

# Olympiades Internationales de la Chimie 2019 : Cinétique chimique et mécanismes réactionnels

Lycée du Parc – Cours assuré par C. ROIZARD  
clement.roizard@ens-lyon.fr

## Table des matières

<b>I</b>	<b>Cinétique formelle</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Notion de vitesse de réaction</b>	<b>1</b>
1.1	Notion de réacteur chimique . . . . .	1
1.2	Vitesse d'apparition et de disparition . . . . .	1
1.3	Vitesse de réaction . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Facteurs cinétiques</b>	<b>2</b>
2.1	Vision microscopique . . . . .	2
2.2	Influence de la concentration . . . . .	3
2.3	Influence de la température . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Détermination d'ordre de vitesse</b>	<b>4</b>
3.1	Cas d'une réaction à un seul réactif . . . . .	4
3.2	Se ramener à une réaction à un seul réactif . . . . .	6
<b>II</b>	<b>Description microscopique et cinétique</b>	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Description microscopique d'une réaction</b>	<b>7</b>
1.1	Notion d'acte élémentaire . . . . .	7
1.2	Le mécanisme chimique . . . . .	8
1.3	Description énergétique d'un mécanisme . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Étude cinétique d'un mécanisme complexe</b>	<b>9</b>
2.1	Les différents types de mécanisme . . . . .	9
2.2	Approximations usuelles . . . . .	9
2.3	Étude cinétique et méthodologie . . . . .	10
<b>III</b>	<b>Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique</b>	<b>10</b>
<b>1</b>	<b>Notion de contrôle</b>	<b>11</b>
1.1	Problématique . . . . .	11
1.2	Définition . . . . .	11
1.3	Cas des réactions acido-basiques . . . . .	11
1.4	Aspects énergétiques . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Facteurs influençant les contrôles</b>	<b>12</b>
2.1	Favoriser le contrôle cinétique . . . . .	12
2.2	Favoriser le contrôle thermodynamique . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Accélérer une réaction : la catalyse</b>	<b>12</b>
3.1	Définition et généralités . . . . .	12
3.2	Les modes de catalyse . . . . .	13
3.3	Aspects énergétiques de la catalyse . . . . .	13

## Introduction

Ce cours est consacré à l'étude de la cinétique chimique, notamment appliquée aux mécanismes complexes et présente ensuite les notions de contrôle cinétique et thermodynamique. Il s'adresse à des élèves de 1<sup>ère</sup> année de prépa, PCSI ou BCPST. Il a été rédigé sur inspiration libre du cours d'A. Heloin.

## Première partie

# Cinétique formelle

## 1 Notion de vitesse de réaction

### 1.1 Notion de réacteur chimique

Un **réacteur** est une enceinte siège d'une réaction chimique. Un réacteur peut-être :

- **Fermé** : Il n'y a aucun échange de matière entre l'intérieur et l'extérieur du système.
- **Ouvert** : Le système échange de la matière avec l'extérieur.
- **Calorifugé** : Le système n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.
- **Diatherme** : Le système échange de l'énergie avec l'extérieur.
- **Homogène** : Le contenu du réacteur est une seule phase homogène.

Notons que le réacteur peut avoir un volume variable, une température variable, etc...

Dans toute la suite de ce cours, sauf mention contraire, on se place dans le cas d'un réacteur de volume constant et homogène.

### 1.2 Vitesse d'apparition et de disparition

Rappelons que toute équation de réaction peut-être vue d'un point de vue "mathématique" :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Dans ce cas, on rappelle :

- Pour les produits :  $\nu_i > 0$
- Pour les réactifs :  $\nu_i < 0$

On définit pour les produits la **vitesse d'apparition** par :

$$v_i^{app} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$$

On définit pour les réactifs la **vitesse de disparition** par :

$$v_i^{disp} = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

On notera le signe - au besoin de telle sorte que les vitesses soient toujours positives.

### 1.3 Vitesse de réaction

On considère une réaction associée à son avancement  $\xi$  en mol. La **vitesse de la réaction** est la quantité de matière consommée par unité de temps. Mathématiquement c'est la dérivée de l'avancement par unité de temps :

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

Il s'agit d'une grandeur extensive car  $\xi$  est extensif. Autrement dit, cette vitesse dépend de la taille du système. Elle n'est donc pas adaptée aux comparaisons.

