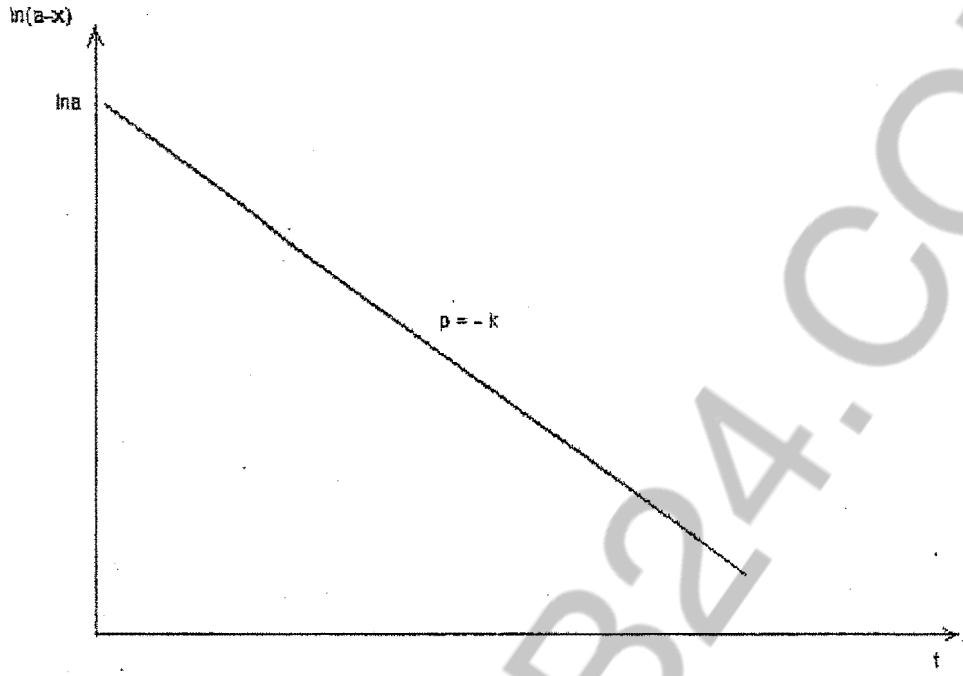
$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = +\frac{dx}{dt} = k.(a-x)^1$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dx}{(a-x)} = k.dt \qquad \text{et} \qquad \int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = k\int_0^t dt$$

$$\left[-\ln(a-x)\right]_0^x = \left[k.t\right]_0^t \qquad \Rightarrow \qquad \ln\frac{a}{a-x} = k.t$$

WWW.TALIB24.COM

ou encore : $\ln(a-x) = -k.t + \ln a$



Si à partir des mesures expérimentales, la représentation de ln(a-x)= (t) donne une droite de ce type, on en conclut que la réaction est du premier ordre.
k s'exprime en t^{-1} (s^{-1}, mn^{-1}, h^{-1},...).

<u>temps de demi-réaction</u>

le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour transformer la moitié (50%) du réactif en produits.

A $t = t_{1/2}$, on a : $x = \frac{a}{2}$

D'où : $\ln(a - \frac{a}{2}) = -k.t_{1/2} + \ln a$

Donc $t_{1/2} = \frac{1}{k}(\ln a - \ln\frac{a}{2}) = \frac{1}{k}(\ln\frac{a}{a/2}) = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$

$t_{1/2}$ est constant, il est indépendant de la concentration initiale.

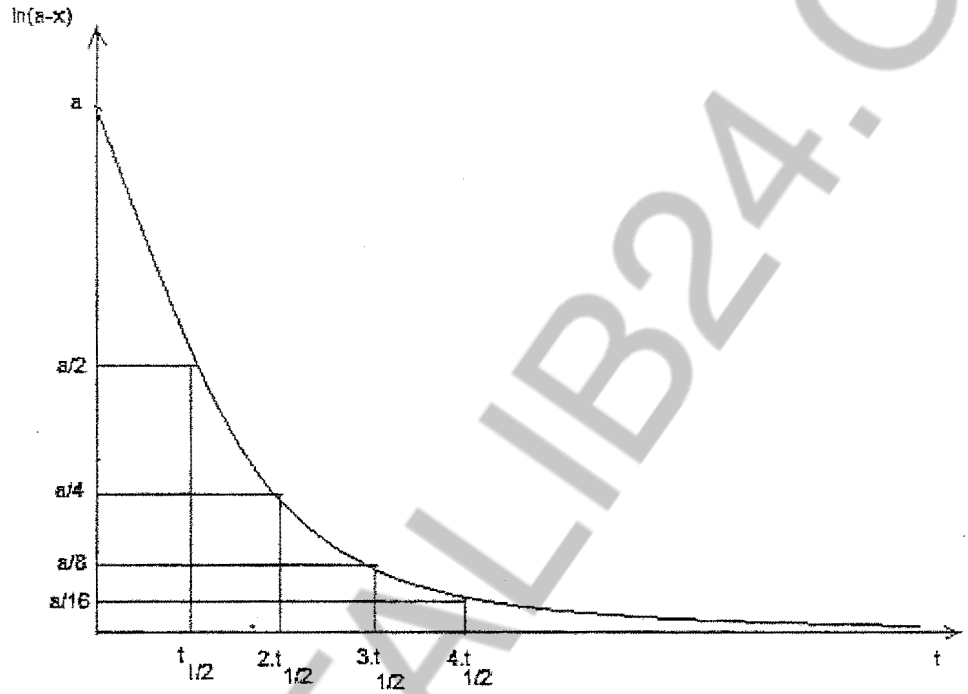
WWW.TALIB24.COM

Il s'écoule le même temps pour que la concentration passe de : a moles à $\frac{a}{2}$

$\frac{a}{2}$ moles à $\frac{a}{4}$

$\frac{a}{4}$ moles à $\frac{a}{8}$

$\frac{a}{8}$ moles à $\frac{a}{16}$



VII.2- Réaction du second ordre

Soit la réaction :

	A	+	B	→	produits
t = 0	a		b		0
t	a − x		b − x		x

on a : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k.[A].[B]$

on a :

$$= -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k.(a-x).(b-x)$$

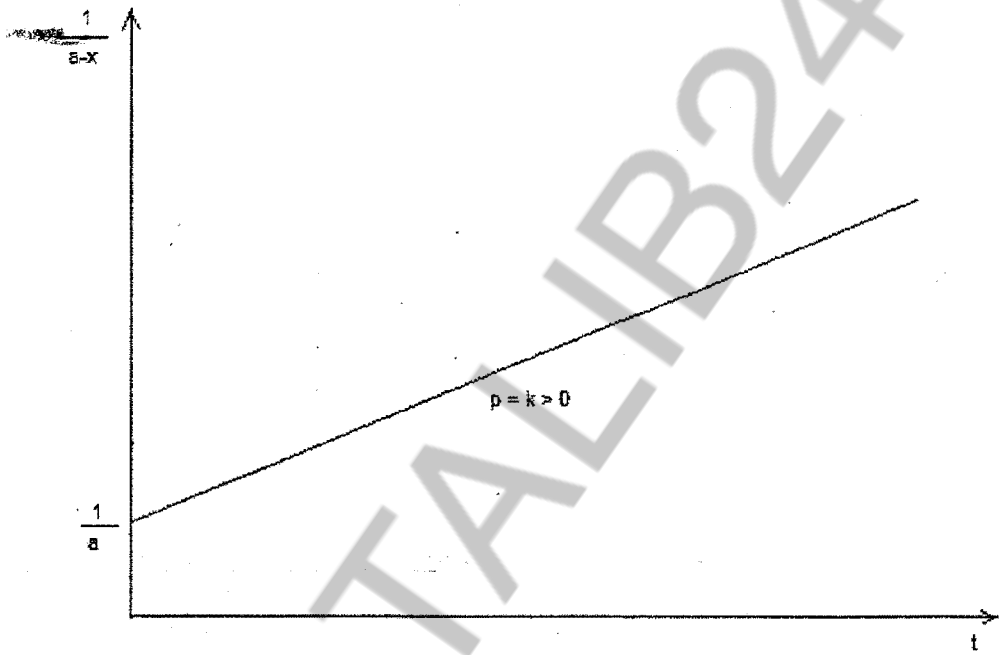
WWW.TALIB24.COM

si a = b c'est-à-dire $[A]_0 = [B]_0$

$$\text{on a : } v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{(a-x)^2} = k.dt$$

$$\left[\frac{1}{a-x}\right]_0^x = [k.t]_0^t \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k.t$$

En portant dans ce cas $\frac{1}{a-x}$ en fonction du temps, on obtient une droite croissante de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{a}$.



k est exprimé en $l.mol^{-1}.t^{-1}$

Le temps $t_{1/2}$ est tel que : $k.t_{1/2} = \frac{a/2}{a(a-a/2)} = \frac{1}{a}$

et enfin : $k.t_{1/2} = \frac{1}{k.a}$ qui dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

si $a \neq b$ c'est-à-dire $[A]_0 \neq [B]_0$

$$\text{on a : } v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x).(b-x) \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{(a-x).(b-x)} = k.dt$$

WWW.TALIB24.COM

$$\frac{1}{b-a}.\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{b-x}\right).dx = k.dt$$

d'où : $$\frac{1}{b-a}\left[-\ln(a-x)+\ln(b-x)\right]_0^x = k.t$$

$$\frac{1}{b-a}.\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = k.t$$

<u>Remarque</u> : Dans le cas où $a \neq b$, on définit le temps de demi-réaction par rapport au réactif le moins concentré

VII.3- Réaction d'ordre 3

Ce type de réaction est très rare. On peut avoir plusieurs types de réactions d'ordre 3.

