

**Cinétique formelle et mécanismes réactionnels****Table des matières**

Remerciements	2
Objectif de la séance	2
Introduction	2
<b>Chapitre 1 : Cinétique formelle</b>	<b>3</b>
<b>I Préliminaires</b>	<b>3</b>
A Réaction chimique : . . . . .	3
B Réacteur : . . . . .	3
<b>II Des vitesses en pagailles.</b>	<b>3</b>
A Vitesses d'apparitions et de disparition . . . . .	3
B Définir une vitesse de réaction . . . . .	4
C Ordre d'une réaction . . . . .	5
<b>III Loi de vitesse et résolution</b>	<b>7</b>
<b>IV Résolution de la loi de vitesse</b>	<b>7</b>
A Cas d'une réaction à un seul réactif . . . . .	7
i Ordre 0 . . . . .	7
ii Ordre 1 : . . . . .	8
iii Ordre 2 : . . . . .	8
B Réaction à deux réactifs . . . . .	9
i Méthode des réactifs stœchiométriques . . . . .	9
ii Méthode de dégénérescence de l'ordre . . . . .	9
C Temps de demi-réaction . . . . .	10
<b>V Détermination de l'ordre d'une réaction</b>	<b>11</b>
A Méthode différentielle . . . . .	11
B Méthode intégrale . . . . .	11
C Méthode des temps de demi-réactions . . . . .	11
<b>VI Influence de la température sur la constante de vitesse</b>	<b>12</b>
<b>VII La cinétique en réacteur ouvert. (Pour la culture)</b>	<b>12</b>
A Hypothèses de travail . . . . .	12
B Bilan de matière . . . . .	13
C Calcul de vitesse . . . . .	13
D Taux de conversion . . . . .	14
<b>Chapitre 2 : Mécanismes réactionnels</b>	<b>14</b>
<b>I La notion d'acte élémentaire</b>	<b>15</b>
A Définition . . . . .	15
B Choc efficace . . . . .	15
<b>II Vitesse d'un acte élémentaire</b>	<b>15</b>
A Loi de Vant'off . . . . .	15
<b>III Mécanisme Chimique</b>	<b>16</b>
<b>IV Profil énergétique</b>	<b>16</b>
A Un regard sur les réactions . . . . .	16
B Un peu de thermodynamique . . . . .	18
C Cas des réactions catalysés. . . . .	19
<b>V Détermination de loi de vitesse : approche mécanistique</b>	<b>19</b>
A L'Etape Cinétiquement Déterminante (ECD) . . . . .	19

B	Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) . . . . .	20
C	Pré-équilibre rapide . . . . .	20
<b>Chapitre 3 : Contrôle thermodynamique, contrôle cinétique</b>		<b>21</b>
<b>I</b>	<b>Position du problème</b>	<b>21</b>
<b>II</b>	<b>Les différents contrôles</b>	<b>22</b>
A	Evolution des proportions des espèces au cours de la réaction . . . . .	22
B	Calcul des proportions . . . . .	22
i	Cas du contrôle cinétique . . . . .	22
ii	Cas du contrôle thermodynamique . . . . .	23
iii	Profil énergétique . . . . .	23
C	Influence de la température . . . . .	23
<b>Conclusion</b>		<b>24</b>

Contact : gaetangaston@hotmail.fr

## Remerciements

Un grand merci à Clément Roizard qui m'a transmis son cours, m'épargnant quelques heures fastidieuses de rédaction d'équations. Et un autre grand merci à Manon Leconte pour son énoncé de TD avec le corrigé.

## Objectif de la séance

L'objectif de ce cours est de présenter une vision synthétique de la cinétique chimique. Cela inclus une approche macroscopique suivie par une approche microscopique de la réactivité.

### Programme des olympiades :

En réacteur ferme de composition uniforme (PCSI) Mécanismes réactionnels (PCSI)

*Toute dérive calculatoire doit être évitée sera principalement évalué par l'exploitation de données expérimentales*

Notions de contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

## Introduction

La **thermodynamique** est une branche de la science qui étudie les **positions d'équilibres** d'un système, qu'il soit chimique ou physique. Les réactions acides-bases par exemple sont des réactions équilibrées. En effet, lorsque l'on mélange un acide et une base il est possible de connaître **l'état final** du système (moyennant la connaissance de quelques grandeurs thermodynamique comme les pKa).

En revanche, la thermodynamique ne nous dit pas **combien de temps** prends la transformation depuis **l'état initial** jusqu'à **l'état final**. Pour cela il faut s'intéresser à la **cinétique** de la transformation. Certaines transformations ont lieu sur des échelles tellement longue qu'il nous est impossible, en pratique de les observer. D'autres sont trop rapides pour être étudiées avec du matériel de TP.

L'étude de la cinétique est importante dès lors que l'on s'intéresse à la chimie **industrielle**. Tout procédé doit être **optimisé** et la connaissance de la cinétique permet de déterminer les conditions permettant de minimiser le **coût** de production, maximiser le rendements... Ces paramètres sont entre autre la concentration, la température éventuellement la pression, l'ajout d'un catalyseur...

# Chapitre 1 : Cinétique formelle

La **cinétique formelle** est la science qui s'attache à décrire l'évolution cinétique d'un point de vue **macroscopique**, elle prends en compte les facteurs mesurables : concentration, température...

## I Préliminaires

### A) Réaction chimique :

#### 🕒 Rappel

Une réaction chimique, peut s'écrire d'un point de vue mathématique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Avec  $A_i$  l'espèce chimique considérée et  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrique tel que :

$$\nu_i > 0 \text{ pour un produit } \nu_i < 0 \text{ pour un réactif}$$

### B) Réacteur :

Le réacteur est l'enceinte siège de la réaction. Cela peut être un becher ou alors un réacteur industriel fonctionnant en régime permanent. On les catégorisent de la manière suivante :

- **Fermé** : Aucun échange de matière avec l'extérieur.
- **Ouvert** : Échange de matière avec l'extérieur.
- **Homogène** : La concentration est la même en tout endroit, en pratique cela veut dire qu'il faut un dispositif de mélange efficace.
- **Calorifugé** : Pas d'échange d'énergie avec l'extérieur.
- ...

⚠ Par la suite nous utiliserons des réacteurs fermés, homogènes et de volumes constants. ⚠

## II Des vitesses en pagailles.

En mécanique on définit une vitesse comme la dérivée de la position relativement au temps. En chimie la notion temporelle intervient toujours mais la notion qui "remplace" la position est la **concentration**.

### A) Vitesses d'apparitions et de disparition

En reprenant les notations précédentes on définit les vitesses d'apparition des produits et de disparition des réactifs de la manière suivantes :

**Définition 1 : Vitesse de disparition d'un réactif :**

Soit  $A_i$  un réactif, on définit sa vitesse de **disparition** par :

$$v_{dis}(A_i) = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

où  $[A_i]$  désigne la concentration de l'espèce  $A_i$  dans le réacteur considéré.

