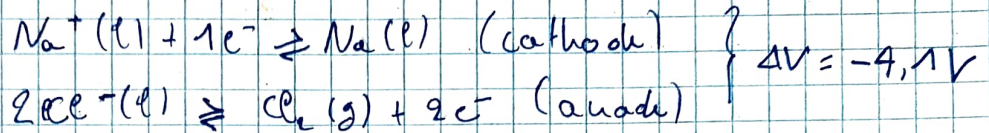


⊙ Pile sèche : anode:  $\text{Zn}(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$

cathode:  $2\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

⊙ Electrolyse en sel fondu:  $\Rightarrow$  production de Na et de Cl  $\hat{a}$  partir de NaCl  
 $\rightarrow$  on chauffe NaCl (aq) afin d'enlever l'eau et obtenir NaCl (l). Ensuite on  $\hat{e}$ lectrolyse:



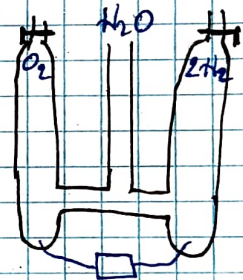
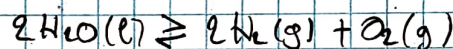
$\Rightarrow$  extraction d'aluminium  $\hat{a}$  partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

On rajoute  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  pour baisser le point de fusion (mélange azeotropique)

⊙ Electrolyse de l'eau

anode:  $2\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^-$

cathode:  $2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$



## CH 8 CINÉTIQUE CHIMIQUE

### 8.1 CONCENTRATIONS & VITESSE DE RÉACTION

#### 8.1.1 INTRODUCTION

Une réaction spontanée ne veut pas dire rapide

$\hookrightarrow$  Ici on étudiera les vitesses de réactions

#### 8.1.2 DEFINITIONS

vitesse de réaction: variation de concentration d'un réactif (ou d'un produit) par intervalle de temps.

$$v_{\text{moy}} = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad \text{pour un réactif} \quad \left. \vphantom{v_{\text{moy}}} \right\} v_{\text{moy}} > 0$$

$$v_{\text{moy}} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad \text{pour un produit}$$

⊙ Expression générale:  $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$

$$v_{\text{moy, générale}} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

## 8.2 LOIS DE VITESSE

### 8.2.1 GENERALITÉS ET OBJECTIFS

On va définir des ordres partiels  $\alpha$  p.h à A,  $\beta$  p.h à B, ...

L'ordre global =  $\sum$  ordres partiels  $\hookrightarrow v = [A]^\alpha [B]^\beta$

→ En BA1, on étudie les loi de vitesse d'ordre 0, 1, 2.

### 8.2.2 LOI DE VITESSE DE REACTION D'ORDRE 1

$$\rightarrow \alpha = 1 \quad [k] = s^{-1}$$

$$v = f(C) \quad \hookrightarrow v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \text{équation différentielle}$$

On trouve la loi de vitesse intégrée:

$$v = f(t) \quad \ln([A]) = -a k t + \ln([A]_0) \quad \text{Loi de vitesse intégrée d'ordre 1}$$

⊙ méthode des vitesses initiales: vitesse instantanée juste après le début de la réaction

$$v_{\text{initiale}} = k [A]_0 \quad [k] = [s^{-1}]$$

ex: désintégrations nucléaires.

#### ⊙ Méthode d'intégration

→ Ordre 1  $\Rightarrow \ln[A] = f(t)$  est une droite

→ Demi-vie: pour  $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$ , à  $t_{1/2}$ ,  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -k t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{avec } k \text{ constante cinétique}$$

↳ ordre 1:  $t_{1/2}$  ne dépend pas de  $[A]_0$  !

↳ ex: désintégrations nucléaires

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{ou} \quad N = N_0 \cdot 2^{-t/t_{1/2}}$$

$$\text{Donc } \ln \frac{N}{N_0} = \frac{-t}{t_{1/2}} \ln 2 = -kt \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

### 8.2.3 LOI DE VITESSE DE REACTION D'ORDRE 2

$$v = k[A]^2 \quad [k] = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

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

$$\rightarrow \text{Intégrée: } 1/[A] = a k t + 1/[A]_0 \quad \text{Donc } [A] = \frac{[A]_0}{1 + a k t [A]_0}$$

→ Demi-vie :  $\frac{z}{[A]_0} = k t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$

→  $t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$

## 8.2.4 LOI DE VITESSE DE REACTIONS D'ORDRE 0

$v = k [A]^0 = k$   $[k] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

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

→ Intégrée :  $[A] = -akt + [A]_0$

→ Temps de demi-vie :  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

↳ Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-vie dépend de  $[A]_0$

① Si ordre 0,  $[A] = f(t)$  est une droite.

