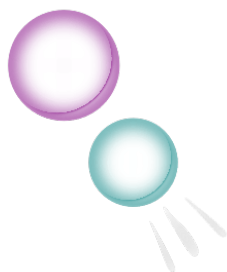




THEME 2



CINETIQUE CHIMIQUE



Chapitres du thème

La loi de vitesse	1
Mécanismes réactionnels	10

La loi de vitesse

Mots-clés : loi de vitesse, acte élémentaire, constante de vitesse, ordre partiel, ordre global, méthode intégrale, temps de demi-réaction, méthode différentielle, méthode des vitesses initiales, dégénérescence de l'ordre, ordre apparent, relation empirique d'Arrhénius, énergie d'activation, profil réactionnel, coordonnées réactionnelles, état de transition, complexe activé.

Leçons en lien :

- Cinétique et catalyse (Lycée) ;
- Cinétique homogène (CPGE).

Bibliographie :

- *Physique-Chimie Terminale*, Lelivrescolaire, chap. 5
- Dumas, *L'indispensable en cinétique chimique*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 4
- Cours de "Cinétique chimique" de M.-P. Bassez, Univ. de Strasbourg
- "Processus élémentaire", *Wikipédia*
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période*
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un*
- *Gold book*, IUPAC
- § Microréversibilité, chap. 2 "Réactions élémentaires", cours de cinétique de D. Lavabre et V. Pimenta, Univ. de Toulouse III

Introduction

La cinétique chimique permet de décrire l'évolution temporelle de la réaction avant qu'elle n'atteigne son état d'équilibre. Elle peut conduire à la détermination de son mécanisme.

On parle de cinétique **homogène** lorsque le système étudié n'est composé que d'une seule phase. On parle de cinétique **hétérogène** lorsqu'il en présente au moins deux. Dans ce cours, on se focalise sur les systèmes **fermés** (il n'y a pas d'échange de quantité de matière avec l'extérieur), **isothermes** (la température du système est maintenue constante) et **uniformes**.

On oppose souvent la cinétique à la **thermodynamique**. Cette dernière nous indique si une réaction chimique est possible et nous donne son état d'équilibre. Elle est régie non pas par une dynamique moléculaire mais par des énergies - ou potentiels chimiques - que le système tend à minimiser.

I - Expressions de la vitesse d'une réaction chimique

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.

A/ Vitesses volumiques

Considérons une réaction simple :



Définition – Vitesse de formation d'un produit : variation de la quantité de matière du produit par unité de volume et de temps :

$$v_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \quad (1)$$

avec V le volume du système chimique considéré et n_C la quantité de matière de C.

On remarque que cette vitesse s'exprime en mol/L/s ou mol/L/min en fonction des problèmes.

De même, la **vitesse de disparition d'un réactif** est définie ainsi, de sorte à ce qu'elle soit toujours positive :

$$v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} ; v_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad (2)$$

On peut relier ces expressions en utilisant la notion d'**avancement** ξ . La variation de quantité de matière de l'espèce i s'exprime : $dn_i = \nu_i d\xi$ (où ν_i est le coefficient stœchiométrique associé à l'espèce i , compté positivement si i est un produit et négativement s'il s'agit d'un réactif).

Définition – Vitesse de réaction :

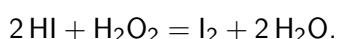
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right) \quad (3)$$

Pour un système **isochore** (dont le volume reste constant au cours de la réaction), on trouve une expression simplifiée :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (4)$$

avec c_i la concentration de l'espèce i .

Exemple – Considérons la réaction chimique suivante, dans un système isochore :



La vitesse de cette réaction s'exprime :

$$v = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \quad (5)$$

B/ Actes élémentaires

Pour déterminer une autre expression de la vitesse d'une réaction chimique, il est nécessaire de définir la notion d'**acte élémentaire**, également appelé **processus élémentaire**.

Définition – Acte élémentaire : réaction chimique traduisant une **réalité microscopique**. Il décrit les collisions qui ont lieu entre molécules conduisant à des produits, **sans étape intermédiaire**.

Les actes élémentaires sont toujours représentés par des flèches simples \longrightarrow .

Généralement, un acte élémentaire satisfait à certaines de ces conditions :

- Il présente une **faible molécularité** (nombre de molécules entrant en collision lors de la réaction). Usuellement, elle est inférieure à 3 ;

- Il y a **peu de réarrangement** des molécules lors de la réaction élémentaire. Un très faible nombre de liaisons est créé et rompu (max 2) ;
- Les coefficients stœchiométriques des molécules intervenant au cours de l'acte élémentaire sont **entiers** pour traduire une réalité microscopique.

 Exercice n° 1.1

C/ Loi de vitesse

Définition – Loi de vitesse : expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces en solution.