**Définition 2 : Vitesse d'apparition d'un produit**

Soit  $A_i$  un produit, on définit sa vitesse de **d'apparition** par :

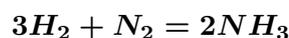
$$v_{app}(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt}$$

ou  $[A_i]$  désigne la concentration de l'espèce  $A_i$  dans le réacteur considéré.

**Remarque**

Les vitesses d'apparition des réactifs et de disparitions des produits sont **définies positives**. En effet pour les réactifs  $\frac{d[A_i]}{dt}$  est négatif. Leur unité est le  $\text{mol.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$ .

Il est possible de relier ses différentes vitesses. Prenons un exemple :

**Exemple**

On a par définition :

$$v_{app}(\text{NH}_3) = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$v_{dis}(\text{H}_2) = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

$$v_{dis}(\text{N}_2) = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt}$$

Comment relier ces vitesses ? Et bien à l'échelle **moléculaire** chaque fois qu'une molécule de diazote disparaît trois molécules de dihydrogène disparaissent. Cela se déduit de l'équation chimique. Autrement dit l'hydrogène disparaît trois fois plus vite que le diazote.

Ce qui donne :

$$v_{dis}(\text{N}_2) = \frac{1}{2}v_{app}(\text{NH}_3) = \frac{1}{3}v_{app}(\text{H}_2)$$

**B) Définir une vitesse de réaction**

Définir une vitesse de réaction n'est pas si évident qu'il n'y paraît. Il faut une définition générale, on ne peut pas se baser sur une espèce chimique particulière. Une grandeur générale qui décrit de manière unique l'évolution d'une réaction est **l'avancement**.

On pourrait alors définir mathématiquement la vitesse de réaction par :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Cependant cette grandeur est **extensive**. Autrement dit, cela dépend de la taille du système. Cela signifie qu'on ne pourra pas comparer les études préliminaires en laboratoire sur des petits réacteurs et celle sur des réacteurs industriels. On préfère donc utiliser une définition qui donne une grandeur **intensive**.

### Définition 3 : Vitesse de réaction

On définit la vitesse de réaction par la relation mathématique suivante :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Où V est le volume du réacteur et  $\xi$  l'avancement de la réaction.  
V s'exprime en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$

#### Remarque

Par volume du réacteur on entend le volume de la solution qui n'est égale au volume de la cuve, du becher... que si il ou elle est rempli(e).

De manière quasi-exclusive vous étudierez des réacteur de volume constant. On peut alors exprimer les vitesses en fonctions des concentrations.

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

$$\text{Or } [A_i] = [A_i](0) + \nu_i \times \frac{\xi}{V}$$

ou  $[A_i](0)$  désigne la concentration initiale en réactifs.

Donc

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt}$$

finalemt on trouve :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

#### Remarque

On constate que l'on peut donc exprimer la vitesse de réaction en fonction des vitesses d'apparition des produits ou des vitesses de disparition des réactifs.

La vitesse de réaction correspond à la vitesse d'apparition d'un produit de coefficient stœchiométrique 1 ou à la vitesse de disparition d'un réactif de coefficient stœchiométrique 1.

## C) Ordre d'une réaction

La loi de vitesse définie précédemment est toujours valide dès lors que l'on se place dans le cadre des **hypothèses** définies antérieurement. Il existe certains systèmes pour lesquelles une autre expression de la vitesse peut-être vérifiée. Cela se trouve expérimentalement ou alors parfois via une approche microscopique (cf partie II)

**Définition 4 : Ordre de réaction**

On dit qu'une réaction admet un **ordre global** si la vitesse peut s'écrire :

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$$

Avec  $k$  une constante appelée la constante de vitesse et  $\alpha_i$  un entier **positif** (pour tout  $i$ ). Les produits ne figure donc pas dans l'expression de la vitesse.

On nomme  $\alpha$  cette ordre de réaction que l'on définit par l'expression mathématique suivante :

$$\alpha = \sum_i \alpha_i$$

On appelle  $\alpha_i$  l'ordre partiel par rapport au réactif  $i$ .

**Propriété 1 : constante de vitesse**

$k$ , la constante de vitesse dépend du milieu et surtout de la température. On considérera que  $k$  est une constante si le système est **isotherme**.

L'unité de  $k$  quand à elle dépend de l'ordre de réaction.

Ordre global	0	1	2
Unité de $k$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

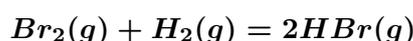
**Remarque**

Les ordres partiels sont à priori **différents** des coefficients stœchiométriques.

Il arrive parfois qu'une réaction possède un ordre **initiale** mais pas d'ordre courant, ou alors un ordre différent de l'ordre courant.

**Exemple**

On considère la réaction suivante :



On peut démontrer de manière empirique (par l'expérience) que la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + m \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

$m$  est une constante.

La réaction n'admet pas **d'ordre courant**, mais dans le cas où il n'y a pas de bromure d'hydrogène à l'état initial :

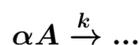
$$v_0 = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

## III Loi de vitesse et résolution

### Définition 5 : Loi de vitesse

On appelle **loi de vitesse** l'expression obtenue en écrivant la définition de la vitesse (B.2) et l'expression de la vitesse en fonction des ordres partiels (B.3).

Nous allons considérer à présent des réactions chimiques dont les équations sont du type :



On suppose de plus que la réaction admet un ordre p. On peut alors écrire la loi de vitesse :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$$

L'équation obtenue est une **équation différentielle**. Sa résolution permet de connaître l'évolution temporelle de la concentration.

#### Remarque

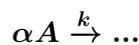
**Expérimentalement** il est souvent plus direct d'accéder aux concentrations des espèces plutôt qu'aux vitesses directement. Cela dépend des espèces en jeu, mais il est possible de mesurer des concentration par conductimétrie, par spectrophotométrie ... Lorsque l'on souhaitera mesurer une concentration à un instant donné on réalisera une **trempe**. Cela permettra de stopper la réaction. Une méthode qui fonctionne avec la plupart des réactions est de plonger l'échantillon dans la glace.

## IV Résolution de la loi de vitesse

La résolution de la loi de vitesse donne accès à l'évolution temporelle de la **concentration**. Nous allons voir que cela nous donne un levier pour optimiser une réaction.

### A) Cas d'une réaction à un seul réactif

On étudie toujours une réaction avec un seul réactif du type :



Nous allons étudier des réactions d'ordre 0, 1 et 2.

#### A) Ordre 0

La loi de vitesse s'écrit :

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

#### Remarque

Différentes méthodes existent pour résoudre les équations différentielles. Celle que nous utilisons ici s'avère très efficace bien que limitée à certaines équations bien particulières. Il s'agit de la méthode dite de **séparation de variables**.

**Méthode 1 : Résolution ordre 0**

L'équation se réécrit :

$$d[A] = -akdt$$

On intègre ainsi entre  $t=0$  et  $t$  quelconque correspondants aux concentrations respectives  $[A]_o$  et  $[A]_t$  :

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

On obtient finalement :

$$[A]_t = [A]_o - akt$$

ou  $[A]_t$  est la concentration de A à l'instant  $t$ .

