

Centre universitaire de Relizane  
Institut des Sciences et de Technologie  
Département génie des procédés

Niveau : Licence 3 – Option : Génie Chimique  
Module : Cinétique et catalyse



# Cours Cours

# Cinétique et Catalyse

## SOMMAIRE

Chapitre I :

Chapitre II :

Chapitre III :

Introduction :

Qualitativement, on remarque qu'il existe :

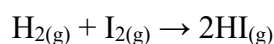
- des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage
- et des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.

La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions

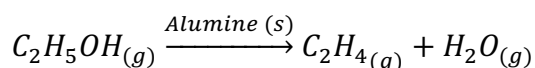
La vitesse dépend d'un grand nombre de facteurs tels que la température, la pression, la composition chimique de système et la présence d'un catalyseur.

La **cinétique chimique** est subdivisée en deux parties :

**La cinétique homogène** : le mélange réactionnel comporte une seule phase (liquide ou gaz)



**La cinétique hétérogène** : le mélange réactionnel comporte plusieurs phases (liquide/gaz) en présence d'une phase solide, la réaction intervient aux interphases.



### **Objectifs du ce cours :**

Savoir définir et déterminer les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.

Savoir définir la vitesse de réaction et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces.

Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques :

- Savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique, la dégénérescence de l'ordre
- Loi empirique d'Arrhenius, énergie d'activation

Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction.

### **Utilité de l'étude cinétique :**

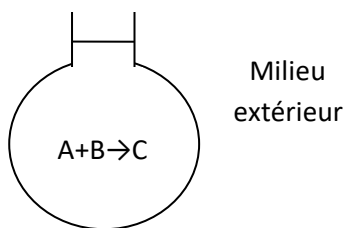
- Du point de vue pratique : aboutir à une grande quantité d'un produit en temps très court.
- Du point de vue théorique : recherche du mécanisme réactionnel.

### **Classification des réactions chimiques :**

- 1) Les phases en présence :
  - Une seule phase : réaction homogène (chloration de l'éthylène).
  - Plusieurs phases : réaction hétérogène (absorption de  $\text{CO}_2$ ).
- 2) En fonction de la stœchiométrie :
  - Stœchiométrie simple : synthèse de l'ammoniac
  - Stœchiométrie multiple : synthèse du méthanol (plusieurs étapes)
- 3) Equilibre :
  - Irréversibles : polymérisation du styrène
  - Equilibres : synthèse du méthanol.
- 4) Thermicité :
  - A thermique ( $\Delta H = 0$ ) : Estérification de l'éthanol
  - Endothermique ( $\Delta H > 0$ ) : Déshydrogénation de l'éthyle benzène
  - Exothermique ( $\Delta H < 0$ ) : oxydation de l'orthoxylène.
- 5) Sensibilité aux conditions physiques :
  - Réaction dont l'évolution dépend fortement des conditions physiques (T, P) : synthèse de l'ammoniac
  - Réaction dont l'évolution dépend fortement des conditions chimiques (concentration, PH, catalyseur....) : alkylation du benzène.

## **Chapitre I : Généralités et définitions**

**I.1 Système fermé :** c'est un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, l'échange de matière est dû uniquement à la transformation chimique.



## I.2. définitions :

Dans un système chimique de masse constante, la vitesse instantanée d'une espèce chimique « i » est la variation du nombre de moles par unité de temps.

$$r_i = \pm \frac{dn_i}{dt}$$

$n_i$  : nombre de mole du constituant i

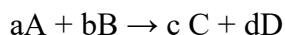
t : le temps

Comme la vitesse est toujours une grandeur positive :

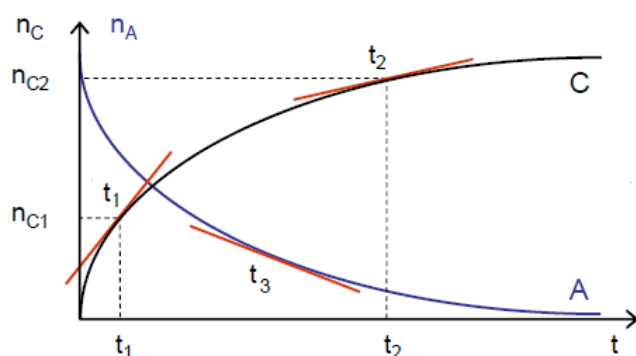
(-) pour les réactifs  $r_i = -\frac{dn_i}{dt}$

(+) pour les produits  $r_i = \frac{dn_i}{dt}$

Si la transformation chimique obéit à une équation stœchiométrique :



Interprétation graphique des vitesses de formation et de disparition



Les vitesses de formation et de disparition sont proportionnelles à la pente de la tangente à la courbe.

