

Fiche 1

Définitions et fondements

Ressources utilisées

- SCACCHI
- MOSTAFAVI
- FOSSET PCSI

Remarques pédagogiques

- Notions basiques à introduire au plus tôt à des étudiant·es de Licence 1.
- La plupart des notions sont perceptibles sans entrer dans les détails, au travers d'exemples. Néanmoins, les subtilités sont très très nombreuses et peuvent monter le niveau d'une leçon (définitions autour de l'énergie d'activation, constante de vitesse, méthodes expérimentales...)

Introduction

Le domaine de la cinétique est en chimie le domaine qui s'intéresse à l'évolution des systèmes physico-chimiques dans le temps. La thermodynamique donne déjà des informations sur des états d'équilibres : on peut avoir une « photo » de l'état initial ainsi qu'une « photo » de l'état final (image tirée de MOSTAFAVI), là où la cinétique permet d'étudier dans le temps les transformations en jeu pour le passage d'un état à l'autre, proposant alors un « film » entre les deux états.

L'intérêt de l'étude de la cinétique est double :

- à la fois pratique, en obtenant des informations sur l'évolution temporelles des transformations étudiées, on prévoit des durées de réactions ;
- et théorique, la cinétique est l'une des méthodes à disposition du chimiste pour étudier les mécanismes de la transformation d'un système chimique.

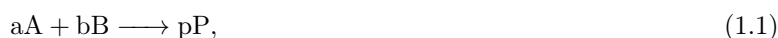
1.1 Notion de vitesse de réaction

Relations générales et nombreux exemples dans Cinétique et dynamique des réactions chimiques, MOSTAFAVI.

Histoire Notion de vitesse de réaction : 1777 par WENSEL, minéralogiste allemand ; première étude quantitative des vitesses de réactions chimiques : inversion du saccharose par WILHELMY qui le premier, en 1850, relie le taux de réaction aux concentrations en sucrose et acide anisi qu'à la température.

1.1.1 Définir une vitesse, des vitesses ?

On considère une réaction chimique :



pour laquelle on pourra définir des vitesses molaires de transformation telles que :

— des vitesses de disparition (ou de consommation), relatives aux réactifs,

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} \text{ et } v_B = -\frac{dn_B}{dt}; \quad (1.2)$$

— une vitesse d'apparition (ou de formation), relative aux produits,

$$v_P = \frac{dn_P}{dt}. \quad (1.3)$$

Pour ne pas travailler avec des grandeurs extensives, on travaillera par la suite avec des réacteurs isochores donc à volume V constant¹, donnant lieu aux définitions de vitesses par unité de volume :

— des vitesses de disparition (ou de consommation), relatives aux réactifs,

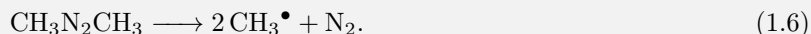
$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \text{ et } v_B = -\frac{d[B]}{dt}; \quad (1.4)$$

— une vitesse d'apparition (ou de formation), relative aux produits,

$$v_P = \frac{d[P]}{dt}. \quad (1.5)$$

Dans toutes les vitesses précédentes, les vitesses considérées sont des vitesses dites spécifiques : elles sont relatives à une espèce du système et donc dépendant de son coefficient stœchiométrique dans la transformation étudiée.

Exemple (Tiré du MOSTAFAVI) Dans la réaction de dissociation de l'azométhane :



La stœchiométrie de la réaction fait apparaître que le radical CH_3^\bullet est formé deux fois plus rapidement que le diazote, ce qui se traduit dans l'expression des vitesses spécifiques :

$$v_{\text{N}_2} = \frac{1}{2}v_{\text{CH}_3^\bullet} = v, \quad (1.7)$$

où v est la vitesse de la réaction 1.6.

1.1.2 Avancement et vitesse de réaction

Remarque On peut alors voir venir la nécessité de définir la vitesse de réaction par d'autres moyens que par les vitesses de disparition et d'apparition.

On introduit alors l'avancement ξ défini comme :

$$\xi = \frac{n_A(t=0) - n_A(t)}{a} = \frac{n_B(t=0) - n_B(t)}{b} = -\frac{n_P(t=0) - n_P(t)}{p}, \quad (1.8)$$

ainsi que le degré d'avancement de la réaction comme :

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_P}{p}, \quad (1.9)$$

permettant de définir la vitesse du degré d'avancement, non dépendante des coefficients stœchiométrique :

$$V_\xi = \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.10)$$

On définit alors enfin pour une réaction chimique dont la stœchiométrie est indépendante du temps, la vitesse de la réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.11)$$

1. À voir pour le cas non constant...

1.1.3 Retour sur la vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction peut s'écrire :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = kf([A], [B], T, p, \dots), \quad (1.12)$$

où k est appelée constante de vitesse de la réaction et est étudiée par la suite. Cette réaction peut se réécrire dans le cas d'une réaction bilan dont on dit qu'elle possède un ordre globale :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta, \quad (1.13)$$

où l'on appelle α et β respectivement les ordres partiels de A et B. Dans le cas général, la stœchiométrie ne correspond pas nécessairement l'ordre partiel du réactif considéré.