**A) Ordre 1 :****Méthode 2 : Résolution ordre 1**

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

L'équation se réécrit :

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

On intègre ainsi entre  $t=0$  et  $t$  quelconque correspondants aux concentrations respectives  $[A]_o$  et  $[A]_t$  :

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

On obtient finalement :

$$\ln([A]_t) = \ln([A]_o) - akt$$

Qui peut se réécrire :

$$[A]_t = [A]_o e^{-akt}$$

**Remarque**

La **désintégration nucléaire** suit en générale un ordre 1 par rapport à l'élément considéré. C'est pour cela qu'il faut attendre très longtemps avant disparition complète de la radioactivité.

**A) Ordre 2 :**

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

**Méthode 3 : Résolution ordre 2**

L'équation se réécrit :

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

On intègre ainsi entre  $t=0$  et  $t$  quelconque correspondants aux concentrations respectives  $[A]_o$  et  $[A]_t$  :

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

On obtient finalement :

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

Afin d'étudier ces lois de vitesse et notamment d'en déterminer la constante de vitesse, on cherchera à effectuer des régressions linéaires. Le tableau suivant indique que tracer pour obtenir l'équation d'une droite.

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Droite	$[A] = f(t)$	$\ln([A]) = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$
Ligne à calculer en plus	Aucune	Nouvelle ligne $\ln([A])$	Nouvelle ligne $\frac{1}{[A]}$

La donnée du coefficient de régression linéaire ( $R^2$ ) ainsi que le tracé des points permet de conclure sur la validité de l'hypothèse.

**B) Réaction à deux réactifs**

Tout devient beaucoup plus compliqué avec deux réactif. Cependant avec un peu d'ingéniosité on peut se ramener à des situations connues.

**B) Méthode des réactifs stœchiométriques**

Cette méthode consiste à introduire tous les réactifs en proportions stœchiométriques. On peut donc ensuite déterminer l'ordre global de la réaction. Considérons une réaction à deux réactifs :



On a lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$$

On a donc :

$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} = k[A]^{m_A+m_B} \left(\frac{b}{a}\right)^{m_B} = k_{app}[A]^{m_A+m_B}$$

**B) Méthode de dégénérescence de l'ordre**

Cette méthode consiste à introduire un réactif en large excès. On considère alors que la concentration de ce réactif demeure constante tout du long de l'expérience. On peut ensuite déterminer l'ordre partiel de l'autre réactif. Considérons une réaction à deux réactifs :



$$v = k[A]^{m_A} \underbrace{[B]^{m_B}}_{\text{Constante}} = k_{app}[A]^{m_A}$$

$k_{app}$  est appelée constante de vitesse apparente.

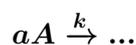
### C) Temps de demi-réaction

L'étude cinétique doit permettre de déterminer un paramètre important, le **temps** que prendra la réaction.

#### Définition 6 : Temps de demi-réaction

On appelle **temps de demi-réaction** que l'on note  $t_{1/2}$ , le temps nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

On reprends le cas simple suivant :



Pour  $t=t_{1/2} \rightarrow [A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_o}{2}$

Calculons le temps de demi-réaction pour les différents ordres entiers :

#### Méthode 4 : Temps de demi-réactions

— **Ordre 0 :**

$$[A]_t = [A]_o - akt$$

Donc pour  $t = t_{1/2}$  :

$$\frac{[A]_o}{2} = [A]_o - akt_{1/2}$$

Donc :

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

— **Ordre 1 :**

$$\ln([A]_t) = \ln([A]_o) - akt$$

Donc pour  $t = t_{1/2}$  :

$$\ln\left(\frac{[A]_o}{2}\right) = \ln([A]_o) - akt_{1/2}$$

Donc :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

— **Ordre 2 :**

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

Donc pour  $t = t_{1/2}$  :

$$\frac{2}{[A]_o} = \frac{1}{[A]_o} + akt_{1/2}$$

Donc :

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

Pour déterminer l'ordre à partir des temps de demi-réaction, on peut regarder si le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale ou non et s'il varie dans le même sens ou non.

**Propriété 2 : Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de  $[A]_o$** 

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Formule	$\frac{[A]_o}{2ak}$	$\frac{\ln(2)}{ak}$	$\frac{1}{ak[A]_o}$
Dépend de $[A]_o$	✓	✗	✓
Sens de variation	Comme $[A]_o$	Indépendant de $[A]_o$	Inverse à $[A]_o$

Le temps de demi réaction varie différemment en fonction de l'ordre de réaction. Cela doit être pris en compte pour utiliser des concentrations optimales qui favorisent une réaction rapide.

## V Détermination de l'ordre d'une réaction

De nombreuses méthodes permettent de déterminer l'ordre d'une réaction. Cela est très important car comme nous venons le voir l'ordre a beaucoup d'incidence sur la cinétique de la réaction.

### A) Méthode différentielle

On utilisera cette méthode dans le cas où l'énoncé fournit un tableau de valeurs de  $v$  en fonction du  $[A]$ . En pratique l'on pourra obtenir de tels grandeurs grâce à l'absorbance, la conductivité...

Pour cette méthode on s'appuie exclusivement sur la relation :

$$v = k[A]^m$$

Cela suppose d'une part que la réaction ait un ordre et d'autre part que l'on soit en présence d'un seul réactif ou que l'on se soit ramené à une situation équivalente (dégénérescence de l'ordre, méthode stœchiométrique)

Afin de **linéariser** l'équation on utilise la fonction logarithme népérien :

$$\ln(v) = \ln(k) + m \ln([A])$$

Il ne reste maintenant plus qu'à tracer  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln([A])$  pour obtenir l'ordre grâce à la  **pente**  et grâce à  **l'ordonnée à l'origine** , la constante de vitesse  $k$ .

#### 💡 Remarque

Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'expérience des **vitesse initiales**. Dans cette expérience, on mesure la vitesse initiale de la réaction pour différentes valeurs de concentrations initiales. On doit faire cependant **l'hypothèse** que l'ordre initiale est identique à l'ordre courant.

### B) Méthode intégrale

Dans cette méthode on suppose que l'ordre est 0,1,2... et on vérifie l'hypothèse en traçant une fonction de la concentration en fonction du temps. Si l'on obtient une **droite** alors l'hypothèse est vérifiée.

#### ✓ Exemple

Faisons l'hypothèse que l'ordre de la réaction est 1. Dans ces cas là traçons avec les données de l'énoncé,  $\ln[A]$  en fonction de  $t$ . Si l'ordre est bien 1 alors on obtient une **droite**.

### C) Méthode des temps de demi-réactions

Les temps de demi-réactions, ont des expressions simples et sont pourtant redoutablement efficaces. Avec très peu d'expériences on peut savoir qu'elle influence exerce la concentration initiale sur le temps de demi-réaction. Si elle n'exerce aucune influence alors la réaction est d'ordre 1 par exemple.