Vitesse de disparition des réactifs A et B :

$$r_A = -\frac{dn_A}{dt}, r_B = -\frac{dn_B}{dt},$$

Vitesse de formation des produits C et D :

$$r_C = +\frac{dn_C}{dt}, r_D = +\frac{dn_D}{dt}$$

Exprimées en mol.s<sup>-1</sup> (ou mol.min<sup>-1</sup>, mol.h<sup>-1</sup>)

On peut aussi définir d'autres vitesses :

- **Vitesse moyenne :  $r_{\text{moy}}$**

• Formation du produit C entre  $t_1$  et  $t_2$

$$r_{C\text{moy}} = \frac{n_{C2} - n_{C1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t}$$

• Disparition du réactif A entre  $t_1$  et  $t_2$

$$r_{A\text{moy}} = -\frac{n_{A2} - n_{A1}}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$$

- **Vitesse initiale :  $r_i$  ou  $r_0$  au temps  $t = 0$**

- **Avancement de la réaction :  $\xi$**

|                       | aA                | + | bB                | → | c C               | + | dD                |
|-----------------------|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|
| <b>Etat initial</b>   | $n_A (t=0)$       |   | $n_B (t=0)$       |   | $n_C (t=0)$       |   | $n_D (t=0)$       |
| <b>Etat instant t</b> | $n_A (0) - a \xi$ |   | $n_B (0) - b \xi$ |   | $n_C (0) + c \xi$ |   | $n_D (0) + d \xi$ |

a, b, c, d sont les coefficients stœchiométriques

A, B, C, D sont les constituants

On définit l'avancement de la réaction par une variable chimique notée  $\xi$  telle que :

$$\xi = \pm \frac{n_i^t - n_i^0}{\alpha_i}$$

$n_i^t$  : nombre de moles du constituant i à l'instant t

$n_i^0$  : nombre de moles du constituant i à l'instant  $t = 0$

$\alpha_i$  coefficient stœchiométrique de l'espèce chimique 'i'

L'avancement  $\xi$  est une grandeur extensive (dépend de la taille du système) qui s'exprime en moles.

**Remarque :**

- $\xi$  augmente lorsque la réaction avance
- $\xi$  ne dépend pas du choix de la substance (réactifs aux produits).

Pour une évolution infinitésimale, l'avancement élémentaire d'une réaction s'exprime sous forme différentielle

$$d\xi = \pm \frac{dn_i}{\alpha_i}$$

L'intégration entre l'état initial  $t = 0$  ( $n_i = n_i^0$ ,  $\xi = 0$ ) et l'état final ( $n_i$ ,  $\xi$ )

$$n_i = n_i^0 + \alpha_i \xi$$

On définit vitesse de réaction indépendamment de l'espèce chimique :

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

Relation entre les vitesses de réaction des espèces chimiques :

$$d\xi = \pm \frac{dn_i}{\alpha_i} \Rightarrow dn_i = \pm \alpha_i d\xi$$

$$r_A = - \frac{dn_A}{dt} = a \frac{d\xi}{dt}$$

$$r_B = - \frac{dn_B}{dt} = b \frac{d\xi}{dt}$$

$$r_C = + \frac{dn_C}{dt} = c \frac{d\xi}{dt}$$

$$r_D = + \frac{dn_D}{dt} = d \frac{d\xi}{dt}$$

D'où

$$r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

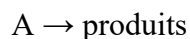
En résumé :

$$\begin{aligned} r_i &= \pm \frac{dn_i}{dt} \\ r &= \pm \frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} \\ r &= \frac{r_i}{\alpha_i} \end{aligned}$$

### I.3. Le taux de conversion :

On définit le taux de conversion comme étant la fraction d'un réactif qui a été transformé

Soit la réaction :



La conversion  $X_A$  de l'espèce chimique 'A' est :

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A^t}{n_A^0}$$

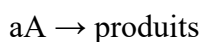
$n_A^t$  : nombre de moles restant à l'instant t

$n_A^0$  : nombre de moles initiales

$n_A^0 - n_A^t$  : nombre de moles transformées.