Ex : $A + B + C \rightarrow$ produits $\quad v = k.[A].[B].[C]$

$A + A + A \rightarrow$ produits $\quad v = k.[A]^3$

$A + 2B \rightarrow$ produits $\quad v = k.[A].[B]^2$

<u>Etude du Cas de</u> :

	A	+	B	+	C	→	produits
t = 0	a		a		a		0
t	a − x		a − x		a − x		x

$$v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)^3 \quad \Rightarrow \quad \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k.dt$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{2(a-x)^2} + cte = k.t$$

Comme à t = 0, x = 0 ; ceci donne : $$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2.a^2} = k.t$$

WWW.TALIB24.COM

$t = t_1/2$, pour $x = \frac{a}{2}$ ceci implique que : $t_{1/2} = \frac{3}{2.a^2.k}$

<u>Etude du Cas de</u> : A + 2B → C

tel que le cas de la réaction : $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

ou : $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$ (φ.g)

	A	+	2B	→	C
t = 0	a		b		0
t	a − x		b − 2x		x

$$v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x).(b-2x)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{(a-x).(b-2x)^2} = k.dt$$

en décomposant en éléments simples :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x).(b-2x)^2} = \int_0^x \left(\frac{\alpha}{(a-x)} + \frac{\beta x + \delta}{(b-2x)^2} \right).dx$$

après avoir explicité cette expression, on trouve : $\begin{cases} \alpha = \frac{1}{(2a-b)^2} \\ \beta = \frac{4}{(2a-b)^2} \\ \delta = \frac{4(a-b)}{(2a-b)^2} \end{cases}$

d'où la relation finale :

$$k.t = \frac{1}{(2a-b)^2} \left[\frac{2(2a-b)x}{b(b-2x)} + \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} \right]$$

VII.4- Réaction d'ordre n

Ex : réaction de décomposition

WWW.TALIB24.COM

	A	→	B	+	C
t = 0	a		0		0
t	a − x		x		x

$$v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)^n$$

Ou bien dans le cas d'une réaction quelconque dont les réactifs sont pris dans les proportions stoïchiométriques :

	$\nu_A A$	+	$\nu_B B$	+	$\nu_C C$	→	produits
t = 0	$\nu_A a$		$\nu_B a$		$\nu_C a$		
t	$\nu_A(a-x)$		$\nu_B(a-x)$		$\nu_A(a-x)$		

$$v = -\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k.(\nu_A a - \nu_A x)^{\alpha}.(\nu_B a - \nu_B x)^{\beta}.(\nu_C a - \nu_C x)^{\delta}$$

$$= (\nu_A)^{\alpha}.(\nu_B)^{\beta}.(\nu_C)^{\delta}.k.(a-x)^{\alpha+\beta+\delta}$$

$$= k'.(a-x)^n$$

avec: $k' = (\nu_A)^{\alpha}.(\nu_B)^{\beta}.(\nu_C)^{\delta}.k$ et $\alpha+\beta+\delta = n$

L'intégration de cette équation ($\frac{dx}{dt} = k.(a-x)^n$) donne :

$$k.t = \frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{(a)^{n-1}}\right)$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1).k.a^{n-1}} \quad \text{pour } n \neq 1$$

VII.5- Réaction d'ordre zéro

$$v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)^0 = k \quad \Rightarrow \quad x = k.t$$

et $[A] = [A]_o - k.t$

WWW.TALIB24.COM

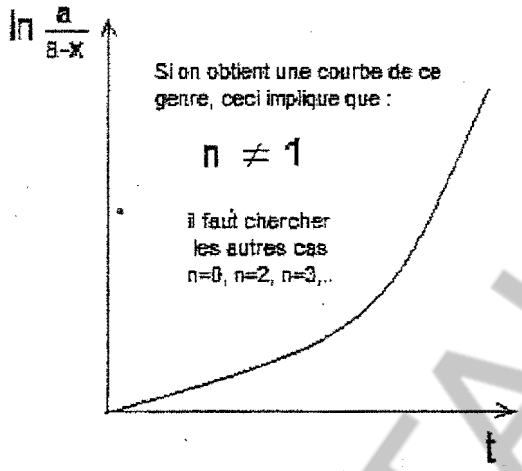
VIII- METHODE DE DETERMINATION DES ORDRES DE REACTIONS

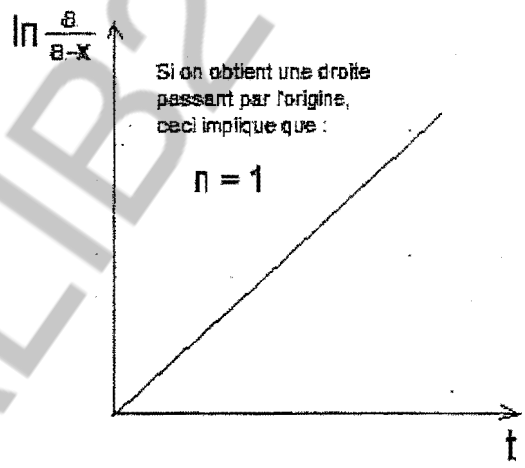
VIII.1- Méthode d'intégration

Cette méthode se base sur la relation intégrée liant le temps à la concentration ($x = k.t$ ordre 0, $\ln\frac{a}{(a-x)} = k.t$ ordre 1, ...).

Il s'agit de chercher la valeur de la constante cinétique k pour tous les types d'équations intégrées. La bonne équation donne une valeur constante à k. On peut également chercher parmi toutes les formes intégrées, cette qui graphiquement permet d'obtenir une droite.

En traçant $\ln\frac{a}{(a-x)} = f(t)$:





VIII.2- Méthode des temps de demi-réaction

On a déterminé l'expression de $t_{1/2}$ pour chaque ordre :

pour $n = 1$ $\quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ ne dépend pas de la concentration initiale

$\forall\, n \neq 1$ $\quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1).k.(a)^{n-1}}$ dépend de la concentration initiale

Le temps $t_{1/2}$ se linéarise en fonction de la concentration initiale (a) en passant à la forme logarithmique.

$$\ln t_{1/2} = \ln\left(\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1).k}\right) - (n-1).\ln(a)^{n-1}$$

WWW.TALIB24.COM

k reste constant si les essais sont effectués à la même température T.

La pente de la droite $\ln(t_{1/2}) = f(\ln(a))$ donne n qui permet en suite de trouver k par l'ordonnée à l'origine.

VIII.3- Méthode des tangentes

Soit une réaction pour laquelle v s'écrit : $v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)^n$

telle qu'une réaction de décomposition : $A \rightarrow B + C$

ou bien une réaction quelconque dont les réactifs sont pris dans les proportions stoïchiométriques :

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C \rightarrow \text{produits}$$

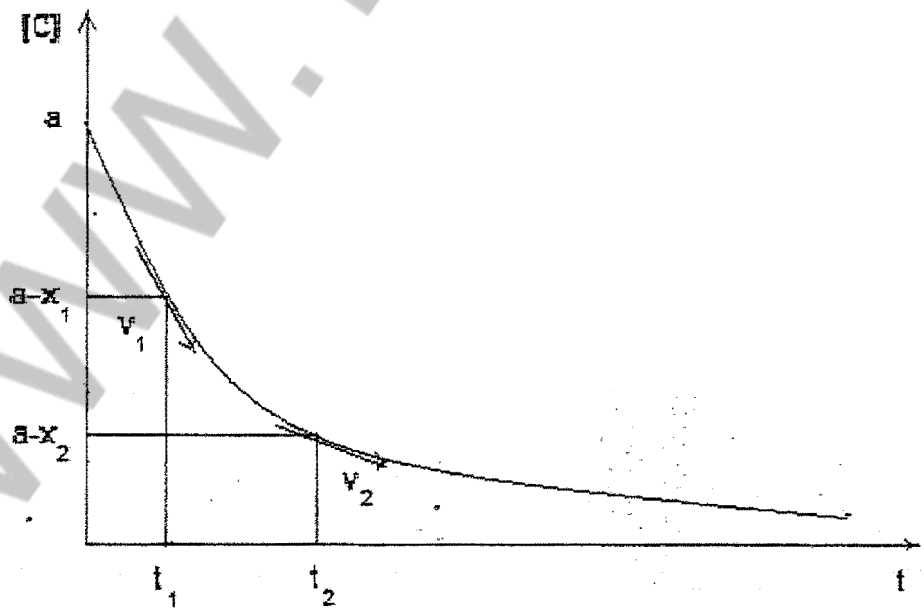
$$t = 0 \qquad \nu_A a \qquad \nu_B a \qquad \nu_C a$$

$$\text{à } t_1 \rightarrow v_1 = k.(a-x_1)^n \Rightarrow \ln v_1 = \ln k + n.\ln(a-x_1)$$

$$\text{à } t_2 \rightarrow v_2 = k.(a-x_2)^n \Rightarrow \ln v_2 = \ln k + n.\ln(a-x_2)$$

$$n = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln(a-x_2) - \ln(a-x_1)} = \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln(\frac{(a-x_2)}{(a-x_1)}}$$

Toutes les grandeurs contenues dans cette expression peuvent être déduite de la courbe expérimentale [C] = f(t)



WWW.TALIB24.COM

Il existe une méthode analogue qui est déduite de cette expression :

$$\ln v = \ln k \quad + \quad n.\ln(a - x)$$

La pente de la droite $\ln v = f(\ln(a - x))$ fournit l'ordre de la réaction. Quant à la constante de vitesse de la réaction, elle sera donnée par l'ordonnée à l'origine.