## VI Influence de la température sur la constante de vitesse

La **température** se traduit au niveau microscopique par une énergie sous forme **d'agitation moléculaire**. Ainsi, on comprends qu'augmenter la température augmente la vitesse de la réaction. En 1889, **Arrhénius** proposa une relation empirique entre la constante de vitesse et la température.

### Définition 7 : relation d'Arrhénius

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$E_a$  est l'énergie d'activation, une constante qui s'exprime en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , c'est l'énergie que doivent acquérir les molécules pour réagir.

Le facteur  $A$  est appelé facteur de fréquence, son unité est donnée par l'unité de  $k$ .

$R$  est la constante des gaz parfait et  $T$  la température en Kelvin.

#### Remarque

Plus l'énergie d'activation est grande plus il sera difficile que la réaction ait lieu.

## VII La cinétique en réacteur ouvert. (Pour la culture)

Dans l'**industrie chimique** l'on travaille sur des **quantités colossales**. Le coût de production pour des réacteurs fermés qu'il faut lancé, puis arrêté et vider est beaucoup trop important pour que cela soit viable. On préfère utiliser des **réacteurs ouverts** qui fonctionnent en continu. Les réactifs sont continuellement introduits et les produits continuellement extraits.

### A) Hypothèses de travail

En règle générale, de tels réacteurs sont beaucoup plus difficiles à appréhender. Il est nécessaire de définir un **cadre d'étude** s'appuyant sur des **hypothèses** plus ou moins fortes.

Nous nous placeront dans le cadre du **réacteur ouvert parfaitement agité continu**

#### Remarque

Il existe d'autres types de réacteur mais celui-ci figure parmi les plus courants.

Cela implique que nous nous placeront en **régime permanent**, c'est à dire une fois que le réacteur est lancé depuis un certains temps. C'est tout à fait pertinent puisque la plupart des réacteurs fonctionnent en continu 24h/24 7j/7. On pourra alors s'affranchir de la variable **temps**. Cela implique que les débits en entrée et en sortie sont **identiques**.

Nous faisons l'hypothèse que le réacteur est parfaitement agité. C'est à dire que les grandeurs sont **homogènes** en tout point.

Et enfin on fera l'hypothèse forte que la concentration dans le réacteur de chaque espèce est **identique** à celle en sortie du réacteur.

#### Remarque

Cette hypothèse est grossière car cela implique une **discontinuité** des concentrations à l'entrée du réacteur. De plus la réaction devrait être **instantanée**.

## B) Bilan de matière

Comme l'avait très bien remarqué **Lavoisier**: "Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme." Nous allons donc effectuer des bilans de matière.

### Propriété 3 : Bilan de matière pour un produit

Dans le cas générale, le bilan de matière pour un **produit** est :

$$\text{Entrée} + \text{Production} = \text{Sortie} + \text{Accumulation}$$

### Propriété 4 : Bilan de matière pour un réactif

Dans le cas générale, le bilan de matière pour un **réactif** est :

$$\text{Entrée} = \text{Sortie} + \text{Accumulation} + \text{Consommation}$$

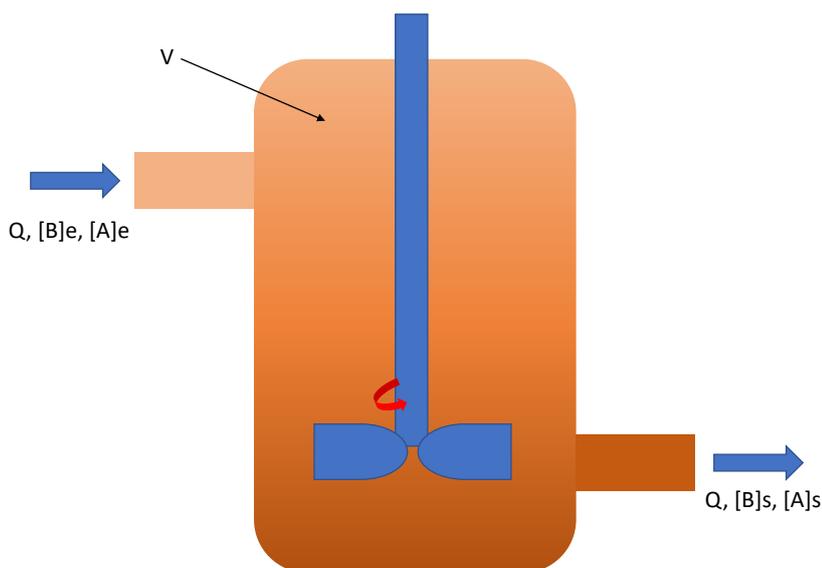
Les termes de consommations et de production sont relatifs à la réaction chimique. Dans le cadre de nos hypothèses il n'y aura aucun terme d'accumulation. Enfin entrée et sortie se réfèrent aux **flux de matière** qui rentrent et sortent du réacteur.

## C) Calcul de vitesse

Prenons l'exemple générale d'une réaction de type  $A \rightarrow B$

On note :

- $Q$  le débit en  $L \cdot s^{-1}$
- $V$  le volume du réacteur en L.
- $[A]_e$  La concentration de A à l'entrée
- $[B]_e$  La concentration de B à l'entrée
- $[A]_s$  La concentration de A à la sortie
- $[B]_s$  La concentration de B à la sortie



On va chercher à déterminer des quantités de matière par unité de temps, ce que l'on appellera des flux molaires. L'unité du flux molaire est le  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

Pour le réactif A, le flux molaire entrant s'écrit :

$$F_{Ae} = Q[A]_e$$

Le flux molaire sortant s'écrit :

$$F_{As} = Q[A]_s$$

Pour le flux molaire de consommation il faut trouver une expression qui comporte la vitesse de disparition de A. Cette vitesse a pour unité le  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ . On multiplie donc par le volume du réacteur.

Le flux molaire de consommation est :

$$F_{Ac} = V r_d(A)$$

**Remarque**

On note  $r_d(A)$  la vitesse de disparition de A pour éviter toute confusion avec  $v$  la vitesse d'écoulement.

Le bilan de matière donne :

$$F_{Ae} = F_{As} + F_{Ac}$$

⇔

$$Q[A]_e = Vr_{dis}(A) + Q[A]_s$$

Pour B on aura :

$$Q[B]_e + Vr_{app}(B) = +Q[B]_s$$

Toutes les grandeurs sont connues, ou du moins peuvent être mesurées. On peut donc obtenir une expression très simple pour la vitesse.

$$r_{dis}(A) = \frac{Q}{V}([A]_e - [A]_s)$$

$$r_{app}(B) = \frac{Q}{V}([B]_s - [B]_e)$$

**Remarque**

On définit en générale le temps de passage par  $\tau = \frac{V}{Q}$ .  $\tau$  est un temps caractéristique de renouvellement du réactif dans le réacteur.

**D) Taux de conversion**

En réacteur fermé on cherchera souvent à savoir combien de temps prends la transformation, dans un réacteur ouvert idéal il y a plus de variable temps. On cherche à savoir si dans les conditions données on a **convertit** un maximum de réactif en produit.