Pour la plupart des réactions chimiques, la vitesse de la réaction s'exprime comme un monôme des concentrations des réactifs. Si on réutilise les notations de la sous-partie I -A/, on a :

$$v = k [A]^n [B]^m \quad (6)$$

avec k la **constante de vitesse de la réaction**, dont l'unité est fonction de n et m . Elle ne dépend que de la température et du milieu.

n et m sont appelés **ordres partiels** par rapport à A et B respectivement. Ils n'ont *a priori* rien à voir avec les coefficients stœchiométriques de A et B. On peut également définir l'**ordre global** de la réaction comme la somme de ses ordres partiels : $p = n + m$.

Loi de Van't Hoff – Pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction.

 La réciproque de la loi de Van't Hoff n'est pas vraie.

On peut ainsi déterminer des expressions simples de la concentration d'une espèce au cours du temps à partir de l'équation différentielle donnée par la vitesse de la réaction.

 Exercice n° 1.2

II - Détermination de l'ordre d'une réaction monomoléculaire

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée.

Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.

Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.

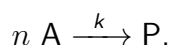
Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif.

Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.

Capacité expérimentale : Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'ordre d'une réaction, dépendant du système chimique étudié et de la méthode d'analyse employée.

On se place dans le cadre des réactions en solution aqueuse et on considère un acte élémentaire monomoléculaire :



A/ Méthode intégrale

On propose une valeur pour l'ordre global de la réaction et on voit si l'allure de la vitesse de la réaction en fonction du temps correspond à cet ordre.

Ordre 0 L'équation différentielle vérifiée par la concentration en A est :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k \quad (7)$$

On intègre cette équation :

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (8)$$

Ainsi, si on trace le graphe $[A] = f(t)$ et que l'on obtient une fonction affine, l'hypothèse d'ordre 0 est vérifiée et la constante de vitesse est l'opposée de la pente de la courbe tracée. Sinon, on fait l'hypothèse d'un ordre supérieur.

Ordre 1 Le calcul est fait dans l'exercice 1.2 :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Si le tracé de $\ln[A] = f(t)$ est une fonction affine, alors l'hypothèse d'ordre 1 est vérifiée et la constante de vitesse est l'opposée de la pente de la courbe tracée. Sinon, on fait l'hypothèse d'un ordre supérieur.

Ordre 2 L'équation différentielle vérifiée par la concentration en A est :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

Alors,

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

On intègre entre l'instant initial et un temps t quelconque :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) &= k t \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + k t \end{aligned} \quad (10)$$

Il faut cette fois tracer $\frac{1}{[A]} = f(t)$, et ainsi de suite.

 Exercice n° 1.3

B/ Exploitation du temps de demi-réaction

Définition – Temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$: temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

Il s'agit donc d'un point particulier de la courbe représentant l'évolution de la concentration du réactif limitant en fonction du temps.

Ordre 0 Au temps de demi-réaction,

$$[A](t = \tau_{1/2}) = [A]_0 - k\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

Donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (11)$$

On mesure donc $\tau_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A. Si le temps de demi-réaction est proportionnel à $[A]_0$, la réaction est d'ordre 0 et on peut accéder à la valeur de sa constante de vitesse.

Ordre 1 Au temps de demi-réaction,

$$[A](t = \tau_{1/2}) = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

Donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12)$$

On mesure donc $\tau_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A. Si le temps de demi-réaction est indépendant de $[A]_0$, la réaction est d'ordre 1 et on peut accéder à la valeur de sa constante de vitesse.

Les réactions de désintégration nucléaire sont toutes d'ordre 1. A partir du temps de demi-vie (ou **période radioactive**) des isotopes radioactif, on peut remonter à leur constante de vitesse de désintégration, notée λ . Ensuite, en mesurant la concentration en un isotope radioactif d'un objet ancien par exemple, on peut remonter à son âge.

 Exercice n° 1.4

Ordre 2 On suit le même raisonnement pour une réaction d'ordre 2, sachant que le temps de demi-réaction s'exprime :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (13)$$

 Exercice n° 1.5

C/ Méthode différentielle

On considère le logarithme de la loi de vitesse :

$$\ln v = \ln k + n \ln[A] \quad (14)$$

La vitesse v de la réaction peut être obtenue à partir de la courbe $[A] = f(t)$: il s'agit de l'opposé de la tangente à la courbe en chaque point.

Il suffit de tracer $\ln v = f(\ln[A])$ pour trouver l'ordre de la réaction : il s'agit du coefficient directeur de la courbe. On peut également déterminer la constante de vitesse k par cette méthode.

 Exercice n° 1.6

III - Détermination des ordres partiels d'une réaction polymoléculaire

Capacités exigibles (PCSI)

Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.