Remarque : Cette méthode est peu précise à cause du tracé manuel des tangentes. Cependant, elle reste la plus utilisée surtout quand on dispose des vitesses initiales.

VIII.4- Méthode d'isolement d'Ostwald

Quand une réaction fait intervenir plusieurs réactifs, la méthode d'Ostwald est la plus utilisée dans ce cas.

Ex :

$$A \quad + \quad B \quad \rightarrow \quad \text{produits}$$

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

Si l'on veut déterminer l'ordre partiel par rapport à A par exemple, on opérera en présence d'un large excès de B de telle sorte que l'on puisse considérer sa concentration constante au cours du temps.

L'équation devient alors : $v = k'.[A]^{\alpha}$ avec $k' = k.[B]^{\beta}$

On peut déterminer α par la méthode des tangentes par exemple. On opérera de manière analogue si l'on veut déterminer l'ordre β par rapport à B.

Remarque : Cette méthode présente un inconvénient :

Quand un réactif est présent en grande quantité dans une réaction, il peut en modifier les propriétés et par conséquent conduire à des résultats erronés.

WWW.TALIB24.COM

VIII.5- Méthode utilisant les vitesses initiales.

Elle permet de déterminer les ordres partiels des réactifs dans une réaction simple au tout début de la réaction.

$$A \quad + \quad B \quad \rightarrow \quad \text{produits}$$

On fait plusieurs essais :

Essai	1	2	3
v_o	$v_{o,1}$	$v_{o,2}$	$v_{o,3}$
$[A]_o$	a_1	a_2	a_2
$[B]_o$	b_1	b_1	b_2

$$v = k.[A]^{\alpha}.[B]^{\beta} \quad \Rightarrow \quad v_0 = k.[A]_o^{\alpha}.[B]_o^{\beta}$$

$$\left.\begin{array}{l} v_{o,1} = k.[A]_{o,1}^{\alpha}.[B]_{o,1}^{\beta} = k.(a_1)^{\alpha}.(b_1)^{\beta} \\ v_{o,2} = k.[A]_{o,2}^{\alpha}.[B]_{o,2}^{\beta} = k.(a_2)^{\alpha}.(b_1)^{\beta} \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{v_{o,1}}{v_{o,2}} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{\alpha}$$

$$\Rightarrow \quad \alpha = \frac{\ln v_{o,1} - \ln v_{o,2}}{\ln a_1 - \ln a_2}$$

$$\left.\begin{array}{l} v_{o,2} = k.[A]_{o,2}^{\alpha}.[B]_{o,2}^{\beta} = k.(a_2)^{\alpha}.(b_1)^{\beta} \\ v_{o,3} = k.[A]_{o,3}^{\alpha}.[B]_{o,3}^{\beta} = k.(a_2)^{\alpha}.(b_2)^{\beta} \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{v_{o,2}}{v_{o,3}} = \left(\frac{b_1}{b_2}\right)^{\beta}$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \frac{\ln v_{o,2} - \ln v_{o,3}}{\ln b_1 - \ln b_2}$$

<u>Ordre en fonction du temps</u>

La plupart des réaction complexes n'ont pas d'ordre c'est-à-dire la vitess ne se met pas sous la forme classique : $v = k.\prod_i C_i^{\alpha_i}$

<u>Exemple</u> : $Fe^{3+} + I^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 1/2\, I_2 + Fe^{2+}$

WWW.TALIB24.COM

$$v = \frac{k_1 . [Fe^{3+}].[I^-]^2}{1 + \frac{k.[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}}$$

Cette réaction n'a pas d'ordre. Cependant, si l'on se place à t=0, on a : $[Fe^{2+}]=0$.

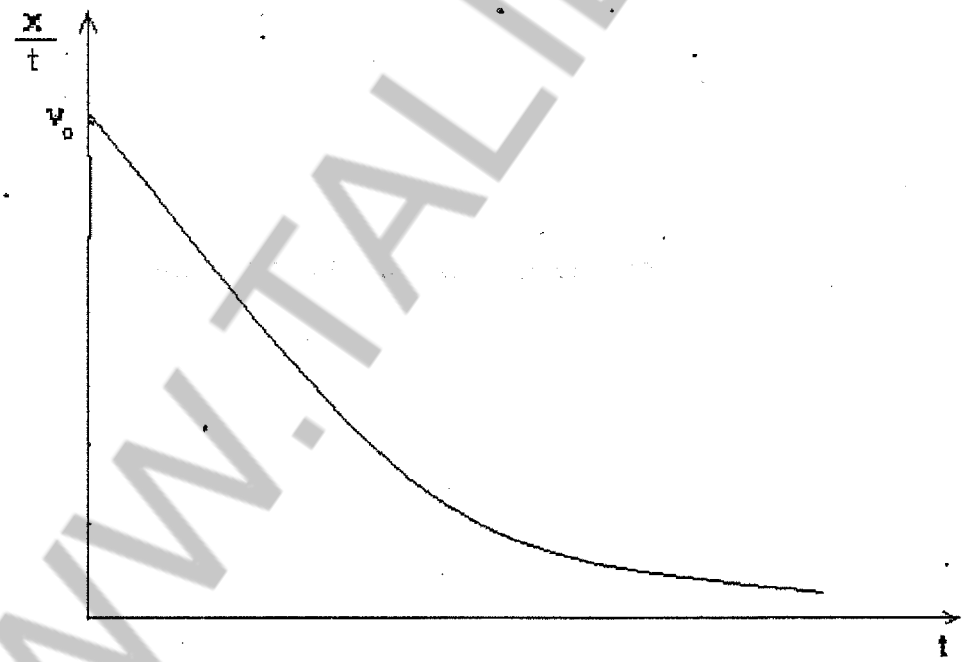
$$\Rightarrow \qquad v_0 = k_1 .[Fe^{3+}]. [I^-]^2$$

Initialement, l'ordre est égal à 1 + 2 = 3. Dans ce type de réaction, il est intéressant de pouvoir déterminer la vitesse initiale v_o. Pour cela, on procède de la façon suivante.

On pose : $[Fe^{2+}] = x = t.f(t)$

$$v = \frac{dx}{dt} = f(t) + t.f'(t) \qquad \text{lorsque } t \to 0,\ v \to v_o = f(0) = \lim_{t \to 0} \frac{x}{t}$$

On porte $\frac{x}{t}$ en fonction du temps et l'extrapolation à t = 0 donne v_o.

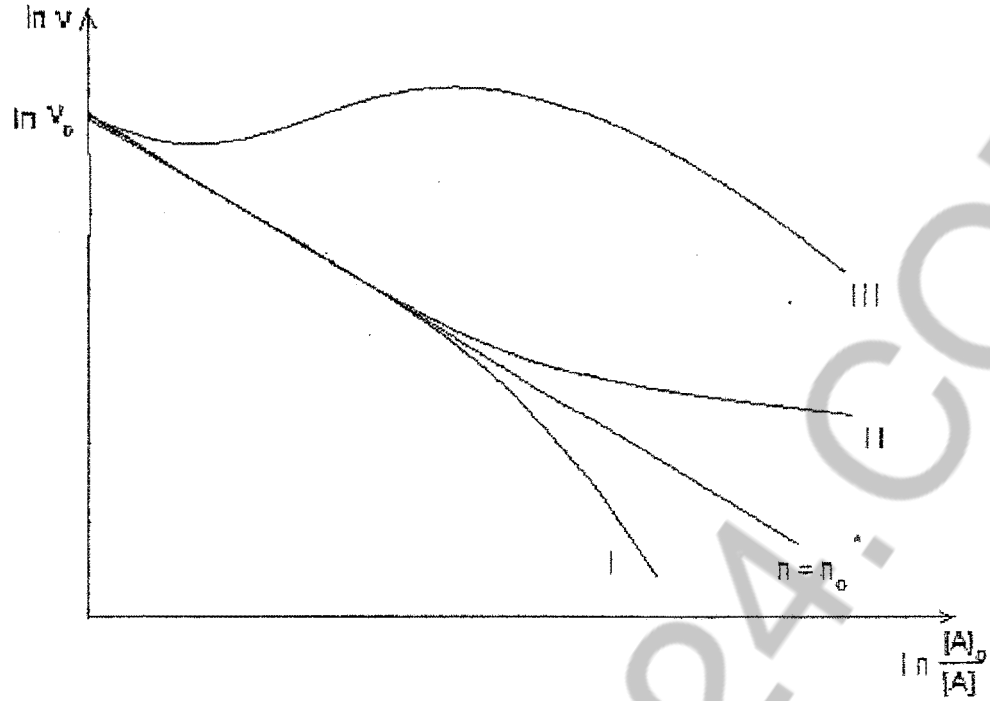


pour $v = k.[A]^n$ $\qquad \ln(v) = \ln(k) + n.\ln[A]$

$$\ln(v_o) = \ln(k) + n_o.\ln[A]_o$$

$$\ln(v_o) - \ln(v) = n . \ln\frac{[A]}{[A]_o} \quad \text{si } n = n_o$$

WWW.TALIB24.COM



Si on trouve une droite ⇒ la réaction admet un ordre $n = n_0$.

