

Table de matière

Préface	1
---------------	---

Chapitre I: Réactions Chimiques Homogènes

I. 1. Cinétique chimique	2
I.2. Définition de la vitesse de réaction	2
I.2.1. Vitesse absolue	2
I.2.2. Vitesse spécifique	5
I.2.3. Vitesse instantanée	6
I.2.4. Vitesse de réaction initiale	7
I.3. Définition des avancements de la réaction	8
I.3.1. Avancement de la réaction (degré d'avancement)	8
I.3.2. Taux de conversion	8
I.3.3. Avancement généralisé	9
I.4. Méthodes expérimentales d'étude de la cinétique d'une réaction	10
I.4.1. Méthodes chimiques	10
I.4.2. Méthodes physiques	10
I.5. Facteurs expérimentaux influençant la vitesse	10
I.6. Exercices d'application	11

Chapitre II: Influence des Concentrations et de la Température sur la Vitesse

II.1. Facteurs de la cinétique	12
II. 2. Influence de la concentration	12
II. 2. 1. Loi de vitesse et ordre d'une réaction	12
II. 2. 2. Molécularité et stœchiométrie d'une réaction.....	13
II. 2.3. Règle de VANT'HOFF	15
II. 3. Influence de la température	15
II. 3. 1. Loi d'Arrhenius	15
II. 3. 2. Énergie d'activation	16
II.4. Exercices d'application	17

Chapitre III: Cinétique Formelle des Réactions Simples

III.1. Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné	18
III.1.1. Réaction d'ordre 0.....	19
III.1.2. Réaction d'ordre 1.....	20
III.1.3. Réaction d'ordre 2.....	22
III.1.3.1. Cas où la vitesse s'exprime en fonction d'un seul réactif	23
III.1.3.2. Cas où la vitesse s'exprime en fonction des deux réactifs	24
III.1.4. Réaction d'ordre n.....	27
III.2. Temps de demi-réaction	28
III.3. Détermination des ordres de réactions.....	30
III.3.1. Méthodes de détermination de l'ordre par Intégration	30
III.3.2. Méthode différentielle.....	31
III.3.3. Méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre	32
III.4. Exercices d'application.....	34

Chapitre IV: Réactions Composés

IV.1. Réactions composées.....	36
IV.2. Réactions opposées réversibles (équilibrées)	37
IV.2.1. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1	37
IV.2.2. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1	40
IV.2.3. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2 (cas le plus fréquent).....	43
IV.3. Réactions parallèles	45
IV.3.1. Réactions jumelles d'ordre 1	45
IV.3.2. Réaction jumelles d'ordres 2	49
IV.3.3. Réactions parallèles compétitives	51
IV.4. Réactions successives	52
IV.4.1. Cas où les deux réactions sont d'ordre 1	53
IV.5. Exercices d'application.....	56

Chapitre V: Mécanismes Réactionnels

V.1. Notion de mécanisme réactionnel	58
V.2. V.2. Intermédiaires réactifs.....	58
V.3. Classification des réactions complexes	58
V.3.1. Réactions par stade ou réactions à séquences ouvertes	58

V.3.2. Réactions en chaîne ou réactions à séquences fermées	59
V.3.2.1. Etape d'initiation (amorçage) propagation	60
V.3.2.2. Etape de propagation	60
V.3.2.3. Etape de rupture (terminaison).....	61
V.4. Méthode d'approximation (AECD).....	61
V.4.1. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD).....	62
V.4.1.1. Principe de l'étape déterminante.....	62
V.4.2. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)	62
V.5. Exercice d'application	64

Chapitre VI: Théories Cinétiques

VI.1. Introduction.....	67
VI.2. Théorie des collisions moléculaires (chocs)	67
VI.3. Théorie du complexe activé (théorie d'Eyring)	72
VI.4. Théorie de réactions pseudo-mono moléculaires (Théorie de Lindemann-Hinshelwood)...74	
VI.5. Exercice d'application	76

Chapitre VII: Catalyse Homogène

VII.1. Introduction.....	77
VII.2. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?	77
VII.3. Différents types de catalyse	78
VII.3.1. Catalyse hétérogène	78
VII.3.2. Catalyse homogène	78
VII.4. Mécanismes de la catalyse homogène.....	79
VII.4.1. Mécanisme à étape successives	80
VII.4.2. Mécanisme avec formation de complexe intermédiaire	81
VII.5. Cas typiques de catalyse.....	81
VII.5.1. Catalyse acido-basique	81
VII.5.2. Catalyse enzymatique	82
VII.5.2.1. Modèle cinétique de Michaelis-Menten	83
Références bibliographiques	

Préface

La cinétique chimique est la branche de la chimie qui étudie l'évolution de l'avancement d'une réaction au cours du temps. Lorsqu'une réaction chimique se déroule, le passage de l'état initial à l'état final ne se fait pas de manière instantanée, mais nécessite un certain temps, qui peut varier en fonction des conditions de la réaction et de la nature des réactifs. Cette discipline permet d'analyser les mécanismes réactionnels, de comprendre les étapes intermédiaires et de déterminer les facteurs influençant la vitesse de réaction.

Les lois de la cinétique chimique jouent un rôle central. Elles posent les bases nécessaires à une étude approfondie des phénomènes de transformation des substances chimiques et permettent de quantifier leur vitesse en fonction de paramètres comme la concentration des réactifs, la température, et la présence éventuelle de catalyseurs. Ces lois fournissent également des outils pour modéliser et prédire le comportement des systèmes chimiques dans des contextes variés, allant des procédés industriels aux phénomènes naturels.

Dans ce contexte, le présent document de cours, destiné principalement aux étudiants de deuxième et troisième année de Licence en Génie des Procédés, aborde en sept chapitres les bases fondamentales de la cinétique chimique. Il met en lumière les lois qui régissent les systèmes chimiques en évolution homogène, fournissant ainsi un cadre théorique essentiel pour comprendre et analyser les transformations chimiques. Au fait, ce module fondamental, revêt une importance particulière dans une multitude de disciplines scientifiques et techniques liées aux réactions chimiques. Il constitue une base indispensable pour maîtriser des notions clés telles que les calculs de réacteurs, les bilans de matière et d'énergie, et les opérations unitaires. Par ailleurs, il joue un rôle central dans l'optimisation des procédés industriels, la conception d'équipements chimiques, et la compréhension des phénomènes naturels mettant en jeu des réactions chimiques.

En s'appuyant sur des concepts rigoureux et des applications pratiques, ce cours vise à développer une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels et à outiller les étudiants pour relever les défis techniques associés à l'ingénierie des procédés.

Chapitre I

Réactions Chimiques Homogènes

Chapitre I : Réactions Chimiques Homogènes

I.1. Cinétique chimique

La description complète de la transformation : $A + B \rightarrow C$, nécessite la connaissance de :

1. l'aspect qualitatif : réactifs, produits, comportement, concentration... ;
2. l'aspect thermodynamique : faisabilité de réaction ΔG ;
3. l'aspect dynamique ou cinétique : mécanisme réactionnel, vitesse de la réaction, durée de la réaction.

Les deux premiers aspects dépendent de l'état initial et final de la réaction, tandis que le 3^{ème} aspect suit l'évolution de cette transformation chimique dans le temps et étudie les facteurs qui l'influencent. Cet aspect est appelé **cinétique chimique**.

La transformation : $A + B \rightarrow C$ représente l'écriture adaptée à une réaction chimique, qui est définie comme étant un processus au cours duquel des substances initiales, appelées réactifs, se transforment en de nouvelles substances, appelées produits, à travers une réorganisation des liaisons chimiques. Cette réaction chimique (transformation) est dite homogène lorsque son mélange réactionnel (réactifs) comporte une seule phase (liquide ou gaz), on parle alors de cinétique homogène. Dans le cas où le mélange réactionnel de cette transformation comporte plus d'une phase (réaction qui se déroule à la surface d'un solide au contact avec un gaz ou un liquide), on parle de cinétique hétérogène.

I.2. Définition de la vitesse de réaction

Soit la réaction chimique : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Le bilan de matière de cette réaction en fonction du temps est présenté dans le Tableau I.1 ci-dessous.

Tableau I.1 : Bilan de matière de la réaction.

Temps	Réactifs		Produits	
	$a A$	$b B$	$c C$	$d D$
t_0	n_{A0}	n_{B0}	0	0
t_{qlq}	n_A	n_B	n_C	n_D

avec :

A, B, C, et D : constituants de la réaction chimique ;

a, b, c, d * : coefficients stœchiométriques de la réaction ;

$n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}, n_{D0}$: nombre de moles initiales (à $t = 0$, soit t_0) des constituants A, B, C, et D, respectivement (mol) ;

n_A, n_B, n_C, n_D : nombre de moles restantes en solution à un instant t quelconque (t_{qlq}) des constituants A, B, C, et D, respectivement (mol).

I.2.1. Vitesse absolue

La vitesse absolue de la réaction chimique donnée est définie comme étant la quantité produite d'un produit « C ou D » par unité de temps ou la quantité consommée de réactif « A ou B » par unité de temps (Figure I.1).

$$v \text{ (mol/s)} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} > 0$$

avec :

v : vitesse de la réaction (mol/s) ;

dn_A, dn_B : variation du nombre de moles des réactifs A et B, respectivement (mol) à l'instant t ;

dn_C, dn_D : variation du nombre de moles des produits C et D, respectivement (mol) à l'instant t .

La vitesse de la réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. C'est pour ça d'ailleurs qu'on rajout le signe (-) à la formule de la vitesse de consommation des réactifs pour avoir une vitesse positive.

- La vitesse de consommation du réactif A s'écrit :

$$v_A \text{ (mol/s)} = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{n_A - n_{A0}}{dt} ; \text{ avec : } n_{A0} > n_A \Rightarrow (n_A - n_{A0}) < 0$$

- La vitesse de consommation du réactif B s'écrit :

$$v_B \text{ (mol/s)} = -\frac{dn_B}{dt} = -\frac{n_B - n_{B0}}{dt} ; \text{ avec : } n_{B0} > n_B \Rightarrow (n_B - n_{B0}) < 0$$

D'où la nécessité de mettre le signe (-) à cette variation négative pour avoir une vitesse positive.

* : un coefficient stœchiométrique est un nombre entier ou fractionnaire utilisé dans une équation chimique pour indiquer la proportion relative de molécules, d'atomes ou d'ions participant à une réaction chimique. Ces coefficients permettent de respecter le principe de conservation de la matière, selon lequel le nombre total d'atomes de chaque élément est identique dans les réactifs et dans les produits.

- La vitesse de formation (production) du produit C s'écrit :

$$v_C(\text{mol/s}) = \frac{dn_C}{dt} = \frac{n_C - n_{C0}}{dt} ; \text{ avec } : n_{C0} = 0 \Rightarrow (n_C - n_{C0}) > 0$$

- La vitesse de formation (production) du produit D s'écrit :

$$v_D(\text{mol/s}) = \frac{dn_D}{dt} = \frac{n_D - n_{D0}}{dt} ; \text{ avec } : n_{D0} = 0 \Rightarrow (n_D - n_{D0}) > 0$$

avec : $v_A \neq v_B \neq v_C \neq v_D$

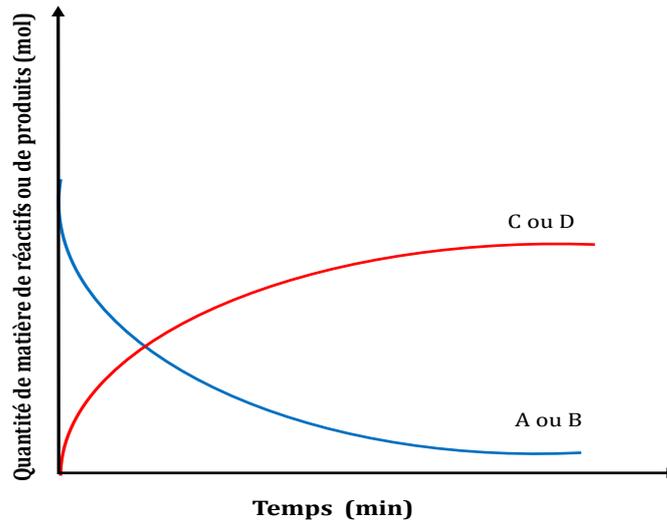


Figure I.1 : Variation des quantités du réactif A et du produit C en fonction du temps.

Au final, on peut écrire aussi :

$$v(\text{mol/s}) = \frac{1}{a}v_A = \frac{1}{b}v_B = \frac{1}{c}v_C = \frac{1}{d}v_D > 0$$

Avec :

v_A, v_B : vitesse de consommation de A et B, respectivement (mol/s) ;

v_C, v_D : vitesse de formation de C et D, respectivement (mol/s).

Exemple I.1 :

Considérons la réaction : $2NO_{(g)} + F_{2(g)} \leftrightarrow 2NOF_{(g)}$

L'expression de la vitesse absolue de la réaction est :

$$v \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) = -\frac{1}{2} \frac{dn_{NO}}{dt} = -\frac{dn_{F_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{NOF}}{dt} > 0$$

✓ la vitesse de consommation de NO est : $v_{NO} = -\frac{dn_{NO}}{dt} > 0$;

✓ la vitesse de consommation de F_2 est : $v_{F_2} = -\frac{dn_{F_2}}{dt} > 0$;

- ✓ la vitesse de formation de NOF est : $v_{NOF} = \frac{dn_{NOF}}{dt} > 0$.

I.2.2. Vitesse spécifique

- **Mélange réactionnel homogène en phase liquide**

Si le mélange réactionnel est une phase liquide dont le volume V est pratiquement constant à l'instant t , la vitesse de la réaction s'exprimerait alors par la variation de la concentration des réactifs ou des produits par unité de temps. Son unité dans ce cas est (mol/L.s).

$$v \text{ (mol/L.s)} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} > 0$$

avec :

$d[A], d[B]$: variation de la concentration des réactifs A et B, respectivement (mol/L) à l'instant t ;

$d[C], d[D]$: variation de la concentration des produits C et D, respectivement (mol/L) à l'instant t .

Exemple I.2 :

Soit la réaction : $2HI \rightarrow I_2 + H_2$

L'expression de la vitesse spécifique de la réaction est :

$$v \text{ (mol/L.s)} = -\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} > 0$$

- ✓ la vitesse de consommation de HI est : $v_{HI} = -\frac{d[HI]}{dt} > 0$;
- ✓ la vitesse de formation de I_2 est : $v_{I_2} = \frac{d[I_2]}{dt} > 0$;
- ✓ la vitesse de formation de H_2 est : $v_{H_2} = \frac{d[H_2]}{dt} > 0$.

- **Mélange réactionnel homogène en phase gaz**

Si le mélange réactionnel est une phase gaz, on doit alors appliquer la loi des gaz parfaits :

$$P_i V = n_i R T$$

avec :

T : température maintenue constante au cours de l'expérience ;

R : constante des gaz parfaits ;

P_i : pression partielle du constituant i ;

n_i : nombre de moles du constituant i .

Si le volume V est constant, on peut prendre comme mesure de vitesse de réaction la variation de pression. A cet effet, la vitesse de la réaction se calcule alors à partir des pressions partielles des constituants de la réaction.

On a :

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$$

d'où:

$$v \text{ (mol/L.s)} = -\frac{1}{a} \frac{1}{RT} \frac{dP_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{1}{RT} \frac{dP_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{1}{RT} \frac{dP_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{1}{RT} \frac{dP_D}{dt} > 0$$

avec :

dP_A, dP_B : variation de pression partielle des réactifs A et B, respectivement à l'instant t ;

dn_C, dn_D : variation de pression partielle des produits C et D, respectivement à l'instant t .

Exemple I.3 :

Soit la réaction : $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g) + \text{N}_2(g)$

L'expression de la vitesse spécifique de la réaction est :

$$v \text{ (mol/L.s)} = -\frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3}}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{N}_2}}{dt} > 0$$

- ✓ la vitesse de consommation de $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ est : $v_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3} = -\frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3}}{dt} > 0$;
- ✓ la vitesse de formation de C_2H_6 est : $v_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} > 0$;
- ✓ la vitesse de formation de N_2 est : $v_{\text{N}_2} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{N}_2}}{dt} > 0$.

I.2.3. Vitesse instantanée

La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court dt :

$$v_{\text{inst}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = \left(\frac{-d[\text{réactif}]}{dt} \right)$$

De même :

$$v_{\text{inst}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{-\Delta[\text{produit}]}{\Delta t} \right) = \left(\frac{-d[\text{produit}]}{dt} \right)$$

ce qui revient à dire que v_{inst} représente la tangente à la courbe en un point donné. Les tangentes T_1 , T_2 et T_3 de la Figure I.2 (droites en rouge) expriment la vitesse instantanée du produit C aux temps t_1 et t_2 et celle du réactif A à t_3 .

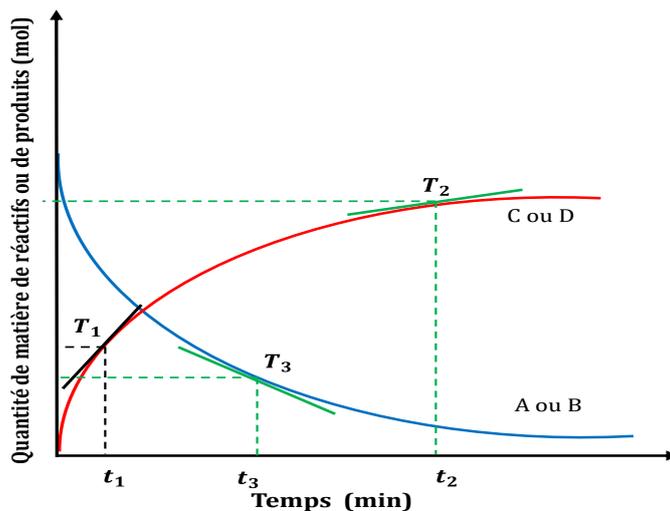


Figure I.2 : Vitesse instantanée du réactif A et du produit C.

I.2.4. Vitesse de réaction initiale

La vitesse instantanée au début de la réaction, appelée vitesse initiale de réaction, correspond à la tangente à la courbe de concentration en fonction du temps, évaluée pour des temps très proches de zéro (la droite verte de la Figure I.3).

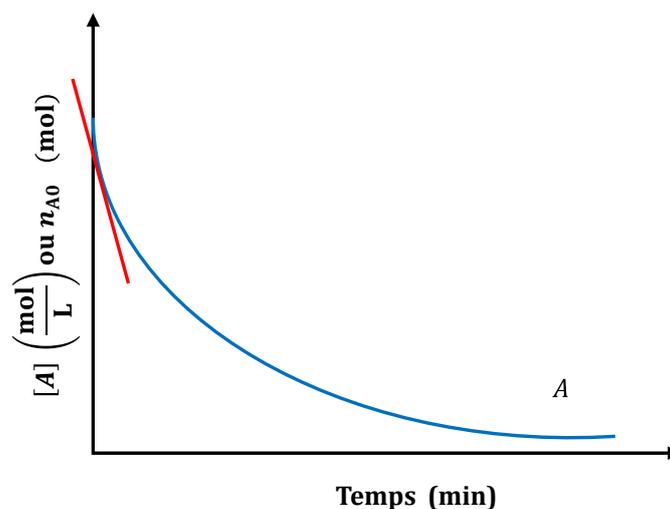


Figure I.3 : Vitesse de réaction initiale du réactif A.