On définit la **vitesse volumique de la réaction** par :

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

Cette grandeur est intensive donc plus pratique à manier. C'est elle que l'on considérera dans ce cours. Notons que dans le cas d'un réacteur de volume constante et homogène, on a, en notant  $\xi_{vol}$  l'avancement volumique (en mol.L<sup>-1</sup>) :

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

Rappelons le lien entre avancement et concentrations en réactif :

$$\xi_{vol} = \frac{[A_i]}{\nu_i}$$

On obtient donc la relation suivante :

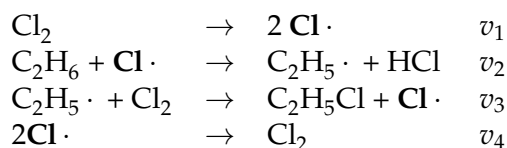
$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

On en déduit :

$$v = \nu_i v_i^{app} = -\nu_i v_i^{disp}$$

Dans le cas d'un système siège de plusieurs réaction, alors la vitesse d'apparition/disparition d'un produit/ réactif est la somme des vitesses produisant/consommant cette espèce multipliées par le coefficient stœchiométrique correspondant.

*Exemple* : Chloration du tertiobutyle :



On a alors :

$$v_{\text{Cl}\cdot}^{app} = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$$

## 2 Facteurs cinétiques

### 2.1 Vision microscopique

Un réaction chimique est le résultat de chocs entre les molécules qui peuvent conduire à la création et la destruction des liaisons mises en jeu. Lorsque le choc aboutit, il est dit **efficace**. Un tel choc

signifie simplement que les molécules mises en jeu étaient les bonnes, que l'angle était le bon, que le choc possédait assez d'énergie... En bref que tous les voyants étaient au vert.

On admet que pour chaque choc, il existe une probabilité non nulle qu'il soit efficace. Ainsi augmenter le nombre de choc permet d'augmenter le nombre de chocs efficaces. On va voir dans la suite comment augmenter le nombre de choc efficace.

## 2.2 Influence de la concentration

On constate expérimentalement qu'augmenter la concentration des réactifs augmente la vitesse de la réaction. C'est logique : si on augmente la proportion des réactifs, on augmente la chance d'avoir des chocs efficaces.

On admet que la plupart des vitesses de réaction peuvent se noter :

$$v = k \prod_{i=\text{réactifs}} [A_i]^{m_i}$$

où :

- $k$  est appelée **constante de réaction**
- $m_i$  est l'**ordre partiel** associé au réactif  $A_i$

On appelle **ordre global de réaction** la somme des ordres partiels :

$$m = \sum_i m_i$$

Selon la valeur de l'ordre global, la constante de réaction prend des unités différentes. Dans les cas  $m=0,1$  ou  $2$  on a respectivement  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $\text{s}^{-1}$  ou  $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Les différents ordres partiels peuvent prendre des valeurs entières ou fractionnaires ; comprises entre 0 et 3 en général. Un ordre peut évoluer lors de la réaction. Il se peut qu'une réaction présente un **ordre initial** mais pas d'**ordre courant**.

## 2.3 Influence de la température

La température est un reflet de l'agitation thermique, c'est-à-dire des chocs entre molécules. Ainsi, on intuite qu'augmenter la température augmente la vitesse de la réaction. La relation entre la constante de vitesse et la température est appelée **relation d'Arrhénius**.

Notons  $E_a$  l'énergie d'activation d'une réaction, c'est-à-dire l'énergie minimale nécessaire pour réaliser une mole de chocs efficaces. Alors on a :

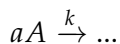
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Le facteur  $A$  est appelé facteur de fréquence.

### 3 Détermination d'ordre de vitesse

#### 3.1 Cas d'une réaction à un seul réactif

On étudie une réaction avec un seul réactif du type :



On peut alors proposer trois grandes méthodes pour déterminer l'ordre partiel associé au réactif.

##### 3.1.1 Méthode intégrale

On utilisera cette méthode dans le cas où l'énoncé fournit un tableau de valeurs de  $[A]$  en fonction du **temps**. Remarquons que la donnée de toute grandeur reflétant directement  $[A]$ , telle que l'absorbance par exemple, est satisfaisante.