I : la réaction commence à ralentir (réaction auto-inhibée). Un produit de la réaction ralentit la vitesse de la réaction.

II : Il y a un produit qui accélère la réaction. La réaction est donc autocatalysée.

III : la vitesse de la réaction passe par un maximum. C'est le cas particulier d'une autocatalyse (enzyme).

VIII.6- Méthode utilisant des paramètres sans dimensions (Méthode de Powell)

C'est une méthode graphique universelle basée sur le fait qu'on met l'expression de la vitesse sous une forme qui ne dépend ni de k ni de a.

On a vu que :

- pour une réaction de décomposition : $A \rightarrow B + C$, ou bien

- une réaction quelconque dont les réactifs sont pris dans les proportions stoïchiométriques :

WWW.TALIB24.COM

	$\nu_A A$	+	$\nu_B B$	+	$\nu_C C$	$\rightarrow$	produits
$t=0$	$\nu_A a$		$\nu_B a$		$\nu_C a$		

l'expression de vitesse pour un ordre quelconque $n \neq 1$ s'écrit :

$$k.t = \frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{(a)^{n-1}}\right)$$

multiplions par a^{n-1} de part et d'autre, on obtient :

$$(n-1).k.t.(a)^{n-1} = \left(\frac{(a)^{n-1}}{(a-x)^{n-1}} - \frac{(a)^{n-1}}{(a)^{n-1}}\right)$$

En posant $\alpha = \frac{a-x}{x}$ et $\tau = k.t.(a)^{n-1}$ on obtient :

$$(n-1).\tau = \alpha^{1-n} - 1$$

Cette expression de dépend ni de k ni de a. Elle est sans dimension.

<u>Si n = 1</u>

$$\ln\frac{a-x}{a} = -k.t \quad \Rightarrow \quad \alpha = e^{-k.t} = e^{-\tau}$$

Explicitement Powell à tracé les courbes $\alpha=f(\tau)$. Pour un ordre n donné, il existe une relation unique entre α et τ.

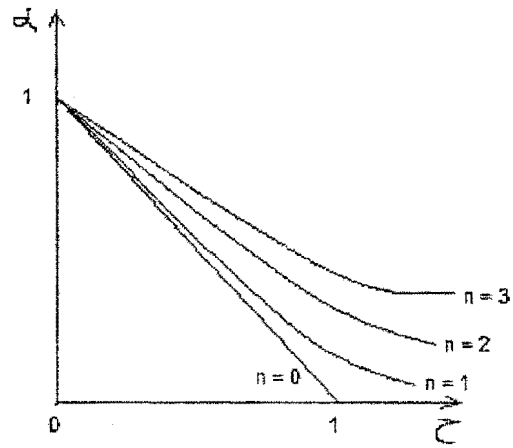
Pour $n = 0$ on a $\alpha = -\tau + 1$

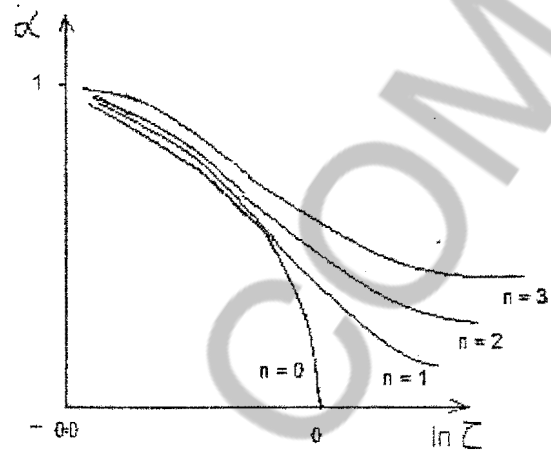
$n = 1$ $\alpha = e^{-\tau}$

$n = 2$ $\alpha = \frac{1}{\tau+1}$

$n = 3$ $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\tau+1}}$

WWW.TALIB24.COM





n = 0

$\alpha = -\tau + 1$ $\qquad$ $\alpha = 0$ pour $\tau = 1$ ($\ln(\tau) = 0$)

$\alpha = 1$ pour $\tau = 0$ ($\ln(\tau) = -\infty$)

$$\ln(\tau) = \ln(t) + \ln(k.a^{n-1})$$

Pour une réaction étudiée, on connaît α mesuré expérimentalement mais on ne connaît pas τ puisque τ est fonction de k et de n. Du moment qu'on connaît t, il existe une relation simple entre $\ln(\tau)$ et $\ln(t)$: $\ln(\tau) = \ln(t) + \ln(k.a^{n-1})$

Donc, en portant α en fonction de $\ln(t)$ au lieu de $\ln(\tau)$, on obtient une des courbes du diagramme mais décalée de $\ln(k.a^{n-1})$. L'exemple expérimental est figuré en pointillé. Il suffit de le faire coïncider avec les courbes théoriques pour déterminer l'ordre. Une fois l'ordre est connu, on peut facilement calculer k à partir de la valeur de la translation $\ln(k.a^{n-1})$.

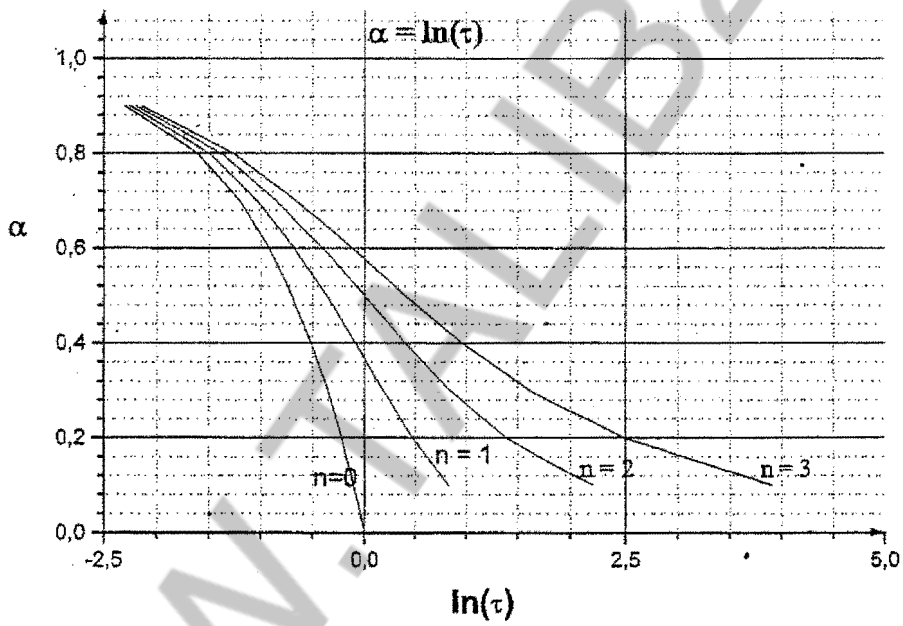
Dans le tableau ci-dessous, on reporte les valeurs de $\ln(\tau)$ calculés en fonction de α pour différentes valeur de l'ordre n.

		ln (τ)		
α	**n = 0**	**n = 1**	**n = 2**	**n = 3**
1.0000	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞
0.90000	-2.3026	-2.2504	-2.1972	-2.1432
0.80000	-1.6094	-1.4999	-1.3863	-1.2685

WWW.TALIB24.COM

0.70000	-1.2040	-1.0309	-0.84730	-0.65314
0.60000	-0.91629	-0.67173	-0.40547	-0.11778
0.50000	-0.69315	-0.36651	0.0000	0.40547
0.40000	-0.51083	-0.087422	0.40547	0.96508
0.30000	-0.35667	0.18563	0.84730	1.6205
0.20000	-0.22314	0.47589	1.3863	2.4849
0.10000	-0.10536	0.83403	2.1972	3.9020
0.0000	0.0000	3.4000e+38	3.4000e+38	88.029

Une représentation graphique de ces courbes $\alpha = f(\ln\tau))$ pour différentes valeurs de n est donné sur la figure ci-dessous.



WWW.TALIB24.COM

REACTIONS COMPLEXES

Ce sont des réactions qui comportent plusieurs étapes. Elles peuvent être soit des réactions réversibles, soit des réactions successives ou des réactions compétitives.

I- REACTIONS REVERSIBLES

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

Au fur et à mesure que la réaction avance dans le sens direct, il y a ralentissement dans le sens inverse. Par conséquent, il y a une vitesse dans le sens direct $\vec{v}$ et une vitesse dans le sens inverse $\overleftarrow{v}$.