On considère cette fois une réaction faisant intervenir plusieurs réactifs :

**A/ Méthode des vitesses initiales**

La vitesse initiale de la réaction élémentaire s'exprime :

$$v_0 = k [A]_0^n [B]_0^m \quad (15)$$

On mesure les vitesses initiales de la réaction (tangentes à la courbe $[C] = f(t)$ en $t = 0$) pour une même concentration initiale $[A]_0$ mais pour des concentrations initiales $[B]_1$ et $[B]_2$ différentes. Alors,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]_0^n [B]_1^m}{k [A]_0^n [B]_2^m} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2} \right)^m \quad (16)$$

On peut ainsi facilement obtenir l'ordre partiel m à partir du logarithme de $\frac{v_1}{v_2}$.

On fait varier de même la concentration initiale en A sans changer celle en B pour obtenir l'ordre partiel n .

B/ Dégénérescence de l'ordre

Si la loi de vitesse de la réaction considérée dépend de deux réactifs, il peut être astucieux de placer l'un des deux en **large excès**. On peut alors considérer sa concentration comme **constante** au cours du temps, ce qui simplifie alors la loi de vitesse :

$$v = k [A]^n [B]^m \simeq k_{app} [A]^n \quad (17)$$

avec $k_{app} = k [B]^m$ la **constante de vitesse apparente** de la réaction.

Il suffit alors de déterminer l'ordre partiel n , appelé **ordre apparent**, et la constante de vitesse apparente à l'aide d'une méthode décrite ci-dessus. Puis, en faisant varier la concentration de l'espèce B et en traçant $\ln k_{app} = f(\ln[B])$, on trouve une fonction affine de coefficient directeur égal à m et d'ordonnée à l'origine égale au logarithme de la constante de vitesse de la réaction.

🧪 Décoloration de l'érythrosine B.

L'érythrosine B est un colorant rose (E127) qui se décolore en présence d'eau de Javel (principalement composée d'ions hypochlorites ClO^-). On suppose que la loi de vitesse s'exprime :

$$v = k [\text{E127}]^n [\text{ClO}^-]^m$$

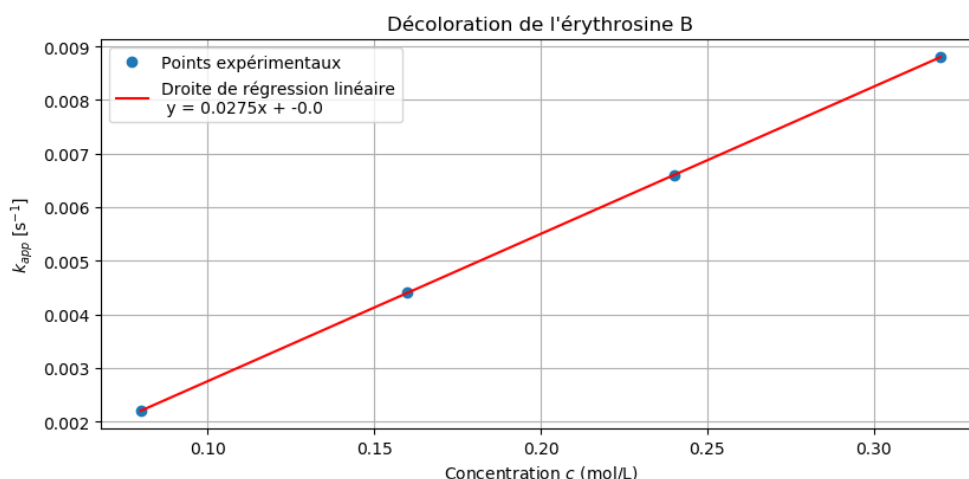
On choisit de verser l'eau de Javel en large excès. On peut donc appliquer la dégénérescence de l'ordre :

$$v = k_{app} [\text{E127}]^n$$

Après avoir déterminé que l'ordre partiel en E127 est égal à 1, on mesure k_{app} pour différentes concentrations en ClO^- :

$[\text{ClO}^-]$ [mol/L]	0,08	0,16	0,24	0,32
$k_{app} \times 10^3$ [s ⁻¹]	2,20	4,40	6,60	8,80

On voit bien que k_{app} est proportionnelle à $[\text{ClO}^-]$. Donc la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions hypochlorites et on peut dire que $k = 0,0275 \text{ L/mol/s}$.



IV - Aspects énergétiques de l'acte élémentaire

Capacités exigibles (PCSI)

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

Reconnaître dans un protocole des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.

Capacité expérimentale : Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

A/ Relation empirique d'Arrhénius

Précédemment, on a vu que la constante de vitesse ne dépendait que de la température et du milieu.

Loi empirique d'Arrhénius (1889) –

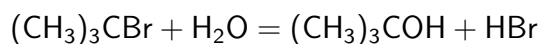
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R T^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) \quad (18)$$

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.

Détermination de l'énergie d'activation de la solvolysse du bromure de tertio-butyle.