1.2 Éléments de mécanistique

Le mécanisme d'une réaction chimique est une suite d'actes élémentaires. Entre les réactifs et les produits se déroulent donc plusieurs actes élémentaires, et le mécanisme fait intervenir des intermédiaires réactionnels, minima locaux de l'énergie potentielle.

Histoire Deux noms qui reviennent souvent en chimie et en particulier en cinétique chimique : VAN'T HOFF et ARRHÉNIUS. VAN'T HOFF est le premier lauréat du Prix NOBEL de chimie, en 1901, en partie pour ses travaux sur les lois de la cinétique mais aussi sur la pression osmotique; ARRHÉNIUS, quant à lui, en est lauréat en 1903, mais ce sont ses travaux sur la dissociation des électrolytes qui l'amènent à remporter le Prix. Ses travaux sur la cinétique chimique et particulièrement sur l'étude des constantes de vitesse en fonction de la température du système datent de 1889.

1.2.1 Acte élémentaire et règle de VAN'T HOFF

Généralités Un acte élémentaire est une réaction chimique se déroulant microscopiquement en une seule étape, sans intermédiaire réactionnel. Usuellement, il s'agit d'actes pour lesquels on observe au plus deux formations et deux ruptures de liaisons chimiques. Le nombre d'entités impliquées dans l'acte élémentaire est appelé *molécularité*. Comme on le verra plus en détail dans une autre fiche, un acte élémentaire est caractérisé par un état dit de transition : en première approche, il s'agit d'un maximum local d'énergie potentielle.

Règle de VAN'T HOFF Pour de tels actes, la règle de VAN'T HOFF dit que les ordres partiels des réactifs pour l'acte élémentaire étudié sont les coefficients stœchiométrique de ceux-ci. La détermination de ces ordres fait office d'une fiche à part entière.

1.2.2 Constante de vitesse

Une première approche de la constante de vitesse associée à une réaction est traitée ici : l'approche *via* la loi semi-empirique d'ARRHÉNIUS. La loi d'ARRHÉNIUS donne un lien entre la constante de vitesse et la température, faisant apparaître d'autres grandeurs explicitées ci-après :

$$k = A \exp - \frac{E_a}{RT}. \quad (1.14)$$

A est appelé facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence : il est lié à la fréquence des collisions (bof bof); E_a est l'énergie d'activation associée à la transformation considérée : il s'agit de l'énergie à fournir pour que la réaction ait lieu. On peut visualiser cette notion à l'aide des *profils réactionnels*.

Une étude plus théorique de cette constante se fait grâce à la théorie de l'état de transition, traitée dans une autre fiche.

1.2.3 Profil réactionnel

Les profils réactionnels constituent un outil graphique idéal pour comprendre les notions d'acte élémentaire et d'énergie d'activation. Il s'agit du tracé de l'énergie potentielle associée au système chimique considéré en fonction d'une coordonnée de réaction. Sur la coordonnée de réaction on commencera par parler de coordonnée de réaction simple comme la distance entre les deux atomes réactifs ; par la suite, on pourra parler de profils réactionnel à trois dimensions, faisant intervenir deux coordonnées de réaction (ou de leur projection plane *cf.* diagramme de MORE O'FERALL pour les réactions de substitution et d'élimination).

Enfin, d'une manière générale, on pourra insister sur le caractère abstrait de cette grandeur, qui dans la réalité est un artefact mathématique permettant de projeter un profil à N dimensions sur une seule.

À un certain niveau, il sera de même judicieux de pointer la différence entre les profils réactionnels et les diagrammes d'enthalpie libre.

Remarque Sur l'énergie d'activation : il est intéressant de noter, pour des leçons de haut niveau, la complexité autour de la notion d'énergie d'activation. L'énergie d'activation est celle qui est donnée par la loi d'ARRHÉNIUS et vient initialement de sa forme dérivée, historiquement posée comme :

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2}. \quad (1.15)$$

Or, cette énergie est une grandeur forcément macroscopique, alors que les profils réactionnels décrivent des phénomènes purement microscopiques (de part la coordonnée de réaction). On doit donc préciser que l'énergie à laquelle on se réfère dans les profils réactionnels est une énergie de seuil, E_s , microscopique (en accord avec l'ordonnée étant une énergie, et non pas une grandeur molaire) pour laquelle on peut écrire que :

$$E_a \geq E_s. \quad (1.16)$$

On donne ci-après une représentation dans un cas général, il est à noter que ces notions sont facilement utilisables au tableau dans de nombreux domaines (mécanistique en chimie organique, états de transition et intermédiaire réactionnel, catalyse à un niveau suffisamment bas...).

Exemple On trouvera des exemples concrets dans les livres :

Conclusion