La vitesse globale de la réaction est la composante de la vitesse directe et inverse.

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v}$$

A l'équilibre : $v = 0$ $\Rightarrow$ $\vec{v} = \overleftarrow{v}$

I.1- Réaction directe et inverse du 1ier ordre

	A	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	B
$t = 0$	a		b
t	a-x		b+x

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

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x)$$

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1}).x + (k_1 a - k_{-1} b)$$

en séparant les variables, on obtient : $\dfrac{dx}{-(k_1 + k_{-1}).x + (k_1 a - k_{-1} b)} = dt$

l'intégration de cette équation donne :

WWW.TALIB24.COM

$$\frac{1}{(k_1 + k_{-1})}\left[\ln(-(k_1+k_{-1}).x) + (k_1 a - k_{-1} b)\right]_o^x = t\Big]_o^t$$

on obtient finalement : $(k_1 + k_{-1}).t = \ln\left(\frac{k_1 a - k_{-1} b}{-(k_1 + k_{-1}).x + k_1 a - k_{-1} b}\right)$

Cette équation est très peu utilisée. On préfère travailler à l'équilibre.

	A	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	B
$t = 0$	a		b
t	a-x		b+x
t_{eq}	$a-x_e$		$b+x_e$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x)$$

à $t = t_{eq}$, on a $x = x_e$ $\Rightarrow$ $v = 0$ et $k_1(a-x_e) = k_{-1}(b+x_e)$

on remarque que : $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_e}{a - x_e} = K_C$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) = k_1(a-x) - k_1.\frac{a-x_e}{b+x_e}.(b+x)$$

$$= \frac{k_1}{b+x_e}.[ab+ax_e-bx-x_ex-ab-ax+bx_e+x_ex] = \frac{k_1}{b+x_e}.[ax_e-bx-ax+bx_e]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{b+x_e}.[ax_e-bx-ax+bx_e] = \frac{k_1}{b+x_e}.[(ax_e+bx_e)-(a+b)x]$$

$$\frac{dx}{[(ax_e+bx_e)-(a+b)x]} = \frac{k_1}{b+x_e}.dt$$

$$-\frac{1}{(a+b)}.\ln[-(a+b)x+ax_e+bx_e] + cte = \frac{k_1}{b+x_e}.t$$

à $t = 0$, $x = 0$ $\Rightarrow$ $cte = \frac{1}{(a+b)}.\ln[ax_e+bx_e]$

WWW.TALIB24.COM

$$\frac{1}{(a+b)}.\ln\left[\frac{[ax_e+bx_e]}{[-(a+b)x+ax_e+bx_e]}\right] = \frac{k_1}{b+x_e}.t$$

$$\ln\left[\frac{-(a+b).x}{(a+b).x_e}+1\right] = -\frac{(a+b)}{(b+x_e)}.k_1.t$$

$$\Rightarrow \qquad x = x_e.\left(1 - e^{-\frac{(a+b)}{(b+x_e)}.k_1.t}\right)$$

I.2- Réaction directe du second ordre et inverse du 1ier ordre

	A	+	B	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	C
$t=0$	a		a		0
t	a-x		a-x		x
t_{eq}	$a-x_e$		$a-x_e$		x_e

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{dx}{dt} = k_1[A].[B] - k_{-1}[C]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_{-1}.x$$

à $t = t_{eq}$, on a $v = 0$ et $x = x_e$ $\Rightarrow$ $0 = k_1(a-x_e)^2 - k_{-1}.x_e$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{(a-x_e)^2} = K_C \qquad \text{et} \qquad k_{-1} = \frac{(a-x_e)^2}{x_e}k_1$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e}.\left[x_e.(a-x)^2 - (a-x_e)^2.x\right] = \frac{k_1}{x_e}.\left[(a^2x_e - 2ax_ex + x_ex^2 - a^2x + 2ax_ex - x_e^2x\right]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e}.\left[a^2(x_e-x) - x_ex(x_e-x)\right] = \frac{k_1}{x_e}.\left[(a^2 - x_ex).(x_e-x)\right] = k_1.(\frac{a^2}{x_e} - x).(x_e-x)$$

Cette équation qui possède la même forme qu'une équation du second ordre, s'intègre facilement pour donner pour donner :

$$k_1.t = \frac{x_e}{a^2-x_e^2}.\ln\left[\frac{x_e(a^2-x_ex)}{a^2(x_e-x)}\right]$$

WWW.TALIB24.COM

I.3- Réaction directe et inverse du second ordre

	A	+	B	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	C	+	D
$t=0$	a		a		0		0
t	a-x		a-x		x		x
t_{eq}	$a-x_e$		$a-x_e$		x_e		x_e

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_{-1}.x^2$$

à $t = t_{eq}$, on a $v = 0$ et $x = x_e$ $\Rightarrow$ $0 = k_1(a-x_e)^2 - k_{-1}.x_e^2$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e^2}{(a-x_e)^2} = K_C \qquad \text{et} \qquad k_{-1} = \frac{(a-x_e)^2}{x_e^2}k_1$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2}\left[x_e^2.(a-x)^2 - (a-x_e)^2x^2\right] =$$

$$= \frac{k_1}{x_e^2}\left[(a^2x_e^2 - 2ax_e^2x + x_e^2x^2 - a^2x^2 + 2ax_ex^2 - x_e^2x^2\right]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2}\left[a^2(x_e^2 - x^2) - 2ax_ex(x_e - x)\right] = \frac{k_1}{x_e^2}a(2x_e - a)(x_e - x)\left(\frac{ax_e}{2x_e - a} - x\right)$$

Cette équation de vitesse est mathématiquement semblable à celle des réactions simples du second ordre.

On obtient finalement :

$$k_1.t = \frac{x_e}{2a(a-x_e)}.\ln\left[\frac{(a-2x_e)x + ax_e}{a(x_e - x)}\right]$$

II- REACTIONS SUCCESSIVES

Ce sont des réactions qui s'effectuent en étapes successives avec formation de produits intérmédiaires.

	A	$\rightarrow$	B	$\rightarrow$	C
$t=0$	a		0		0
t	$a-x$		$x-y$		y

Supposant que les vitesses des deux étapes sont du premier ordre

WWW.TALIB24.COM

① $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$ ② $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$ ③ $\frac{d[C]}{dt} = k2[B]$

$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$ $\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y)$ $\frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$

① $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = k_1.dt$

L'intégration de cette équation donne :

$$(a-x) = a.e^{-k_1 t} \quad \text{D'où} \quad x = a.(1-e^{-k_1 t})$$

③ $\frac{dy}{dt} = k_2 x - k_2 y) \Rightarrow \frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 x$

La résolution de cette équation sans second membre donne :

$\frac{dy}{dt} + k_2 y = 0 \Rightarrow y = N.e^{-k_2 t}$ Comme solution ce cette équation

La résolution de cette équation avec second membre donne :

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 x \quad \text{avec} \quad y = N(t).e^{-k_2 t}$$

$$N'(t).e^{-k_2 t} - k_2 N(t).e^{-k_2 t} + k_2 N(t).e^{-k_2 t} = k_2 x = k_2.a.(1-e^{-k_1 t})$$

$$N'(t) = k_2.a.(e^{k_2 t} - e^{(k_2-k_1)t}$$

$$N(t) = k_2.a.(\frac{e^{k_2 t}}{k_2} - \frac{e^{(k_2-k_1)t}}{k_2-k_1}) + cte$$

$$y = N(t).e^{-k_2 t} = a - \frac{k_2.a}{k_2-k_1}e^{-k_1 t} + cte.e^{-k_2 t}$$

à $t = 0$, on a $y = 0$

$$0 = a - \frac{k_2.a}{k_2-k_1} + cte \Rightarrow cte = \frac{k_2.a - a.(k_2-k_1)}{k_2-k_1} = \frac{k_1.a}{k_2-k_1}$$

$$y = a\left[1 - \frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2 t}\right] = a\left[1 - \frac{k_2.e^{-k_1 t} - k_1.e^{-k_2 t}}{k_2-k_1}\right]$$