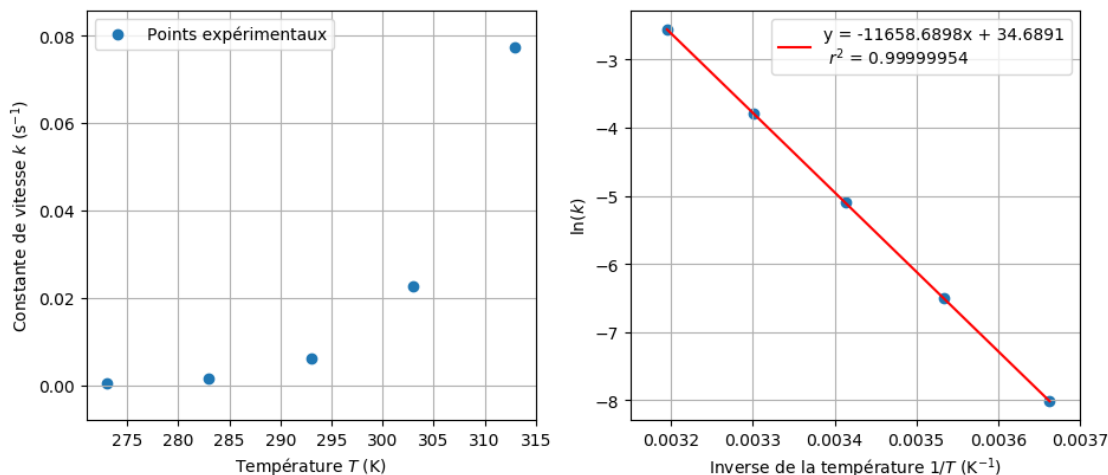
Le bromure de tertio-butyle réagit avec l'eau suivant la réaction :



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

Température (K)	273	283	293	303	313
Constante de vitesse $10^4 \times k$ (s^{-1})	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 : $E_a = -a \times R = 9,693 \times 10^4$ 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.

Exercices n° 1.7 et 1.8

B/ Profil énergétique

Considérons la réaction élémentaire : $HBr + Cl^\bullet \longrightarrow Br^\bullet + HCl$. 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{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.

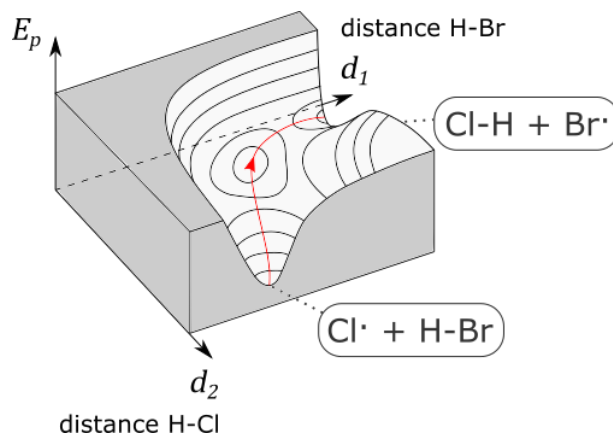


Figure 1 – Hypersurface d'énergie potentielle de la réaction $HBr + Cl^\bullet \longrightarrow Br^\bullet + HCl$.

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**.

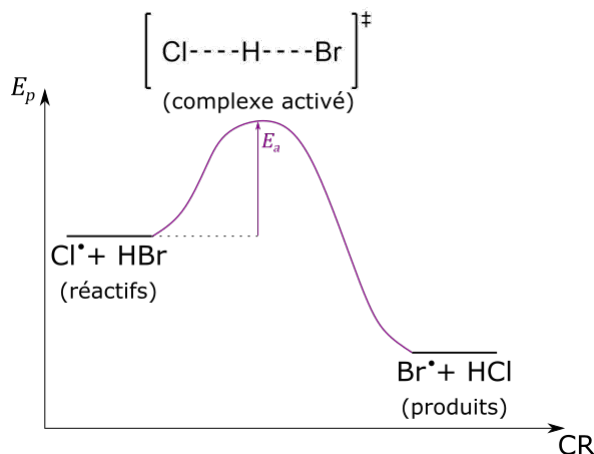


Figure 2 – Profil énergétique de l'acte élémentaire.

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.

Mécanismes réactionnels

Mots-clés : mécanisme réactionnel, intermédiaire réactionnel, contrôle cinétique, contrôle thermodynamique, sélectivité, approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation des états quasi-stationnaires, catalyseur, catalyse enzymatique, modèle de Michaelis-Menten, complexe enzyme-substrat, site actif.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période*
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un*
- Page Wikipédia de la Chymotrypsine

I - 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.