On peut alors écrire la vitesse de deux façons différentes :

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

Et :

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

On peut donc égaliser pour obtenir une équation ne faisant intervenir comme variables que  $[A]$  et  $t$  :

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

On réalise ensuite la *séparation des variables* :

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

Pour pouvoir continuer la résolution il faut maintenant supposer un ordre. Les hypothèses les plus probables sont 0, 1 ou 2.

- **Ordre 0** : L'équation se réécrit :

$$d[A] = -akdt$$

On intègre ainsi entre  $t=0$  et  $t$  quelconques correspondants aux concentrations respectives  $[A]_0$  et  $[A]_t$  :

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

On obtient finalement :

$$[A]_t = [A]_0 - akt$$

- **Ordre 1** : L'équation se réécrit :

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

On intègre ainsi entre  $t=0$  et  $t$  quelconques correspondants aux concentrations respectives  $[A]_0$  et  $[A]_t$  :

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

On obtient finalement :

$$\ln([A]_t) = \ln([A]_0) - akt$$

- **Ordre 2** : L'équation se réécrit :

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

On intègre ainsi entre  $t=0$  et  $t$  quelconques correspondants aux concentrations respectives  $[A]_0$  et  $[A]_t$  :

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

On obtient finalement :

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

Il suffit donc de voir si la formule mathématique que vous avez obtenue correspond au tableau de l'énoncé à l'aide d'une régression linéaire. Cette régression linéaire est validée par la donnée du coefficient  $R^2$  et l'observation du recouvrement des points sur la droite. Une fois validée, on peut également obtenir la constante de réaction.

	<b>Ordre 0</b>	<b>Ordre 1</b>	<b>Ordre 2</b>
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.

### 3.1.2 Méthode différentielle

On utilisera cette méthode dans le cas où l'énoncé fournit un tableau de valeurs de  $v$  en fonction de  $[A]$ . Remarquons que la donnée de toute grandeur reflétant directement  $[A]$ , telle que l'absorbance par exemple, est satisfaisante.

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

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

On utilise la fonction  $\ln$  :

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

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

Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'expérience des vitesses initiales. Dans cette expérience, on mesure la vitesse initiale de la réaction pour différentes valeurs de concentration initiale.

### 3.1.3 Utilisation du temps de demi-réaction

On appelle **temps de demi-réaction** la durée au bout de laquelle les réactifs ont été consommés de moitié :

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

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

- **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.

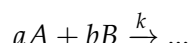
	<b>Ordre 0</b>	<b>Ordre 1</b>	<b>Ordre 2</b>
Formule	$\frac{[A]_o}{2ak}$	$\frac{\ln(2)}{ak}$	$\frac{1}{ak[A]_o}$
Dépend de $[A]_o$	✓	✗	✓
Sens de variation	Comme $[A]_o$	Indépendant de $[A]_o$	Inverse à $[A]_o$

### 3.2 Se ramener à une réaction à un seul réactif

Comme on a vu précédemment, on possède trois méthodes pour déterminer des ordres mais celles-ci ne s'appliquent qu'à un nombre restreint de réactions, celles à un seul réactif. On va voir comment ramener toute réaction à ce cas précis.

#### 3.2.1 Méthode des réactifs stœchiométriques

Cette méthode consiste à introduire tous les réactifs en proportion stœchiométrique. 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 proportion stœchiométrique, à tout instant :

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

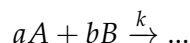
On a donc :

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

### 3.2.2 Méthode de dégénérescence de l'ordre

Cette méthode consiste à introduire un réactif en large excès. On considère alors que la variation de concentration de ce réactif est négligeable. On peut ensuite déterminer l'ordre partiel de l'autre réactif.

Considérons une réaction à deux réactifs :



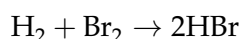
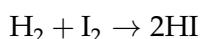
On suppose que B a été introduit en large excès :  $[B] \gg [A]$  Alors on a :

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

## Deuxième partie

# Description microscopique et cinétique

La partie précédente s'intéressait au comportement macroscopique de l'échantillon et ce sous une vision statistique. Dans cette partie on va s'intéresser à la vision microscopique des réactions chimiques pour mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu. Considérons les réactions :



Ces deux réactions semblent s'écrire de la même manière mais la première montre un ordre partiel pour le diiode de deux alors que la deuxième ne présente pas d'ordre. Pour comprendre cela, on va chercher à comprendre l'aspect microscopique de la réaction.