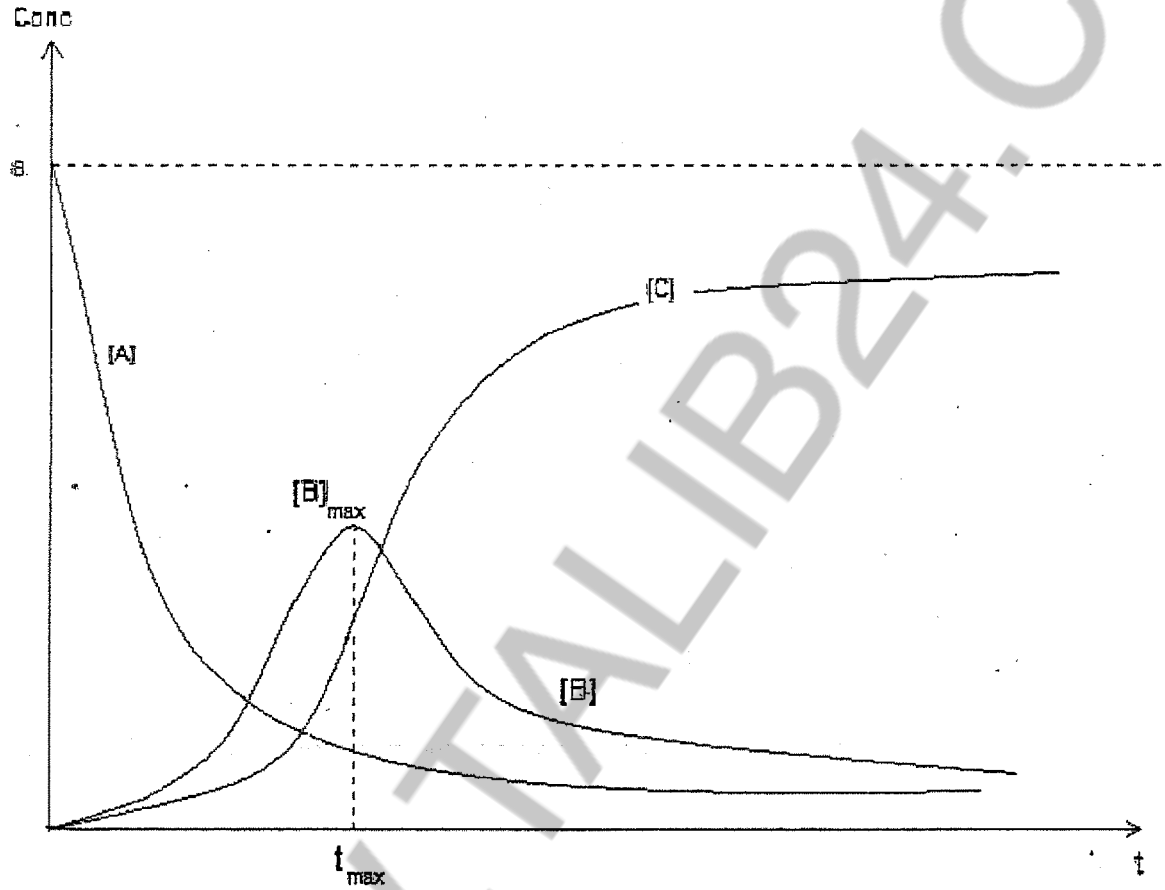
WWW.TALIB24.COM

$$[A]_t = a - x = a.e^{-k_1 t}$$

$$[C] = y = a\left[1 - \frac{k_2.e^{-k_1 t} - k_1.e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right]$$

$$[B] = x - y = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}.\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

Représentation graphique :



On remarque que :

- L'équation donnant [A] est une exponentielle décroissante
- L'équation donnant [B] montre que sa concentration ne s'accumule pas indéfiniment. Elle passe par un maximum que l'on peut calculer : $\frac{d[B]}{dt} = 0$. Ce qui permet de calculer $[B]_{max}$ qui est obtenu pour un temps t qu'on appelle t_{max}, tel que : $t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1}.\ln\frac{k_2}{k_1}$

WWW.TALIB24.COM

On trouve la valeur de B au bout de cet instant :

$$[B]_{max} = a.\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1-k_2}}$$

Le maximum de [B] est d'autant plus accentué que la deuxième étape $B \xrightarrow{k_2} C$ est plus lente c'est-à-dire $k_2 << k_1$.

- La concentration en [C] est conditionnée par celle de [B]. Elle ne devient significative qu'après une période d'induction, autant plus longue que $[B]_{max}$ est accentué. La courbe [C] présente un point d'inflexion que l'on peut calculer à partir de la dérivée seconde :

$$\frac{d^2y}{dt^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k_2 - k_1}.\ln\frac{k_2}{k_1}$$

Cas particulier :

1- <u>$k_1 >> k_2$</u> $\qquad e^{-k_1 t} << e^{-k_2 t}$

$$[B] = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}.\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right] \approx \frac{a.k_1}{k_1}.\left[e^{-k_2 t}\right] \approx a.e^{-k_2 t}$$

$$\Rightarrow \qquad [B] >> [A] = a.e^{-k_1 t}$$

A un certain moment [A] devient presque égal à zéro.

$$[C] = a\left[1 - \frac{k_2.e^{-k_1 t} - k_1.e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right] \approx a.\left(1 - e^{-k_2 t}\right)$$

L'étape $B \xrightarrow{k_2} C$ est l'étape la plus lente, et c'est celle-ci qui implose sa vitesse au système (c'est l'étape régulatrice).

2- <u>$k_2 >> k_1$</u> $\qquad e^{-k_2 t} << e^{-k_1 t}$

B ne peut pas s'accumuler, une fois formé.

$[A] = a.e^{-k_1 t}$

WWW.TALIB24.COM

$$[B] = \frac{a.k_1}{k_2 - k_1}.\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right] \approx \frac{a.k_1}{k_2}.\left[e^{-k_1 t}\right] = \frac{k_1}{k_2}.[A]$$

[B] est très faible que [A]

[C] = ?

$$a = [A] + [B] + [C] \approx [A] + [C] \qquad \text{car [B] est négligeable.}$$

$$[C] = a - [A] = a.(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \text{avec} \quad [B] = \frac{k_1}{k_2}.[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

Donc, on peut lui appliquer l'approximation de l'état stationnaire.

WWW.TALIB24.COM

THEORIE DES REACTIONS ELEMENTAIRES

I- INTRODUCTION

Les expressions de vitesse obtenues dans le premier chapitre ont été obtenues à partir d'un mécanisme réactionnel composé d'une séquence de réaction élémentaire établie à partir des résultats expérimentaux.

La théorie des réactions élémentaires fait appel dans la plupart des cas à la théorie cinétique des gaz. Cette théorie ne donne des résultats satisfaisants que dans le cas des réactions en phase gazeuse.

II- THEORIE DES REACTIONS BIMOLECULAIRES

Pour que deux molécules A et B donnent lieu à une réaction chimique, nous admettons :

- qu'elles entrent en collision l'une avec l'autre,
- que ces molécules sont des sphères rigides, n'interagissant pas l'une avec l'autre (pas d'influence à distance),
- que leurs diamètres 2r sont indépendants de la nature et des propriétés de la collision,
- que seules les collisions mettant en jeu des énergies cinétiques supérieures à une énergie critique minimale donnent lieu à des réactions chimiques.

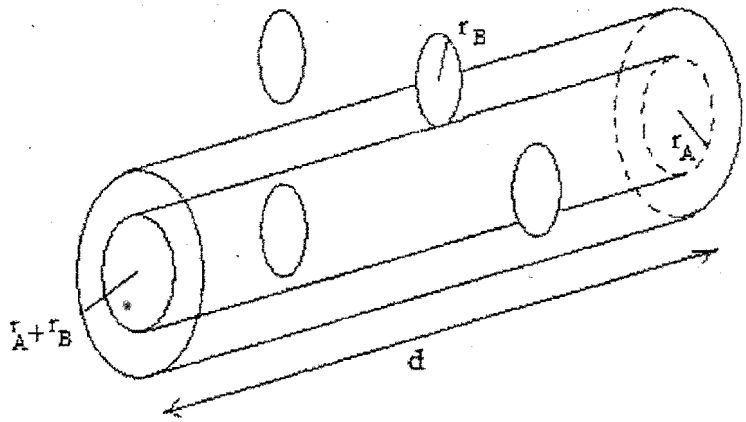
II.1- Vitesse de collision bimoléculaire :

$$A\,(g) \quad + \quad B\,(g) \quad \rightarrow \quad \text{produits}\,(g)$$

Soit un gaz constitué par deux types de molécules A et B est en équilibre thermique. Le diamètre de ces molécules est respectivement $2r_A$ et $2r_B$.

Considérons une molécule A, se déplaçant dans un gaz contenant n_B molécules de B par unité de volume. Supposons que les molécules de B sont au repos. La section efficace de collision entre une molécule de A et une molécule de B σ_{AB} est liée aux rayons r_A et r_B par la relation : $\sigma_{AB} = \pi\,(r_A + r_B)^2$.