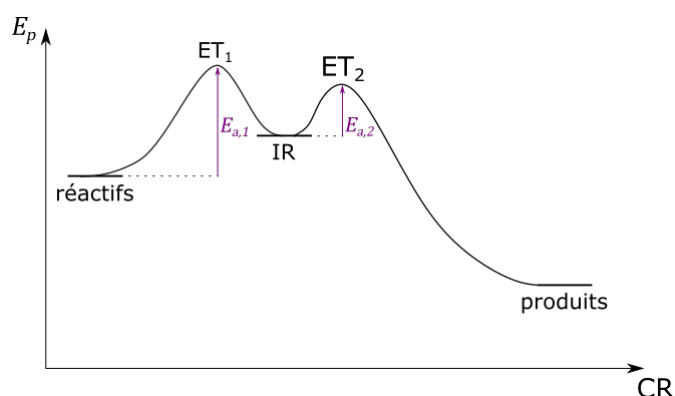


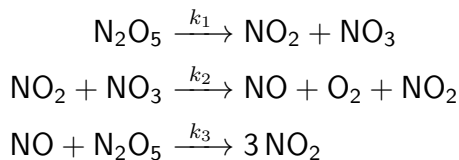
Figure 3 – Profil énergétique de la réaction composée.

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 – Décomposition du pentaoxyde d'azote : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Le mécanisme de cette réaction est :



NO_3 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/ Expression de la vitesse de formation d'un composé dans une réaction composée

La vitesse de formation d'un composé A v_A au cours d'une réaction complexe est la somme des vitesses de formation de ce composé auxquelles on soustrait les vitesses de disparition au cours des actes élémentaires composant la réaction complexe :

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = \sum_i \nu_{A,i} v_i \quad (19)$$

pour un système chimique en solution aqueuse et isochore, avec $[A]$ la concentration de A, $\nu_{A,i}$ le coefficient stœchiométrique algébrique associé à A dans l'acte élémentaire i et v_i la vitesse de l'acte élémentaire i .

Exemple – Décomposition du pentaoxyde d'azote

La vitesse de formation de NO_3 s'exprime :

$$v_{\text{NO}_3} = v_1 - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (20)$$

Pour ce type de réaction, la loi de vitesse est complexe car de nombreuses variables sont couplées. Il est nécessaire de recourir à des approximations pour simplifier son expression et aisément modéliser la cinétique de la réaction chimique.

II - Lien entre cinétique et thermodynamique

Capacités exigibles (PCSI)

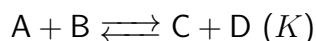
Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires.

Reconnaître les paramètres favorisant la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives.

Capacité numérique : Etablir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

A/ Lien entre constante de vitesse et constante thermodynamique

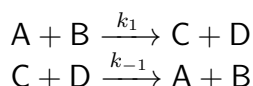
Considérons une réaction chimique à l'équilibre :



La constante d'équilibre s'exprime :

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (21)$$

La réaction peut être modélisée par deux actes élémentaires opposés :



Les lois de vitesse associées aux deux actes élémentaires s'expriment :

$$v_1 = k_1[A][B] \quad (22)$$

$$v_{-1} = k_{-1}[C][D] \quad (23)$$

La condition d'équilibre thermodynamique implique que la vitesse de la réaction dans le sens direct est égale à celle dans le sens indirect : $v_1 = v_{-1}$. On peut ainsi établir un lien entre la constante thermodynamique et les constantes de vitesse :

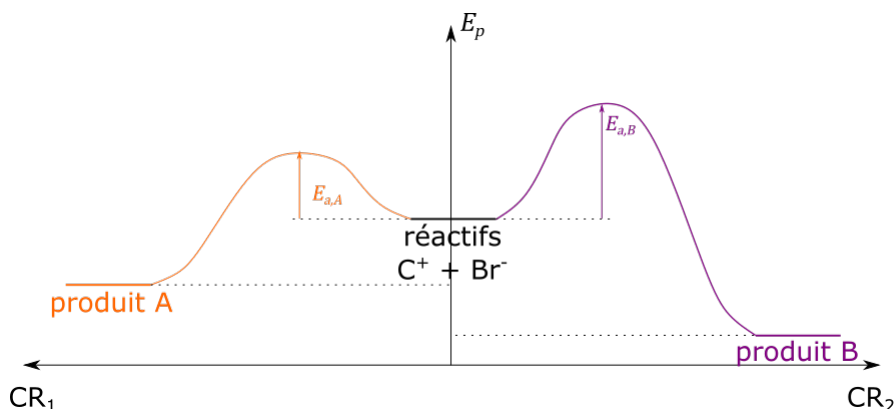
$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] \Leftrightarrow \boxed{\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K} \quad (24)$$

B/ Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

☒ Fosset *Chimie tout-en-un PC* (p. 647).

1) Produit cinétique, produit thermodynamique

Certaines réactions chimiques peuvent conduire à plusieurs produits. C'est le cas de l'hydrobromation dont voici le profil réactionnel :



Le produit B est le plus stable car de plus faible énergie potentielle. On l'appelle **produit thermodynamique**. Le produit A est le plus rapide à former car $E_{a,B} > E_{a,A}$ donc $k_B < k_A$. On l'appelle **produit cinétique**. Cette différence fait que les quantités de A et de B produites au cours de la réaction sont différentes. On dit que la réaction est **sélective**.