I.3. Définition des avancements de la réaction

I.3.1. Avancement de la réaction (degré d'avancement)

Le degré d'avancement ξ représente le nombre de mole qui se transforme au cours de la réaction. Il est calculé comme suit :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_{i0}}{\nu_i}$$

d'où :

$$n_i(t) = n_{i0} + \nu_i \xi$$

avec :

$n_i(t)$: nombre de moles du constituant i à l'instant t , ça peut être un réactif ou un produit ;

n_{i0} : nombre de moles du constituant i à l'instant $t=0$ s (nombre de moles initiales) ;

ν_i : coefficient stœchiométrique du constituant i .

Exemple I.4 :

Soit la réaction chimique : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

L'avancement de la réaction s'exprime par :

$$\xi = \frac{n_A(t) - n_{A0}}{-a} = \frac{n_B(t) - n_{B0}}{-b} = \frac{n_C(t) - n_{C0}}{c} = \frac{n_D(t) - n_{D0}}{d} > 0$$

Remarque :

1. Le degré d'avancement ξ peut être aussi calculé en utilisant les concentrations ou les pressions partielles des constituants de la réaction.
2. Le degré d'avancement ξ est indépendant de l'espèce chimique. Il est défini pour toute la réaction et non pour une seule substance, ce qui le rend pratique pour comparer différentes espèces.

I.3.2. Taux de conversion

Le taux de conversion x_A est la fraction de A convertie au cours de la réaction. Il est calculé par rapport au réactif limitant. Un réactif limitant est le réactif qui est entièrement consommé en premier lors d'une réaction chimique, limitant ainsi la quantité de produits formés. Il détermine la quantité maximale de produits qui peut être obtenue, car une fois

qu'il est épuisé, la réaction s'arrête, même si d'autres réactifs sont encore disponibles en excès.

Le taux de conversion x_A est déterminé comme suit :

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A(t)}{n_{A0}}$$

d'où :

$$n_A(t) = n_{A0}(1 - x_A)$$

De même pour B, C et D :

$$n_B(t) = n_{B0} - \frac{b}{a} n_{A0} x_A$$

$$n_C(t) = n_{C0} + \frac{c}{a} n_{A0} x_A$$

$$n_D(t) = n_{D0} + \frac{d}{a} n_{A0} x_A$$

Il est à noter que toutes les quantités de matières des espèces de la réaction chimique s'expriment en fonction du taux de conversion du réactif limitant.

En fonction de la valeur obtenue pour x_A , on peut conclure :

- $x_A = 0$: aucun réactif n'a été consommé ;
- $x_A = 1$ (ou 100 %) : tout le réactif a été consommé (conversion complète) ;
- $0 \leq x_A \leq 1$: une partie du réactif a été transformée.

I.3.3. Avancement généralisé

L'avancement généralisé X représente la fraction nette de matière qui se transforme au cours de la réaction. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$X = \frac{n_i(t) - n_{i0}}{\nu_i n_0} = \frac{\xi}{n_0}$$

d'où :

$$n_i(t) = n_{i0} + \nu_i n_0 X$$

avec :

n_0 : nombre de moles initiales totales des réactifs, il est exprimé par : $n_0 = \sum_{i=1}^n n_{i0}$

I.4. Méthodes expérimentales d'étude de la cinétique d'une réaction

Dans une étude cinétique, les résultats expérimentaux permettent d'obtenir les concentrations de certains réactifs à des instants déterminés. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer les vitesses de réaction.

On distingue généralement en cinétique chimique deux types de méthodes de mesure chimiques et physiques.

I.4.1. Méthodes chimiques

Le principe de ces méthodes repose sur la mesure directe de la concentration d'un ou plusieurs réactifs par un dosage classique (acide-base, oxydo-réduction). Ce dernier est pratiquement assez long et la connaissance de l'instant précis auquel il correspond est indispensable. A cet effet, il est souvent nécessaire de procéder à une trempe de la prise d'essai afin de bloquer la réaction (refroidissement rapide, forte dilution, élimination d'un réactif par précipitation ou neutralisation, etc.).

I.4.2. Méthodes physiques

Ces méthodes consistent à mesurer, à différents instant, une grandeur physique qui dépend de la concentration de l'un des constituants de la réaction en cours d'évolutions. On cite à titre d'exemple la conductimétrie, la spectrophotométrie, la polarimétrie, la réfractométrie, la pH-métrie, la potentiométrie, etc.

I.5. Facteurs expérimentaux influençant la vitesse

D'après les résultats expérimentaux, les facteurs qui peuvent influencer la vitesse d'évolution de la réaction chimique sont :

- ✓ la concentration des différents réactifs ;
- ✓ la température du mélange réactionnel ;
- ✓ la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs) ;
- ✓ la présence de radiations.

Il faut noter également :

- ✓ la variété allotropique (le diamant réagit beaucoup moins vite que le carbone amorphe) ;
- ✓ l'état de division des solides (un produit compact est attaqué moins vite qu'un produit finement divisé).

I.6. Exercices d'application**Exercice 1 :**

Considérons la réaction : $2NO_{(g)} + F_{2(g)} \leftrightarrow 2NOF_{(g)}$

Sachant qu'à chaque seconde, il disparaît 0,002 moles de NO dans 400 mL de solution.

1. Calculer les vitesses absolues et spécifiques de disparition de NO, F₂ et d'apparition de NOF.
2. Déterminer la vitesse absolue et spécifique de la réaction.

Exercice 2 :

Soit la réaction : $A + 2B \rightarrow \frac{1}{2}C$

Le mélange réactionnel initial contient 10 mol de A et 25 mol de B.

1. Calculer le taux de conversion de A à t=10 min, sachant qu'à ce temps, la moitié de A est consommée.
2. Calculer les quantités de B et C à t = 10 min.
3. Déterminer le degré d'avancement de la réaction par rapport à chaque réactif et produit. Conclure.
4. Calculer l'avancement généralisé de la réaction.

Exercice 3 :

Soit la réaction suivante : $A + 2B \rightarrow 2C$

La composition du milieu réactionnel à t = 0 est : n_{A0} = 0.45mol et n_{B0} = 0.7 mol :

1. Quel est le réactif limitant ?
2. A l'instant t, il reste n_{At} = 0.3mol
 - a) Quel est l'avancement ξ de la réaction à l'instant t ?
 - b) Quel est le taux de conversion du réactif limite ?
 - c) Quelles sont les quantités de B et C dans le système ?

Chapitre II

Influence de la Concentration et de la Température sur la Vitesse

Chapitre II : Influence de la Concentration et de la Température sur la Vitesse

II.1. Facteurs de la cinétique

Comme mentionné précédemment dans le chapitre I, la cinétique (ou vitesse) d'une réaction chimique est influencée par divers paramètres opératoires, notamment : la concentration des réactifs (ou leurs pressions partielles), la température du milieu réactionnel, l'agitation, l'ajout d'un catalyseur, etc. Dans ce qui suit, nous analyserons l'influence de la concentration des réactifs ainsi que celle de la température du milieu réactionnel.

II.2. Influence de la concentration

L'influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction chimique est décrite par la loi de vitesse, qui relie la vitesse de réaction aux concentrations des réactifs.

Soit la réaction chimique : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

avec :

A, B : réactifs ;

C, D : produits ;

a, b, c, d : coefficients stœchiométriques de la réaction.

II.2.1. Loi de vitesse et ordre d'une réaction

La loi de vitesse est une loi empirique (loi issue de l'expérimentation) qui relie la vitesse de la réaction aux concentrations des réactifs. D'après Gulberg et Waage, la vitesse d'une réaction effectuée à température constante s'écrit comme suit :

$$v = k \prod_{i=0}^k [\text{réactif}]^{\alpha_i} \quad , \quad i: \text{nombre de réactifs}$$

Ainsi, pour la réaction donnée, on a :

$$v = k[A]^{\alpha_1}[B]^{\alpha_2}$$

avec :

k : constante de vitesse de la réaction. Elle dépend de la nature des réactifs et de la température. Son unité dépend de l'ordre de la réaction ;

$\alpha_i(\alpha_1, \alpha_2)$: ordres partiels par rapport aux réactifs. Ils ne représentent pas les coefficients stœchiométriques ;

$(\alpha_1 + \alpha_2)$: ordre global de la réaction (purement expérimental).

Exemple II.1 :

Soit la réaction chimique : $2NO + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$

La vitesse de cette réaction déterminée expérimentalement : $v = k[NO]^2[H_2]^1$;

- ✓ l'ordre global de la réaction est : $\alpha_i=2+1=3$;
- ✓ les ordres partiels sont respectivement 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H_2 .

Remarque :

1. La constante de vitesse k est une mesure de la probabilité qu'une réaction se produise lorsqu'un réactif entre en contact avec une autre espèce chimique. Elle est spécifique à une réaction chimique donnée et varie avec la température (notion définie dans le chapitre VI).
2. L'ordre partiel indique l'influence de la concentration d'un réactif spécifique sur la vitesse de la réaction. Il représente en général la participation de la molécule dans :
une réaction élémentaire : une réaction chimique qui se déroule en une seule étape en faisant intervenir juste les réactifs de départ, sans étapes intermédiaires. Elle représente un événement unique au niveau moléculaire où les réactifs se combinent directement pour former les produits ;
l'étape cinétiquement déterminante dans un mécanisme réactionnel : un mécanisme réactionnel est l'ensemble des étapes élémentaires par lesquelles une réaction chimique se déroule (chapitre V). Par ailleurs, l'étape cinétiquement déterminante définit l'étape la plus lente du mécanisme réactionnel qui détermine la vitesse à laquelle la réaction se produit.
3. Les ordres partiels sont des valeurs expérimentales (petits nombres, entiers ou fractionnaires, généralement positifs). Ils peuvent également être nuls, ce qui indique que la concentration du réactif n'a pas d'impact sur la vitesse de la réaction (voir Chapitre III).

II.2.2. Molécularité et stœchiométrie d'une réaction

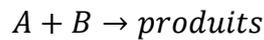
La molécularité (N) d'une réaction est le nombre de molécules des réactifs impliqués dans l'acte chimique élémentaire. Ce nombre est égal à la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs : $N = \sum \nu_i$.

Les types de molécularité les plus courants en cinétique chimique sont :

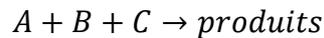
- **Réaction unimoléculaire** : implique une seule molécule qui se transforme au cours de la réaction. Soit la réaction :



- **Réaction bimoléculaire** : implique deux molécules qui réagissent ensemble. Soit la réaction :



- **Réaction trimoléculaire** : implique trois molécules qui se rencontrent et réagissent simultanément. Soit la réaction :



Exemple II.2 :

Soit la réaction chimique : $N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$

La vitesse de cette réaction déterminée expérimentalement : $v = k[N_2]^1[O_2]^1$;

- ✓ l'ordre global de la réaction est : $\alpha = 1+1=2$;
- ✓ les ordres partiels sont respectivement 1 par rapport à N_2 et 1 par rapport à O_2 ;
- ✓ la molécularité de la réaction : $N=1+2=3$;
- ✓ les coefficients stœchiométriques sont respectivement 1 par rapport à N_2 ($\nu_{N_2} = 1$) et 2 par rapport à O_2 ($\nu_{O_2} = 2$).

II.2.3. Règle de VAN'T HOFF

Soit la réaction élémentaire : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

La vitesse de cette réaction est :

$$v = k[A]^{\alpha_1}[B]^{\alpha_2} = k[A]^a[B]^b$$

Dans le cas de réactions élémentaires, les ordres partiels α_1 et α_2 présentent les coefficients stœchiométriques a et b de la réaction. Cela signifie que l'ordre global de la réaction égal à molécularité (loi de van't Hoff).

Exemple II.3 :

Soit la réaction élémentaire suivante : $O_2 + O \rightarrow O_3$

La vitesse de cette réaction s'écrit : $v = k[O_2] [O]$;

- ✓ l'ordre global de la réaction : $\alpha = 1 + 1 = 2$;
- ✓ la molécularité de la réaction : $N=1+1=2$.

La réaction de formation de l'ozone à partir de l'oxygène est bimoléculaire et son ordre global est égal à sa molécularité. Cette réaction représente une réaction élémentaire qui répond à la règle de Van't Hoff.

II.3. Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques est un facteur crucial en cinétique chimique. En général, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de réaction. Cela est dû à plusieurs facteurs, dont l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules et la plus grande probabilité de collisions efficaces entre les réactifs (voir Chapitre VI).

II.3.1. Loi d'Arrhenius

Expérimentalement, la vitesse de réaction est souvent multipliée par 2 ou 3 pour une élévation de température de 10 °C. La dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température se trouve dans l'expression de k donnée par la loi d'Arrhenius :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

par intégration, on obtient :

$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec :

E_a : énergie d'activation de la réaction (Kg /mol) ;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température en K ;

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence (mesure le choc entre les molécules). Il est exprimé dans la même unité que k .

II.3.2. Energie d'activation

L'énergie d'activation est une énergie minimale que l'on doit fournir aux réactifs pour que la réaction chimique s'effectue. Elle correspond à l'énergie qu'une molécule ou un atome doit acquérir pour franchir la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits (Figure II.1).

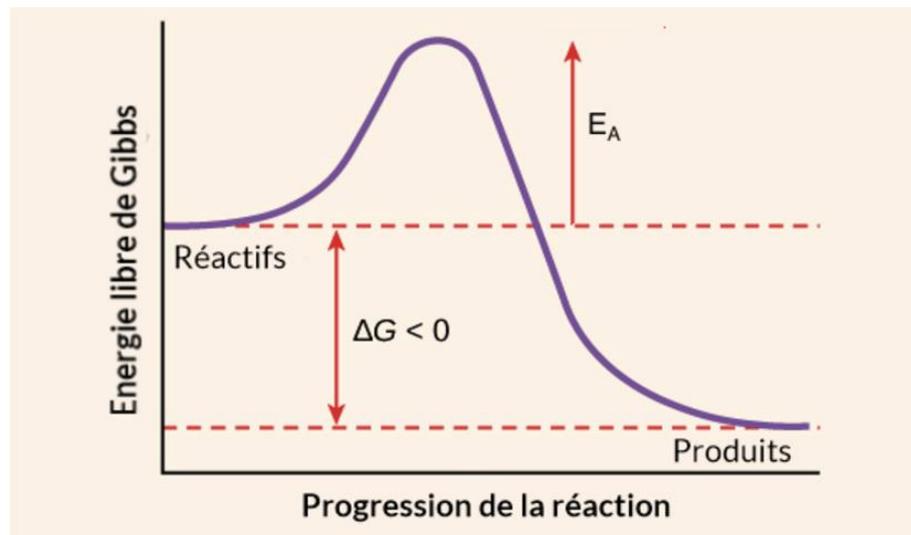


Figure II.1 : Evolution de la réaction chimique au cours du temps et notion d'énergie d'activation.

Il est important de noter que :

- ✓ plus l'énergie d'activation E_a est élevée, plus la réaction chimique est lente, car un plus petit nombre de molécules possède l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique. À l'inverse, plus E_a est faible, plus la réaction est rapide, car une plus grande proportion de molécules peut atteindre l'état de transition ;
- ✓ E_a est une grandeur spécifique à la réaction considérée. Elle peut être modifiée si le mécanisme réactionnel est modifié (présence de catalyseur) ;

Pour vérifier si la réaction répond à loi d'Arrhenius, on doit linéariser la loi puis tracer

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

La linéarisation de la loi d'Arrhenius nous donne :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

de la forme :

$$y = ax + b$$

Si le tracé $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ représente une droite de pente négative et qui ne passe pas par l'origine, on peut dire que la loi d'Arrhenius est vérifiée. Cette linéarisation permet de déterminer E_a et A .

II.4. Exercices d'application

Exercice 1 :

Soit la réaction de dissociation du pentaoxyde de diazote : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ pour laquelle la valeur de la constante de vitesse a été mesurée à différentes températures :

Température (°C)	25	35	55	65
k (s ⁻¹)	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	$240 \cdot 10^{-5}$

- Calculer l'énergie d'activation de cette réaction et le facteur de fréquence.

Exercice 2 :

Pour une réaction de décomposition, on a établi les résultats expérimentaux suivants :

T (°C)	5	15	25	35
K (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	1,5	8,0	41,0	200

1. La réaction obéit-elle à la loi d'Arrhenius ?
2. Quelle est la valeur de l'énergie d'activation ?
3. Quelle est la valeur du facteur de fréquence k_0 ?

Exercice 3 :

Pour la réaction en phase aqueuse : $CCl_3COOH \rightarrow CHCl_3 + CO_2$ de 1^{er} ordre, on donne la constante de vitesse à deux températures :

$$k_{(44,0^\circ\text{C})} = 2,19 \cdot 10^{-7} \text{ (s}^{-1}\text{)} \text{ et } k_{(99,8^\circ\text{C})} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}.$$

1. Au bout de combien de temps, à une température de 99,8 °C, un centième (1/100) de l'acide sera-t-il dissocié ?
2. Quelle est l'énergie d'activation de la réaction ?

Chapitre III

Cinétique Formelle, Réaction Simple

Chapitre III : Cinétique Formelle, Réaction Simple

III.1. Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre donné

Une réaction chimique simple est une réaction irréversible (sens direct) qui se produit en une seule étape avec des réactifs qui se transforment directement en produits, sans nécessiter de mécanismes complexes ou d'étapes intermédiaires. Ces réactions sont généralement élémentaires. Elles admettent un ordre et suivent une loi de vitesse simple.

Soit la réaction simple : $a A \rightarrow \text{produits}$

La vitesse spécifique globale de la réaction s'écrit :

- Par définition :

$$v \text{ (mol/L.s)} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

- Expérimentalement, selon Gulberg et Waage, à température constante et pour un seul réactif :

$$v \text{ (mol/L.s)} = k[A]^\alpha$$

L'égalité entre ces deux formules donne :

$$v \text{ (mol/L.s)} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

avec :

$[A]$: concentration du réactif A ;

a : coefficient stœchiométrique ;

k : constante de vitesse de la réaction ;

α : ordre global de la réaction.

La cinétique formelle d'une réaction simple permet de déduire la variation de la concentration en fonction du temps : $[A] = f(t)$. Elle nous renseigne sur la constante de vitesse, l'ordre de la réaction ainsi que l'évolution de la concentration au cours de son déroulement.