## 1 Description microscopique d'une réaction

### 1.1 Notion d'acte élémentaire

Un **acte élémentaire** est un processus chimique qui, au niveau moléculaire, se déroule par passage direct du réactif au produit, donc en un acte irréductible.

**La molécularité** d'un acte élémentaire est le nombre d'espèces qui réagissent au cours de celui-ci.

Un acte élémentaire doit vérifier les conditions suivantes :

- La molécularité n'est pas supérieure à trois.
- Elle doit modifier un nombre restreint de liaison.
- L'équation associée doit contenir uniquement des coefficients stœchiométriques entiers puisqu'elle correspond à une réalité microscopique et donc une écriture unique de la réaction.

On peut considérer chaque acte élémentaire comme une réaction particulière et donc lui associer une loi de vitesse ainsi qu'une constante de vitesse. Cette loi de vitesse suit la **loi de Van't Hoff** :

Dans le cas d'un acte élémentaire, les ordres partiels des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de l'acte élémentaire.

Notons que la réciproque est fautive. Autrement dit, si on constate que pour une réaction les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques, alors ça n'en fait pas un acte élémentaire.



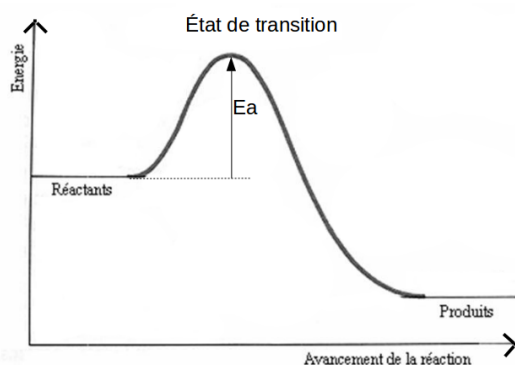
## 1.2 Le mécanisme chimique

Un **mécanisme chimique** est un seul acte élémentaire ou un enchaînement d'actes élémentaires. Un mécanisme **simple** n'est constitué que d'un seul acte élémentaire. Un mécanisme **complexe** est constitué de plusieurs actes élémentaires.

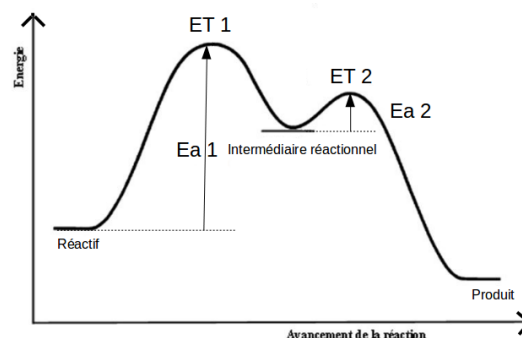
Un mécanisme complexe fait intervenir des espèces au cours de étapes qui n'interviennent pas dans le bilan final. Ces espèces sont appelées **intermédiaires réactionnels**.

## 1.3 Description énergétique d'un mécanisme

Un acte élémentaire suppose un déplacement d'électrons et donc de charges. Ces charges sont en interaction via la force électrostatique et cela représente une énergie. A l'équilibre, cette énergie est minimisée et c'est ce qui donne la conformation des molécules. Lors d'un mécanisme réactionnel, on quitte ce minimum d'énergie. Pour suivre ces variations d'énergie, on utilise un **graphique d'énergie** où l'énergie potentielle est représentée en fonction de l'avancement de la réaction. L'avancement de la réaction est assez difficile à quantifier avec des paramètres physiques. Pourtant la longueur d'une liaison par exemple peut être représentative de l'état de cassure d'une liaison impliquée dans la réaction ou encore un angle peut indiquer un réarrangement nécessaire de la réaction. De manière générale, on nommera **coordonnée de réaction**, notée *c.r.*, la grandeur qui représentera l'avancement de la réaction, quelle qu'elle soit. Cela peut aussi bien être un ensemble de plusieurs grandeurs. **Leur connaissance exacte n'importe pas**. Sur un tel graphique, les minima sont des composés stables ou en tout cas dont la durée de vie permet dans certaines conditions l'observation. Les maxima sont appelés **états de transition**, ou ET. Ces maxima correspondent aux structures les plus instables possibles et donc ne peuvent être observés. Leur durée de vie est de  $10^{-14}$  s à  $10^{-12}$  s. La structure des états de transition est appelée **complexe activé**. Sur un tel diagramme on indique également l'énergie d'activation, notée  $E_a$ , qui est l'énergie minimale nécessaire pour faire passer l'état d'une mole de molécules de réactif à l'état de transition. C'est cette énergie que l'on retrouve dans la loi d'Arrhénius.