☛ Il n'y a pas toujours une dichotomie entre produits thermodynamique et cinétique. Il peut arriver qu'un même produit soit à la fois le produit thermodynamique et le produit cinétique.

2) Influence de la durée de réaction

Expérience n°	1	2
Durée de l'expérience	1 h 30	240 h
Température de l'expérience	20 °C	20 °C
Proportion du produit A	44%	13%
Proportion du produit B	56%	87%

— Si les équilibres ne sont pas atteints (temps courts), on considère les vitesses des réactions :

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = k_A[C^+][Br^-], \quad v_B = \frac{d[B]}{dt} = k_B[C^+][Br^-]$$

Alors,

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{d[A]}{d[B]} \approx \frac{[A]}{[B]} \quad (25)$$

Comme $k_A > k_B$, on a $[A] > [B]$: le produit A est majoritaire et on est sous **contrôle cinétique**.

— Si les équilibres sont atteints (temps longs), on considère les constantes d'équilibres des réactions :

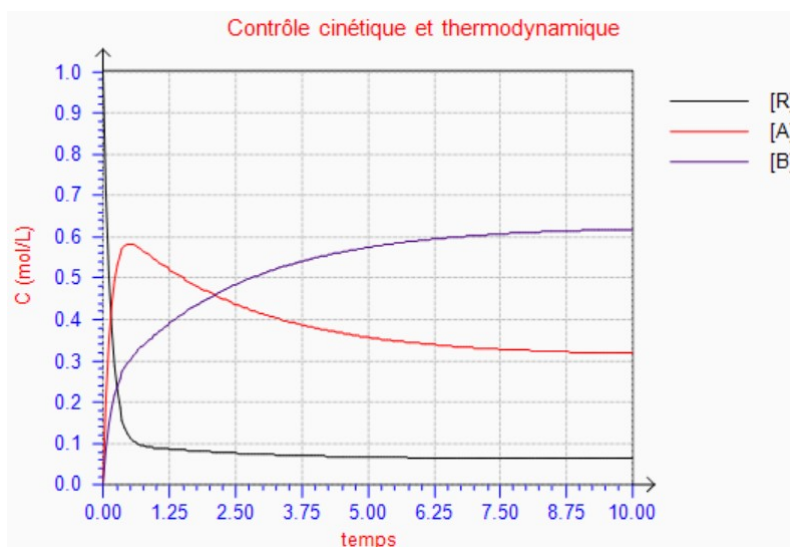
$$K_A = \frac{[A] c^\circ}{[C^+][Br^-]}, \quad K_B = \frac{[B] c^\circ}{[C^+][Br^-]} \quad (26)$$

Alors,

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{[A]}{[B]} \quad (27)$$

Comme $K_A < K_B$, on en déduit $[A] < [B]$: le produit B est majoritaire et on est sous **contrôle thermodynamique**.

🧪 ChimGéné Evolution de la concentration des produits de l'hydrobromation en fonction de la durée de l'expérience.

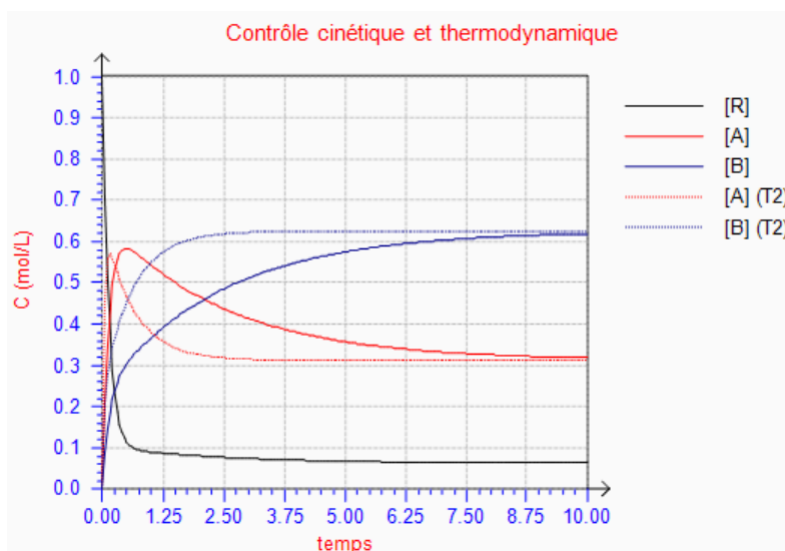


3) Influence de la température

Expérience n°	1	3
Durée de l'expérience	1 h 30	1 h 30
Température de l'expérience	20 °C	0 °C
Proportion du produit A	44%	62%
Proportion du produit B	56%	38%

En augmentant la température, on obtient préférentiellement le produit thermodynamique. On peut l'expliquer en utilisant la loi d'Arrhénius : si la température augmente, la constante de vitesse augmente également. Les équilibres sont donc atteints plus rapidement.