III.1.1. Réaction d'ordre 0

La réaction d'ordre 0 est une réaction dont la vitesse ne dépend pas de la concentration en réactifs considérés. La vitesse dans ce genre de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

donc, on peut écrire :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

d'où :

$$d[A] = -akdt$$

Cette équation différentielle peut être intégrée entre $t=0$ et l'instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -ak \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$[A] - [A]_0 = -ak(t - 0)$$

Au final, l'expression cinétique pour une réaction d'ordre 0 s'écrit :

$$\boxed{[A] = [A]_0 - akt} \Rightarrow \text{Loi cinétique d'une réaction d'ordre 0.}$$

Cette expression présente l'équation d'une droite qui ne passe pas par l'origine, et qui s'écrit sous la forme :

$$y = \theta x + \delta$$

avec :

θ : la pente de la droite ;

δ : le point d'intersection avec l'axe des ordonnées.

La détermination de la constante de vitesse k dans ce cas de réaction se calcule :

- **Mathématiquement** : à partir de la loi cinétique qui nous donne :

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{at}$$

Donc, il suffit de connaître la concentration à deux instants quelconques pour pouvoir déterminer k arithmétiquement. Dans le cas de plusieurs points, les différentes valeurs de k_i calculées doivent être voisines. Leur moyenne arithmétique nous donne alors la constante de vitesse k de la réaction.

- **Graphiquement** : par le tracé de $[A] = f(t)$ de la loi cinétique trouvée (Figure III.1).

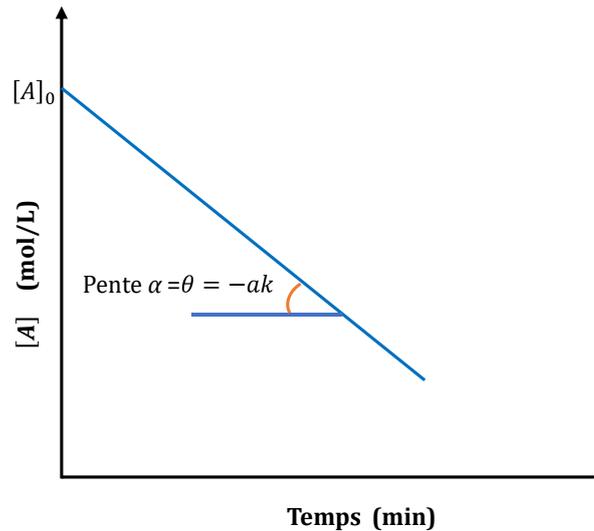


Figure III.1 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre 0.

Le graphe de la Figure III.1 révèle une droite qui ne passe pas par l'origine de pente négative $\theta = -ak$ et d'ordonnée à l'origine $\delta = [A]_0$. La constante de vitesse k , dans ce cas, est mesurée en $\text{mol/L} \cdot \text{s}$.

III.1.2. Réaction d'ordre 1

La réaction d'ordre 1 est une réaction dont la vitesse est proportionnelle à la concentration d'un seul réactif. Elle peut être soit :

- ✓ une réaction élémentaire monomoléculaire $a A \rightarrow \text{produits}$;
- ✓ une réaction bimoléculaire où l'un des réactifs est en excès ;
- ✓ une réaction globale, le premier ordre résultant de son mécanisme réactionnel.

La vitesse dans ce genre de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

donc, on peut écrire :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

d'où :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -akdt$$

Cette équation différentielle peut être intégrée entre $t=0$ et l'instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -ak \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -ak(t - 0)$$

Au final, l'expression cinétique pour une réaction d'ordre 1 s'écrit :

$$\boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 - akt} \Rightarrow \text{Loi cinétique d'une réaction d'ordre 1.}$$

Cette expression présente l'équation d'une droite $y = \delta + \theta x$

La détermination de la constante de vitesse k dans ce cas se calcule :

- **Mathématiquement** : à partir de la loi cinétique qui nous donne :

$$k = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{at}$$

- **Graphiquement** : par le tracé de $\ln[A] = f(t)$ de la loi cinétique trouvée (Figure III.2)

La Figure III.2 révèle une droite qui ne passe pas par l'origine de pente négative $\theta = -ak$ et d'ordonnée à l'origine $\delta = \ln[A]_0$. La constante de vitesse k , dans ce cas, est mesurée en s^{-1} .

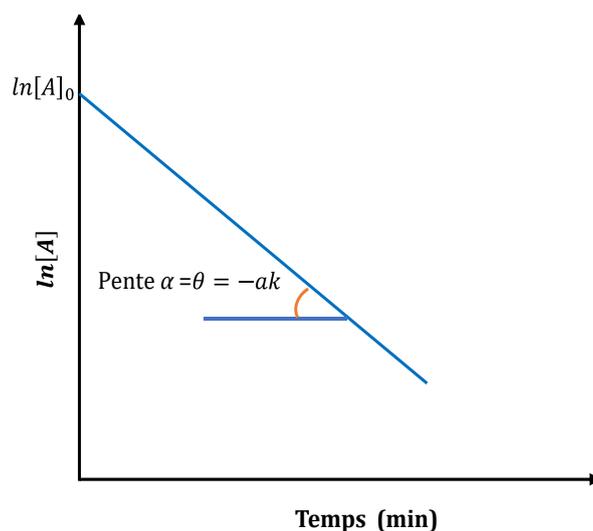
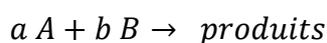


Figure III.2 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre 1 pour un seul réactif A.

III.1.3. Réaction d'ordre 2

La réaction d'ordre 2 est une réaction dont la vitesse est proportionnelle au produit de la concentration de deux réactifs ou au carré de la concentration d'un seul réactif. Soit :



La vitesse dans ce genre de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Si les concentrations initiales des réactifs sont égales : $[A]_0 = [B]_0$, cette formule se réduit à :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

où :

$$v = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[B]^2$$

Dans le cas d'un seul réactif (A ou B), l'équation différentielle à intégrer ne présente que deux variables ($A=f(t)$ ou $B=f(t)$). Cependant, dans le cas de deux réactifs, l'équation différentielle à intégrer présente trois variables $A=f(B, t)$.

III.1.3.1. Cas où la vitesse s'exprime en fonction d'un seul réactif

- $[A]_0 = [B]_0$

On a :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

ce qui revient à écrire :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

d'où la formule :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -akdt$$

Cette équation différentielle peut être intégrée entre $t=0$ et l'instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -ak \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -ak(t - 0)$$

Au final, l'expression cinétique pour une réaction d'ordre 2 qui s'exprime en fonction d'un seul réactif s'écrit :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 à un seul réactif A

La même loi cinétique est retrouvée lorsqu'on travaille avec le réactif B :

$$\frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + bkt$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 à un seul réactif B

Ces expressions présentent l'équation d'une droite $y = \delta + \theta x$

La détermination de la constante de vitesse k dans ce cas d'étude se calcule :

- **Mathématiquement** : à partir des lois cinétiques qui donnent :

$$k = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{at} \quad \text{ou} \quad k = \frac{\frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0}}{bt}$$

- **Graphiquement** : par le tracé de $\frac{1}{[A]} = f(t)$ ou $\frac{1}{[B]} = f(t)$ des lois cinétiques trouvées (Figure III.3)

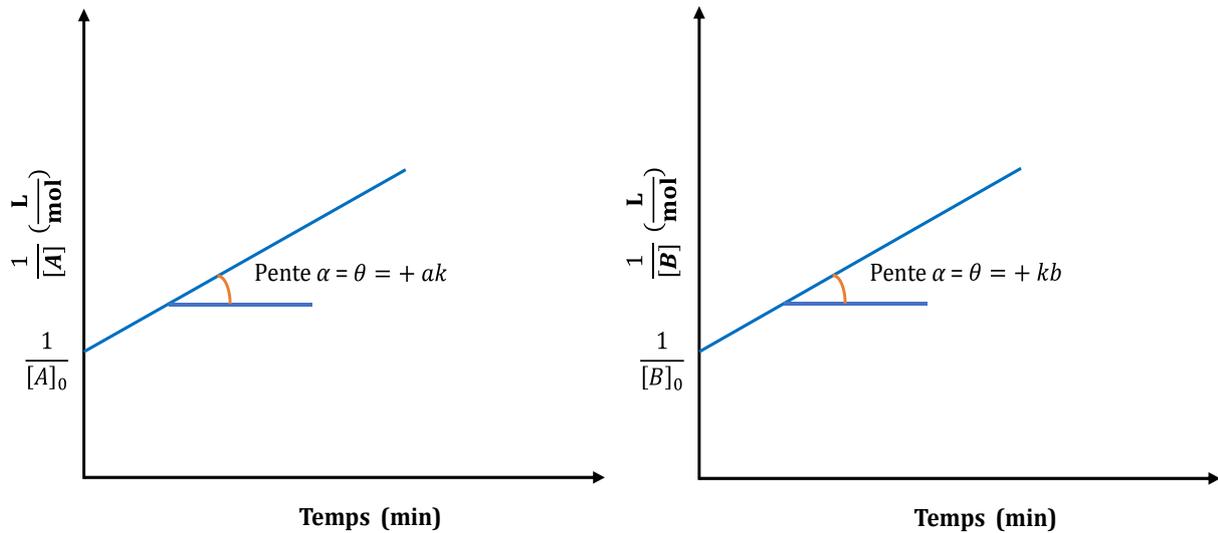


Figure III.3 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 pour deux réactifs A et B ayant des concentrations initiales égales.

Les tracés de la Figure III.3 révèlent des droites qui ne passent pas par l'origine de pentes positives $\theta = +ak$ ou $\theta = +bk$ et d'ordonnées à l'origine $\delta = \frac{1}{[A]_0}$ ou $\delta = \frac{1}{[B]_0}$. La constante de vitesse k , dans ces deux représentations est mesurée en $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$.

III.1.3.2. Cas où la vitesse s'exprime en fonction des deux réactifs

- $[A]_0 \neq [B]_0$

On a :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

ce qui revient à écrire soit:

- **Par rapport à A :**

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

- **Par rapport à B :**

$$-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Le choix de la formule de vitesse à appliquer dépend des données disponibles. Dans ce qui suit, nous travaillerons avec le réactif A. Cependant, il est à noter que la procédure suivie pour trouver la loi cinétique vis-à-vis de A peut être aussi appliquée pour le réactif B.

On a :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Cette équation différentielle présente trois variables : A, B et t . Avant de passer à l'intégration, il est nécessaire de réduire le nombre de variables à deux. A cet effet, nous allons faire appel au bilan de matière de la réaction en fonction du temps afin de pouvoir relier les concentrations des réactifs A et B au degré d'avancement ξ qui exprime leur évolution dans la solution en fonction du temps.

Le bilan de matière de la réaction : $a A + b B \rightarrow \text{produits}$, exprimé en fonction de ξ est illustré dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Bilan de matière de la réaction.

Temps	Réactifs		Produits
	$a A$	$b B$	
t_0	$[A]_0$	$[B]_0$	0
$t_{q q}$	$[A] = [A]_0 - a\xi$	$[B] = [B]_0 - b\xi$	ξ

A base de ce bilan, la vitesse de la réaction $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ peut s'exprimer en fonction de ξ comme suit :

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

d'où la formule :

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

Cette équation différentielle à deux variables ξ et t peut être intégrée entre $t=0$ et l'instant t :

$$\int_0^{\xi} \frac{d\xi}{([A]_0 - a\xi)([B]_0 - b\xi)} = k \int_0^t dt$$

pour faciliter le calcul, on met $a=1$ et $b=1$, l'intégrale devient alors :

$$\int_0^{\xi} \frac{d\xi}{([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = k \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{([A]_0([B]_0 - \xi))}{([B]_0([A]_0 - \xi))} = kt$$

Au final, l'expression cinétique pour une réaction d'ordre 2 qui s'exprime en fonction de deux réactifs s'écrit :

$$\ln \frac{([A]_0([B]_0 - \xi))}{([B]_0([A]_0 - \xi))} = ([B]_0 - [A]_0)kt$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 à deux réactifs

Cette expression présente l'équation d'une droite qui passe par l'origine, et qui s'écrit sous la forme : $y = \theta x$.

La détermination de la constante de vitesse k dans ce cas de réaction d'ordre deux à deux réactifs se calcule :

- **Mathématiquement** : à partir de la loi cinétique qui nous donne :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \right) \ln \left(\frac{([A]_0([B]_0 - \xi))}{([B]_0([A]_0 - \xi))} \right)$$

- **Graphiquement** : par le tracé de $\ln \left(\frac{([A]_0([B]_0 - \xi))}{([B]_0([A]_0 - \xi))} \right) = f(t)$ de la loi cinétique trouvée (Figure III.4)

Ainsi, le tracé de cette loi cinétique exhibe une droite qui passe par l'origine, de pente $\theta = ([B]_0 - [A]_0)k$. La constante de vitesse k est alors mesurée en $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$.

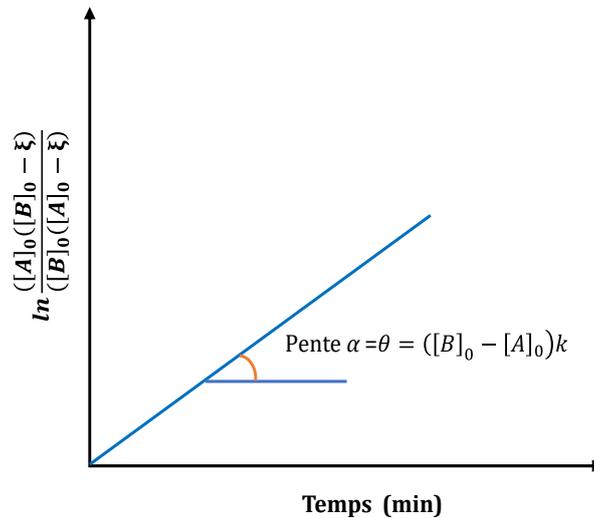


Figure III.4 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 pour deux réactifs A et B.

III.1.4. Réaction d'ordre n (cas général)

Dans le cas d'une réaction d'ordre n , soit un ordre général, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

d'où :

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -akdt$$

Cette équation différentielle peut être intégrée entre $t=0$ et l'instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -ak \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$\frac{1}{-n+1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = -ak(t-0)$$

Au final, l'expression cinétique pour une réaction d'ordre n s'écrit :

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = akt$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre n

La détermination de la constante de vitesse k pour ce cas général se calcule :

- **Mathématiquement** : à partir de la loi cinétique qui nous donne :

$$\frac{1}{a(n-1)t} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = k$$

- **Graphiquement** : par le tracé de $\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = f(t)$ de la loi cinétique trouvée (Figure III.5)

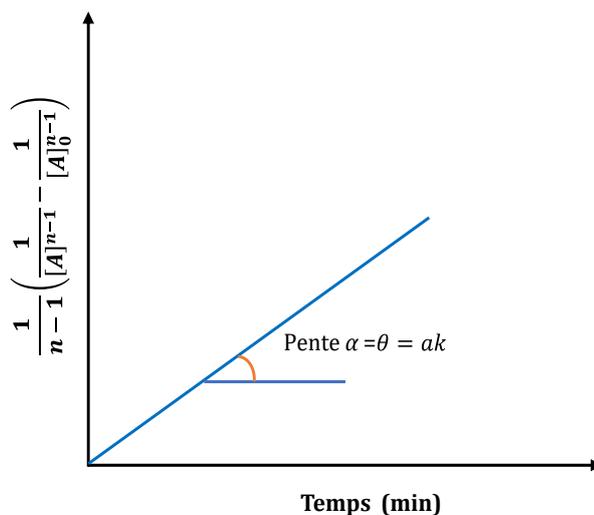


Figure III.5 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre n à un seul réactif A.

Ainsi, le tracé de cette loi cinétique révèle une droite qui passe par l'origine, de pente $\theta = (n-1)ak$. La constante de vitesse k , dans ce cas est mesurée en $(\text{mol/L})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce cas général permet d'interpréter l'ordre de diverses cinétiques de réaction impliquant un seul réactif.

Remarque :

Il est à noter que l'unité de la constante de vitesse k change en fonction de l'ordre de la réaction.

III.2. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, noté $t_{\frac{1}{2}}$, est le temps nécessaire pour que la concentration d'un réactif diminue de moitié au cours d'une réaction chimique (Figure III.6). Ce temps permet également d'exprimer la vitesse de la réaction.

Soit la réaction simple : $a A \rightarrow \text{produits}$

Selon la définition, à l'instant : $t_{\frac{1}{2}}$, on a : $[A]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2}$

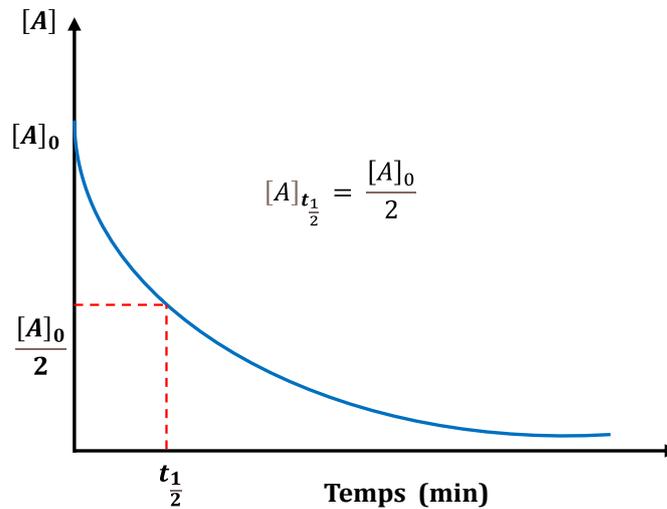


Figure III.6 : Représentation graphique du temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$.

Ainsi, pour chaque ordre de la réaction, nous avons un temps de demi-réaction qui lui correspond :

- **Ordre 0 :** le $t_{\frac{1}{2}}$ dépend de la concentration initiale du réactif ;

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

- **Ordre 1 :** le $t_{\frac{1}{2}}$ est indépendant de la concentration ;

$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{ak} \ln \frac{1}{2} = \frac{0,693}{ak}$$

- **Ordre 2 :** lorsque :

1. $[A]_0 = [B]_0$: le $t_{\frac{1}{2}}$ dépend de la concentration initiale du réactif ;

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

2. $[A]_0 \neq [B]_0$: dans ce cas, le temps de demi-réaction ne peut avoir de signification que si le corps considéré est spécifié. Prenons à titre d'exemple le réactif B, à $t_{\frac{1}{2}}$, on a : $[B]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[B]_0}{2}$

d'où :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0}{2[A]} \right]$$

Le temps de demi-réaction dans ce cas dépend non seulement de la concentration de A mais aussi de celle de B.

- **Ordre n** : le $t_{\frac{1}{2}}$ dépend de la concentration initiale du réactif ;

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak} \left[\frac{1}{n-1} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} \right) \right]$$

III.3. Détermination des ordres de réactions

La détermination des ordres de réaction consiste à identifier comment la vitesse d'une réaction chimique dépend des concentrations des réactifs. Pour mesurer l'ordre de la réaction, plusieurs méthodes sont utilisées.

III.3.1. Méthodes de détermination de l'ordre par intégration

- **Méthode de variation des concentrations en fonction du temps**

Cette méthode consiste à examiner les différentes lois de vitesse en les traçant en fonction du temps dans le but de trouver une droite qui les traduit.

