

Aspects énergétiques de la cinétique chimique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 décembre 2020

Support rédigé dans le cadre d'un cours particulier (1^{re} année de Polytech Lyon).

Mots-clés : relation empirique d'Arrhénius, profil réactionnel, postulat de Hammond, catalyse.

Pré-requis :

- Définition d'un acte élémentaire [L1]
- Loi de vitesse [L1]

Objectifs :

- Déterminer l'énergie d'activation d'un acte élémentaire
- Distinguer intermédiaire réactionnel, complexe activé et état de transition ;
- Dessiner le profil réactionnel d'une réaction élémentaire ou composée ;
- Définir un catalyseur et expliquer son action par un profil énergétique.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : **]
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période* [Niveau : *]
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un* [Niveau : *]
- Définitions IUPAC de l'énergie d'activation (*activation energy*) et du postulat de Hammond (*Hammond principle*)
- § Microréversibilité, chap. 2 "Réactions élémentaires", cours de cinétique de D. Lavabre et V. Pimienta, Univ. de Toulouse III [Niveau : **]
- Programme officiel de la classe de PCSI

Plan

I - Aspects énergétiques de l'acte élémentaire	1
A/ Relation empirique d'Arrhénius	1
B/ Profil énergétique	3
C/ Postulat de Hammond	4
II - De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel	4
A/ Allure du profil énergétique	4
B/ Catalyse	5

Introduction

Dans le premier cours de cinétique, on a donné une expression simple de la loi de vitesse pour les réactions élémentaires. Toutefois, la majorité des réactions chimiques sont bien plus complexes et il n'existe pas d'expression évidente de leurs lois de vitesse. Certaines approximations sont donc nécessaires pour que leurs cinétiques soient correctement modélisées.

Dans ce cours, on se focalise sur les systèmes fermés, isothermes, isochores en solution aqueuse.

I - Aspects énergétiques de l'acte élémentaire

A/ Relation empirique d'Arrhénius

Dans le cours sur la loi de vitesse, on a vu que la constante de vitesse ne dépendait que de la température et du milieu.

En 1889, Arrhénius propose une loi empirique reliant la constante de vitesse k et la température T :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R T^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) \quad (1)$$

avec R la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol/K}$) et A une constante indépendante de la température et positive appelée **facteur pré-exponentiel** ou **facteur de fréquence** ou encore **facteur de choc**.

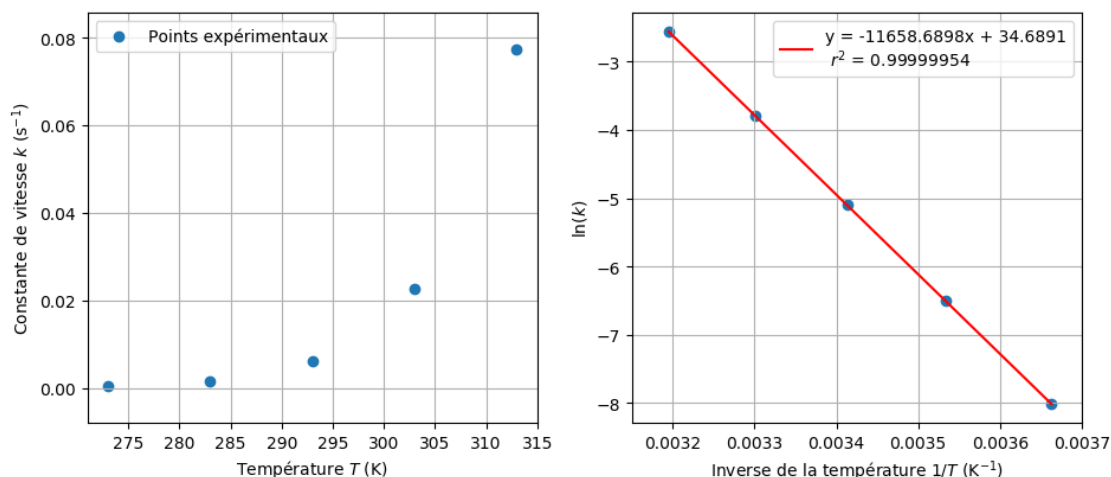
Arrhénius définit ainsi une **énergie d'activation** E_a , énergie macroscopique nécessaire pour que la réaction ait lieu, supposée indépendante de la température. En pratique, elle varie assez peu sur les intervalles de température étudiés, ce qui fait que la relation d'Arrhénius est valable.