ChimGéné Evolution de la concentration des produits de l'hydrobromation pour différentes températures.



III - Approximations permettant de déterminer la loi de vitesse d'une réaction composée

Capacités exigibles (PCSI)

Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'ECD d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'AEQS d'un IR.

Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.

Capacités numériques : Etablir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'état quasi-stationnaire d'un IR.

A/ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Considérons la réaction : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

Si $k_1 \ll k_2$, c'est-à-dire si la première étape est bien plus lente que la seconde, on peut faire l'**approximation de l'étape cinétiquement déterminante** (ECD). La durée de la réaction est essentiellement déterminée par la durée de cette étape lente (la seconde étape est considérée comme instantanée : dès que B est formé, il est aussitôt converti en C). Alors, la vitesse de la réaction est égale à celle de la première étape.

L'étape cinétiquement déterminante s'observe sur le profil réactionnel (figure 4) : l'énergie associée au premier état de transition est bien plus grande que celle du second.

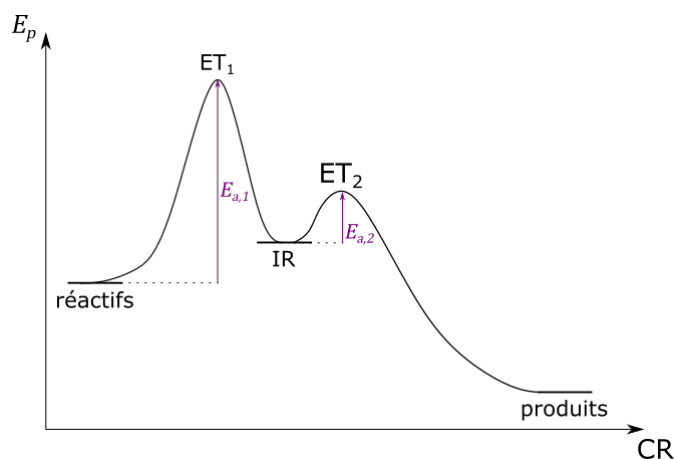
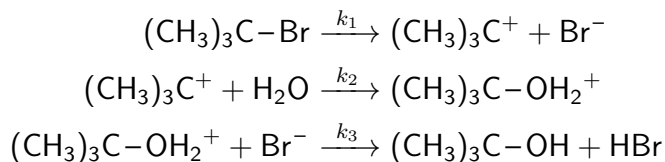


Figure 4 – Profil énergétique de la réaction composée présentant une étape cinétiquement déterminante, ici la première étape.

Exemple – Solvolysse de $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

Le mécanisme de la solvolysse du chlorure de tertiobutyle est le suivant :



La première étape est cinétiquement déterminante. On en déduit la vitesse de la réaction :

$$v \simeq v_1 = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \quad (28)$$

 Exercice n° 2.1

B/ Approximation des états quasi-stationnaires

Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) ou principe de Bodenstein – Si un intermédiaire réactionnel est formé lentement et rapidement consommé, on peut dire que très rapidement après le début de la réaction sa concentration reste constante (il ne s'accumule pas) :

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} = 0 \quad (29)$$

On en déduit une relation sur les vitesses des différentes étapes faisant intervenir cet intermédiaire réactionnel :

$$0 = v_{\text{IR}} = \sum_i \nu_{\text{IR},i} v_i \quad (30)$$

On peut alors obtenir une loi de vitesse simplifiée pour cette réaction composée.

Exemple – Décomposition du pentaoxyde d'azote

On peut appliquer l'AEQS à NO_3 et NO .

Pour NO_3 :

$$0 = v_1 - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (31)$$


Pour NO :

$$0 = v_2 - v_3 = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad (32)$$

On en déduit que $v_1 = v_2 = v_3$. Alors, la loi de vitesse de la réaction s'exprime :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -v_1 - v_3 = -2v_1 = 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (33)$$

 Exercices n° 2.2 et 2.3

 On ne peut appliquer les deux approximations en même temps !

IV - Catalyse

Capacités exigibles (PCSI)

Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique.

Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur.

Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.

Identifier, à partir d'information structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.

Un cas particulier de réaction composée est la catalyse.

A/ Influence de la catalyse sur la cinétique chimique

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**.

Remarques – 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 5 illustre un exemple de catalyse où le système chimique passe par un intermédiaire réactionnel plus rapide à former.

La figure 5 est un exemple. Le système chimique pourrait passer par plus d'un intermédiaire réactionnel en présence d'un catalyseur.

 Oxydation des ions tartrate par H_2O_2 catalysée par les ions cobalt(II).