Une variante de cette méthode consiste à calculer la constante de vitesse k en faisant l'hypothèse que la réaction a un ordre donné. Les valeurs de k trouvées pour une série de données expérimentales doivent être identiques à une incertitude d'expérience près.

- **Méthodes des temps de réaction partiels**

Cette méthode se base sur la détermination du temps de demi-réaction qui est caractéristique de l'ordre de la réaction. De plus, la linéarisation de la loi de temps de demi-réaction pour un ordre n permet de déduire l'ordre de la réaction par le tracé de la série de données expérimentales attribuée à l'équation linéaire adaptée.

A titre d'exemple, pour une réaction d'ordre n , on a :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak} \left[\frac{1}{n-1} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} \right) \right]$$

La linéarisation de cette équation permet de déterminer l'ordre de la réaction (Figure III.7) :

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln \frac{1}{ak} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right] - (n-1) \ln [A]_0$$

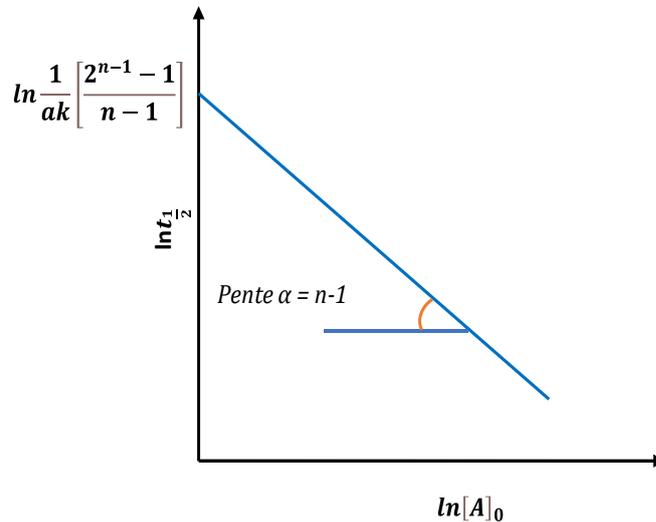


Figure III.7 : Détermination graphique de l'ordre de la réaction via le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$.

Le tracé de $\ln t_{\frac{1}{2}} = f(\ln [A]_0)$ révèle une droite qui ne passe pas par l'origine, de pente

$$\theta = n - 1 \text{ et d'ordonnée à l'origine } \delta = \ln \frac{1}{ak} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right].$$

III.3.2. Méthode différentielle

Cette méthode est plus générale. Elle s'applique dans le cas où la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = k[A]^\alpha$$

La linéarisation de cette écriture donne :

$$\ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$$

Entre deux instants t_1 et t_2 , on a :

$$t_1: \quad \ln v_1 = \ln k + \alpha \ln [A]_1$$

$$t_2: \quad \ln v_2 = \ln k + \alpha \ln [A]_2$$

$$\text{et: } \ln v_2 - \ln v_1 = \alpha (\ln [A]_2 - \ln [A]_1)$$

d'où :

$$\alpha = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{(\ln[A]_2 - \ln[A]_1)}$$

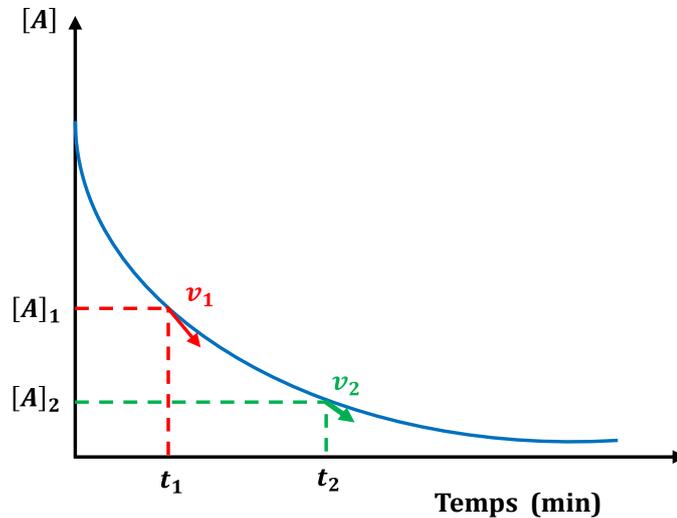


Figure III.8 : Détermination graphique de l'ordre de la réaction par la méthode différentielle.

Ce graphe nous permet d'avoir v_i , on pourra alors tracer $\ln v = f(\ln[A])$ et avoir l'ordre α .

III.3.3. Méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre

- **Notion de dégénérescence de l'ordre**

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow \text{produits}$

La vitesse de la réaction d'ordre global $n = \alpha + \beta$ s'écrit :

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

Si la concentration de B est quasiment constante au cours de la réaction : $[B] = [B]_0$, alors, on peut écrire :

$$v = k_{app}[A]^\alpha$$

avec :

$$k_{app} = k[B]_0^\beta ;$$

k_{app} : constante de vitesse apparente ;

α : ordre apparent.

La réaction apparaît d'ordre α alors qu'elle est d'ordre $\alpha + \beta$, on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre. Les cas de dégénérescence de l'ordre sont enregistrés lorsque :

- un réactif est en grand excès par rapport aux autres ;
- un réactif est reformé au cours de la réaction ;
- la concentration d'un réactif est maintenue constante par l'intervention de facteurs extérieurs.

- **Méthode de dégénérescence de l'ordre (détermination des ordres partiels)**

- a) **Méthode d'isolement d'Ostwald**

Expérimentalement, il suffit d'utiliser un réactif en excès par rapport aux autres afin de garder sa concentration constante au cours du temps.

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow \text{produits}$

On a : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

On prend la concentration de B en excès, on détermine l'ordre partiel par rapport à A.

$v = k_{app}[A]^\alpha$ et $k_{app} = k[B]_0^\beta$;

Pour avoir l'ordre partiel de B, on fait varier sa concentration et on trace $\ln k = f \ln[B]$, on obtient une droite de pente β .

- b) **Méthode des vitesses initiales**

Cette méthode consiste à mesurer la concentration de A à un instant très proche de 0, chose qui permet d'avoir la vitesse initiale v_0 . Ainsi, pour deux concentrations initiales de A : $[A]_0$ et $[A]$ et la même concentration de B : $[B]_0$, on a les vitesses initiales v_0 et \dot{v}_0 :

$$v_0 = \frac{[A]_0 - [A]}{t} = k[A]^\alpha$$

$$\dot{v}_0 = \frac{[\dot{A}]_0 - [\dot{A}]}{t} = k[\dot{A}]^\alpha$$

alors :

$$\frac{v_0}{\dot{v}_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[\dot{A}]_0 - [\dot{A}]} = \frac{[A]^\alpha}{[\dot{A}]^\alpha}$$

d'où :

$$\alpha = \frac{\ln \frac{v_0}{v_0'}}{\ln \frac{[A]}{[A]'}}$$

L'ordre partiel β du réactif B peut être déterminé de manière similaire.

III.4. Exercices d'application

Exercice 1 :

La décomposition de N_2O_5 en solution dans le tétrachlorure de carbone est une réaction de premier ordre. Les mesures suivantes sont prises au cours de son déroulement :

t(s)	0	4450
$[N_2O_5]$ (mol/L)	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

1. Calculer la constante de vitesse de cette réaction.
2. Calculer le temps de demi-réaction.
3. Quel serait le temps de demi-réaction si l'on doublait la concentration initiale ?

Exercice 2 :

Soit la réaction suivante : $A + B \rightarrow C$, d'ordre global $\alpha = 2$. Au bout de 30 min, 20% des réactifs A et B sont transformés en produit C. Sachant que : $[A]_0 = [B]_0 = 10^{-2}$ mol/l,

1. Etablir la loi cinétique.
2. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.
3. Calculer le temps de demi-réaction.
4. Quelle est la valeur de temps de demi-réaction pour $[A]_0 = [B]_0 = 10^{-1}$ mol/l ?

Exercice 3 :

On étudie la saponification du formiate d'éthyle par la soude à 25 °C. Les concentrations initiales de la soude et de l'ester sont égales à 0,01 M. Les quantités d'éthanol formées, en fonction du temps sont rapportées dans le tableau suivant :

t(s)	0	180	240	300	360
[éthanol] (M)	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$

1. Montrer, à partir des données ci-dessus, que la réaction est d'ordre global 2.
2. Calculer la constante de vitesse à 25 °C ainsi que le temps de demi-réaction.

Exercice 4 :

Soit une réaction de 1^{er} ordre du type : $A \rightarrow B + C$

Les trois composés étant gazeux à la température de la réaction, on appellera : P_0 la pression initiale au temps $t = 0$ et P_T la pression totale au temps t .

1. Exprimer la constante de vitesse k en fonction de P_0 et P_T .
2. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction. Conclure.
3. Quel serait le temps de demi-réaction si l'on triplait la pression initiale ?

Chapitre IV

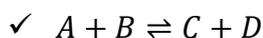
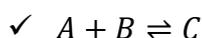
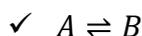
Réactions Composées

Chapitre IV : Réactions Composées

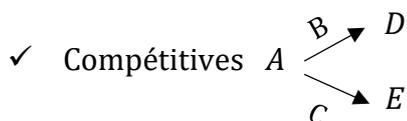
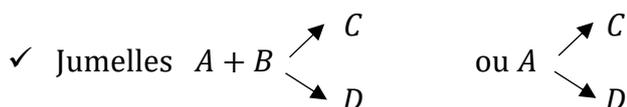
IV.1. Réactions composées

En réalité, les réactions ou transformations chimiques impliquent souvent plusieurs étapes élémentaires, qu'elles soient unimoléculaires, bimoléculaires ou trimoléculaires. Ces processus sont alors qualifiés de « réactions composées », parmi lesquelles les plus connues sont :

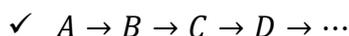
- **Réactions opposées de type :**



- **Réactions parallèles de type :**

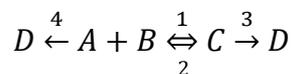


- **Réactions successives (consécutives/séries) :**



Exemple IV.1 :

Identifier les types de réactions représentés dans le schéma réactionnel suivant :



Réponse :

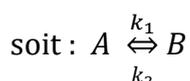
Le schéma réactionnel présenté ci-dessus illustre un ensemble de réactions chimiques, qui peuvent être classifiées de la manière suivante :

- ✓ les réactions dans les sens 1 et 2 sont des réactions opposées ;
- ✓ les réactions dans les sens 1 et 4 sont des réactions parallèles ;
- ✓ les réactions dans les sens 1 et 3 sont des réactions successives ;
- ✓ les réactions dans les sens 2 et 4 sont des réactions successives.

IV.2. Réactions opposées réversibles (équilibrées)

Les réactions opposées ou équilibrées désignent des réactions chimiques où deux processus inverses se produisent simultanément. Elles sont constituées de deux réactions dont les réactifs de l'une sont les produits de l'autre (exemple : estérification). Elles sont schématisées par :

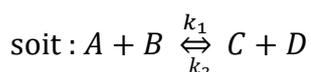
- **Cas d'un seul réactif :**



la vitesse de chaque demi-réaction est donnée par : $\begin{cases} v_1 = k_1[A] \\ v_2 = k_2[B] \end{cases}$

la vitesse de la réaction globale s'écrit alors : $v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$

- **Cas de deux réactifs :**



la vitesse de chaque demi-réaction est donnée par : $\begin{cases} v_1 = k_1[A][B] \\ v_2 = k_2[C][D] \end{cases}$;

la vitesse de la réaction globale s'écrit alors : $v = v_1 - v_2 = k_1[A][B] - k_2[B][C]$

La réaction qui se déroule de gauche à droite, notée 1, est dite réaction directe, tandis que la réaction qui se déroule de droite à gauche, notée 2, est dite indirecte. A l'équilibre, ces deux réactions continuent à se réaliser, leurs vitesses sont alors égales : $v_1 = v_2$.

IV.2.1. Réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1

Soit la réaction : $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

Sa vitesse s'écrit : $v = v_1 - v_2$

avec : $\begin{cases} v_1 = k_1[A] \\ v_2 = k_2[B] \end{cases}$

d'où :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

Le bilan de matière de cette réaction en fonction du temps est présenté dans le Tableau IV.1 ci-dessous. Son évolution est illustrée dans la Figure IV.1.

Tableau IV.1: Bilan de matière de la réaction.

Temps	A	$\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$	B
t_0	$[A]_0$		0
t_{qlq}	$[A]_0 - \xi$		ξ
t_{eq}	$[A]_0 - \xi_{eq}$		ξ_{eq}

La loi cinétique s'écrit :

à t_{qlq} , on a :

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 - \xi \\ [B] = \xi \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\xi}{dt} = k_1[[A]_0 - \xi] - k_2\xi \quad (1)$$

à t_{eq} , on a :

$\vec{v} = \bar{v} \rightarrow v_1 = v_2$, ce qui revient à dire que $[A]$ et $[B]$ ne varient plus.

$$\text{soit : } \begin{cases} [A] = [A]_0 - \xi_{eq} \\ [B] = \xi_{eq} \end{cases}$$

donc :

$$k_1[[A]_0 - \xi_{eq}] = k_2\xi_{eq} \quad \Rightarrow \quad [A]_0 = \frac{(k_1 + k_2)\xi_{eq}}{k_1} \quad (2)$$

On remplace l'équation (2) dans (1)

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1 \left[\frac{(k_1 + k_2)\xi_{eq}}{k_1} - \xi \right] - k_2\xi$$

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1\xi_{eq} + k_2\xi_{eq} - k_1\xi - k_2\xi$$

$$\frac{d\xi}{dt} = (k_1 + k_2)\xi_{eq} - (k_1 + k_2)\xi = (k_1 + k_2)(\xi_{eq} - \xi)$$

L'intégration de cette équation différentielle :

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{\xi_{eq} - \xi} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

donne :

$$-\ln(\xi_{eq} - \xi) + \ln(\xi_{eq}) = (k_1 + k_2)t$$

d'où :

$$\ln \frac{\xi_{eq}}{\xi_{eq} - \xi} = (k_1 + k_2)t \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\xi_{eq}}{\xi_{eq} - \xi} = e^{+(k_1+k_2)t}$$

ou encore :

$$\xi = \xi_{eq}(1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1.

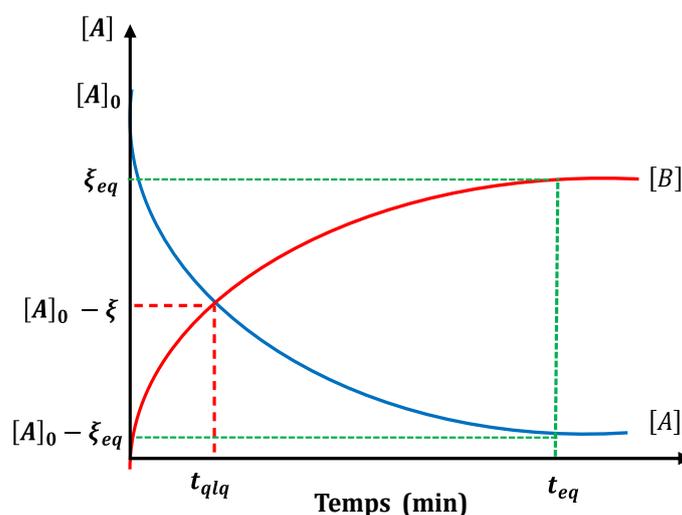


Figure IV.1 : Evolution du degré d'avancement ξ en fonction du temps d'une réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1.

Les constantes de vitesse k_1 et k_2 peuvent être calculées par :

1. Connaissant ξ_{eq} à l'équilibre, on peut appliquer la loi :

$$\frac{k_1}{k_2} = k_{eq} = \frac{\xi_{eq}}{[A_0] - \xi_{eq}}$$

2. Connaissant la loi cinétique, on peut tracer trace : $\ln \frac{\xi_{eq}}{\xi_{eq} - \xi} = f(t)$ (Figure IV.2)

Par la suite, on résoudra le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{\xi_{eq}}{[A_0] - \xi_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = k_e \\ k_1 + k_2 = \text{pente } \alpha \end{cases}$$

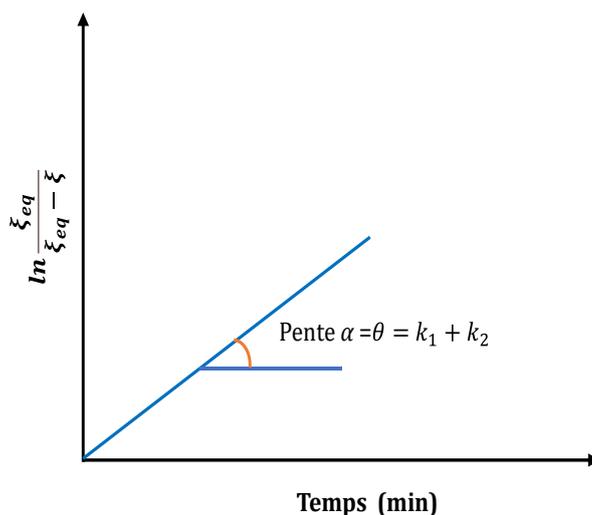
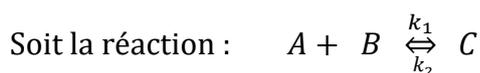


Figure IV.2 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1.

IV.2.2. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1



Le bilan de matière de cette réaction en fonction du temps est présenté dans le Tableau IV.2 ci-dessous.

Tableau IV.2: Bilan de matière de la réaction.

Temps	A	+	B	$\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$	C
t_0	$[A]_0$		$[B]_0$		0
t_{qlq}	$[A]_0 - \xi$		$[B]_0 - \xi$		ξ
t_{eq}	$[A]_0 - \xi_{eq}$		$[B]_0 - \xi_{eq}$		ξ_{eq}

On a :

La vitesse de formation de C est : $v_1 = k_1[A][B]$

La vitesse de disparition de C : $v_2 = k_2[C]$

La vitesse de la réaction est : $v = v_1 - v_2$

d'où :

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C]$$

Cette équation s'exprime en fonction de ξ par :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi) - k_2\xi$$

Pour un mélange équimolaire, on a : $[A]_0 = [B]_0$, ce qui nous donne :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([A]_0 - \xi)^2 - k_2\xi \quad (1)$$

A l'équilibre, on a : $\left. \frac{d\xi}{dt} \right|_{eq} = 0$

alors :

$$k_1([A]_0 - \xi_{eq})^2 = k_2\xi_{eq}$$

d'où :

$$k_2 = \frac{k_1([A]_0 - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}} \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1), on obtient :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([A]_0 - \xi)^2 - \frac{k_1([A]_0 - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}} \cdot \xi$$

Le développement de cette équation conduit à :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(\xi_{eq} - \xi) \left(\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} - \xi \right)$$

On pose : $a = \xi_{eq}$ et $b = \frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}}$

d'où l'équation simplifiée suivante :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1(a - \xi)(b - \xi)$$

L'intégration de cette équation différentielle :

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{(a - \xi)(b - \xi)} = \int_0^t k_1 dt$$

donne :

$$k_1 t = \frac{1}{b - a} \ln \left(\frac{a(b - \xi)}{b(a - \xi)} \right)$$

En remplaçant a et b par leurs expressions, on aura :

$$k_1 t = \frac{1}{\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} - \xi_{eq}} \ln \left(\frac{\xi_{eq} \left(\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} - \xi \right)}{\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} (\xi_{eq} - \xi)} \right)$$

ou :

$$\ln \left(\frac{\xi_{eq} \left(\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} - \xi \right)}{\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} (\xi_{eq} - \xi)} \right) = k_1 \left(\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} - \xi_{eq} \right) t$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1.