② Résumé

① Simplification : considérer seulement de la réaction vers la droite (loin de l'équilibre)

② Deux types : intégrée et différentielle

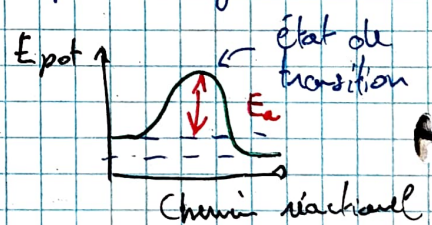
③ Choisir le type à utiliser (dépend des données).

## 8.2.5 MODÈLE DES COLLISIONS

→ Les molécules doivent entrer en collision pour réagir

Si  $E < E_a$ , le choc est inefficace

Si  $E > E_a$ , une réaction se passe



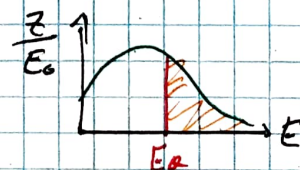
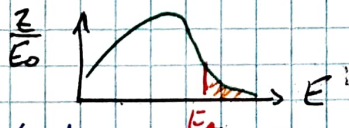
① Fréquence de collision

Elle dépend de la concentration et de la température

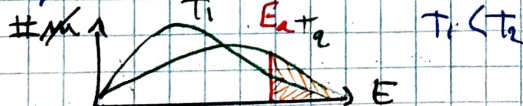
# de collision qu'une mol subit par seconde :

$$Z = \frac{\text{distance / s}}{\text{distance / 1/2 collision}} = \frac{V_{\text{moy}}}{\lambda} = \frac{\sqrt{3RT/M}}{0.37 \text{ nm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

① Utilisation d'un catalyseur



① Température



$T_1 < T_2$

si plusieurs réactifs  
→ pseudo-ordre

Def

① Orientation de la collision

→ Si les molécules se touchent avec la mauvaise orientation, il n'y a pas de réaction

② Equation d'Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{avec } k \text{ la cste cinétique}$$

$A$ : facteur d'Arrhenius

$E_a$ :  $E$  d'activation

→ Pour déterminer expérimentalement  $E_a$ , on trace un graph

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

→ Si  $E_a \neq 0$ ,  $k$  est sensible à  $T$

→ Si on possède deux couples de valeurs, on obtient

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{et } v = k[A]^\alpha[B]^\beta)$$

## 8.3 MECANISMES RÉACTIONNELS

### 8.3.1 PRINCIPES DE BASE

→ Une équation chimique ou une loi de vitesse ne dit pas comment les réactifs deviennent des produits

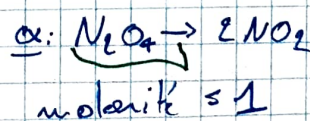
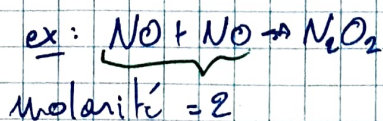
→ Le mécanisme réactionnel décrit par des expressions symboliques des processus microscopiques complexes ou encore une série d'étapes actes élémentaires par lesquelles une réaction chimique se déroule

→ acte élémentaire: réaction qui se déroule en une seule étape

→ Etape déterminante: étape qui impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction (avec  $E_a \gg 0$ )

→ Labile: intermédiaire formé puis directement utilisé

→ Molécularité: # d'espèces qui doivent se rencontrer pour produire la réaction indiquée par l'étape en question



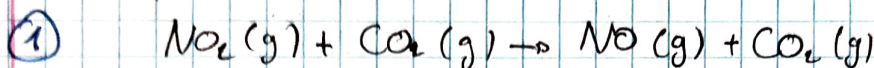
→ Actes élémentaires: Pour un acte élémentaire, l'ordre global de la loi des vitesses est égal à la molécularité

① Un mécanisme réactionnel satisfait:

①  $\Sigma$  étapes élémentaires = équation globale équilibrée

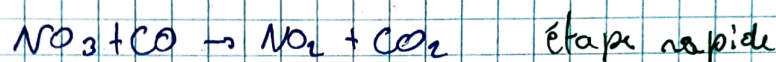
② mécanisme en accord avec la loi des vitesses expérimentale