**Définition 8 : Taux de conversion**

On définit le taux de conversion par :

$$X = \frac{F_{e,l} - F_{s,l}}{F_{e,l}}$$

L'indice petit l se réfère au réactif limitant.

**Remarque**

Le taux de conversion est souvent ce qui nous intéresse. Pour le trouver il faut souvent connaître les expressions des vitesses de disparition ou d'apparition. Cela est possible si la réaction admet un ordre.

## Chapitre 2 : Mécanismes réactionnels

Dans la partie précédente nous nous sommes attachés à étudier des systèmes **macroscopiques**. Nous avons fait des **bilans** à travers les équations de réaction et l'avancement. A présent nous allons changer d'échelle pour passer à l'échelle de la molécule, l'échelle **microscopique**.

## I La notion d'acte élémentaire

### A) Définition

#### Définition 9 : Acte élémentaire

On définit un **acte élémentaire** comme une réaction en une seule étape, sans formation d'intermédiaire qui indique ce qui se passe à l'échelle de l'**entité chimique** réagissante.

#### ✓ Exemple



Ici c'est un atome de chlore qui réagit avec un deuxième de chlore pour donner une molécule de dichlore.

#### 💡 Remarque

⚠ Sur un acte élémentaire on met une flèche simple pas un signe égal ce n'est **pas un bilan**.

Les nombres stœchiométriques d'un acte élémentaire sont nécessairement entiers.

#### Définition 10 : molécularité

On désigne par **molécularité** d'un acte élémentaire le nombre d'entités chimiques réagissantes.

#### ✓ Exemple

Dans l'exemple précédent la molécularité est 2.

#### Propriété 5 : Limitations

- La molécularité d'un acte élémentaire ne peut pas **dépasser trois**, car il est très improbable que plus de trois molécules se rapprochent dans la bonne disposition pour réagir.
- Le nombre de liaisons rompues et formées dans un acte élémentaire est **restreint**. En effet les chocs sont rapides environ  $10^{-14}$  s.

### B) Choc efficace

Même lorsque les réactifs se retrouvent en **contact** il n'y a pas nécessairement réaction. Il faut pour cela qu'ils approchent dans les bonnes **directions** et dans les bonnes **conformations**. Il n'existe jamais qu'une seule possibilité mais certaines approches requièrent plus d'énergie que d'autres.

#### Définition 11 : Choc efficace

On nomme **choc efficace** un choc qui donne lieu à une réaction entre les entités.

## II Vitesse d'un acte élémentaire

### A) Loi de Vant'off

#### Propriété 6 : Loi de Vant'off

Pour un **acte élémentaire** les **ordres partiels** sont égaux aux nombres stœchiométriques.

**Remarque**

On comprends maintenant pourquoi certaines réactions ont un ordre. Si la réaction est un acte élémentaire elle aura nécessairement un ordre.

**III Mécanisme Chimique**

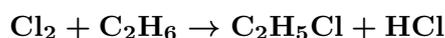
Toutes les réactions ne sont pas des actes élémentaires. Certaines impliquent **plusieurs** actes élémentaires consécutifs.

**Définition 12 : Mécanisme**

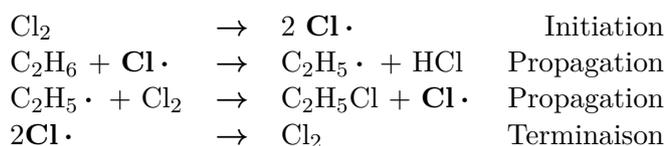
On appelle **mécanisme** l'acte élémentaire ou la succession d'actes élémentaire dont l'addition permet de retrouver **l'équation bilan**.

**Exemple**

Réaction de chloration de l'éthane



Mécanisme :

**Remarque**

Les étapes de propagation ont lieu très rapidement un nombre de fois beaucoup plus grand que les autres actes élémentaires.

Le **mécanisme** fait apparaître des espèces qui ne sont ni des réactifs, ni des produits. Il s'agit des **Intermédiaires réactionnels**. Les intermédiaires réactionnels sont particulièrement réactifs, surtout lorsqu'il s'agit de radicaux.

**Définition 13 : Intermédiaire réactionnels**

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique qui apparaît dans le mécanisme mais qui ne figure pas dans **l'équation bilan**.

**Exemple**

Dans le mécanisme précédent,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  et  $\text{Cl}\cdot$  sont des intermédiaires réactionnels.

**IV Profil énergétique**

Nous savons désormais comment décomposer une équation bilan en actes élémentaires et nous connaissons les expressions des vitesses pour ces actes élémentaires. Cependant, cela ne nous donne pas l'expression de la **vitesse globale**.

**A) Un regard sur les réactions**

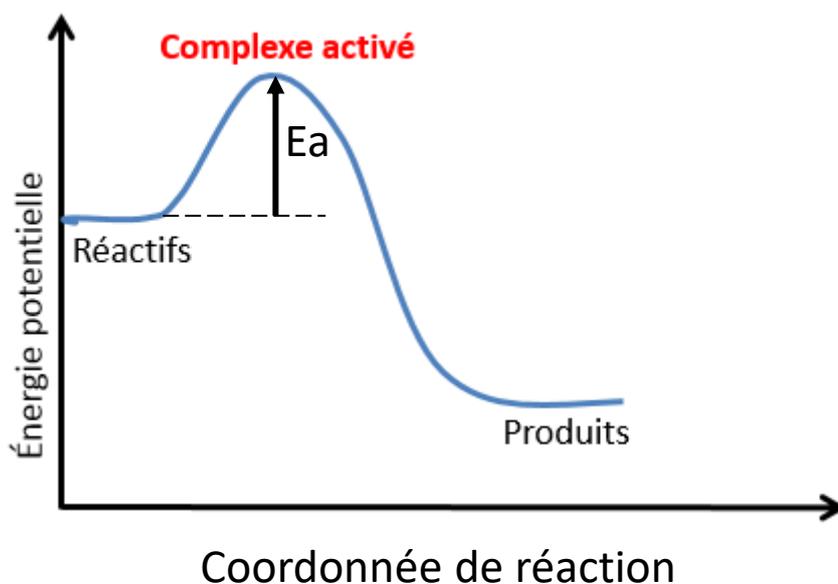
Cette vitesse est souvent difficile d'accès, et il faut alors faire des hypothèses. Afin de comprendre les hypothèses que nous allons mettre en place par la suite, nous allons étudier le **profil énergétique** des réactions.

**Définition 14 : Profil énergétique**

On appelle **profil énergétique** la représentation de l'énergie potentielle du système réactionnel au cours de la réaction, **Pour le chemin le plus économique en énergie.**

**Rappel**

Il n'y a en général pas **unicité** des chemins pris par les molécules pour aboutir au produit.

