

INTRODUCTION A LA REACTION CHIMIQUE.

Un système physico-chimique fermé correspond à un ensemble de constituants de nature chimique et d'état physique définis pouvant évoluer par réorganisation de la matière, sans échange de matière avec le milieu extérieur.

Les paramètres du système sont :

- Extensifs (additifs) : masse (m), quantité molaire (n_i), volume (V), énergie.
- Intensifs (non additifs, locaux) : température (T), pression (P), masse volumique ρ

Une phase uniforme est un domaine d'espace où tous les paramètres intensifs ont même valeur : le système est alors homogène. Même si un système est hétérogène, on le décompose en sous-systèmes homogènes.

Modélisation de systèmes usuels

- Gaz = gaz parfait d'équation d'état $PV = nRT$ ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
Masse volumique : $\rho = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT}$ Densité (référence air) $d = \frac{M}{M_{\text{air}}} = \frac{M}{29} \leftarrow \text{g.mol}^{-1}$

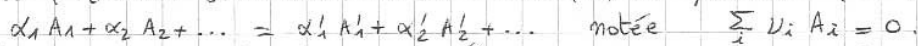
• Pour un mélange gazeux, chaque gaz est assimilable à un gaz parfait occupant seul tout le volume à la même température, sous la pression partielle P_i :

$$P_i V = n_i RT \quad \text{ou} \quad P_i = x_i P \quad (\text{fraction molaire } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i})$$

Concentration molaire et masse volumique :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \text{Densité (référence eau)} \quad d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\rho}{1} \leftarrow \text{g.cm}^{-3}$$

Transformation usuelle : le système évolue de façon monotherme ($T_e = \text{cst}$), soit isochore ($V = \text{cst}$) soit monobare ($P_e = \text{cst}$) selon une réaction totale (\rightarrow) ou partielle (\rightleftharpoons) d'équation :



où ν_i est le coefficient stoechiométrique algébrique, \oplus produit, \ominus réactif.

L'avancement de la réaction ξ à l'instant t est défini par :

$$A_i : \quad n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi \quad (\xi \text{ en mol})$$

- Avancement élémentaire (entre t et $t+dt$) : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$
- Avancement maximal (réactif limitant A_j) : $\xi_m = -\frac{n_j(0)}{\nu_j}$
- Avancement volumique (phase aqueuse) : $\xi_v = \frac{\xi}{V}$ (ξ_v ou x en mol.L^{-1})
- Degré d'avancement ou taux de conversion :

$$\tau_i = \frac{n_{A_i} \text{ ayant réagi}}{n_{A_i}(0)} = \frac{|\nu_i| \xi}{n_i(0)}$$

VITESSE DE REACTION - FACTEURS CINÉTIQUES

La cinétique chimique étudie l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

En cinétique homogène pour un réacteur fermé parfaitement agité et placé dans un thermostat :

- Vitesse globale volumique (associée à une équation-bilan) :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

- Si en outre réacteur isochore : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$

Influence des concentrations : si la vitesse peut se mettre sous la forme d'un produit des concentrations (à une puissance fixée) des seuls réactifs, on dit que la réaction admet un ordre courant :

$$v(t) = k [A_1]_t^{q_1} [A_2]_t^{q_2} \dots = k \prod_{i \text{ réactifs}} [A_i]_t^{q_i}$$

k : constante de vitesse, dépend de T , unité fonction de l'ordre.

q_i : ordre partiel par rapport au réactif A_i (mul, entier ou fractionnaire)

$q = \sum q_i$ ordre global.

- Si en outre $q_i = 1 \forall i$, la réaction suit la loi de Van't Hoff.

• Une réaction peut ne pas admettre d'ordre au cours du temps mais seulement un ordre initial (voisinage de $t=0$)

- Dégénérescence de l'ordre : si l'un des réactifs est en large excès (solvant par exemple), sa concentration ne varie plus et on mesure un ordre global apparent.

Cinétique formelle des réactions totales

- Ordre nul : $A \rightarrow B \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \Rightarrow [A]_t = a - kt$

- Ordre un : $A \rightarrow B \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$

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

- Ordre deux : $2A \rightarrow B \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt \quad \text{et} \quad t_{1/2} = \frac{1}{2ka}$

- Ordre deux : $A+B \rightarrow C \quad v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \Rightarrow \ln \frac{a(a-x)}{b(b-x)} = (b-a)kt$

Influence de la température : la vitesse est en général une fonction croissante de la température.

- loi d'Arrhénius : $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ si étude sur faible intervalle de temp.°C.