### 8.3.2 Exemples choisis

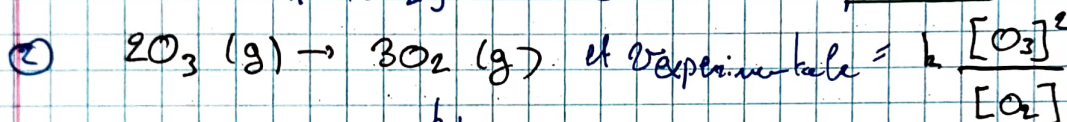


et expérimentalement,  $v = k[\text{NO}_2]^2$

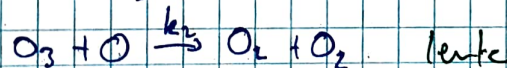
→ proposition du mécanisme:



↳  $v = k_1[\text{NO}_2]^2$  → ce mécanisme pourrait être correct

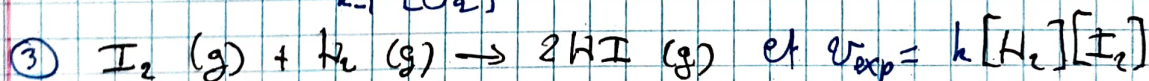


→ proposition:  $\text{O}_3 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{O}_2 + \text{O}$  rapide, à l'équilibre



↳  $v = k_2[\text{O}_3][\text{O}]$  et  $k_1[\text{O}_3] \stackrel{\text{eq.}}{=} k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}]$

↳  $v = \frac{k_2 k_1 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}$



→ proposition:

- 1)  $\text{I}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{I} + \text{M}$
- 2)  $\text{I} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}$
- 3)  $\text{H}_2\text{I} + \text{I} \rightleftharpoons 2\text{HI}$

}  $k_3 [\text{H}_2\text{I}][\text{I}] = v_3$

hypothèse du quasi-équilibre: étapes 1 et 2 rapides et en équilibre dynamique:

→  $k_1[\text{I}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{I}]^2[\text{M}] \rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = K_1$

→  $k_2[\text{H}_2\text{I}][\text{I}] = k_{-2}[\text{H}_2\text{I}] \rightarrow \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{H}_2\text{I}]}{[\text{H}_2][\text{I}]} = K_2$

$\Rightarrow v_3 = \underbrace{k_3 K_1 K_2}_{= k} [\text{H}_2][\text{I}_2]$

= possible modèle

approximation de l'état stationnaire (Principe de Bodenstein)

La concentration du labile est stationnaire au cours de la réaction (pas début ni fin).

$\Leftrightarrow$  v. apparition labile = v. disparition labile

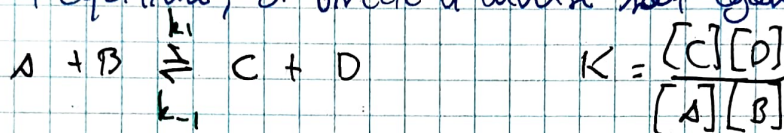
$$\begin{aligned} \rightarrow v_{app} &= k_2 [H_2] [I] \\ v_{cons} &= k_2 [H_2 I] + k_3 [H_2 I] [I] \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} [H_2 I] &= k_1 \frac{[H_2] [I]}{k_{-2} + k_3 [I]} \end{aligned} \right.$$

$$\text{Donc } v_3 = k_3 k_2 \frac{[H_2] [I]^2}{k_{-2} + k_3 [I]} = k_3 k_2 \frac{[H_2] [I] K_1}{1 + \frac{k_3 [I]}{k_{-2}}} \ll 1$$

$\rightarrow$  compatible avec l'expérience

### 8.3.3 VITESSE, EQUILIBRE ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

A l'équilibre, v. directe et inverse sont égales.



Supposons les réac. directes et inverse comme des actes élémentaires d'ordre 2.

A l'équilibre,  $\frac{k_1}{k_{-1}} = K$ . Pour un mécanisme complexe,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \dots$$

#### ① Vitesse, équilibre et température

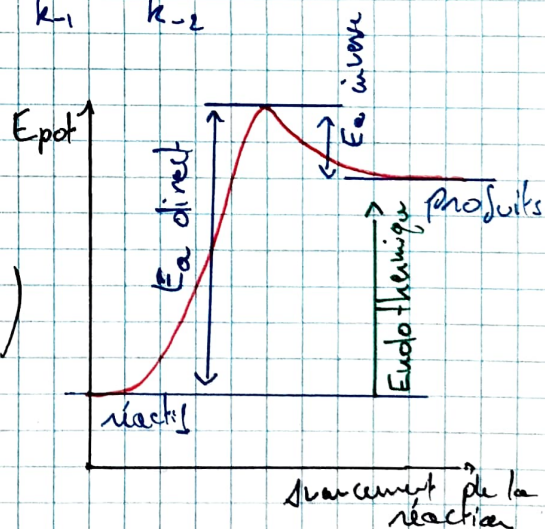
② Processus endothermique:

$\rightarrow E_{a \text{ direct}} > E_{a \text{ inverse}}$

$$\vec{E}_a = \overleftarrow{E}_a + \Delta_r H \text{ et } k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$\rightarrow$  Si  $T \uparrow$ ,  $\overleftarrow{k} \uparrow \uparrow$  et  $\overrightarrow{k} \uparrow$ .