On pose : $G = \frac{\xi_{eq} \left(\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} - \xi \right)}{\frac{[A]_0^2}{\xi_{eq}} (\xi_{eq} - \xi)}$

Le tracé de $\ln G = f(t)$ (Figure IV.3) permet de calculer la constante k_1 . Connaissant k_1 on peut déterminer k_2 à l'aide de la relation :

$$k_2 = \frac{([A]_0 - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}}$$

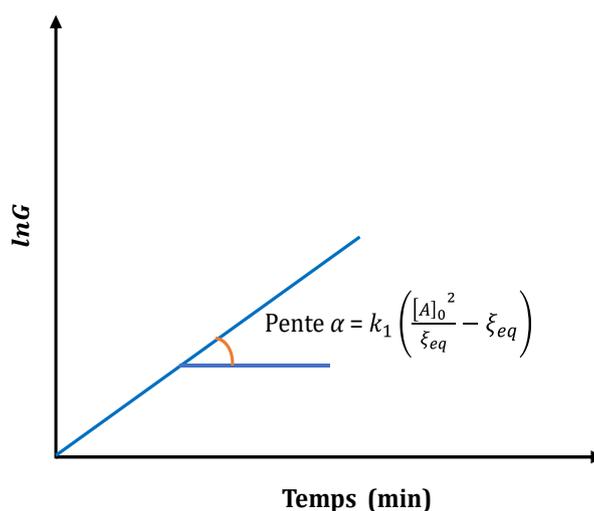
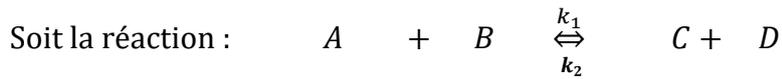


Figure IV.3 : Représentation graphique de la loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1.

IV.2.3. Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2 (cas le plus fréquent)



Le bilan de matière de cette réaction en fonction du temps est présenté dans le Tableau IV.3 ci-dessous.

Tableau IV.3: Bilan de matière de la réaction.

Temps	A	+	B	$\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$	C	+	D
t_0	$[A]_0$		$[B]_0$		0		0
t_{qlq}	$[A]_0 - \xi$		$[B]_0 - \xi$		ξ		ξ
t_{eq}	$[A]_0 - \xi_{eq}$		$[B]_0 - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

On a :

- ✓ la vitesse de formation de C et D est : $v_1 = k_1[A][B] = k_1([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)$
- ✓ la vitesse de disparition de C et D est : $v_2 = k_2[C][D] = k_2 \xi \cdot \xi$
- ✓ la vitesse de la réaction est : $v = v_1 - v_2$

d'où :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C][D] = k_1([A]_0 - \xi_{eq})([B]_0 - \xi_{eq}) - k_2\xi^2$$

Cette équation différentielle permet d'étudier deux cas distincts :

- **Cas où :** $[A]_0 = [B]_0$

L'équation différentielle se présente comme suit :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([A]_0 - \xi)^2 - k_2\xi^2 \quad (1)$$

A l'équilibre, on a :

$$k_1([A]_0 - \xi_{eq})^2 = k_2\xi_{eq}^2$$

d'où :

$$k_2 = \frac{k_1([A]_0 - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}^2} \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1), on aura :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([A]_0 - \xi)^2 - \frac{k_1([A]_0 - \xi_{eq})^2}{\xi_{eq}^2} \xi^2$$

Faisant sortir $\frac{k_1}{\xi_{eq}^2}$ comme facteur :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}^2} \left(([A]_0 - \xi)^2 \xi_{eq}^2 - ([A]_0 - \xi_{eq})^2 \xi^2 \right)$$

Après développement :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1}{\xi_{eq}^2} [A]_0 (\xi_{eq} - \xi) (2\xi_{eq} - [A]_0) \left(\frac{[A]_0 \xi_{eq}}{2\xi_{eq} - [A]_0} - \xi \right)$$

Après transformation :

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1 [A]_0 \left(\frac{2\xi_{eq} - [A]_0}{\xi_{eq}^2} \right) (\xi_{eq} - \xi) \left(\frac{[A]_0 \cdot \xi_{eq}}{2\xi_{eq} - [A]_0} - \xi \right)$$

Pour simplifier cette équation différentielle, on pose :

$$\gamma = k_1 [A]_0 \left(\frac{2\xi_{eq} - [A]_0}{\xi_{eq}^2} \right), \quad \sigma = \xi_{eq} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{[A]_0 \cdot \xi_{eq}}{2\xi_{eq} - [A]_0}$$

On obtient :

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma (\sigma - \xi) (\mu - \xi)$$

L'intégration de cette loi de vitesse, déjà vu dans le chapitre III, donne :

$$\frac{1}{\mu - \sigma} \ln \frac{(\sigma(\mu - \xi))}{(\mu(\sigma - \xi))} = \gamma t$$

En remplaçant γ , σ et μ par leurs expressions, on obtient:

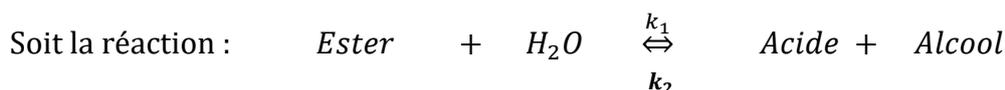
$$\ln \left(\frac{\xi([A]_0 - 2\xi_{eq}) + [A]_0 \xi_{eq}}{[A]_0 (\xi_{eq} - \xi)} \right) = \frac{2k_1 [A]_0 ([A]_0 - \xi_{eq})}{\xi_{eq}} \times t$$

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2.

- **Cas où :** $[B_0] \gg [A_0]$

On simplifie la loi cinétique obtenue grâce à la dégénérescence de l'ordre en réalisant un grand excès de l'un des réactifs. Par exemple B, $[B_0] \gg [A_0]$, on considère que la concentration de B reste constant au cours du temps.

Exemple : hydrolyse de l'ester



Le bilan de matière de cette réaction en fonction du temps est présenté dans le Tableau IV.4 ci-dessous.

Tableau IV.4: Bilan de matière de la réaction.

Temps	<i>Ester</i>	+	<i>H₂O</i>	$\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$	<i>Acide</i>	+	<i>Alcool</i>
t_0	$[A]_0$		$[B]_0$		0		0
t_{qlq}	$[A]_0 - \xi$		$[B]_0 - \xi = [B]_0$		ξ		ξ
t_{eq}	$[A]_0 - \xi_{eq}$		$[B]_0 - \xi_{eq} = [B]_0$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

L'équation de la vitesse s'écrit sous cette forme :

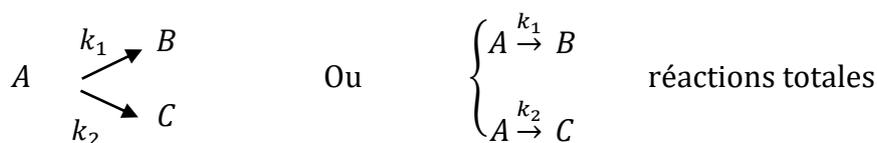
$$\frac{d\xi}{dt} = k_1[B]_0([A]_0 - \xi) - k_2 \cdot \xi^2$$

IV.3. Réactions parallèles

Les réactions parallèles sont des réactions chimiques dans lesquelles un même réactif est consommé simultanément dans plusieurs voies réactionnelles distinctes, produisant différents produits. Ces réactions surviennent de manière concurrente à partir d'un ou plusieurs réactifs communs.

IV.3.1. Réactions jumelles d'ordre 1

Soit la réaction :



Bilan de matière :

à t_0 , on a : $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, $[C] = 0$

à t_{qlq} , on a : $[A] = [A]_0 - z$, $[B] = x$, $[C] = y$

Avec : $z = x + y$ et z : la portion de A qui a réagit.

- **Loi de variation de la concentration en A**

Le réactif A disparaît dans les deux réactions :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] \quad (1)$$

Le produit B n'est formé que par la réaction 1 :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (2)$$

Le produit C n'est formé que par la réaction 1 :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (3)$$

On a donc un système de trois équations différentielles :

La première équation nous donne :

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]$$

Après intégration :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

on obtient :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2) \cdot t$$

d'où la solution :

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

Sachant que :

$$[A] = [A]_0 - z = [A]_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

La portion de A qui a réagi est égale :

$$z = [A]_0(1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Loi cinétique de la variation du réactif dans une réaction jumelle d'ordre 1.

- Loi de variation de la concentration en B

On a :

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

On reporte [A] trouvée dans l'équation différentielle :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A]_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

Après intégration :

$$\int_{[B]_0}^{[B]} d[B] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

$$\text{On a : } \int_0^t e^{-(k_1+k_2)t} dt = \frac{1}{-(k_1+k_2)} e^{-(k_1+k_2)t}$$

on obtient donc :

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{-(k_1+k_2)} e^{-(k_1+k_2)t} \Big|_0^t$$

d'où :

$$[B] = x = \frac{k_1[A]_0}{-(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Loi cinétique de la variation du produit B dans une réaction jumelle d'ordre 1.

- Loi de variation de la concentration de C

On a :

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2[A]$$

On reporte [A] trouvée dans l'équation différentielle:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2[A]_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

Après intégration :

$$\int_{[C]_0}^{[C]} d[C] = k_2[A]_0 \int_0^t e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

on obtient :

$$y = [C] = \frac{k_2[A]_0}{-(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Loi cinétique de la variation du produit C dans une réaction jumelle d'ordre 1.

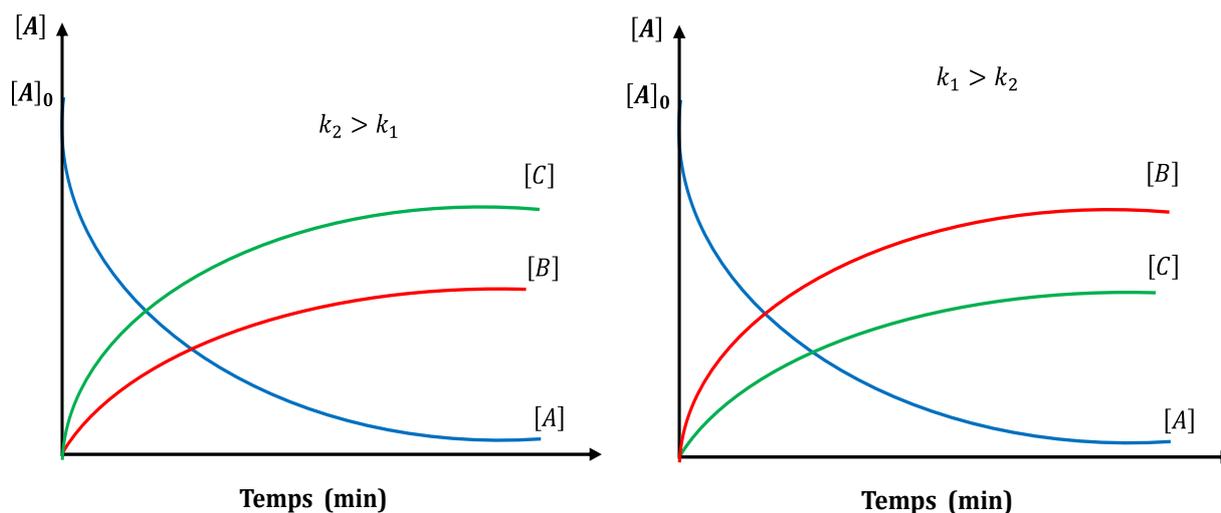


Figure IV.4 : Evolution de la cinétique de la réaction jumelle d'ordre 1.

Il est à noter que :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y}$$

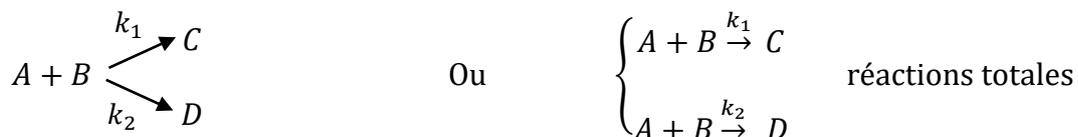
A tout instant B et C sont dans un rapport constant : $\frac{[B]}{[C]} = \text{constant}$

On a aussi :

$$\begin{cases} \frac{[A]}{[B]} = \frac{-(k_1+k_2)}{k_1} \\ \frac{[A]}{[C]} = \frac{-(k_1+k_2)}{k_2} \end{cases}$$

IV.3.2. Réaction jumelles d'ordres 2

Soit la réaction :



Bilan de matière :

$$\text{à } t_0, \text{ on a : } [A] = [A]_0, \quad [B] = 0, \quad [C] = 0, \quad [D] = 0$$

$$\text{à } t_{qlq}, \text{ on a : } [A] = [A]_0 - z, \quad [B] = [B]_0 - z, \quad [C] = x, \quad [D] = y$$

$$\text{Avec : } z = x + y$$

- **Loi de variation de [A] et [B]**

On a :

$$-\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B] = (k_1 + k_2)[A][B]$$

Après transformation, on a :

$$\frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)([A]_0 - z)([B]_0 - z)$$

Après intégration :

$$\int_0^z \frac{dz}{([A]_0 - z)([B]_0 - z)} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

on obtient :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - z)}{[A]_0([B]_0 - z)} = (k_1 + k_2)t$$

Loi cinétique de la variation de z dans une réaction jumelle d'ordre 2.

- **Loi de variation de [C] et [D]**

On a :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

Après transformation :

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - z)([B]_0 - z) = k_1([A]_0 - x - y)([B]_0 - x - y) \quad (1)$$

De même :

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

Après transformation :

$$\frac{dy}{dt} = k_2([A]_0 - z)([B]_0 - z) = k_2([A]_0 - x - y)([B]_0 - x - y) \quad (2)$$

En divisant (1) sur (2), on obtient :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow \frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}$$

ce qui nous donne :

$$\begin{cases} x = \frac{k_1}{k_2} y \\ y = \frac{k_2}{k_1} x \end{cases}$$

d'où :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left([A]_0 - x - \frac{k_2}{k_1} x \right) \left([B]_0 - x - \frac{k_2}{k_1} x \right)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left([A]_0 - x \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right) \left([B]_0 - x \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right)$$

Si $[A]_0 = [B]_0$

On peut écrire alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left([A]_0 - x \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{[A]_0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)} - x \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right)^2$$

Posons : $\alpha = \frac{[A]_0}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)} \Rightarrow \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{[A]_0}{\alpha}$

on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\alpha \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) - x \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) (\alpha - x) \right)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)^2 (\alpha - x)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)^2 (\alpha - x)^2$$

En remplaçant : $\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{[A]_0}{\alpha}$

on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{[A]_0}{\alpha} \right)^2 (\alpha - x)^2$$

D'où :

$$\frac{dx}{(\alpha - x)^2} = k_1 \left(\frac{[A]_0}{\alpha} \right)^2 dt$$

Après intégration, on aura :

$$\frac{1}{\alpha - x} - \frac{1}{\alpha} = \frac{k_1 [A]_0^2 t}{\alpha^2} [A]_0^2$$

Loi cinétique de la variation de x dans une réaction jumelle d'ordre 2.

IV.3.3. Réactions parallèles compétitives

Les réactions parallèles compétitives sont un sous-type de réactions parallèles où plusieurs voies réactionnelles utilisent un ou plusieurs réactifs communs, mais ces voies sont en concurrence directe pour les mêmes ressources.

Soit la réaction :



Bilan de matière :

à t_0 , on a : $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, $[C] = 0$, $[D] = 0$, $[E] = 0$

à t_{qlq} , on a : $[A] = [A]_0 - z$, $[B] = [B]_0 - x$, $[C] = [C]_0 - y$, $[D] = y$, $[E] = 0$

Avec : $z = x + y$

Supposons que la réaction est d'ordre 2

- **Loi de vitesse de formation de [D]**

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A][B] = k_1([A]_0 - z)([B]_0 - x)$$

Après transformation :

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x - y)([B]_0 - x) \quad (1)$$

- **Loi de vitesse de formation de [E]**

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2[A][C] = k_2([A]_0 - z)([C]_0 - y)$$

Après transformation :

$$\frac{dy}{dt} = k_2([A]_0 - x - y)([C]_0 - y) \quad (2)$$

En divisant (1) sur (2), on obtient :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1([B]_0 - x)}{k_2([C]_0 - y)}$$

ou :

$$\frac{dx}{([B]_0 - x)} = \frac{k_1}{k_2} \frac{dy}{([C]_0 - y)}$$

Après intégration, on obtient :

$$\ln \frac{([B]_0 - x)}{[B]_0} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{([C]_0 - y)}{[C]_0}$$

Loi de la variation de x en fonction de y dans une réaction jumelle d'ordre 2.

Il est possible de passer d'un système de réactions concurrentes à un système de réactions jumelles en maintenant les concentrations de co-réactifs B et C constantes.

IV.4. Réactions successives

Les réactions successives désignent un type de réactions chimiques où les produits formés dans une étape initiale servent de réactifs dans des étapes suivantes. Ce processus se déroule de manière séquentielle et chaque réaction suit un ordre bien défini.

IV.4.1. Cas où les deux réactions sont d'ordre 1

Soit la réaction : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Bilan de matière :

à t_0 , on a : $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, $[C] = 0$

à t_{qlq} , on a : $[A] = [A]_0 - z$, $[B] = x$, $[C] = y$

Avec : $z = x + y$

- **Loi de variation de [A]**

On a :

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

Après intégration :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 dt$$

on obtient :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$$

d'où la solution :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Loi cinétique d'évolution de A dans une réaction successive d'ordre 1.

- **Loi de variation de [B]**

On a :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

On peut la mettre sous la forme :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A], \text{ c'est une équation différentielle d'ordre 1}$$

La solution générale de cette équation sans le second membre :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0$$

est : $[B] = \beta e^{-k_2 t}$ avec β : constante d'intégration

La solution particulière de l'équation différentielle d'ordre 1 avec le second membre :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]$$

Est : $[B] = \varphi e^{-k_1 t}$ avec φ : constante d'intégration.

d'où : $[B] = \beta e^{-k_2 t} + \varphi e^{-k_1 t}$

Déterminations des constantes φ et β

On remplace la solution dans l'équation différentielle : $\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]$

on a :

$$-k_2\beta e^{-k_2 t} - k_1\varphi e^{-k_1 t} + k_2\beta e^{-k_2 t} + k_2\varphi e^{-k_1 t} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Il ressort :

$$(k_2 - k_1)\varphi = k_1[A]_0$$

d'où :

$$\varphi = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)}$$

Pour déterminer β , on utilise les conditions initiales à $t=0$, $[B]=0$

On a : $[B] = \beta e^{-k_2 t} + \varphi e^{-k_1 t} = 0$

Ce qui donne : $\varphi + \beta = 0$

d'où :

$$\beta = -\varphi = -\frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} = \frac{k_1[A]_0}{(k_1 - k_2)}$$

Au final, il ressort :

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_1 - k_2)} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

Loi cinétique d'évolution de B dans une réaction successive d'ordre 1.