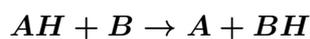


Sur le graphique on retrouve l'**énergie d'activation**  $E_a$  que l'on a vu plus tôt. ⚠ Attention, une différence toutefois. L'énergie d'activation sur le profil énergétique est associée à un chemin réactionnel, tandis que l'énergie d'activation d'Arrhénius est empirique. Cela signifie que c'est une **valeur moyenne** des énergies d'activation de chaque chemin pondéré par leur probabilité.

**Définition 15 : Etat de transition**

L'**état de transition** est sur la courbe le point de plus haute énergie. L'espèce associée à ce point est appelé le **complexe activé**.

Pour une réaction :



On note :  $[A \cdots H \cdots B]^*$  le complexe activé.

**Définition 16 : Coordonnée de réaction**

La **coordonnée de réaction** correspond à l'abscisse curviligne c'est à dire l'ensemble des paramètres distances et angles qui varient au cours d'une réaction.

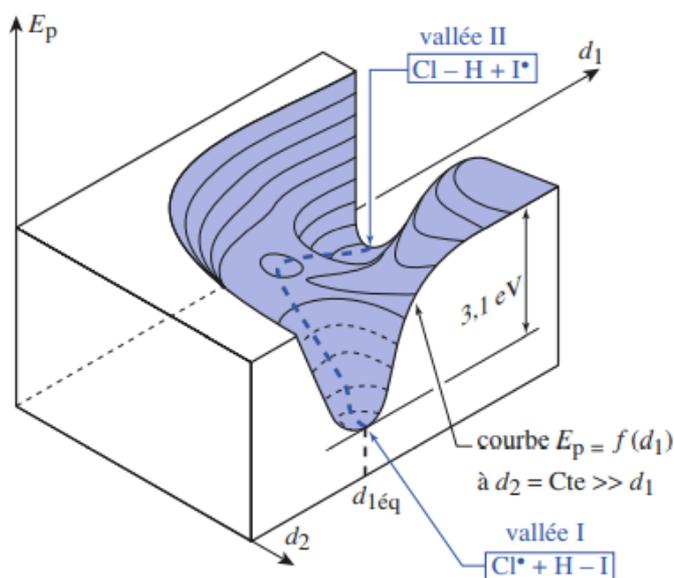
**Exemple**

Prenons un exemple simple :



Géométriquement pour avoir une étude complète nous aurions besoin d'étudier la **variation** de l'énergie en fonction de la distance entre l'hydrogène et le chlore et de la distance entre l'hydrogène et l'iode. Pour être encore plus complet il faudrait même prendre en compte la distance iode chlore.

On peut tracer en trois dimension L'énergie potentiel du système en fonction de ces deux distances. On obtient alors :



Source : Chimie tout en un

Le **profil énergétique** est représenté en pointillé bleu. On voit alors que la coordonnée de réaction serait une sorte de **projection** en 2 dimension sur une fonction assez complexe dépendant des deux distances. Dans le cas générale elle dépend de bien plus de données.

#### Remarque

On remarque bien que le profil énergétique est le trajet le plus **économique** en énergie, bien qu'il possède un état transition qui est un état très instable, de durée de vie inférieure à  $10^{-14}$ s.

Un profil énergétique peut faire apparaître plusieurs étapes élémentaires, impliquant notamment des **intermédiaires réactionnelles**. Le Graphique sera alors une succession de bosses et de creux.

#### Propriété 7 : Intermédiaire réactionnel

Un intermédiaire réactionnel est un **minimum local** sur la courbe d'énergie potentielle.

⚠ Ce n'est pas un complexe activé.

### B) Un peu de thermodynamique

L'énergie d'activation renseigne sur la difficulté à se faire d'une réaction, mais pas sur le bilan énergétique. Pour cela il faut regarder les **positions relatives** des réactifs et des produits sur le profil énergétique.

#### Définition 17 : Réaction Exothermique

Si les réactifs sont plus haut en énergie que les produits alors la réaction est **exothermique**.

#### Propriété 8 : Exothermicité

Une réaction exothermique **libère** de l'énergie.

**Définition 18 : Réaction Endothermique**

Si les produits sont plus haut en énergie que les réactifs alors la réaction est **endothermique**.

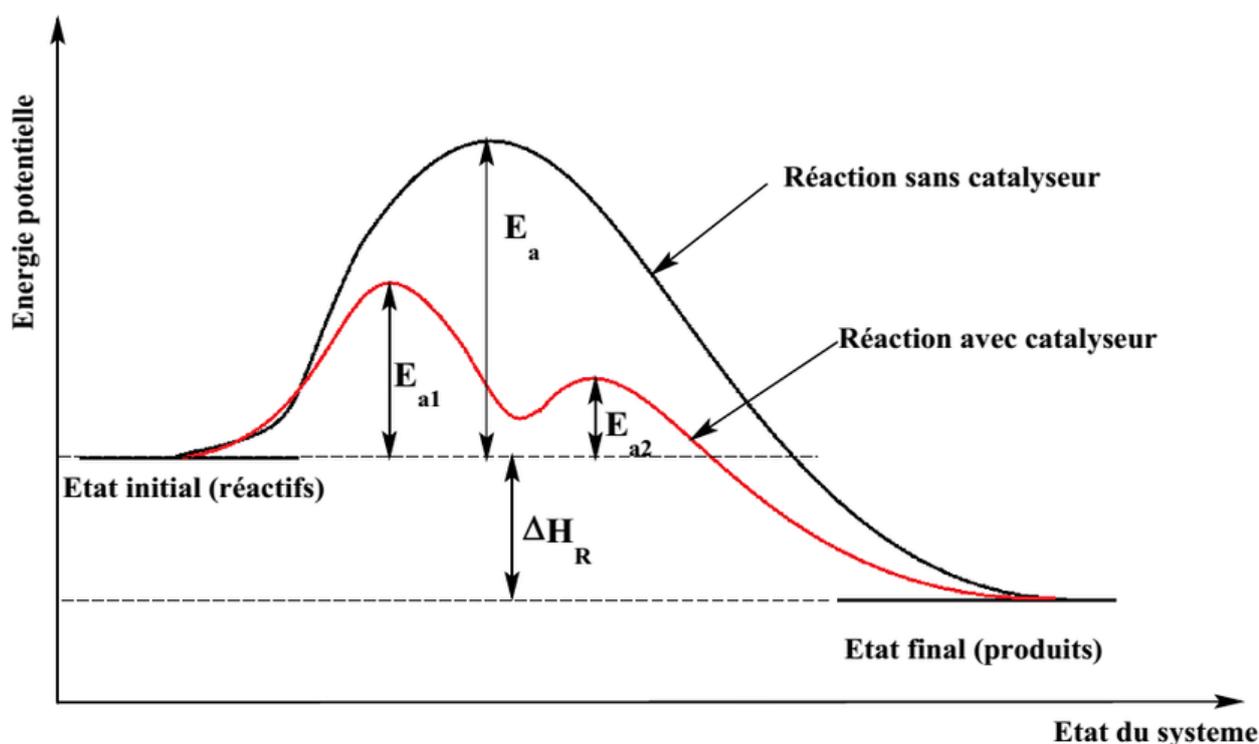
**Propriété 9 : Exothermicité**

Une réaction endothermique **consomme** de l'énergie.