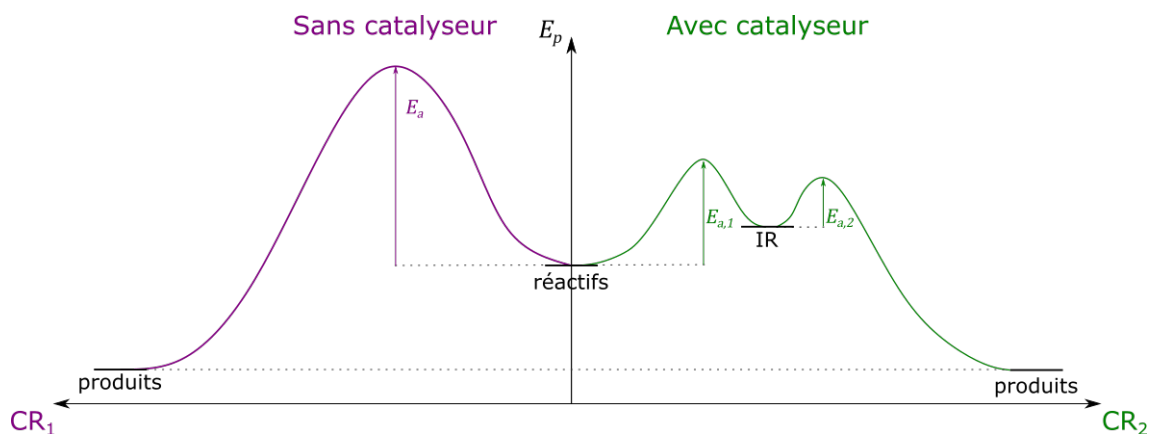


Figure 5 – Profil réactionnel d'une même réaction non catalysée (violette) et catalysée (vert).

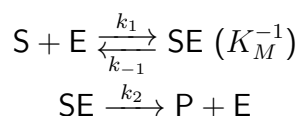
Dans le cas d'une réaction conduisant à plusieurs produits, on peut utiliser un catalyseur pour orienter sa sélectivité. En effet, les produits sont formés par des réactions chimiques différentes et le catalyseur peut avoir un effet sur l'une d'entre elle uniquement.

Il existe trois types de catalyseurs :

- **homogène** : le catalyseur est dans la même phase que les réactifs. Il peut s'agir d'un complexe, d'un acide ou d'une base, par exemple ;
- **hétérogène** : le catalyseur forme sa propre phase. Il s'agit généralement d'un solide, métallique ou supporté (sur zéolithe, silice, charbon, ...);
- **enzymatique** : le catalyseur est une enzyme.

B/ Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten

Les catalyseurs naturels du vivant sont les **enzymes**. Il s'agit de protéines ayant une très grande spécificité vis-à-vis de certains substrats. Michaelis et Menten ont proposé ce mécanisme pour la catalyse enzymatique :



ES est un intermédiaire réactionnel, appelé **complexe enzyme-substrat**. P est le produit de cette réaction. On suppose que la concentration initiale en enzyme $[E]_0$ est toujours très inférieure à celle en substrat $[S]_0$.

La première étape de ce mécanisme peut être vue comme un **pré-équilibre rapide** : elle est si rapide que l'état d'équilibre final est déjà atteint.

On exprime la vitesse d'apparition du produit :

$$r = v_2 = k_2[ES] \quad (34)$$

On cherche à exprimer $[ES]$. Pour cela, on utilise l'hypothèse de pré-équilibre rapide :

$$[ES] = \frac{1}{K_M} [E] [S] \quad (35)$$

et la conservation de la matière :

$$[E]_0 = [ES] + [E] \quad (36)$$

Donc,

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_M} \quad (37)$$

La vitesse d'apparition du produit est donc :

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + K_M} \quad (38)$$

 Exercice n° 2.4

C/ Le complexe enzyme-substrat

Fisher propose en 1894 l'existence d'un complexe entre l'enzyme et le substrat pour expliquer la **spécificité** de l'enzyme. Le substrat joue alors le rôle de ligand et est reconnu par le site actif de l'enzyme, ce que Fisher explique par l'analogie **clé-serrure**.

Définition – Site actif : site de fixation du substrat au niveau duquel a lieu la réaction catalysée.

Le site actif est visible dans la structure tridimensionnelle des enzymes. Il s'agit souvent d'une cavité possédant des groupements fonctionnels qui peuvent fixer un substrat. Il permet ainsi de rapprocher les réactifs et de les orienter de sorte à abaisser l'énergie d'activation de la réaction.

Exemple – Chymotrypsine (1GGD) : une enzyme clivant des liaisons peptidiques. Il existe un pont hydrogène (liaison H) entre le substrat (en bleu) et le site actif de l'enzyme (en noir), ce qui facilite son approche :