- Loi de variation de [C]

On a :

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2[B]$$

Après injection de la solution dans l'équation, on obtient :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) \right)$$

Après intégration :

$$[C] = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_1 - k_2} \left(\frac{e^{-k_2t}}{-k_2} - \frac{e^{-k_1t}}{-k_1} \right) + \omega$$

s'où :

$$[C] = [A]_0 \left(\frac{k_2 e^{-k_1t} - k_1 e^{-k_2t}}{k_1 - k_2} \right) + \omega$$

à $t=0$, $[C]=0$, ce qui nous donne : $\omega = [A]_0$

d'où :

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_2t} - k_1 e^{-k_1t}}{k_1 - k_2} \right)$$

Loi cinétique d'évolution de C dans une réaction successive d'ordre 1.

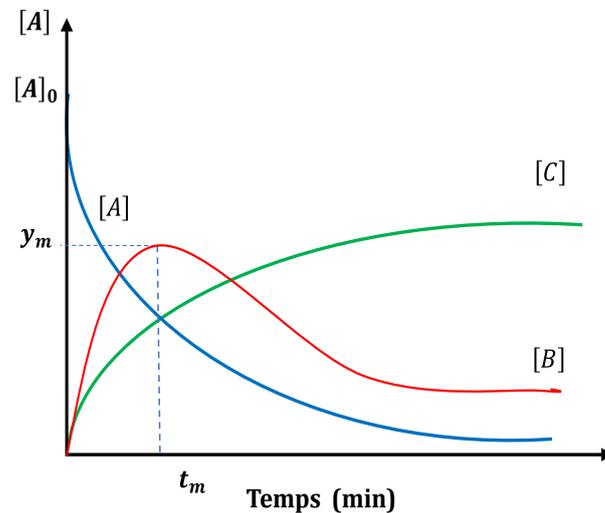


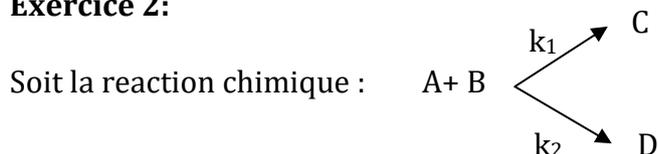
Figure IV.5 : Evolution de la cinétique de la réaction successive d'ordre 1.

IV.5. Exercices d'application**Exercice 1:**

On considère la réaction suivante : $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$.

On appelle a la concentration initiale de A, celle de B étant nulle, et ξ la concentration de A transformée à l'instant t . L'ordre de la réaction est 1 par rapport à chaque réactif.

1. Ecrire le bilan de matière de la réaction.
2. Ecrire la loi de vitesse adaptée à cette réaction.
3. Exprimer sous forme différentielle la variation de ξ en fonction de t . Examiner le cas particulier où le système a atteint son équilibre.
4. Déduire une expression de $\frac{d\xi}{dt}$ où ne figure plus k_2 .

Exercice 2:

On part d'un mélange équimolaire $[A]=[B]= 0.5M$, en supposant que l'ordre partiel des réactifs est égal à 1. Après un certain temps de réaction, on observe que la concentration de A a diminué de $3/5$, tandis que celle de C est passée à $8 \cdot 10^{-2} M$.

1. Etablir les lois de variation en fonction du temps et des concentrations A, D et C.
2. D'après les données ci-dessus, peut-on calculer les constantes k_1 et k_2 ?

Exercice 3:

On considère la réaction chimique suivante : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

1. Ecrire le bilan de matière correspondant.
2. Montrer que pour cette réaction, la vitesse initiale de formation de C est nulle.

On donne : $[B] = [A] \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

Chapitre V

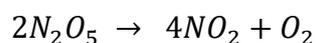
Mécanismes Réactionnels

Chapitre V : Mécanismes réactionnels

V.1. Notion de mécanisme réactionnel

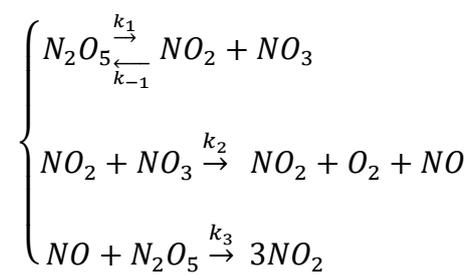
La plupart des processus chimiques qu'on observe habituellement résultent le plus souvent de la succession, plus ou moins compliquée, de plusieurs réactions élémentaires qu'on appelle mécanisme réactionnel (réactions complexes). Ce dernier met en jeu un ensemble de réactifs et de produits ainsi que des espèces chimiques très réactives, de courte durée de vie appelées intermédiaires réactionnels.

Soit la réaction globale de décomposition de N_2O_5



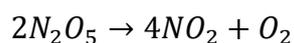
La vitesse de cette réaction s'écrit : $v = k[N_2O_5]$

Selon Ogg, cette réaction de décomposition pourrait se dérouler comme suit :



Ces trois étapes sont des réactions élémentaires. Chaque étape a sa propre vitesse et la vitesse de la réaction globale sera une fonction de ces trois vitesses. La série d'étapes par laquelle la réaction a lieu s'appelle le mécanisme de la réaction. Cependant, dans certains cas, une des étapes sera beaucoup plus lente que les autres, la vitesse de la réaction globale sera alors essentiellement égale à la vitesse de la réaction la plus lente

La somme de ces trois équations conduit à l'équation bilan :



Cette réaction schématisée par une écriture simple, équivalente à l'équation stœchiométrique mentionnée précédemment, regroupe un ensemble de trois réactions élémentaires. Ces dernières impliquent des intermédiaires réactifs qui jouent un rôle

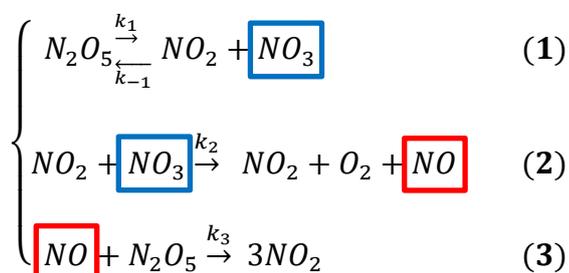
crucial dans l'activation et la progression de la réaction globale. De ce fait, cette réaction représente une réaction chimique complexe et non pas une réaction élémentaire.

V.2. Intermédiaires réactifs

Les intermédiaires réactifs sont des espèces chimiques transitoires qui se forment au cours d'une réaction chimique mais ne figurent pas dans l'équation globale de la réaction. Ils jouent un rôle clé en tant qu'étapes intermédiaires dans le mécanisme réactionnel et sont généralement instables, ayant une durée de vie très courte.

Exemple V.1 :

Les intermédiaires réactifs du mécanisme réactionnel de décomposition de N_2O_2 sont :



- ✓ le NO_3 : il apparaît dans la première étape du mécanisme et il disparaît dans la deuxième étape ;
- ✓ le NO : il apparaît dans la deuxième étape du mécanisme et il disparaît dans la troisième étape.

V.3. Classification des réactions complexes

On distingue deux classes de réactions complexes :

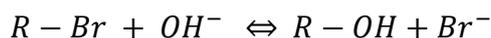
V.3.1. Réactions par stade ou réactions à séquences ouvertes

Dans ce cas, chaque étape du mécanisme consomme les produits (intermédiaires) de l'étape précédente et produit les réactifs (ou intermédiaires) de l'étape suivante.

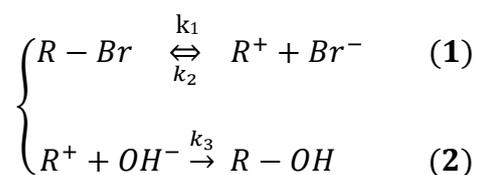
Exemple V.2 :

Le mécanisme réactionnel qui traduit la décomposition de N_2O_2 est un mécanisme par stade.

La réaction de substitution nucléophile de 1^{ère} espèce (SN1) est un mécanisme par stade. Son équation bilan (globale) s'écrit :



Son mécanisme réactionnel se traduit par :



Son intermédiaire réactionnel est : R^+ .

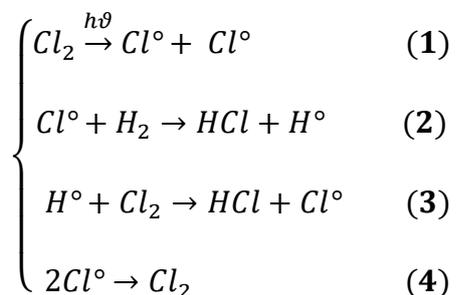
V.3.2. Réactions en chaîne ou réactions à séquences fermées

C'est des réactions dans lesquelles des espèces chimiques réactives intermédiaires, souvent des radicaux libres, se trouvent régénérés au cours des étapes et catalysent ainsi une série d'étapes rapides qui mènent à la réaction bilan global.

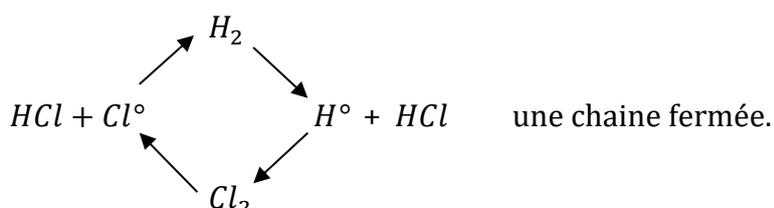
Exemple V.3 :

Soit la réaction de synthèse de l'acide chlorhydrique : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

Le mécanisme réactionnel qui décrit le déroulement de cette réaction est :



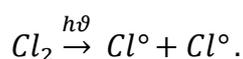
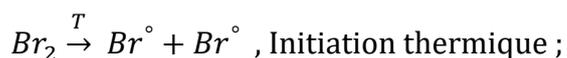
Dans ce mécanisme, les radicaux libres sont : Cl° et H° . Le radical Cl° est régénéré dans les étapes élémentaires du mécanisme afin d'assurer son déroulement en chaîne fermée (présentée ci-dessous).



Le mécanisme des réactions en chaîne passe par trois étapes : Initiation (amorçage), propagation et rupture.

V.3.2.1. Etape d'initiation (amorçage)

Cette étape génère les premiers centres actifs (radicaux libres) par effet thermique, photochimique, etc.

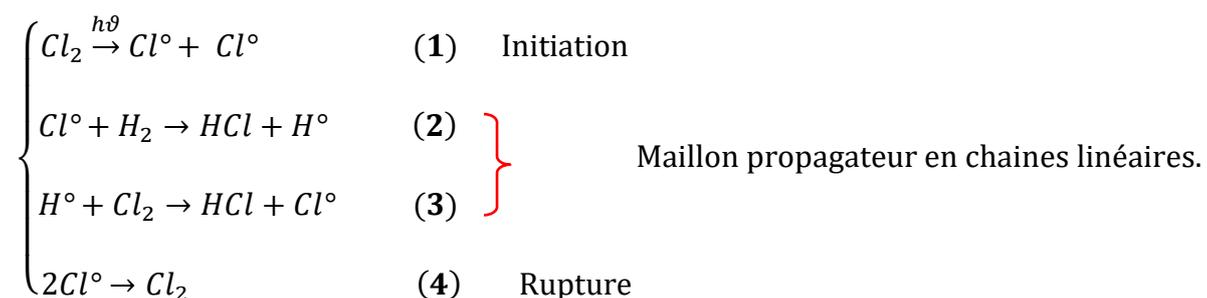
Exemple V.4 :**V.3.2.2. Etape de propagation**

C'est des réactions qui peuvent faire apparaître un ou plusieurs groupement qui réagissent à leur tour et qu'on appelle propagateurs de la chaîne. Ces réactions génèrent les centres actifs qui déclenchent la transformation des réactifs en produits. Le groupe de réactions au bout duquel réapparaît le centre qui a déclenché la première réaction s'appelle : ***maillon de la chaîne***.

- Si chaque réaction du maillon régénère un seul centre propagateur, la réaction est dite en chaîne linéaire (droite).

Exemple V.5 :

Soit le mécanisme réactionnel qui décrit la synthèse de HCl :

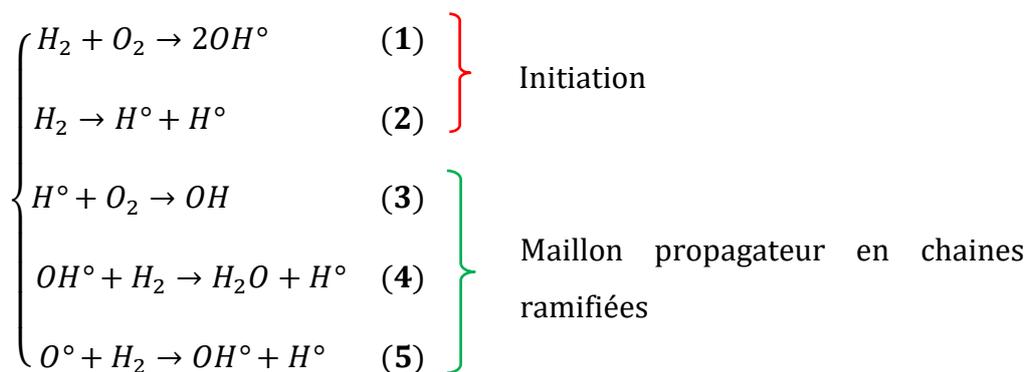


Il s'agit d'une réaction en chaînes linéaires à deux réactifs initiaux : Cl_2 et H_2 et deux centres actifs (intermédiaires réactionnels) : Cl° et H° .

- Si chaque réaction du maillon peut donner naissance à plusieurs centres, la réaction est dite en chaîne ramifiée.

Exemple V.6 :

Soit le mécanisme réactionnel qui décrit la synthèse de H₂O :

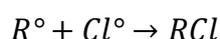


Il s'agit d'une réaction en chaînes ramifiées à deux réactifs initiaux : H₂ et O₂ et trois centres actifs (intermédiaires réactionnels) : H[°], OH[°] et O[°]. La réaction de rupture de chaîne se fait sur les parois de l'enceinte de synthèse.

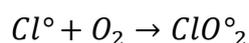
V.3.2.3. Etape de rupture (terminaison)

C'est la disparition des centres propagateurs par une réaction qui ne donne pas naissance à d'autres centres propagateurs mais à un produit relativement stable. Elles peuvent être de type :

- Réaction entre deux radicaux de mêmes espèces ou d'espèces différents :

Exemple V.7 :

- Réaction entre les centres actifs et substances étrangères qui jouent le rôle d'inhibiteurs :

Exemple V.8 :**V.4. Méthode d'approximation**

Les lois cinétiques qui régissent les réactions complexes étant compliquées, et leur traitement mathématique très difficile, il est alors souvent intéressant de faire appel à des

méthodes d'approximation telle que l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) et l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).

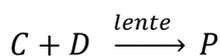
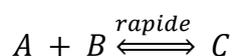
V.4.1. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)

V.4.1.1. Principe de l'étape déterminante

Dans un système réactionnel comportant plusieurs étapes successives élémentaires, il peut arriver qu'une étape présente une vitesse beaucoup plus faible que les autres. Cette étape impose sa vitesse à l'ensemble du système. Elle est dite étape déterminante.

Exemple V.9 :

Soit le mécanisme réactionnel suivant :



La vitesse globale de ce système est assimilée à la vitesse de formation du composé P, puisque c'est la réaction la plus lente. On écrit alors :

$$v = k[C][D]$$

V.4.2. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Cette approximation, appelée aussi méthode des concentrations stationnaires de BODENSTEIN, s'adresse à toutes les espèces intermédiaires très réactives (intermédiaires réactionnels : IR). Ces espèces étant consommées rapidement et ne peuvent pas s'accumuler au cours du temps. Après une période de courte durée, elles atteignent une concentration qui reste faible et quasiment constante, on dit alors qu'on a un état quasi stationnaire qui se traduit mathématiquement par l'écriture : $[IR] = \text{cste}$, ce qui revient à écrire :

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

Soit le mécanisme réactionnel : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; avec $[IR] \equiv [B]$

Si $k_1 \ll k_2$, la concentration de B qui représente l'intermédiaire réactionnel reste très faible et quasiment constante (Figure V.1).

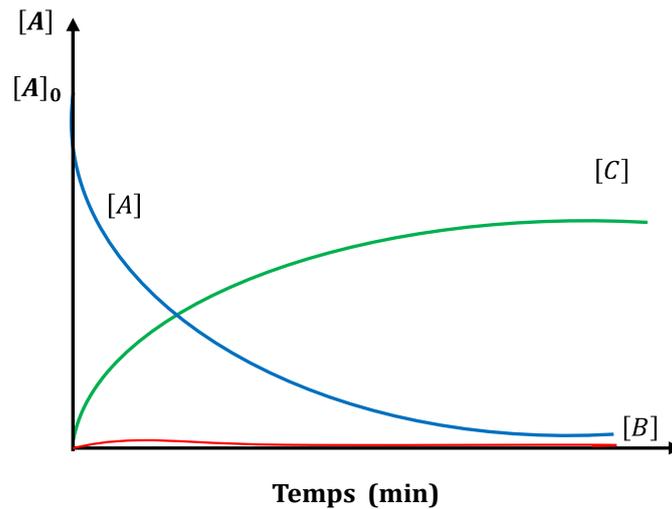
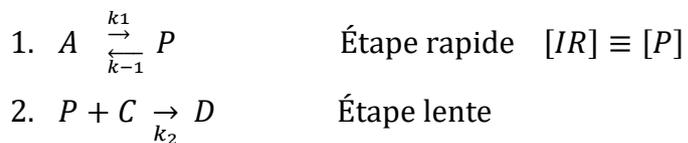


Figure V.1 : Evolution de la cinétique de l'intermédiaire réactionnel dans une réaction complexe.