(a) Diagramme énergétique d'un mécanisme simple



(b) Diagramme énergétique d'un mécanisme complexe

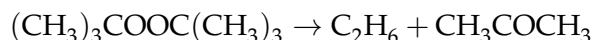
## 2 Étude cinétique d'un mécanisme complexe

### 2.1 Les différents types de mécanisme

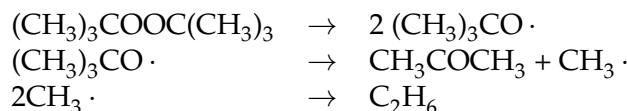
#### 2.1.1 Les réactions par stade

**Une réaction par stade** est une réaction qui se déroule selon une cascade de réactions successives. Les intermédiaires réactionnels consommés lors d'une étape ne sont pas régénérés au cours d'une étape ultérieure.

*Exemple* : La pyrolyse du peroxyde de tertiobutyle :



Mécanisme :



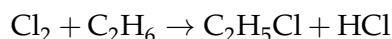
#### 2.1.2 Les réactions en chaîne

Dans les réactions en chaîne, certains intermédiaires, appelés **porteur de chaîne**, sont consommés au cours d'une étape, puis régénérés au cours d'une étape ultérieure. Certaines étapes du mécanisme se répètent donc cycliquement.

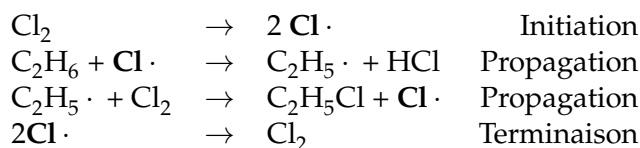
Ce type de mécanisme comporte 3 étapes :

- Une étape d'**initiation** où les premiers intermédiaires sont formés. C'est lors de cette étape que le premier porteur de chaîne va être formé.
- Les étapes de **propagation** qui constituent la chaîne. La somme des étapes donne le bilan réactionnel de la réaction.
- Une ou plusieurs étapes de **terminaison** où les intermédiaires consommées ne sont pas régénérés, pour donner des espèces non réactives.

*Exemple* : Réaction de chloration de l'éthane



Mécanisme :



Dans cet exemple,  $\text{Cl}\cdot$  est un porteur de chaîne.

## 2.2 Approximations usuelles

### 2.2.1 Approximation des États Quasi Stationnaires (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 est stationnaire et donc :

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

Cela suppose que la constante de vitesse de la réaction formant I est beaucoup plus petite que la constante de vitesse de la réaction le consommant. Si on pense à la loi d'Arrhénius, cela signifie que l'énergie d'activation de la première étape est beaucoup plus grande de celle de la deuxième étape. Par conséquent I doit être une espèce haute en énergie, réactive et de courte durée de vie. En pratique, cette approximation est particulièrement bien adaptée aux radicaux.

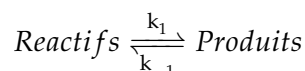
### 2.2.2 Étape cinétiquement déterminante

Lorsque dans un mécanisme réactionnel une des étapes est beaucoup plus lente que toutes les autres, elle est qualifiée d'**Étape Cinétiquement Déterminante (ECD)** et la vitesse de réaction peut être approximée à la vitesse de l'étape lente.

Il faut vérifier que la constante de vitesse de l'ECD est beaucoup plus petite que les constantes de vitesse de **toutes** les autres étapes.