### I.4. relation entre l'avancement de la réaction $\xi$ et la conversion :

Soit la réaction :



$$\xi = -\frac{n_A^t - n_A^0}{a} \Rightarrow n_A^0 - n_A^t = a\xi$$

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A^t}{n_A^0} = \frac{a\xi}{n_A^0} \Rightarrow$$

$$X_A = \frac{a\xi}{n_A^0}$$

### I.5. Vitesses volumiques :

Dans le cas d'une réaction homogène, la vitesse de réaction est exprimée par **unité de volume**.

$$v = \frac{r}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \pm \frac{1}{\alpha_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

et

$$v_i = \frac{r_i}{V} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

Si de plus le volume est constant, on exprime la vitesse de réaction par une variation de concentration molaire.

$$v = \pm \frac{1}{\alpha_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{dC_i}{dt}$$

$C_i$  : la concentration molaire (mol/l)

la vitesse de réaction par rapport à un constituant clé (qui n'est pas en excès) ou qui plus facile à doser expérimentalement.

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

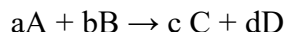
Remarque : la vitesse est une propriété intensive indépendante de la dimension de l'échantillon.

### **I.6. Loi de vitesse : définition**

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

### I.6.1. Cas général

Une réaction d'équation :



admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

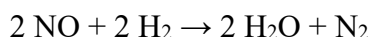
k : constante de vitesse de la réaction

$\alpha, \beta$  : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B

$\alpha + \beta = n$  : ordre global de la réaction

#### Remarque :

- L'ordre de réaction est une grandeur expérimentale
- L'ordre peut-être nul, entier ou fractionnaire
- L'ordre décrit le nombre d'espèces intervenant dans la réaction chimique.
- Pas de lien entre les coefficients stoechiométriques et les ordres partiels exemple pour la réaction :



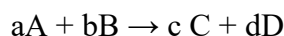
la vitesse s'exprime :

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$$

### I.7. Molécularité :

La molécularité d'une transformation chimique est le nombre réel de molécules qui participent à la réaction, elle nous renseigne directement sur le mécanisme réactionnel.

Soit la réaction :



$$M = a + b$$

M : nombre entier car il représente un nombre de molécules.

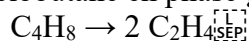
Une réaction impliquant une seule entité moléculaire est dite **unimoléculaire**.

Une réaction impliquant deux entités moléculaires est dite **bimoléculaire**.

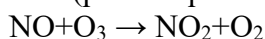
Une réaction impliquant trois entités moléculaires est dite **trimoléculaire**.

Réaction unimoléculaire : molécularité = 1.

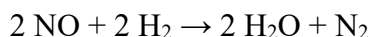
Exemple 1 : La décomposition du cyclobutane en phase gazeuse en éthylène



Réaction bimoléculaire : molécularité = 2 (plus fréquentes)



Exemple 2 :



$$\left. \begin{array}{l} M = 2 + 2 = 4 \\ n = 2 + 1 = 3 \end{array} \right\} \Rightarrow M \neq n$$

### I.8. Influence de la Température : Loi D'ARRHENIUS

Expérimentalement, il a été constaté que pour presque toutes les réactions, la vitesse de réaction croît d'une manière prononcée avec la température.

#### I.8.1. Loi d'Arrhenius

Pour rendre compte de l'influence de la température sur la constante de vitesse, Arrhenius proposa en 1889 une loi du type exponentiel, **purement empirique**.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Loi d'Arrhenius

Où :

**A** : Facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence, propre à la réaction considérée.

**E<sub>a</sub>** : Energie d'activation en (Kcal/mol) ou en (KJ/mol), grandeur positive

**T** : est la température en (K)

**R** : est la constante des gaz parfaits (**R = 1,987 Cal/mol.K = 8,31 J/mol.K**)

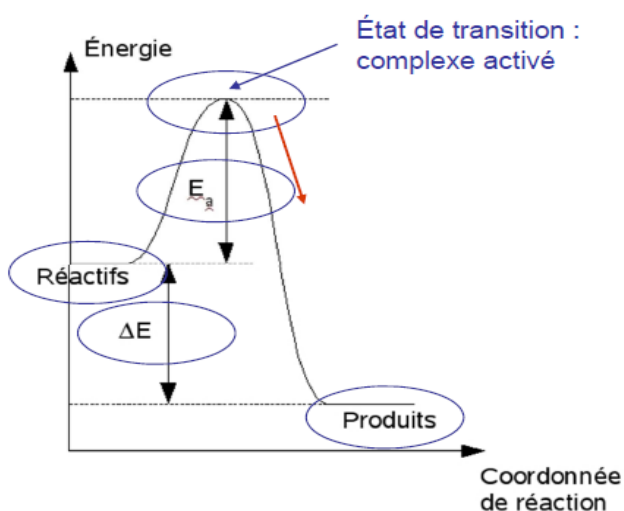
Si une réaction chimique obéit à la loi d'Arrhenius, le graphe  $\ln k$  en fonction  $\frac{1}{T}$ , donne une droite de pente  $-\frac{E_a}{R}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A$ .