Exemple V.10 :

Soit l'équation bilan : $A + C \rightarrow D$

Le mécanisme réactionnel expliquant cette réaction s'écrit :



La vitesse globale de ce mécanisme s'écrit :

$$v = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k_2[P][C] \quad (1)$$

En appliquant l'AEQS à P :

On a :

$$\frac{d[P]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

ce qui revient à écrire :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[P] - k_2[P][C]$$

On sait que : $[P] = Cste$, ce qui nous permet d'écrire : $\frac{d[P]}{dt} = 0$

d'où :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[P] - k_2[P][C] = 0$$

Cette équation algébrique permet de déterminer P :

$$[P] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2[C]} \quad (2)$$

En remplaçant (2) dans (1), on aura la vitesse globale :

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

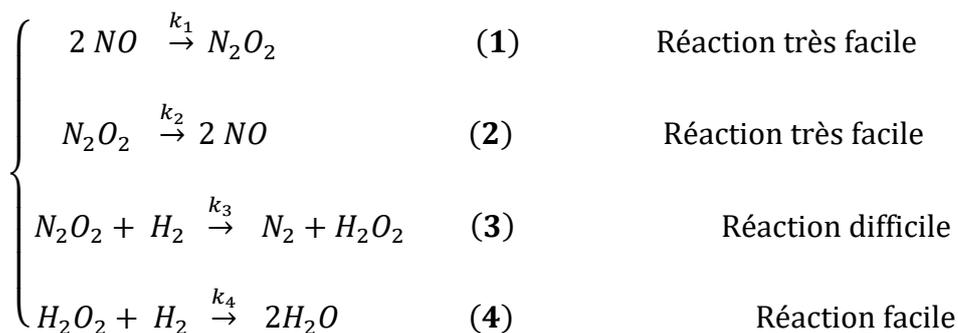
$$v = k_2 \frac{k_1[A][C]}{k_{-1} + k_2[C]}$$

Vitesse du mécanisme réactionnel.

V.5. Exercice d'application

Exercice 1 :

Soit le mécanisme réactionnel suivant :

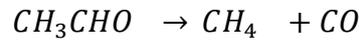


1. Quelle est l'équation bilan de ce mécanisme ?
2. Ce mécanisme est-il en chaîne ? Justifiez votre réponse.
3. Quels sont les intermédiaires réactionnels ?
4. Expliquer brièvement pourquoi est-il possible d'appliquer l'AEQS aux intermédiaires réactionnels.

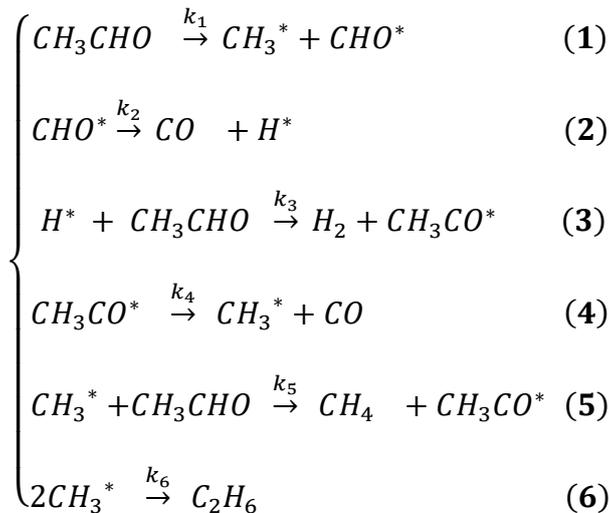
5. Déduire de ce mécanisme l'expression de la vitesse de formation de H₂O.

Exercice 2 :

On étudie en phase gazeuse, la thermolyse de l'éthanal, dont un bilan approximatif peut s'écrire :



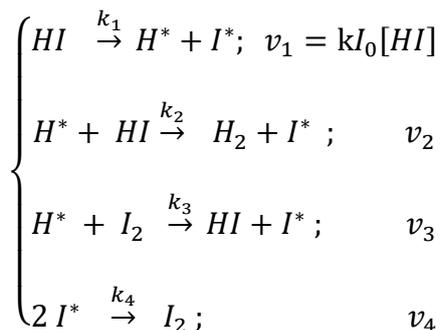
Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



1. Quelles sont les phases d'initiation, de propagation et de rupture ?
2. Montrer que l'on ne peut pas retrouver le bilan simplifié (équation bilan) à l'aide du mécanisme proposé ci-dessus.
3. Quelle est la seule façon simple de définir la vitesse de la réaction ?
4. Etablir l'expression de la vitesse de la réaction en appliquant le principe de l'état quasi stationnaire.

Exercice 3 :

Le mécanisme de dissociation de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse est le suivant :



1. S'agit-il d'un mécanisme par stade ou en chaîne ? Justifier.
2. Ecrire l'équation bilan.
3. Déduire la vitesse globale de réaction en fonction de I_0 (intensité lumineuse), des différentes constantes de vitesse et des concentrations H_2 , I_2 et HI .
4. Cette réaction admet-elle un ordre courant ? Un ordre initial ?

Chapitre VI

Théories Cinétiques

Chapitre VI : Théories cinétiques

VI.1. Introduction

Toute transformation chimique implique une succession d'actes élémentaires (mono, bi, ou tri moléculaires) pendant lesquels les molécules se rencontrent, se réorganisent et repartent sous formes d'espèces qui diffèrent de ce qu'elles étaient avant la rencontre. Pour assimiler parfaitement le détail de ces actes, on fait appel à la théorie de la cinétique chimique, qui décrit précisément les processus élémentaires tels qu'ils se déroulent à l'échelle microscopique au niveau des molécules individuelles. Au fait, ces théories essaient d'établir le lien entre les observations obtenues à l'échelle macroscopique (aspect pratique : étude expérimentale) et la manière dont se passe la réaction au niveau moléculaire (aspect théorique).

VI.2. Théorie des collisions moléculaires (chocs)

Soit la réaction élémentaire suivante : $A + B \rightarrow C + D$

Sa vitesse s'écrit : $v = k[A][B]$, tandis que son profil énergétique est illustré sur la Figure VI.1.

Selon la théorie des collisions moléculaires, cette réaction ne peut se produire que si les réactifs A et B entrent en collision.

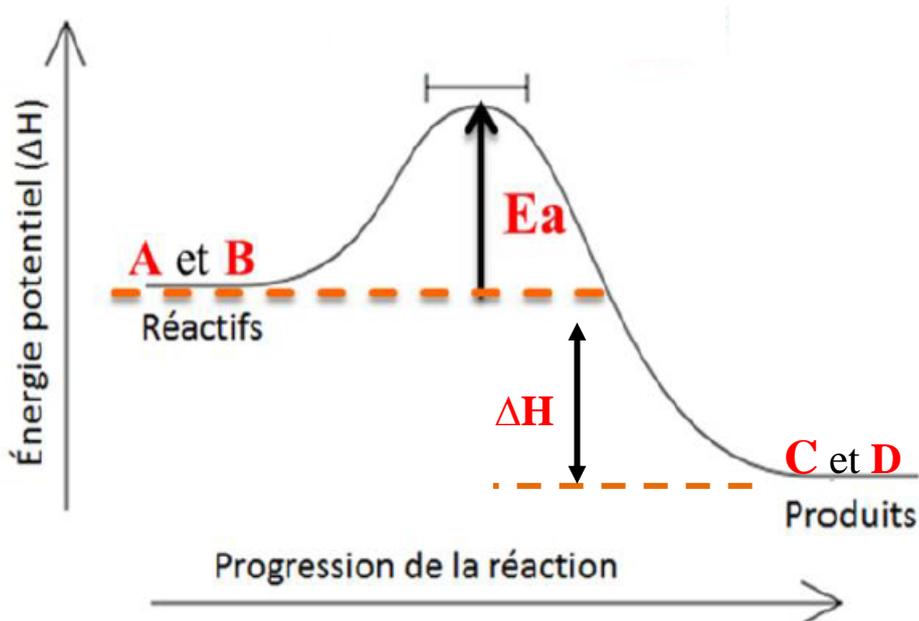


Figure VI.1 : Profil énergétique d'une réaction bi-moléculaire.

De plus, pour qu'une collision entre les réactifs soit efficace et conduise à la formation de produits, elle doit impliquer une énergie cinétique égale ou supérieure à l'énergie d'activation (E_a). L'énergie d'activation représente la barrière énergétique minimale nécessaire pour que la réaction chimique ait lieu. Cette valeur est définie par l'équation d'Arrhenius, qui exprime la dépendance de la constante de vitesse réactionnelle k à la température :

$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A partir de la loi d'Arrhenius et le schéma du profile énergétique de la réaction (Figure VI.1), on peut conclure que pour se transformer en produits, les réactifs doivent se rencontrer et rentrer en chocs afin de pouvoir générer une énergie qui leur permet de franchir la barrière énergétique E_a . Ainsi, théoriquement parlant, la vitesse de la réaction est étroitement liée au nombre de collisions qui peuvent se produire (chocs) entre les réactifs A et B .

Pour calculer le nombre de collision, certaines hypothèses ont été prises en considération. Ces hypothèses sont :

1. les espèces chimiques sont assimilées à des sphères indéformables ;
2. les espèces chimiques sont indépendantes les unes des autres (elles possèdent un comportement gazeux) ;
3. l'énergie cinétique des espèces entrant en collision doit être suffisante pour passer la barrière énergétique.

De ce fait, le nombre de collision d'une espèce A avec une espèce B est donc le nombre de chocs que A reçoit de toutes les autres molécules. Il est donné par la relation :

$$Z_B^A = N_A \times N_B \times (r_A + r_B)^2 \times \pi \sqrt{\frac{8 K_b T}{\pi \mu}}$$

Avec :

N_A : nombre de molécules de A par unité de volume ;

N_B : nombre de molécules de B par unité de volume ;

r_A : rayon atomique de A ;

r_B : rayon atomique de B ;

K_b : constante de Boltzmann ; et $K_b = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$;

T : température en K ;

R : constante des gaz parfaits ;

N : nombre d'Avogadro $N = 6,02 \times 10^{+23}$

μ : masse réduite, elle est calculée à partir de la formule suivante : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$;

M_A : masse molaire de A ;

M_B : masse molaire de B ;

Z_A^B : nombre de chocs par second et par cm^3 ;

$\sqrt{\frac{8 k_b T}{\pi \mu}} = \bar{v}_{rel}$: vitesse relative d'approche des molécules A et B.

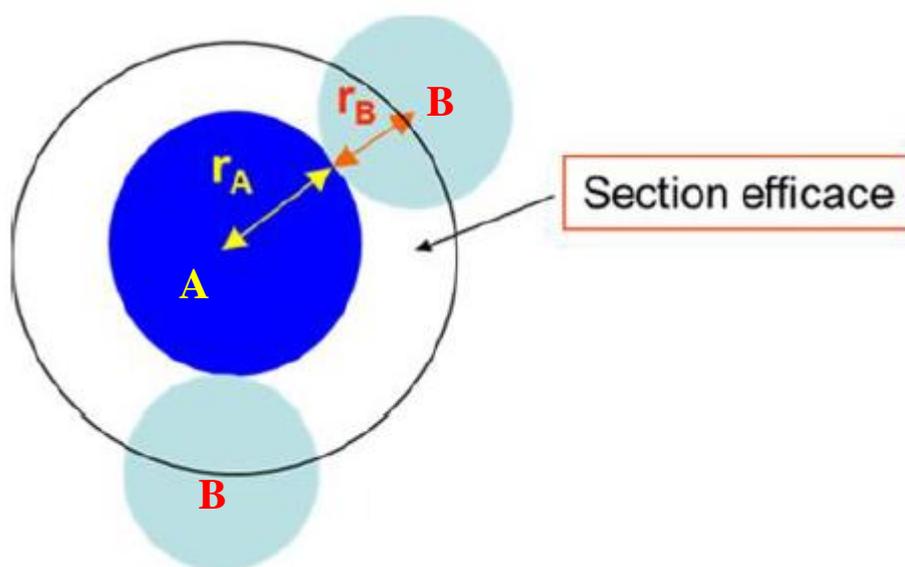
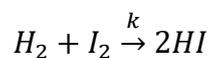


Figure VI.2 : Schéma représentatif d'une collision entre les molécules des réactifs A et B.

Exemple VI.1 :

Soit la réaction chimique suivante :



Avec :

$$r_{H_2} = 10^{-8} cm \quad , \quad M_{H_2} = 2g$$

$$r_{I_2} = 3.10^{-8} cm \quad , \quad M_{I_2} = 250g$$

Selon l'étude effectuée à $T = 700k$, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Expérimentalement : } k_{exp} = 6,4.10^{-2} mol^{-1}S^{-1}L ; \\ \text{Théoriquement : } k_{the} = 8.10^{+11} mol^{-1}S^{-1}L ; \end{array} \right.$$

Le rapport : $\frac{k_{the}}{k_{exp}} = 10^{+13}$

Ce qui veut dire que : $k_{the} = 10^{+13} \cdot k_{exp}$

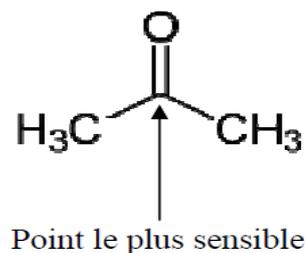
Ce qui nous donne : $Z_A^B \gg v \rightarrow$ **Pourquoi cette différence et c'est quoi la cause ?**

A partir de ces observations, il a été déduit que tous les chocs entre les molécules ne sont pas équivalents. Seuls certains d'entre eux sont efficaces, c'est-à-dire qu'après la collision, A et B repartent le plus souvent inchangés et non sous la forme C et D. Cette différence est interprétée par l'importance que prend le point d'impact du choc. A ce stade, on peut dire que l'efficacité d'une collision dépend de :

- l'énergie mise en jeu : elle doit être suffisante ;
- l'orientation des molécules au moment du choc : elle doit être favorable.

Exemple VI.2 :

Dans la molécule d'acétone, le carbone du groupe carbonyle, lié à l'oxygène par une double liaison, présente la réactivité la plus élevée en raison de sa polarisation électrophile, qui le rend susceptible d'interagir avec des nucléophiles.



Toutes ces constatations ont permis d'écrire une nouvelle équation qui calcule seulement le nombre de chocs efficaces. Cette équation est présentée sous la forme :

$$v_{the} = (Z_A^B)_{eff} = Z_B^A \times e^{-E/RT}$$

Avec :

E : énergie minimale que doit provoquer le choc pour qu'il y'ait une réaction chimique ;

$e^{-E/RT}$: terme de Boltzmann, il représente la proportion de chocs efficaces.

Ainsi, on peut écrire :

$$v_{exp} = P \times (Z_A^B)_{eff} = P \cdot Z_B^A \times e^{-E/RT} = v_{the} \times P$$

L'écart important entre la v_{the} et la v_{exp} a induit l'introduction dans l'expression de la vitesse théorique d'un facteur correctif P appelé facteur d'efficacité, facteur stérique ou encore facteur de Hinshelwood.

On a :

$$\begin{cases} \vartheta_{exp} = -\frac{d[A]}{dt} = \left[\frac{mol}{L.s} \right] \\ \vartheta_{the} = (Z_A^B)_{eff} = -\frac{dN_A}{dt} = \left[\frac{molécules}{cm^3.s} \right] \end{cases}$$

et :

$$\begin{cases} N_A = \frac{[A]N}{10^3} \\ N_B = \frac{[B]N}{10^3} \end{cases}$$

Ainsi :

$$(Z_A^B)_{eff} = \frac{-Nd[A]}{10^3 dt} = \frac{N}{10^3} \times \vartheta_{exp}$$

et :

$$\vartheta_{exp} = \frac{10^3}{N} (Z_A^B)_{eff} = P \times (Z_A^B)_{eff}$$

En remplaçant N_A et N_B par leur expression dans l'équation du nombre de chocs efficaces, on aura :

$$(Z_A^B)_{eff} = \frac{N^2}{10^6} (r_A + r_B)^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{N\pi\mu}} \times e^{-E/RT} [A][B]$$

d'où :

$$\vartheta_{exp} = \frac{N}{10^3} (r_A + r_B)^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{N\pi\mu}} \times e^{-E/RT} [A][B]$$

et :

$$\vartheta_{exp} = A e^{-E/RT} [A][B] = k[A][B]$$

alors :

$$k_{exp} = A \cdot e^{-E/RT} = \frac{N}{10^3} (r_A + r_B)^2 \pi \sqrt{\frac{8RT}{N\pi\mu}} \times e^{-E/RT}$$

VI.3. Théorie du complexe activé (théorie d'Eyring)

Dans cette théorie, le rapprochement de A et B engendre la formation d'une espèce transitoire appelée complexe activé ou état de transition entre le système initial et le système final ; on le note AB^* . On abandonne alors la notion mécanique de collision pour parler d'interaction.

Soit l'acte élémentaire qui exprime l'état de transition : $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow C + D$

D'après l'équilibre thermodynamique, on a :

$$K^* = \frac{[AB]^*}{[A][B]}$$

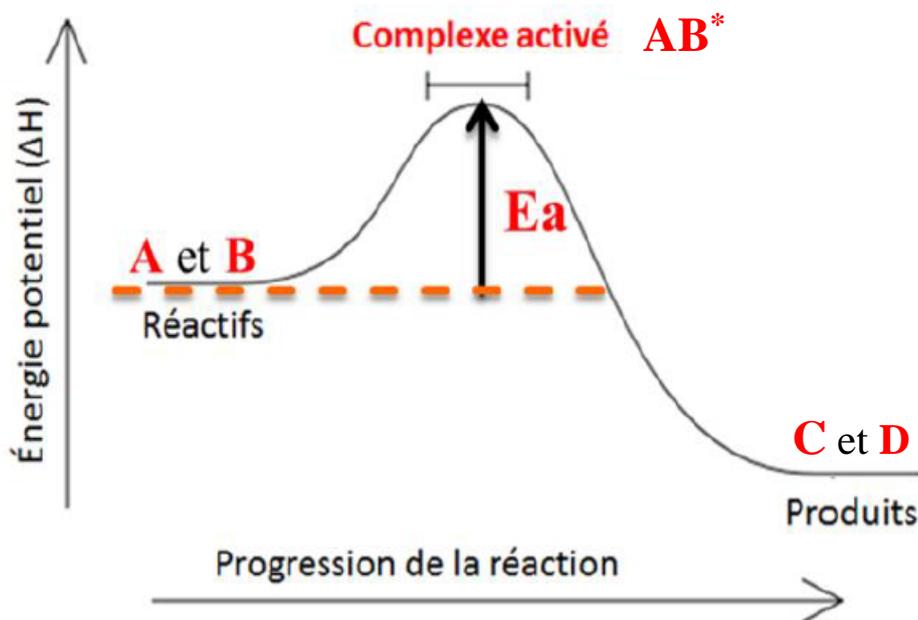


Figure VI.3 : Etat de transition entre le système initial et le système final.