### 2.2.3 Équilibre rapide

Il faut garder à l'esprit que toute réaction possède sa réaction inverse. Chacune de ces deux réactions possède une constante de vitesse, traditionnellement notées respectivement  $k_1$  et  $k_{-1}$ .



Dans le cas où le système est à l'équilibre thermodynamique, la vitesse de réaction est nulle. Or on a :

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

On en déduit :

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

Notons que cette formule n'est valable que si les ordres correspondent aux coefficients stœchiométriques, donc si c'est bien un acte élémentaire.

## 2.3 Étude cinétique et méthodologie

Pour trouver la vitesse globale d'un mécanisme, il convient d'observer une certaine méthodologie :

- Observer chaque étape. Identifier les équilibres, une éventuelle ECD et les intermédiaires vérifiant l'AEQS.
- Écrire la vitesse de mécanisme en entier sous forme de vitesses d'apparition ou de disparition.
- Utiliser les approximations : écrire les relations obtenues grâce à celles-ci.
- Tripoter les équations et résoudre.

## Troisième partie

# Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique

## 1 Notion de contrôle

### 1.1 Problématique

Lors d'une réaction chimique, deux aspects de la réaction doivent être pris en compte :

- La cinétique : il s'agit de la vitesse de réaction. Si celle-ci est trop lente, la réaction ne se fait pas.
- La thermodynamique : il s'agit de considérer le gain ou la perte énergétique du système lors de la réaction. Le système se placera toujours si possible dans un minimum d'énergie

Il faut bien comprendre que ces notions ne s'opposent pas mais sont complémentaires.

### 1.2 Définition

Considérons un système complexe possédant un réactif qui peut former plusieurs produits différents selon différentes réactions.

Le système est sous **contrôle cinétique** si le produit majoritaire est issu de la réaction la plus rapide. Ce produit est nommé **produit cinétique**.

Le système est sous **contrôle thermodynamique** si le produit majoritaire est le produit le plus stable. Ce produit est nommé **produit thermodynamique**.

### 1.3 Cas des réactions acido-basiques

Les réactions acido-basiques sont toujours sous contrôle cinétique.

Cela est dû au fait que la réaction ne fait intervenir qu'un déplacement de proton qui est une petite entité assez mobile. Ainsi la vitesse des réactions acido-basique n'est jamais limitante. On considère ces réactions comme instantanées.

### 1.4 Aspects énergétiques

Pour étudier la cinétique, on a vu qu'il fallait s'intéresser aux énergies d'activation. Pour la thermodynamique, il faut considérer uniquement les énergies des produits. Cela est schématisé dans le diagramme suivant :

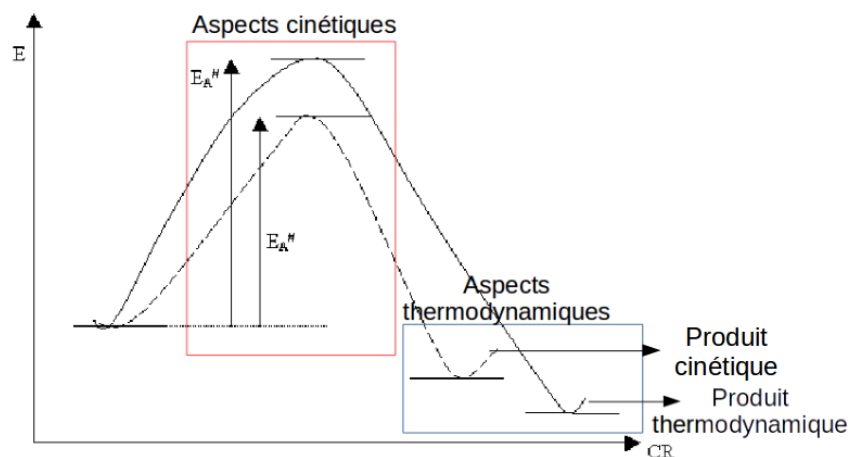


FIGURE 1 – Diagramme énergétique associé à deux réactions en compétition.

Notons que dans de nombreux cas, les produits cinétique et thermodynamique sont un seul et même produit. C'est le cas le plus favorable pour la réaction. Cependant ce cas ne permet pas d'avoir de choix, il n'y a pas de sélectivité.