Exemple – Détermination de l'énergie d'activation de la solvolysé du chlorure de tertiobutyle : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$. (*d'après Schott, Exercice 2 du chapitre 2*)

On a mesuré expérimentalement la constante de vitesse de cette réaction à différentes températures :

Température (K)	273	283	293	303	313
Constante de vitesse $10^4 \times k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	3,3	14,9	61	226	774

Si on trace $\ln(k) = f(1/T)$, on peut déterminer l'énergie d'activation à partir du coefficient directeur a de la régression linéaire associée : $E_a = -a \times R = 9,693 \times 10^4 \text{ J/mol}$.



On remarque que la constante de vitesse augmente avec la température. La cinétique de la réaction est d'autant plus **grande** que l'on **chauffe** le système chimique. Cela s'explique par le fait que l'agitation thermique augmente le nombre de collisions entre les molécules et donc la probabilité qu'une réaction chimique ait lieu.

B/ Profil énergétique

Considérons la réaction élémentaire : $\text{HBr} + \text{Cl}^\bullet \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{HCl}$. Plusieurs variables géométriques sont pertinentes pour décrire cette transformation : la distance H-Br (d_1), la distance H-Cl (d_2) et l'angle $\widehat{\text{BrHCl}}$. Il est alors possible de représenter l'évolution de l'énergie potentielle du système chimique en fonction de ces paramètres géométriques, sous la forme d'une **hypersurface**. Par exemple, si on ne considère que les deux distances, on obtient la figure 1.

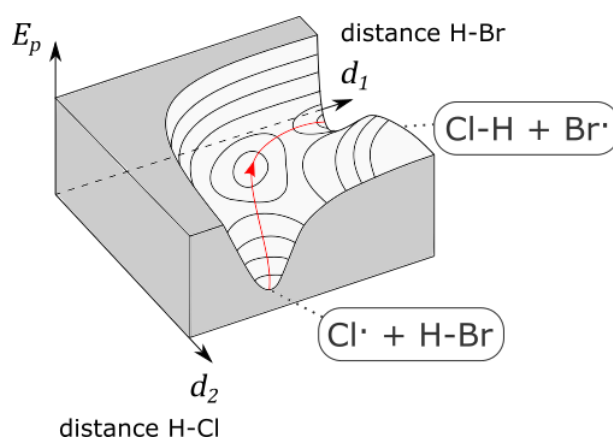


Figure 1 – Hypersurface d'énergie potentielle de la réaction $\text{HBr} + \text{Cl}^\bullet \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{HCl}$.

Les réactifs et les produits correspondent à des **minima locaux** de la surface d'énergie. La réaction chimique suit le chemin rouge entre ces deux minima. Elle passe par un col d'énergie potentielle : il s'agit du chemin le moins énergétique.

Définition – Principe de microréversibilité : le système chimique suit le même chemin pour passer des réactifs aux produits que pour passer des produits aux réactifs.

On peut représenter l'énergie potentielle en fonction de l'abscisse curviligne du chemin réactionnel, appelée **coordonnée réactionnelle (CR)**, pour obtenir un graphe en deux dimensions (figure 2). Cette courbe est appelée **profil énergétique** ou **profil réactionnel**.