A : facteur de fréquence (même unité que k)

E_A : énergie d'activation (en J. mol⁻¹)

- les grandeurs A et E_A dépendent en fait de T .

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Autres facteurs cinétiques

- Pressions partielles $p_i = C_i RT$

- Radiations lumineuses : $W = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

- Catalyse.

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINÉTIQUE

Le suivi expérimental d'une réaction permet de connaître l'avancement de réaction $\xi(t)$ donc la composition de tout le système.

Les méthodes chimiques consistent à doser un réactif ou un produit. Elles nécessitent prélèvement, temps et ont toutefois l'inconvénient de ne donner qu'une connaissance discontinue du système.

Les méthodes physiques suivent de façon continue une grandeur physique liée à une (ou aux) concentration(s) sans perturber le système :

• méthodes thermodynamiques (phase gazeuse)

- manométrie : mesure de pression $P = \left(\sum_{i \text{ gaz}} n_i \right) \frac{RT}{V}$

- densimétrie : mesure de densité : $d = \sum_{i \text{ es}} x_i \frac{M_i}{25}$

• méthodes électriques (phase aqueuse)

- conductimétrie : mesure de conductivité : $\sigma = \sum_{i \text{ ions}} \lambda_i^0 C_i$

- potentiométrie : mesure de potentiel (ou du pH).

• méthodes optiques (phase liquide)

- polarimétrie : mesure du pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active (Biot)

$$\alpha = [\alpha_0] l C$$

- spectrophotométrie : mesure de l'absorbance d'une radiation λ (Beer-Lambert)

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) l C$$

L'exploitation graphique des résultats permet d'obtenir l'ordre de la réaction q et son énergie d'activation.

• Méthode intégrale : postuler un ordre q et intégrer la loi cinétique, puis vérifier cette loi sous forme de tracé d'une droite.

• Méthode différentielle : $v = k[A]^q \Leftrightarrow \ln v = \ln k + q \ln [A]$.

On détermine v d'après la pente de $[A] = f(t)$ puis l'ordre q comme pente de $\ln v = f(\ln [A])$

• Méthode des vitesses initiales : conduit à l'ordre initial.

• Méthode des $t/2$: se rappeler que $t/2$ indépendant de $[A]_0 \Rightarrow$ ordre un.

• Méthode de dégénérescence de l'ordre d'Ostwald : pour déterminer l'ordre partiel vis-à-vis de A, dans la réaction $A + B \rightarrow \dots$ travailler avec un large excès de B. l'ordre apparent devient l'ordre partiel par rapport à A.

• Méthode d'Arrhenius : même manipulation à des températures différentes (thermostats).

Tracé de $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow$ énergie d'activation E_A .

CINETIQUE FORMELLE DES REACTIONS COMPOSEES

Les réactions composées se décomposent en :

Réactions inverses l'une de l'autre : $A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B$

$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_+[A] - k_-[B]$ (hypothèse : loi de Van't Hoff)

• Aspect thermodynamique : à l'équilibre ($v = 0$)

$K_0 = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$ constante d'équilibre.

• Aspect cinétique : $[A]_t = a - x$, $[B]_t = x$

A t quelconque $x = \frac{ak_+}{k_+ + k_-} [1 - e^{-(k_+ + k_-)t}]$

A l'équilibre $x \rightarrow x_{eq} = \frac{ak_+}{k_+ + k_-}$ (contrôle thermodynamique)

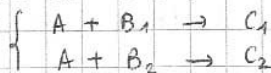
Réactions parallèles

• Jumelles si réactifs communs $A + B \begin{matrix} \nearrow C_1 \\ \rightarrow C_2 \end{matrix}$

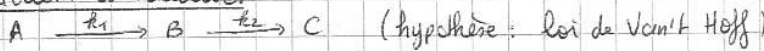
$v_1 = k_1[A][B] = \frac{d[C_1]}{dt}$ et $v_2 = k_2[A][B] = \frac{d[C_2]}{dt}$

A t quelconque : $\frac{[C_1]_t}{[C_2]_t} = \frac{k_1}{k_2}$ (contrôle cinétique).