WWW.TALIB24.COM



$$v_{A/B} = \frac{d}{t}$$

L'espace à l'intérieur duquel une molécule de A peut entrer en collision avec les molécules de B, pendant un intervalle de temps de 1 s est le volume balayé par la molécule A. Soit $v_{A/B}$, la vitesse relative moyenne de A/B, le nombre de collision entre une molécule A et les molécules B est, par seconde égal à :

$$v_{col.} = n_B.\sigma_{AB}.v_{A/B} = .\ n_B.v_{A/B}.\pi.(r_A+r_B)^2.$$

D'après la loi de distribution de vitesse de Maxwell Boltzman :

$$v_{A/B} = \sqrt{\frac{8.k.T}{\pi.\mu}}$$ μ : masse réduite du système

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{m_A.m_B}{m_A + m_B}$$

Si on a n_A molécules de A :

$$vc_{ol.} = n_B.\sigma_{AB}.v_{A/B} = .\ n_B.v_{A/B}.\pi.(r_A+r_B)^2.$$

$$v_{col._{A \leftrightarrow B}} = n_A.n_B.\sigma_{AB}.v_{A/B}$$

$$v_{col._{A \leftrightarrow B}} = n_A.n_B.\pi.(r_A + r_B)^2.v_{A/B}$$

$$= n_A.n_B.\pi.(r_A + r_B)^2.\sqrt{\frac{8.k.T}{\pi.\mu}}$$

$$= (r_A + r_B)^2.\sqrt{\frac{8.\pi.k.T}{\mu}}.n_A.n_B$$

On pose : $Z_{AB} = (r_A + r_B)^2.\sqrt{\frac{8.\pi.k.T}{\mu}}$ fréquence de collision

$$v_{col._{A \leftrightarrow B}} = Z_{AB}.n_A.n_B$$ nombre de choc

WWW.TALIB24.COM

II.2- Fraction de collision efficace

Parmi tous les chocs qui ont lieu entre A et B, seule la fraction ayant une énergie supérieure à ε_c donnera une réaction chimique. Cette fraction peut être calculée à partir de la relation de distribution de Boltzman :

$$n = n_o . e^{-\frac{\varepsilon_c}{\bar{k}.T}} \qquad E_c = \varepsilon_c . \mathcal{N} \qquad \mathcal{N} : \text{nombre d'Avogadro}$$

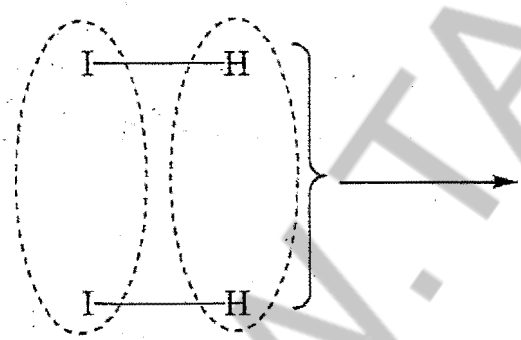
$$= n_o . e^{-\frac{E_c}{R.T}} \qquad \bar{k} = \frac{R}{\mathcal{N}} \qquad \bar{k} : \text{constante de Boltzman}$$

Vitesse de réaction : $v = Z_{AB} . e^{-\frac{Ec}{R.T}} . n_A . n_B$

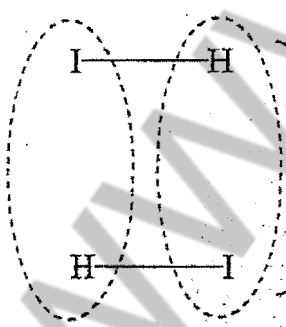
$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 . \sqrt{\frac{8.\pi.\ k.T}{\mu}} \qquad \text{fréquence de collision}$$

$$k_{th} = Z_{AB} . e^{-\frac{Ec}{R.T}}$$

<u>Remarque</u> :



$\longrightarrow$ $I_2 + H_2$ (les atomes sont du même côté)



$\xrightarrow{\text{pas de réaction}}$ 2IH (si les 2 molécules sont orientées différemment)

L'orientation des molécules joue un rôle important, en plus de l'énergie critique minimale.

WWW.TALIB24.COM

Il est indispensable que l'orientation des molécules soit satisfaisante. Le nombre de choc efficace est d'autant plus faible que les molécules sont complexes (ayant plusieurs orientations dans l'espace). On tient compte de cette difficulté en introduisant dans l'expression de vitesse un facteur P, appelé facteur stérique ou de probabilité, qui évalue la probabilité d'avoir une orientation favorable.

- Atomes : $P \approx 1$

  Molécules simples : $P \approx 0{,}4 - 0{,}6$

  Molécules complexes : $P \approx 10^{-10}$

$$v = P.Z_{AB}.e^{-\frac{Ec}{R.T}}.n_A.n_B \qquad \text{et} \qquad k_{th} = P.Z_{AB}.e^{-\frac{Ec}{R.T}}$$

$$Ea = -\frac{d(\ln k)}{d(1/RT)} = -\frac{d\left(\ln(P.Z_{AB}.e^{-\frac{Ec}{R.T}})\right)}{d(1/RT)}$$

$$Ea = Ec + \frac{1}{2}.R.T$$

$$A = k.e^{\frac{Ea}{R.T}} = P.Z_{AB}.e^{-\frac{Ec}{RT}}.e^{\frac{Ea}{RT}} = P.Z_{AB}.e^{-\frac{Ec-Ea}{RT}}$$

$$A = P.Z_{AB}.e^{\frac{1}{2}}$$

$$P = \frac{A}{Z_{AB}.e^{\frac{1}{2}}}$$

II- THEORIE DE L'ETAT DE TRANSITION OU DU COMPLEXE ACTIVE (EYRING)

La théorie de collision considère l'énergie des espèces réactives juste avant le choc. Elle ne se préoccupe pas de ce qui se passe pendant la durée très brève du choc ni de ce qui différencie, du point de vue chimique, un choc efficace d'un choc inefficace.

WWW.TALIB24.COM

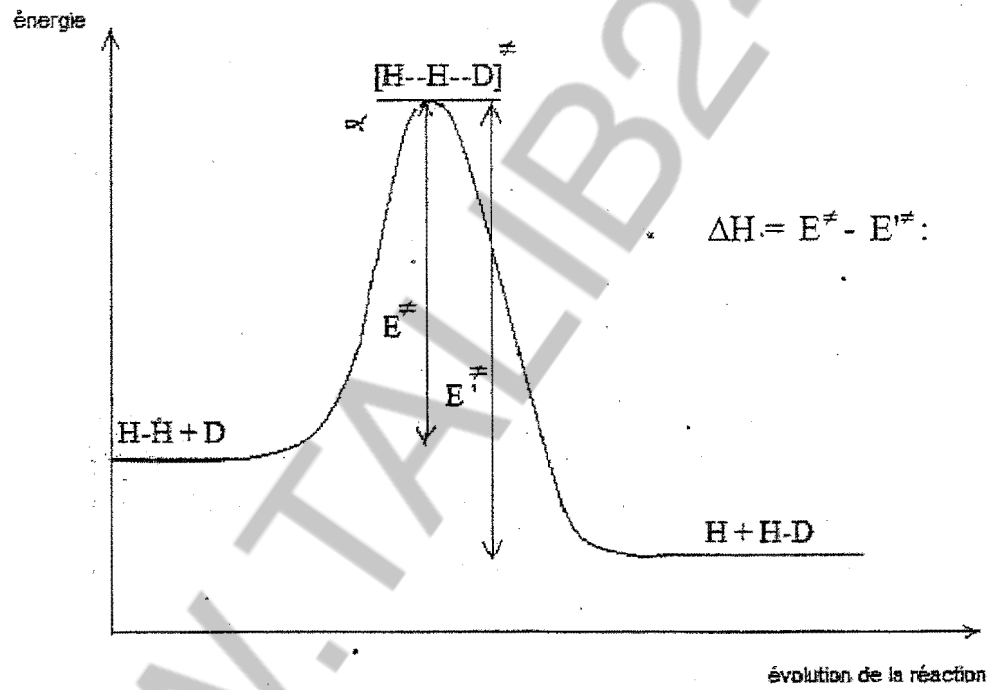
Dans ce dernier cas, les espèces réactives gardent leur individualité. Au contraire, au cours d'un choc efficace, il se forme un édifice transitoire, appelé complexe activé qui peut soit se transformer en produits soit revenir aux réactifs initiaux.

$$A + B \rightleftharpoons [A----B]^{\#} \longrightarrow C + D$$

L'état de transition ou complexe activé est considéré comme une espèce chimique réelle qu'on peut traiter thermodynamiquement.

Ex :

$$H\text{-}H + D \rightleftharpoons [H--H--D]^{\#} \xrightarrow{k'} H + H\text{-}D$$



α : temps nécessaire que met le complexe activé pour se transformer en produits.

$E^{\neq}$: énergie d'activation de la réaction dans le sens direct.

$E'^{\neq}$: énergie d'activation de la réaction dans le sens inverse.