**C) Cas des réactions catalysés.****Rappel**

Un **catalyseur** est une espèce qui **augmente** la vitesse de réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. En pratique elle est souvent consommée puis régénérée.

Les catalyseurs n'influencent que la cinétique pas la thermodynamique. Il introduit souvent un nouveau **schéma réactionnel**.

**V Détermination de loi de vitesse : approche mécanistique**

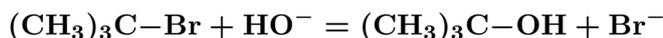
La détermination de la vitesse d'une réaction nécessite souvent de faire quelques **approximations**. Un certain nombre d'entre elles sont utilisées et produisent bien souvent des résultats satisfaisants.

**A) L'Etape Cinétiquement Déterminante (ECD)**

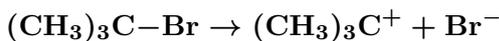
Lorsqu'un acte élémentaire est significativement plus lent que les autres on utilise l'approximation de **l'étape cinétiquement déterminante**. C'est à dire que assimile la **vitesse de la réaction** à la vitesse de l'étape la plus lente.

**Exemple**

Soit la réaction de substitution nucléophile :



Le mécanisme est le suivant :



Dans cet exemple on comprends assez facilement que la première étape est difficile car elle conduit à la formation d'un intermédiaire très **peu stable**. Tandis que la deuxième permet de créer une liaison. L'ECD est la première étape. On a alors directement (grâce à la loi de Vant'off) :

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

#### Remarque

Dans cet exemple on remarque, ce qui est assez contre-intuitif, que la vitesse ne dépend pas de la concentration en  $\text{HO}^-$ . Cela se comprend bien grâce au **mécanisme**.

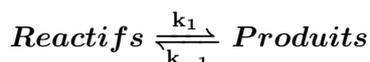
## B) Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Dans un mécanisme réactionnel, si un intermédiaire réactionnel I est formé par une étape lente et est consommé par une étape rapide, on peut considérer que sa concentration varie assez peu et donc :

$$\frac{d[I]}{dt} \simeq 0$$

## C) Pré-équilibre rapide

Bien que nous l'ayons négligé jusqu'à présent toute réaction chimique peut avoir lieu en **sens inverse**. Il est souvent possible de négliger l'un des deux sens dans le mécanisme mais ce n'est pas toujours le cas. Un pré-équilibre rapide peut s'établir si les constantes de vitesse des deux sens sont grandes.



Dans le cas où le système est à l'équilibre thermodynamique, la **vitesse globale** de la réaction est **nulle**, cependant les deux processus ont toujours lieux, en permanence.

On a donc :

$$0 = v = v_{\text{produit}}^{\text{app}} = v_{\text{direct}} - v_{\text{inverse}} = k_1[\text{Reactifs}] - k_{-1}[\text{Produits}]$$

On en déduit :

$$K = \frac{[\text{Produits}]}{[\text{Reactifs}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

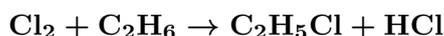
Notons que dans les deux sens on a des actes élémentaires.

#### Remarque

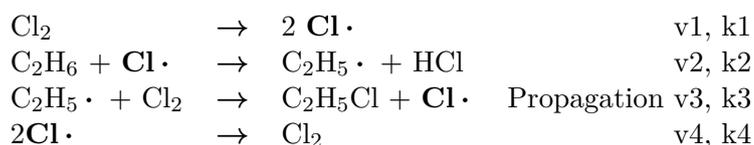
L'AEQS et l'approximation du pré-équilibre rapide sont **incompatibles**. Pour s'en convaincre l'on peut tracer les profils réactionnels associés aux deux approximations.

#### Exemple

Reprenons la réaction de chloration de l'éthane :



Mécanisme :



Nous pouvons exprimer la vitesse de réaction par rapport au réactif  $\text{CH}_4$ . C'est assez simple car celui-ci n'apparaît que dans un acte élémentaire.

$$v = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$$

Or d'après la décomposition en actes élémentaires on a :

$$v_2 = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]$$

On cherche à se débarrasser de  $[\text{Cl}\cdot]$  car c'est un intermédiaire. On utilise l'AEQS sur les intermédiaires :

$$-\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$$

$$-\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = 0 = v_2 - v_3$$

On en déduit que  $v_1 = v_4$ . C'est à dire :

$$k_1[\text{Cl}_2] = k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

ce qui donne :

$$[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}[\text{Cl}_2]}$$

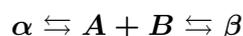
On remplace alors pour obtenir la vitesse en fonction des concentrations en réactif uniquement.

$$v = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}[\text{Cl}_2]}[\text{CH}_4]$$

## Chapitre 3 : Contrôle thermodynamique, contrôle cinétique

### Position du problème

Prenons l'exemple où deux réactions sont en **compétition**, c'est à dire qu'elles impliquent les mêmes produits. Ce cas est fréquemment rencontré en chimie organique.



Aucune question ne se pose si le produit qui se forme **le plus vite** est aussi **le plus stable**. Cela n'est cependant pas toujours le cas. Supposons que le produit le plus stable soit  $\beta$  et  $\alpha$  le produit qui se forme le plus rapidement.

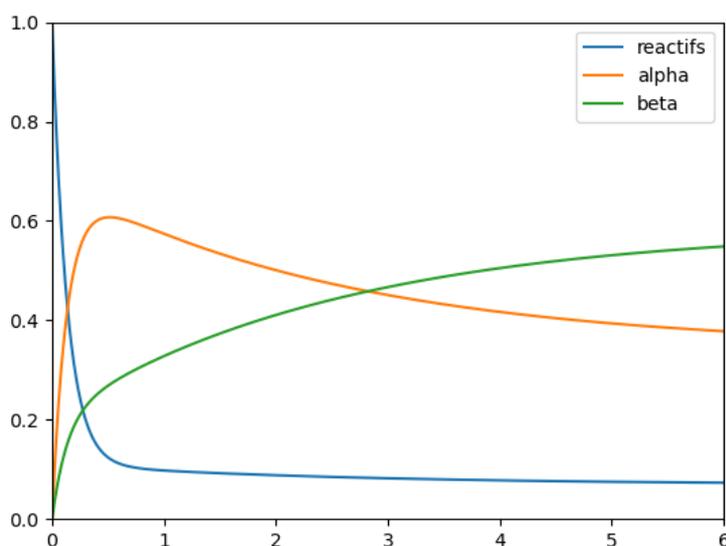
### Remarque

Les deux réactions sont des actes élémentaires.

## III Les différents contrôles

### A) Evolution des proportions des espèces au cours de la réaction

Voici le profil que l'on doit obtenir si l'on trace les proportions des espèces en fonction du temps.



On remarque qu'au début  $\alpha$  est **majoritaire** parmi les produits mais pas à la fin, car toutes les réactions sont **renversables**.