• Compétitives si choix entre l'attaque d'un même réactif sur deux réactifs distincts



Réactions consécutives



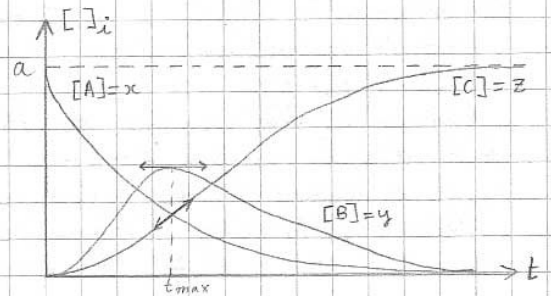
$a \quad | \quad y \quad | \quad z \quad | \quad t=0$
 $x \quad | \quad \quad | \quad \quad | \quad t$
 $v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \Rightarrow x(t) = ae^{-k_1 t}$

$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 \Leftrightarrow \frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 x$

$[B]_t = y(t) = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$

$[C]_t = [z]_t = a - x(t) - y(t)$

• L'étude graphique montre que $[B]_t$ passe par un maximum, lorsque $[C]_t$ présente un point d'inflexion.



• Dans le cas particulier où B se forme difficilement et disparaît facilement ($k_2 \gg k_1$), alors :

$\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ car $k_1[A]_t \approx k_2[B]_t$

$[B]_t \rightarrow 0$ car $a \approx [A]_t + [C]_t$.

Principe de Bodenstein (AEQS)

Si B est un intermédiaire réactionnel dans la réaction $A \rightarrow C$, et si sa formation est difficile par rapport à sa disparition, alors : $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ soit $[B]$ stationnaire (traces).

MECANISMES REACTIONNELS

Un mécanisme réactionnel consiste à déterminer les diverses étapes à l'échelle microscopique dont la superposition conduit à l'équation-bilan.

Un processus (ou acte) élémentaire correspond à une réaction se produisant en une seule étape, la réalité microscopique correspond à l'équation-bilan macroscopique. Il faut :

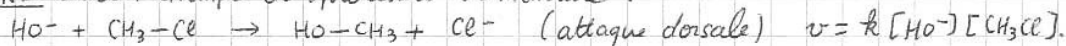
- une faible molarité : petit nombre de molécules réactifs mis en jeu
- un changement restreint de structure : faible dépense d'énergie.

La théorie des collisions efficaces interprète la vitesse d'un acte élémentaire en termes :

- de choc : v proportionnelle à la concentration des divers réactifs (loi de Van't Hoff : ordre partiel = coefficient stoechiométrique).
- de choc efficace : efficacité stérique (angle d'attaque privilégié) et efficacité énergétique (énergie cinétique suffisante pour franchir une barrière d'activation), traduit par $k = A \exp(-\frac{E_A}{RT})$

La théorie de l'état de transition permet de définir un chemin réactionnel privilégié ou le plus économique pour mener des réactifs aux produits, soit passage par le col énergétique le plus faible du point de vue énergie potentielle ($E_P^\ddagger \approx E_A$) associé au complexe activé ou état de transition E.T.

La S_N2 est un exemple de processus élémentaire :



Un intermédiaire réactionnel (IR) est une espèce qui apparaît dans le mécanisme réactionnel et qui n'est ni un réactif ni un produit. Ne pas confondre IR (minimum d'énergie, faible durée de vie mais isolable) avec E.T. (maximum d'énergie, non isolable).

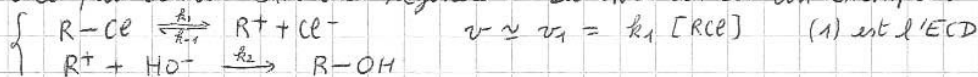
Les IR apparaissent selon :

- rupture homolytique : atomes libres H^\bullet , Cl^\bullet , radicaux libres HO^\bullet , carbonradicaux CH_3^\bullet
- rupture hétérolytique : ions, carbocations $(CH_3)_3C^+$, carbanions CH_3^- .

Traitement cinétique des mécanismes réactionnels

- AEQS (Bodenstein) : si IR se forme difficilement et disparaît facilement, alors $\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$
- AECD (étape limitante ou cinétiquement déterminante) : une étape impose sa vitesse à toutes les étapes suivantes, donc à la vitesse globale.

Réactions complexes par stades (ou à séquence ouverte) : nombre fini d'étapes où l'IR est créé puis détruit sans être régénéré. La S_N1 en est un exemple :



Réactions complexes en chaînes (ou à séquence fermée) : nombre très grand d'étapes, l'IR créé puis détruit est régénéré selon un maillon de propagation qui se répète.

On distingue dans une réaction en chaîne :

- phase d'initiation (thermolyse, photolyse, initiateurs $ROOR$)
- phase de transfert (si l'initiation n'a pas créé le porteur de chaîne)
- phase de propagation (maillon = équation du bilan principal).
- phase de rupture (disparition du porteur de chaîne)

L'AEQS conduit à la loi de vitesse.

Si la chaîne est longue, on néglige les vitesses d'initiation / de transfert et rupture devant celle de propagation.

CINETIQUE CHIMIQUE