## 2 Facteurs influençant les contrôles

### 2.1 Favoriser le contrôle cinétique

Pour favoriser le contrôle cinétique, il faut ralentir l'ensemble des réactions pour pouvoir discriminer les produits en fonction des vitesses de réaction. Ainsi la **diminution de la température** favorise le contrôle cinétique. On travaillera également sur des **temps courts**.

### 2.2 Favoriser le contrôle thermodynamique

Pour favoriser le contrôle thermodynamique, au contraire il faut donner au système la possibilité d'explorer tous les produits afin qu'il choisisse le plus stable. Il faut donc accélérer les vitesses de réaction. On **augmente donc la température** et on travaille sur des **temps longs**.

## 3 Accélérer une réaction : la catalyse

### 3.1 Définition et généralités

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui augmente la vitesse de réaction dans le milieu réactionnel où il est introduit. Il est consommé puis régénéré et n'apparaît pas dans l'équation de réaction.

Un catalyseur ne peut pas aller contre la thermodynamique. Il ne fait que rendre cinétiquement possibles des réactions trop lentes. Le catalyseur augmente les vitesses de réactions et accélère donc aussi bien la transformation directe que la transformation inverse sans modifier l'état d'équilibre. Un catalyseur ne modifie jamais les états d'énergie des réactifs ou des produits. Autrement dit, il ne modifie pas la thermodynamique.

Un catalyseur peut orienter une transformation et en favoriser l'obtention d'un produit par rapport à d'autres : on dit alors qu'il est **sélectif**.

### 3.2 Les modes de catalyse

On distingue 3 grands types catalyses :

- La **catalyse homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase physique. L'avantage de ce type de catalyse est que toutes les molécules de catalyseurs sont disponibles, mais il est difficilement recyclable.
- La **catalyse hétérogène** : le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases physiques différentes. En général, on utilise un catalyseur solide. L'avantage est que le catalyseur est recyclable et peut donc se réutiliser, l'inconvénient est que seule la surface du catalyseur est disponible.
- La **catalyse enzymatique** : le catalyseur est une enzyme et permet d'avoir des transformations avec des vitesses très élevées d'une part et avec des spécificités plus élevées que les catalyseurs chimiques d'autre part. Cependant, ces catalyseurs sont très sensibles au milieu réactionnel (pH, solvant, température) et demande des purifications conséquentes.

### 3.3 Aspects énergétiques de la catalyse

La présence d'un catalyseur accélère la réaction, c'est-à-dire qu'il augmente la constante de vitesse. Or grâce à la loi d'Arrhénius on connaît une expression de la constante de vitesse. Le catalyseur va en fait stabiliser l'état de transition et donc diminuer l'énergie d'activation. D'une manière plus générale, tout ce qui stabilise l'état de transition aura tendance à accélérer la réaction.

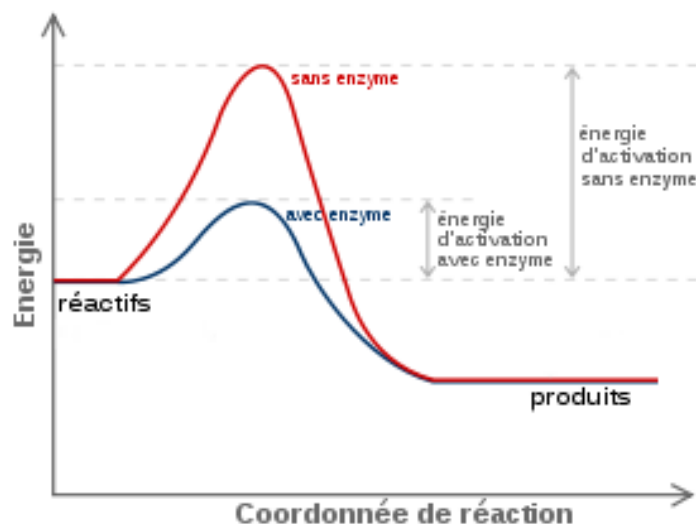


FIGURE 2 – Diagramme d'énergie en absence et en présence d'un catalyseur, ici une enzyme. On note que les énergies des produits et des réactifs ne sont pas modifiées.