$\Delta H = E^{\neq} - E'^{\neq}$: chaleur de la réaction

WWW.TALIB24.COM

$$A + B \rightleftharpoons C^{\#} \xrightarrow{k'} \text{produits}$$

$$K_C^{\neq} = \frac{[C^{\neq}]}{[A].[B]}$$

D'après la cinétique formelle : $v = k'.[C^{\neq}]$ et comme $[C^{\neq}] = K_C^{\neq}.[A].[B]$

$v = k'.K_C^{\neq}.[A].[B] = k_{exp.}[A].[B]$ avec $k_{exp.} = k'.K_C^{\neq}$

en principe $K_C^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{o\neq}}{R.T}}$ et $\Delta G^{o\neq} = \Delta H^{o\neq} - T\Delta S^{o\neq}$

k' est la constante de vitesse correspondant au passage de : $C^{\neq} \xrightarrow{k'}$ produits

D'après la thermodynamique statistique :

$\bar{k} = 1{,}34\ 10^{-23}\ j.K^{-1}$ cte de Boltzman

$k' = \frac{\bar{k}.T}{h}$ $h = 6{,}624\ 10^{-34}\ j.s$ cte de planck

T : température

$$v = \frac{\bar{k}.T}{h}.e^{-\frac{\Delta G^{o\neq}}{R.T}}.[A].[B]$$

Vitesse absolue de la réaction : $v = \frac{\bar{k}.T}{h}.e^{-\frac{\Delta H^{o\neq}}{R.T}}.e^{\frac{\Delta S^{o\neq}}{R.}}.[A].[B]$

Constante de vitesse théorique : $k_{th} = \frac{\bar{k}.T}{h}.e^{-\frac{\Delta H^{o\neq}}{R.T}}.e^{\frac{\Delta S^{o\neq}}{R.}}$

$$k_{exp} = k_{th}$$

$$\frac{d\ln k_{exp}}{dt} = \frac{d\ln k_{th}}{dt} \Leftrightarrow \frac{\Delta Ea}{RT^2} = \frac{\Delta H^{o\neq} + RT}{RT^2} = \frac{\Delta H^{o\neq}}{RT^2} + \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta Ea = \Delta H^{o\neq} + R.T$$

WWW.TALIB24.COM

$$\ln k_{th} = \ln k_{exp}$$

$$\ln\frac{\bar{k}.T}{h} - \frac{\Delta H^{o\neq}}{RT} + \frac{\Delta S^{o\neq}}{R} = \ln A - \frac{\Delta Ea}{RT}$$

$$\ln\frac{\bar{k}.T}{h} - \frac{\Delta Ea}{RT} + 1 + \frac{\Delta S^{o\neq}}{R} = \ln A - \frac{\Delta Ea}{RT}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S^{o\neq} = R.\left[\ln A - \ln\frac{\bar{k}.T}{h} - 1\right]$$

D'après la théorie de collision :

$$\frac{\bar{k}.T}{h}.e^{-\frac{\Delta Ea}{R.T}+1}.e^{\frac{\Delta S^{o\neq}}{R.}} = = P.(r_A + r_B)^2.\sqrt{\frac{8.\pi.k.T}{\mu}}.e^{-\frac{Ea}{R.T}+\frac{1}{2}}$$

Cette relation montre que le facteur stérique P dépend de l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$.

III- REACTIONS EN CHAINE

On peut déclencher une réaction chimique, par irradiation à l'aide d'une source émettant un rayonnement d'énergie suffisante (photochimie hν), ou bien par un processus thermique (Δ). Les molécules se scindent pour donner lieu à la formation de radicaux libres ou d'atomes qui peuvent se combiner en suite différemment.

Il existe plusieurs étapes :

1- Initiation

C'est l'étape de formation des centres actifs. L'énergie d'une telle étape est très élevée (Ea ≈ 30 à 60 Kcal/mol)

2- Propagation

Ce sont les étapes dans les quelles se propagent les centres actifs

WWW.TALIB24.COM

$$R^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet \rightarrow R_1^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet$$

$$\left.\begin{array}{l} R_1^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet \rightarrow R_2^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet \\ R_2^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet \rightarrow R_3^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet \\ R_3^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet \rightarrow R_4^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet \\ \\ R_i^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet \rightarrow R_1^{\bullet} + \bullet\bullet\bullet\bullet \end{array}\right\} \text{maillon de chaîne}$$

Ea est relativement faible (≈ 10 Kcal/mol). Ce sont des réactions très rapides car le radical libre est très réactif.

3- Transfert

$$C_2H_6 \xrightarrow{\Delta} 2\,{}^{\bullet}CH_3$$

$${}^{\bullet}CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + {}^{\bullet}C_2H_5 \quad \text{transfert}$$

$$\left.\begin{array}{l} {}^{\bullet}C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + {}^{\bullet}H \\ {}^{\bullet}H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + {}^{\bullet}C_2H_5 \end{array}\right\} \text{maillon de chaîne}$$

${}^{\bullet}CH_3$ n'est pas porteur de chaîne car il se détruit rapidement pour donner ${}^{\bullet}C_2H_5$. Le porteur de chaîne est ${}^{\bullet}C_2H_5$.

Les produits de la réaction sont C_2H_4 et H_2 car ils se répètent l fois.

La longueur de chaîne l représente le nombre de cycles ou de maillon de chaîne auxquels peut participer en moyenne un radical depuis sa formation jusqu'à sa disparition dans la réaction de rupture.

$$l = \frac{\text{vitesse de disparition des réactifs}}{\text{vitesse de formation des radicaux dans l'étape d'initiation}}$$

WWW.TALIB24.COM

4- Rupture de chaîne

C'est la recombinaison des radicaux libres pour donner des molécules stables

$$R^{\bullet} + R^{\bullet'} \rightarrow R_1^{\bullet} - R^{\bullet'} \qquad Ea \approx 0 \text{ Kcal/mol}$$

<u>Ex</u> : Pyrolyse des hyrocarbures (seule action de la chaleur)

<u>Initiation</u> :

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\,{}^{\bullet}CH_3 \qquad E_1 = 350 \text{ kj}$$

<u>Propagation</u> :

transfert $\quad {}^{\bullet}CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + {}^{\bullet}C_2H_5 \qquad E_2 = 33 \text{ kj}$

maillon de chaîne
$$\begin{cases} {}^{\bullet}C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H^{\bullet} & E_3 = 167 \text{ kj} \\ H^{\bullet} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + {}^{\bullet}C_2H_5 & E_4 = 29 \text{ kj} \end{cases}$$

<u>Rupture de chaîne</u> :

$$2\,{}^{\bullet}C_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10} \qquad E_5 = 0 \text{ kj}$$

Les espèces intermédiaires sont ${}^{\bullet}CH_3$, $H^{\bullet}$ et ${}^{\bullet}C_2H_5$. On leur applique l'approximation de l'état stationnaire.

① $$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = k_3.[{}^{\bullet}C_2H_5] - k_4.[H^{\bullet}].[C_2H_6] = 0$$

② $$\frac{d[{}^{\bullet}CH_3]}{dt} = 2k_1.[C_2H_6] - k_2.[{}^{\bullet}CH_3].[C_2H_6] = 0$$

③ $$\frac{d[{}^{\bullet}C_2H_5]}{dt} = k_2.[{}^{\bullet}CH_3].[C_2H_6] - k_3.[{}^{\bullet}C_2H_5] + k_4.[H^{\bullet}].[C_2H_6] - 2k_5.[{}^{\bullet}C_2H_5]^2 = 0$$

WWW.TALIB24.COM

① + ② + ③ $\Rightarrow$

$$[^{\bullet}C_2H_5]=\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.\sqrt{[C_2H_6]} \qquad [H^{\bullet}]=\frac{k_3}{k_4}\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{-\frac{1}{2}} \qquad [^{\bullet}CH_3] = 2\frac{k_1}{k_2}$$

<u>Détermination des différentes équations de vitesse.</u>

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3.[^{\bullet}C_2H_5] = k_3.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.\sqrt{[C_2H_6]}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_4.[H^{\bullet}].[C_2H_6] = k_4.\frac{k_3}{k_4}.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{-\frac{1}{2}}.[C_2H_6] = k_3.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.\sqrt{[C_2H_6]}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2.[^{\bullet}CH_3].[C_2H_6] = k_2.\frac{2k_1}{k_2}.[C_2H_6] = 2k_1.[C_2H_6]$$

$$\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = k_5.[^{\bullet}C_2H_5]^2 = k_5.\frac{k_1}{k_5}.[C_2H_6] = k_1.[C_2H_6]$$

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1.[C_2H_6] + k_2.[C_2H_6][^{\bullet}CH_3] + k_4.[C_2H_6]\frac{k_3}{k_4}.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 3.k_1.[C_2H_6] + k_3.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{\frac{1}{2}}$$

On remarque qu'il y a deux contributions ; donc 2 réactions, d'après le nombre de termes qui s'additionne dans la vitesse de la réaction :

$$v_{H_2} + v_{CH_4}$$

$$C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_4 \qquad v_{H_2} = v_{C_2H_4}.$$

$$3C_2H_6 \rightarrow 2CH_4 + C_4H_{10} \qquad v_{CH_4} = 2.v_{C_4H_{10}}$$

Les produits fondamentaux sont ceux qui apparaissent dans le maillon de chaîne puisqu'ils se répètent l fois.

WWW.TALIB24.COM

$$l = \frac{\text{vitesse de disparition de } C_2H_6}{\text{vitesse d'apparition de } {}^{\bullet}CH_3} = \frac{3.k_1.[C_2H_6] + k_3.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{\frac{1}{2}}}{2.k_1.[C_2H_6]}$$

$$l = \frac{3}{2} + \frac{k_3}{k_1}.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{\frac{1}{2}}$$

Remarque :

Si l est grand, on fait l'approximation suivante :

La vitesse de propagation est supérieure à la vitesse d'initiation ($v_p >> v_i$).

$\Rightarrow$ $k_1 << k_3$. On néglige $3k_1[C_2H_6]$

$$l = \frac{k_3.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{\frac{1}{2}}}{2.k_1.[C_2H_6]} = \frac{k_3}{2.k_1}.\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.[C_2H_6]^{-\frac{1}{2}}$$

C_4H_{10} et CH_4 sont les produits mineurs de la réaction car ils n'apparaissent pas dans le maillon de chaîne.

H_2 et C_2H_4 sont les produits majeurs et fondamentaux car ils sont produits **L** fois.

WWW.TALIB24.COM