Or,  $K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}$ . Donc si  $T \uparrow$ ,  $K \nearrow$



③ Il se passe l'opposé pour un processus exothermique.

$\Rightarrow$  Par un acte élémentaire, à l'équilibre:

$$\Delta_r H^\circ = \vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a \quad \text{et} \quad K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}$$

Autrement dit:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right) = \frac{\overrightarrow{A} \exp(-\vec{E}_a/RT)}{\overleftarrow{A} \exp(-\overleftarrow{E}_a/RT)}$$

Arrhénius

## ② Catalyse

Catalyseur : substance qui modifie le chemin réactionnel sans être consommée

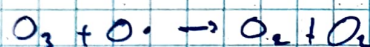
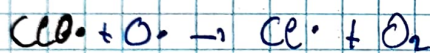
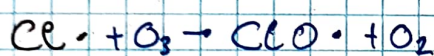
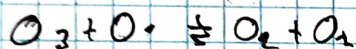
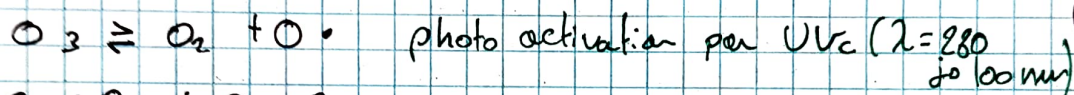
Catalyseur homogène : présent dans la même phase que les réactifs

Enzyme : molécule (souvent une protéine) qui catalyse les réactions biologiques

Catalyse hétérogène : présent dans une autre phase que les réactifs.

### 8.4.1 Catalyse homogène

exemple : conversion catalytique de l'ozone :

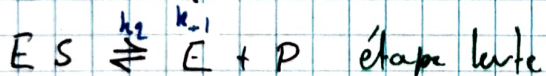
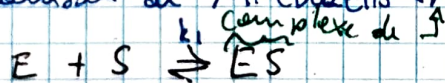


} autre chemin réactionnel  
non souhaitable

### 8.4.2 Catalyse enzymatique

Substrat : molécule "traitée" par un enzyme.

② Mécanisme de Michaelis-Menten



E : enzyme libre

ES : enzyme lié

P : produit

$$v = v_p = k_2 [\text{ES}]$$

→ Application de l'approximation de l'état stationnaire :

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

On peut aussi dire que  $[\text{E}]_{\text{tot}} = [\text{E}] + [\text{ES}]$

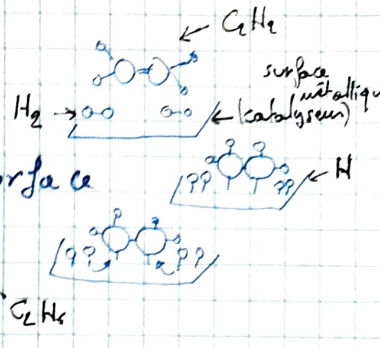
$$[\text{ES}] = \frac{1}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} [\text{E}][\text{S}] \quad \text{ou} \quad v = k_2 \frac{[\text{E}]_{\text{tot}} [\text{S}]}{[\text{S}] + K_M}$$

constante cinétique  
de Michaelis

- Si  $[S]$  grand,  $v_{max} = k_2 [E]_{tot}$ , ordre 0 en  $S$
- Si  $[S]$  petit,  $v = k_2 \frac{[E]_{tot} [S]}{K_m}$ , ordre 1 en  $S$
- Si  $\frac{v_{max}}{2}$ ,  $K_m = [S]$

### 8.4.3 Catalyse hétérogène

- ① Adsorption et activation des réactifs
- ② Migration des réactifs adsorbés sur la surface
- ③ Réaction des substances adsorbées
- ④ Désorption des produits



- ⑤ Applications: → synthèse de l'ammoniac ( $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ )
- Réaction "Fisher-Tropsch" ( $CO + H_2 \rightarrow hydrocarbure + H_2O$ )
- Vaporeformage du méthane ( $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ )

### 8.4.4 Thermodynamique VS selectivité cinétique des catalyseurs

Les catalyseurs peuvent orienter la conversion de réactifs selon un chemin spécifique

The End