### B) Calcul des proportions

#### B) Cas du contrôle cinétique

Au début, on peut négliger les réactions retour, car les concentrations des produits sont très faibles devant celles des réactifs. On peut alors exprimer très simplement les lois de vitesses.

#### Méthode 5 : Expression du rapport de concentration.

$$v(\alpha) = \frac{d[\alpha]}{dt} = k_{\alpha}[A][B]$$

et

$$v(\beta) = \frac{d[\beta]}{dt} = k_{\beta}[A][B]$$

En divisant ces deux égalités on obtient :

$$\frac{\frac{d[\alpha]}{dt}}{\frac{d[\beta]}{dt}} = \frac{k_{\alpha}}{k_{\beta}}$$

Si on suppose que l'on a au début que des réactifs on peut intégrer et trouver :

$$\frac{[\alpha]}{[\beta]} = \frac{k_{\alpha}}{k_{\beta}}$$

En conclusion, sous contrôle cinétique le rapport des concentration est déterminé par le rapport des constantes de vitesses.

### B) Cas du contrôle thermodynamique

L'équilibre étant atteint on se ramène à un problème de thermodynamique.

#### Méthode 6 : Expression du rapport de concentration.

On a ainsi, grâce aux constantes d'équilibres :

$$K_\alpha = \frac{[\alpha]c_0}{[A][B]}$$

et

$$K_\beta = \frac{[\beta]c_0}{[A][B]}$$

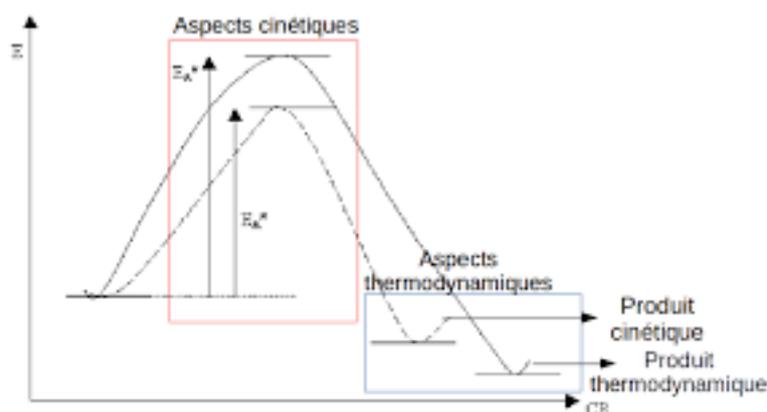
Ce qui donne :

$$\frac{[\alpha]}{[\beta]} = \frac{K_\alpha}{K_\beta}$$

En conclusion, sous contrôle thermodynamique le rapport des concentrations est déterminé par le rapport des constantes d'équilibres.

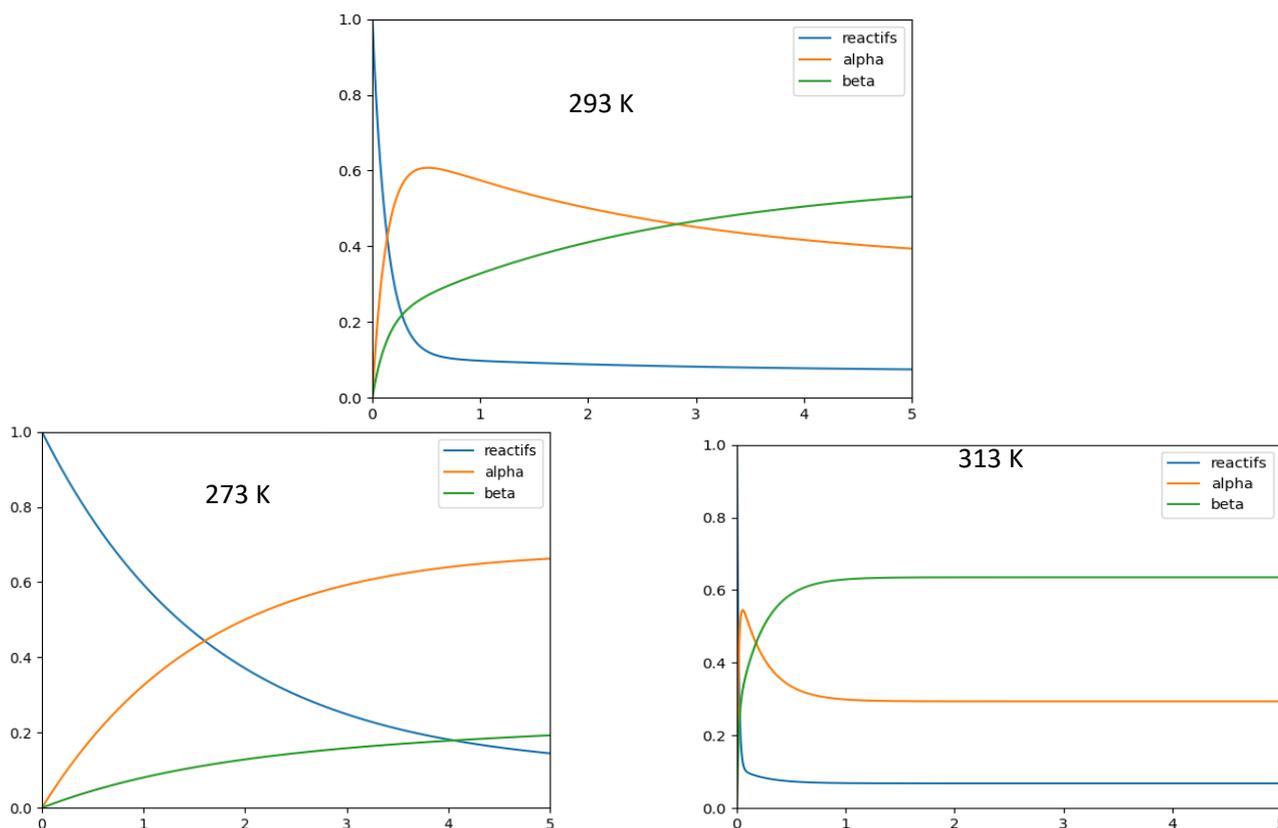
### B) Profil énergétique

On peut résumer les deux contrôles par le profil énergétique suivant :



### C) Influence de la température

Sur les trois graphiques suivant on peut voir les courbes de **proportions** en fonction du temps à **différentes températures**.



**Figure 1** – Courbes de proportions en fonction du temps à différentes températures.

D'une manière générale on remarque que la température influence beaucoup les courbes. C'est normal car la **loi d'Arrhénius** contient une exponentielle.

#### Propriété 10 : Influence de la température

Une **augmentation** de la température **favorise** toujours le **contrôle thermodynamique**.

## Conclusion

Dans ce cours nous avons abordé la cinétique sous deux aspects complémentaires, un aspect **macroscopique** d'une part et un aspect **microscopique** d'autre part. D'autres théories plus avancées comme la théorie du complexe activé ont permis de créer du lien entre ses deux approches pour comprendre davantage le lien entre la vitesse et tous les paramètres qui l'influencent.