

LC5 : Aspects cinétiques de la réactivité en chimie (modèles cinétiques, aspects expérimentaux, catalyse, contrôle des transformations chimiques)

Introduction Apport de la cinétique par rapport à la thermodynamique. Le temps est sa variable fondamentale.

Intérêt double de la cinétique : 1) équation d'évolution temporelle d'un système permet de connaître la durée nécessaire à sa transformation dans des conditions données, et les différents facteurs qui la commandent (intérêt dans l'industrie) 2) une des méthodes les plus générales pour obtenir des infos sur les mécanismes d'une transfo chimique dans le cadre du modèle de la réaction chimique.

Problématique ...

bibliographie :

- DUNOD, PCSI, tout en un
- Terminale, collection Sirius, Nathan
- Chimie organométallique, Astruc

Programme :

1. Terminale : Constitution et Transformation de la matière : Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique : modélisation macroscopique (loi de vitesse d'ordre 1), modélisation microscopique (mécanisme réactionnel succession d'actes élémentaires, intermédiaire réactionnel, formalisme des flèches courbes)

Notions :

- Approche macroscopique
 1. suivi expérimental : dosage, capteur par suivi d'une grandeur au cours du temps (spectrophotomètre)
 2. catalyseur (enzymes= protéines synthétisées par les cellules vivantes) : déf
 3. facteurs cinétiques (pression, température, concentrations, le solvant), lois de vitesse, loi d'Arrhénius
- Approche microscopique : théories pour dégager la signification des observations expérimentales (lois de vitesse, équation empirique d'Arrhénius, rôle du catalyseur) et proposition mécanistique en accord avec celles-ci
 1. réaction simple, complexe : acte élémentaire (S_N2) (temps caractéristique $\tau = 10^{-14}$ s), molécularité, loi de Van't Hoff
 2. théories de la réaction chimique : théorie des collisions à partir de la théorie cinétique des gaz (Van't Hoff et Arrhénius, 1916) : explication du facteur concentration en terme de fréquence de chocs ; puis théorie du complexe activé ou de l'état

de transition (1935, Eyring, grâce au modèle quantique de la liaison covalente par Heitler et London en 1928 de H_2) avec prise en compte de la géométrie des réactants : surface d'énergie potentielle, courbe de Morse de H_2 , notion d'hyper-surface $H^{1-}H^2 + H^3$ et Born-Oppenheimer, simplification à une surface, courbe iso-énergétiques, deux vallées et col, chemin d'énergie minimal parmi les différents chemins possibles (pas le chemin réel car vibration et rotation au cours de l'acte élémentaire, état de transition = extremum d'énergie sur ce chemin d'énergie minimale, coordonnée réactionnelle (variable spatiale composée), cas d'une réaction plus complexe (S_N2) et simplification (limitation du nombre de degrés de libertés à partir de $3N-6$) aux liaisons réactives. Conclusion : les molécules doivent avoir une énergie totale minimale (supérieure à celle de l'état de transition) pour réagir, et possibilité d'évolution loin du col également ;

interpérotation microscopique des facteurs cinétiques : T et conc fréquence des chocs, énergie d'activation = énergie de liaison, facteur préexponentiel = géométrie favorable. (proba qu'un choc soit efficace)

3. différence réaction thermique et photochimique (plus sélectif, autre mécanisme que thermique, pas renversable (car processus exothermique de formation d'une liaison covalente))
4. réactions complexes : plusieurs indices, réactions en séquences ouvertes et fermée (réactions en chaîne : initiation, propagation, inhibition, terminaison) (eg polymérisation)), intermédiaire réactionnels (radicalaire, ionique), lois cinétiques des systèmes complexes (but **valider une proposition de mécanisme à partir d'une loi cinétique mesurée**), exemple : $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2 HBr(g)$ (réaction en chaîne et sans ordre)
5. Catalyse : 1812, Kirchoff, hydrolyse de l'amidon en sucre accélérée en présence d'un acide, qui est inchangé en fin de réaction; 85 % des procédés industriels (acide sulfurique, acide nitrique, ammoniac, pétrochimie, chimie des polymères), enzymes (polypeptides) : conditions d'actions très précises, production de NH_3 dans des conditions douces
 - Importance de la catalyse organométallique : cycle catalytique, processus élémentaires, hydrogénation (homogène : AO de H_2 VS hétérogène), exemples procédés industriels : incorporation cat de CO (**insertion de CO dans une liaison métal alkyle**) : Monsanto (production d'acide acétique et procédé oxo (hydroformylation des oléfines))

Exemples quotidiens

1. la pâte à gâteau lève sous l'effet de la transformation de HCO_3^- de la levure en CO_2 : l'oeil nu suit la transformation par la variation du volume du gâteau
2. enzymes de la flore intestinale des ruminants pour accélérer la digestion de la cellulose
3. chauffage à reflux
4. l'horloge à l'iode : $H_2O_2 + I^- + S_2O_3^{2-}$ plus emploi d'amidon : on voit la cinétique en action par la coloration progressive de la solution
5. formation du phosphonium pour la réaction de Wittig (PN 1979) à partir de dérivé bromé, sans et en présence d'iodure de lithium (catalyseur)

Ouverture :

- Aujourd'hui femtochimie pour la visualisation des états de transition (PN 1999 de Ahmed Zewail).

Plan détaillé :

I.

1

II.

III.

Questions :

—