L'enthalpie libre de réaction ΔG° est liée à la constante d'équilibre K par la relation :

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{loi de Van't Hoff})$$

Dans l'état de transition, on a :

$$\Delta G^* = -RT \ln K^*$$

d'où :

$$\ln K^* = -\frac{\Delta G^*}{RT}$$

et :

$$K^* = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

D'après la loi Gibbs :

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

d'où :

$$K^* = e^{-\left(\frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{RT}\right)}$$

La vitesse théorique de cette réaction présente la vitesse de décomposition de $[AB]^*$, elle est exprimée par :

$$\vartheta_{the} = \vartheta [AB]^*$$

Avec :

$\vartheta = \frac{K_b T}{h}$; représente la fréquence de transformation de $[AB]^*$ en C et D ;

h : constante de Planck ; $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J/s}$.

d'où :

$$\vartheta_{the} = \frac{K_b T}{h} [AB]^*$$

$$\vartheta_{the} = \frac{K_b T}{h} K^* [A][B]$$

La vitesse expérimentale est :

$$\vartheta_{exp} = k[A][B]$$

La comparaison entre les expressions de la vitesse théorique et celle expérimentale fait ressortir :

$$k = \frac{K_b T}{h} K^*$$

donc :

$$v_{exp} = \frac{k_b T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{RT}\right)} [A][B]$$

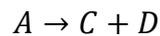
$$v_{exp} = \frac{k_b T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)} [A][B] \quad \text{Equation d'Eyring}$$

VI.4. Théorie de réactions pseudo-mono moléculaires (Théorie de Lindemann-Hinshelwood)

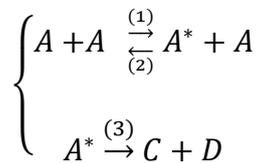
Les réactions d'ordre 1, qui font intervenir un seul réactif (essentiellement des réactions de décomposition), restent inexpliquées par la théorie des collisions moléculaires. Donc la molécule doit être activée pour pouvoir se transformer. Ainsi, cette molécule ne peut recevoir l'énergie nécessaire à sa transformation que par un choc avec une autre molécule.

Exemple VI.3 :

Soit la réaction mono-moléculaire suivante :



Cette équation bilan peut s'écrire sous la forme :



Avec :

- ✓ la réaction (1) : activation ;
- ✓ la réaction (2) : désactivation ;
- ✓ la réaction (3) : transformation chimique.

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = k_3 [A^*]$$

A l'équilibre, on a :

$$k_1 [A][A] = k_2 [A^*] [A]$$

d'où :

$$v = k_3 \frac{k_1}{k_2} [A], \text{ pour un ordre de réaction } n=1.$$

Cette écriture reste insuffisante car s'il y a une variation dans les conditions opératoires, l'ordre de la réaction change.

Dans le cas général, il est préférable d'appliquer AEQS pour $[\text{IR}] \equiv [A^*]$:

On a :

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

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

d'où :

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

et :

$$v = k_3 \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} = \frac{k_1 [A]^2}{\frac{k_2}{k_3} [A] + 1}$$

- si $\frac{k_2}{k_3} [A] \ll 1$:

$v = k_1 [A]^2$, ce qui veut dire que la réaction est d'ordre $n=2$.

Cette situation peut se présenter lorsque $[A]$ est faible et lorsque la réaction de la transformation chimique est plus rapide que celle de la désactivation ($k_3 \gg k_2$).

- si $\frac{k_2}{k_3} [A] \gg 1$:

$v = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2}$; ce qui veut dire que la réaction est d'ordre $n=1$.

Cette situation peut se présenter lorsque $[A]$ est élevée et lorsque la réaction de désactivation est favorisée devant la transformation chimique ($k_3 \ll k_2$).

VI.5. Exercices d'application**Exercice 1 :**

Dans la théorie des collisions, il est nécessaire de connaître la fraction de collisions ayant une énergie au moins égale à E_a .

Quelle est cette fraction lorsque $E_a=100\text{kJ/mol}$ et que la température est égale à :

1. 300K.
2. 1000K.

Exercice 2 :

1. Quelle est la relation entre la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre et son temps de demi-réaction ?
2. On admet que la constante de vitesse s'écrit : $k = Z \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, expression dans laquelle, à la température $T= 298\text{K}$, $Z= 10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
 - a. Calculer les valeurs que prendra l'énergie d'activation pour que le temps de demi-réaction soit successivement égal à : 1seconde, 1 heure et 1mois ? on prendra $R=8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3 :

Soit la réaction élémentaire du second ordre cinétique : $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, que l'on effectue à 650K. En utilisant la théorie des collisions :

1. Calculer la valeur théorique de la vitesse de cette réaction.
2. Déterminer la valeur du facteur stérique.

Données :

Diamètre de HI= $3,4 \times 10^{-10}\text{m}$, $M=129,9\text{g/mol}$, $k_{\text{exp}} = 2,2 \times 10^{-7}\text{l/mol.s}$, $E_a=150\text{kJ/mol}$.

Chapitre VII

Catalyse Homogène

Chapitre VII : Catalyse Homogène

VII.1. Notion de catalyse

Il existe un bon nombre de réactions chimiques thermodynamiquement réalisables mais cinétiquement non faisables. Ces réactions développent des cinétiques très lentes qui les rendent pratiquement impossibles. Pour remédier à cet inconvénient, les chercheurs exigent l'introduction d'une espèce chimique appelée « **catalyseur** », en contact avec les différents réactifs afin de pouvoir accélérer la vitesse de ces réactions et conduire ainsi à des produits en un temps correct.

VII.2. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur est une substance, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse, capable d'accélérer une réaction chimique en réduisant l'énergie d'activation requise pour son déroulement (Figure VII.1). Il facilite ainsi la transformation des réactifs en produits tout en restant chimiquement inchangé à la fin de la réaction, sans figurer parmi les produits finaux.

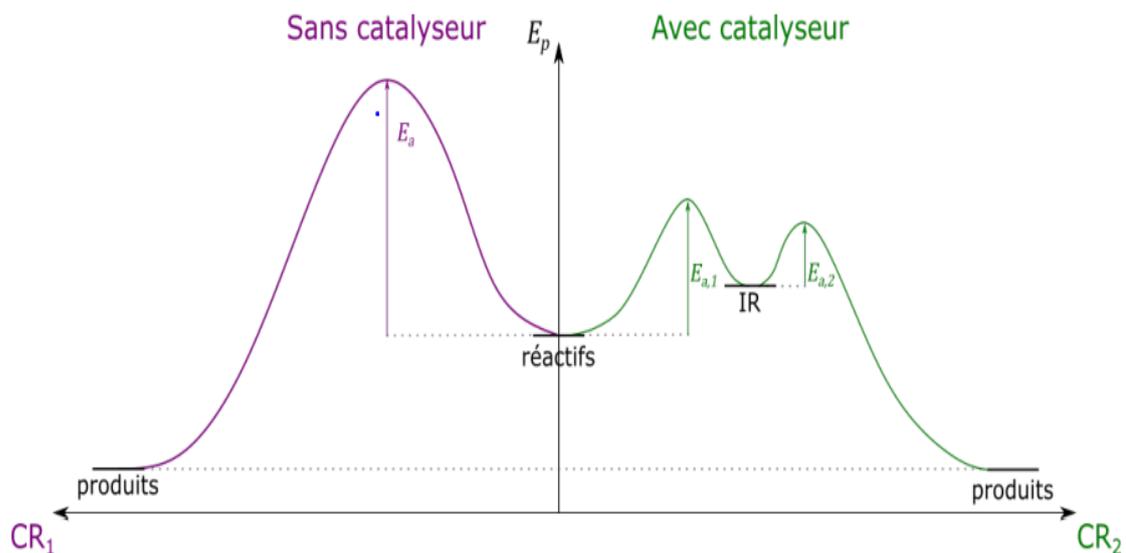


Figure VII.1 : Profil réactionnel de la cinétique d'une réaction chimique en absence et en présence d'un catalyseur.

Un catalyseur :

- ✓ ne permet que les réactions thermodynamiquement possibles ;
- ✓ dans le cas des réactions équilibrées :

- accélère les deux réactions inverses ;
- ne modifie pas l'état d'équilibre final ;
- ✓ est utilisé en général en très faibles doses ;
- ✓ se retrouve inaltéré à la fin de la réaction ;
- ✓ favorise une seule évolution quand plusieurs sont possibles (spécificité du catalyseur) ;
- ✓ ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère et ne modifie pas ses caractéristiques thermodynamiques.

VII.3. Différents types de catalyse

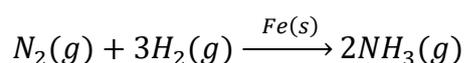
Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories :

VII.3.1. Catalyse hétérogène

La réaction catalytique hétérogène est une réaction chimique dans laquelle le catalyseur et les réactifs n'appartiennent pas à la même phase (catalyseur solide, réactifs gazeux, liquides ou en solutions). Le déroulement de la réaction se fait alors à la surface du catalyseur, où les réactifs sont adsorbés, réagissent, puis les produits sont désorbés.

Exemple VII.1 :

Le procédé de synthèse de l'ammoniac (NH_3) dans le cadre du procédé Haber-Bosch, où un catalyseur de fer solide est utilisé pour faciliter la réaction entre l'azote (N_2) et l'hydrogène (H_2) gazeux.

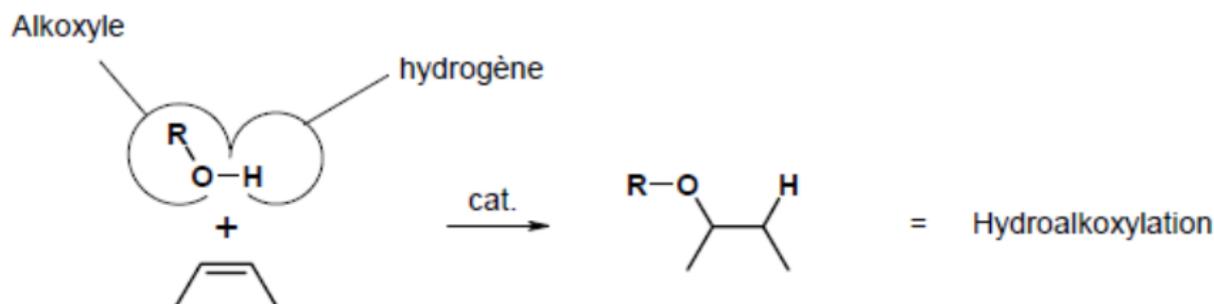


VII.3.2. Catalyse homogène

La réaction catalytique homogène implique l'utilisation de catalyseur qui se trouve dans la même phase que les réactifs, permettant ainsi un mélange homogène et une interaction efficace. Ce type de catalyse se démarque par sa capacité à contrôler facilement les conditions de réaction et à offrir des résultats très reproductibles.

Exemple VII.2 :

L'addition électrophile de composés hétérofonctionnalisés (Formation de liaisons carbone-hétéroatome)



Le choix entre catalyse homogène et hétérogène dépend des exigences spécifiques du processus chimique. La catalyse homogène est préférée pour les réactions nécessitant une haute sélectivité et des conditions douces, tandis que la catalyse hétérogène est idéale pour les processus à grande échelle nécessitant des catalyseurs robustes et facilement récupérables. Le Tableau VII.1 répertorie le bilan comparatif des catalyses homogènes et hétérogènes

Tableau VII.1 : Analyse comparative entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

Type de catalyse	Homogène	Hétérogène
Utilisation dans l'industrie (%)	17	80
Séparation	Difficile	Facile
Mécanisme	Facile	Difficile
Sélectivité	Grande	Faible

VII.4. Mécanismes de la catalyse homogène

En catalyse homogène, divers mécanismes réactionnels peuvent intervenir selon les propriétés du catalyseur et la nature chimique des réactifs. Ces mécanismes impliquent généralement des étapes intermédiaires, au cours desquelles des complexes catalytiques temporaires se forment, facilitant et accélérant la transformation des réactifs en produits. Au fait, un catalyseur modifie le mécanisme de la réaction, en remplaçant une étape élémentaire difficile, c'est-à-dire dont l'état de transition est élevé en énergie, par des étapes élémentaires plus faciles, mettant en jeu des états de transition plus bas en énergie. Parmi l'ensemble des mécanismes possibles en catalyse homogène, on distingue :

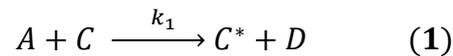
- d'une part, le cas des catalyseurs qui subissent au contact des réactifs une série alternée d'oxydations et de réductions ;

- d'autre part, le cas des catalyseurs qui interviennent en formant avec l'un des réactifs un composé de coordination de réactivité supérieure à celle du réactif pur.

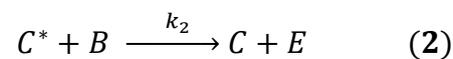
VII.4.1. Mécanisme à étapes successives

Soit la réaction : $A + B \longrightarrow D + E$; C : le catalyseur utilisé.

On peut écrire :



et :



d'où :



En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) sur l'intermédiaire réactionnel C^* , on obtient :

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_1[A][C] - k_2[B][C^*] = 0$$

ce qui donne :

$$k_1[A][C] = k_2[B][C^*]$$

Bilan de matière :

On a : $[C]_0 = [C] + [C^*]$

En remplaçant $[C]$ par sa valeur, il ressort :

$$k_1[A]([C]_0 - [C^*]) = k_2[B][C^*]$$

d'où :

$$[C^*] = k_1 \frac{[A][C]_0}{k_2[B] + k_1[A]}$$

La loi cinétique de l'équation s'écrit :

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2[B][C^*]$$

d'ou:

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2 k_1 \frac{[B][A][C]_0}{k_2[B] + k_1[A]}$$

Loi cinétique d'une réaction catalytique homogène à étapes successives.

On remarque que la réaction n'admet pas d'ordre.

- Si $k_1[A] \ll k_2[B]$

On a : $\frac{d[E]}{dt} = k_1[A][C]_0 \rightarrow n=1$ donc la première étape est limitante.

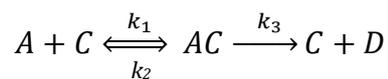
- Si $k_2[B] \ll k_1[A]$

On a : $\frac{d[E]}{dt} = k_2[B][C]_0 \rightarrow n=1$ donc la deuxième étape est limitante.

VII.4.2. Mécanisme avec formation de complexe intermédiaire

Soit la réaction : $A + C \longrightarrow D + C$; C : le catalyseur utilisé

Le mécanisme développé de cette réaction s'écrit :



Sa loi cinétique s'écrit :

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[AC]$$

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) sur l'intermédiaire réactionnel AC, on obtient :

$$\frac{d[AC]}{dt} = k_1[A][C] - k_2[AC] - k_3[AC] = 0$$

Bilan de matière :

On a : $[C]_0 = [C] + [AC]$

En remplaçant [C] par sa valeur, il ressort :

$$k_1 [A]([C]_0 - [AC]) - k_2 [AC] - k_3 [AC] = 0$$

d'où :

$$[AC] = \frac{k_1 [A][C]_0}{k_1 [A] + k_2 + k_3}$$

et :

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3 \frac{k_1 [A][C]_0}{k_1 [A] + k_2 + k_3}$$

Loi cinétique d'une réaction catalytique homogène avec formation de complexe intermédiaire.

VII.5. Cas typiques de catalyse homogène

VII.5.1. Catalyse acido-basique

De nombreuses réactions sont catalysées par les acides et les bases.

- **Catalyse acide** : une réaction dont la vitesse augmente lorsque le pH diminue est le siège d'une catalyse par les ions H^+ ou catalyse acide. La catalyse acide est favorisée par le transfert d'un proton du catalyseur vers le réactif (base).
- **Catalyse basique** : une réaction dont la vitesse augmente par une augmentation des espèces capables de fixer des protons H^+ (exp : OH^- , RO^- , NH_3 , etc.) est l'objet d'une catalyse basique. La catalyse basique est caractérisée par le transfert des ions H^+ du réactif (acide) vers le catalyseur (base).

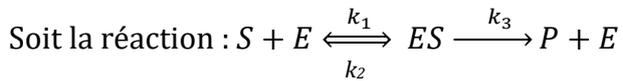
Lorsque le catalyseur est amphotère il contribue à la catalyse acide et à la catalyse basique.

VII.5.2. Catalyse enzymatique

Les enzymes sont des protéines qui catalysent des réactions biochimiques spécifiques. Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment. Le mécanisme de leur action répond aux lois du mécanisme avec formation de complexe intermédiaire.

VII.5.2.1. Modèle cinétique de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten décrit la réaction enzymatique en deux étapes élémentaires. Dans un premier temps, le substrat (S) se lie à l'enzyme (E) pour former un complexe enzyme-substrat (ES) dans le cadre d'un pré-équilibre rapide. Ensuite, ce complexe se transforme en produit (P) tout en régénérant l'enzyme (E).



En appliquant l'AEQS au complexe ES, tout en supposant que la deuxième étape est cinétiquement déterminante et en tenant compte de la conservation de l'enzyme totale, on peut obtenir une équation simplifiée de la vitesse de la réaction.

On a :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0$$

La loi cinétique qui décrit cette réaction s'écrit :

$$v = k_2[ES]$$

Son Bilan de matière : $[E]_0 = [E] + [ES]$

En remplaçant $[E]$ par sa valeur, on obtient :

$$v = \frac{k_2[S][E]_0}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}$$

Sachant que la constante de Michaelis est :

$$k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

Il ressort :

$$v = \frac{k_2[S][E]_0}{[S] + k_m}$$

Loi cinétique d'une réaction catalytique enzymatique.

Si le substrat est en excès, on a : $v = k_2[E]_0$

Si le substrat est en faible quantité : $v = k_2[S][E]_0$

Références bibliographiques

1. B. Fremaux, « Eléments de cinétique et de catalyse », technique et doc. Lavoisier.
2. G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet, « Cinétique et catalyse », Lavoisier, 2011.
3. P. Morlaes, J.C. Morlaes, « Cinétique chimique », Vuibert 1981.
4. Michelle Soustelle ; cinétique chimique, éléments fondamentaux, Lavoisier, 2011
5. John Hill , Ralph Petrucci, Terry McCreary , Scott Perry, Chimie des Solutions, 2ème Ed, , Edition ERPI ; 2014.
6. John C. Kotz, Chimie des Solutions, Edition de Boeck 2006.
7. P.-L. Fabre, Chimie des solutions, Editeur : Ellipses Marketing, Collection Technosup, 2010.
8. J. Mesplède, J.L. Queyrel, Précis de chimie des solutions aqueuses, Bréal, 1985
9. R. Chang, Chimie des solutions, 3 éd., Éditions Chenelière/McGraw, 2009.
10. G. Charlot, Réactions chimiques en solution aqueuses, l'analyse qualitative minérale, Masson, 1969
11. . Bauer, R. Rosset, Chimie analytique générale, tome 3, Masson, 1982.
12. E. Flamand, J.-L. Allard, Chimie des solutions, 2ème éd., Mont-Royal, Éd. Modulo, 2003.
13. M. Roche, J. Desbarre, C. Colin, A. Jardy, D. Bauer, Chimie des solutions, Tec et Doc Lavoisier, 1990.
14. G. Charlot, Cours de Chimie Analytique, Solutions aqueuses et non aqueuses, tome 1, Masson, 1978.
15. C. Kotz, P. M. Treichel, Chimie des solutions, Groupe Beauchemin, 2005.
16. G. J. Beaudoin & R.P. Tremblay, Traité de chimie des solutions, Éditions Le Griffon, d'Argile inc., 1986.
17. R. Chang, L. Papillon, Chimie des solutions, 3ème édition, Montréal, Éd. Chenelière Éducation, 2009.
18. M. Hill, W. John, Chimie des solutions, Éditions du Renouveau Pédagogique, 2002.