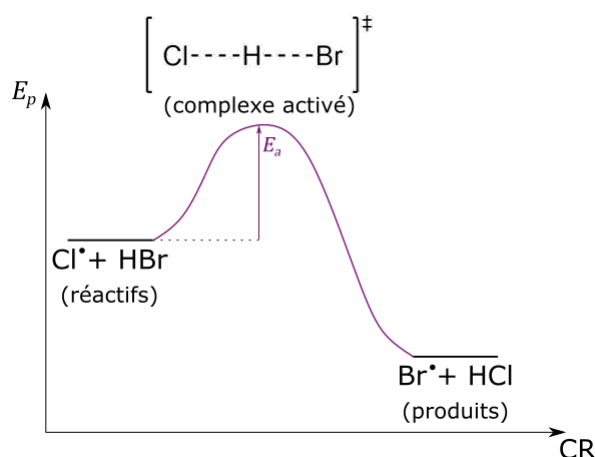


Figure 2 – Profil énergétique de l'acte élémentaire.

Définition – Etat de transition : état de plus haute énergie sur le profil réactionnel.

Complexe activé : structure moléculaire associée à l'état de transition. Sa durée de vie est très courte (de l'ordre de 10^{-13} s). Il **ne peut donc pas être isolé**.

Sur le profil énergétique, on reconnaît une énergie de seuil, nécessaire pour franchir le col de l'état de transition. Elle correspond à l'**énergie d'activation** de la réaction élémentaire, précédemment définie par la loi empirique d'Arrhénius.

C/ Postulat de Hammond

La structure du complexe activé est essentielle pour comprendre la structure du produit formé, et peu donc par exemple expliquer la sélectivité d'une réaction. Cependant, celui-ci ne peut être isolé. Les chimistes ont donc recours à un postulat pour envisager sa structure.

Définition – Postulat de Hammond : Si deux états consécutifs ont des énergies proches (par exemple l'état de transition et les produits), leur interconversion requiert une faible réorganisation de leurs structures moléculaires.

Si l'on considère le profil réactionnel de la figure 2, on peut dire d'après le postulat de Hammond que le complexe activé a une structure proche de celle des réactifs.

II - De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel

Définition – Mécanisme réactionnel : succession d'actes élémentaires qui composent une réaction chimique.

Dans la suite, on nommera **réaction composée** une réaction chimique qui n'est pas un acte élémentaire.

A/ Allure du profil énergétique

On peut rassembler les profils énergétiques des différents actes élémentaires de la réaction complexe sur une seule courbe (figure 3). Dans ce cas, la coordonnée de réaction n'a plus de sens géométrique car ce ne sont pas les mêmes liaisons qui sont créées ou rompues au cours des différents actes élémentaires.

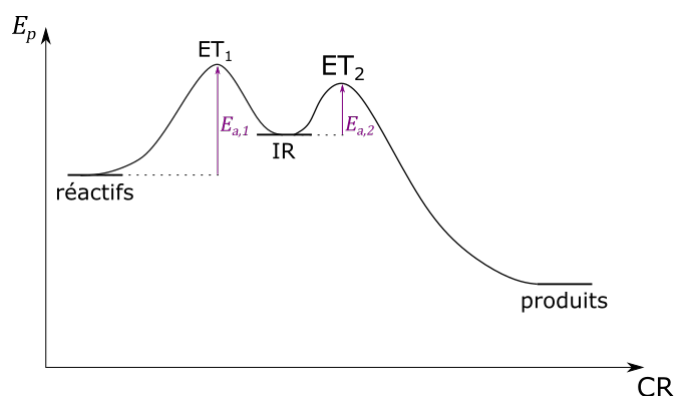
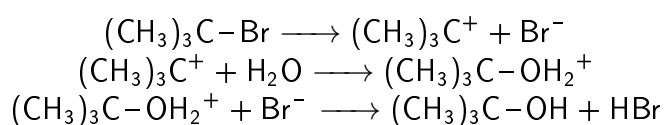


Figure 3 – Profil énergétique de la réaction composée.

Le profil énergétique présente cette fois un minimum local autre que les réactifs ou les produits : il s'agit d'un **intermédiaire réactionnel** (IR). Généralement, son énergie potentielle est plus haute que celles des réactifs et des produits : il est assez **instable**, mais **peut être isolé**, contrairement au complexe activé.

Définition – Intermédiaire réactionnel : espèce formée au cours d'un acte élémentaire puis consommée au cours d'un autre. Elle n'apparaît pas dans le bilan de la réaction car ce n'est ni un réactif, ni un produit.

Exemple – Le mécanisme de la solvolysse du chlorure de tertio-butyle est le suivant :



$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ est un intermédiaire réactionnel car il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction.

On parle de mécanisme **ionique** lorsque les intermédiaires réactionnels sont des ions. Si les intermédiaires réactionnels sont des radicaux, on parle de mécanisme **radicalaire**.

B/ Catalyse

Un cas particulier de réaction composée est la catalyse.

Définition – Catalyseur : substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans changer les énergies potentielles des réactifs et des produits. Le catalyseur est régénéré au cours de la réaction, **il n'apparaît donc pas dans son bilan**.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction, mais aussi de sa réaction inverse. Il permet donc d'**atteindre plus rapidement l'état final**.

Remarque Une espèce chimique qui diminue la vitesse d'une réaction est appelée un **inhibiteur**. Une espèce chimique qui accélère une réaction chimique mais qui n'est pas régénérée (elle apparaît donc dans le bilan de la réaction) est appelée **inducteur**. Parfois, le produit de la réaction est capable de la catalyser. On parle alors de **réaction autocatalytique**.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique en lui faisant parcourir un **chemin réactionnel différent, globalement moins énergétique**. La figure 4 illustre un exemple de catalyse où le système chimique passe par un intermédiaire réactionnel plus rapide à former.

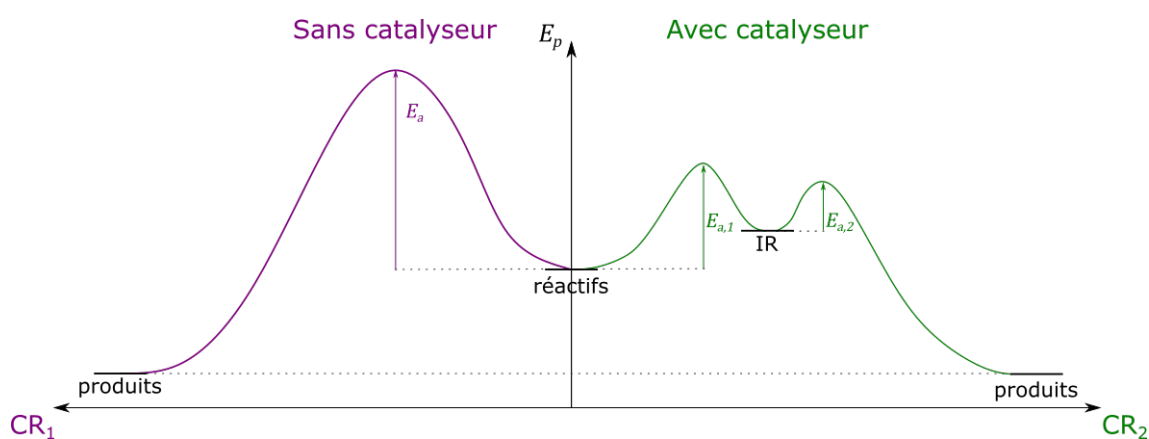


Figure 4 – Profil réactionnel d'une même réaction non catalysée (violet) et catalysée (vert).

Remarque La figure 4 est un exemple. Le système chimique pourrait passer par plus d'un intermédiaire réactionnel en présence d'un catalyseur.

Conclusion

La cinétique d'une réaction chimique peut être décrite à l'échelle microscopique à l'aide d'un profil énergétique. L'énergie d'activation, seuil nécessaire à ce que la réaction ait lieu, est reliée à la constante de vitesse par la relation d'Arrhénius. Ainsi, plus l'énergie d'activation d'une réaction est basse, plus sa constante de vitesse est élevée et donc plus la réaction est rapide.

La cinétique permet de décrire les processus moléculaires opérant entre l'état initial et l'état final de la réaction. Il ne permet en revanche pas de prédire l'un ou l'autre. Pour cela, il faut faire appel à un autre domaine de la chimie, la thermodynamique. On verra alors que le caractère possible ou non d'une réaction est décrit par les énergies potentielles relatives des réactifs et des produits.