Si  $T \rightarrow \infty$ ,  $A = k$

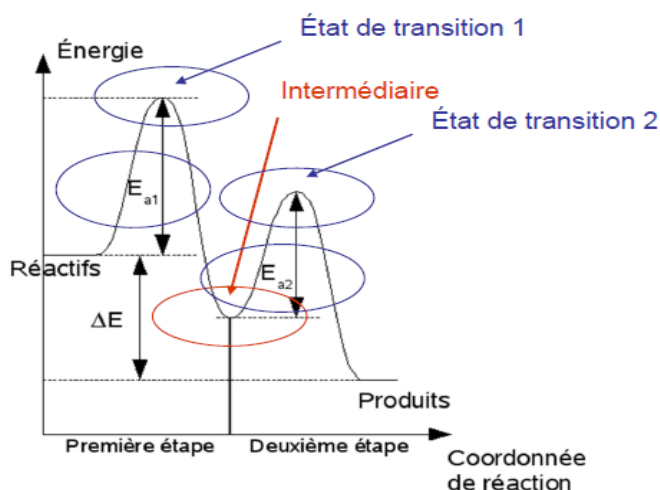
#### I.8.2. Energie d'activation

C'est l'énergie nécessaire aux réactifs pour se transformer en produits. Autrement dit E<sub>a</sub> est la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits.

Profil de l'énergie potentielle d'une réaction élémentaire



Profil de l'énergie potentielle d'une réaction complexe



## **Chapitre II : Mécanismes réactionnels.**

C'est une suite chronologique d'étapes élémentaires qui conduisent des réactifs aux produits, contrairement à l'équation bilan qui affiche seulement les réactifs d'un côté, les produits de l'autre.

Un mécanisme réactionnel décrit en détail ce qui se passe exactement à chaque étape d'une transformation chimique.

Il décrit chaque état de transition et intermédiaire réactionnel, quelles liaisons sont rompues et dans quel ordre, quelles liaisons sont reformées et dans quel ordre, ainsi que la vitesse relative de chaque étape.

Un mécanisme réactionnel complet fournit aussi la quantité de chaque réactif consommé et celle de chaque produit formé.

Il décrit la catalyse éventuelle et la stéréochimie des espèces chimiques qui entrent en jeu.

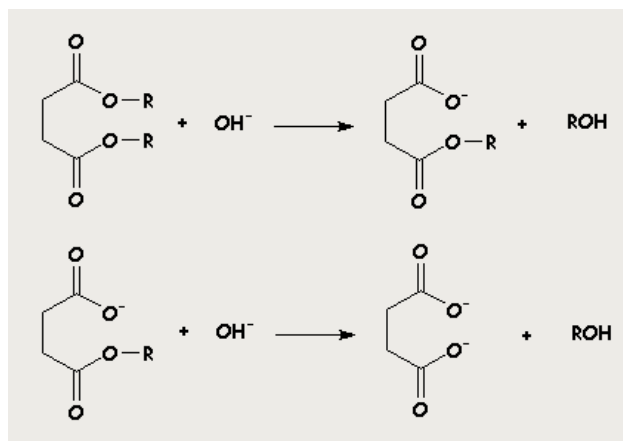
L'ordre de réaction par rapport à chaque réactif doit aussi être indiqué.

Une réaction en une seule étape est, en réalité, souvent constituée de plusieurs sous-étapes. Les intermédiaires sont souvent des molécules instables, des radicaux libres ou des ions. Les états de transition correspondent à des maxima sur la coordonnée de réaction, et à des points selles sur la surface d'énergie potentielle de la réaction.

## II.1. Réactions complexes

Les réactions dites complexes sont des réactions faisant intervenir plusieurs types de réactions composées.

Considérons par exemple la réaction d'hydrolyse basique d'un diester :



Ce système est seulement constitué de deux réactions qui peuvent être considérées comme élémentaires.

## II.2. Méthodes d'approximation utilisables dans l'étude des réactions complexes

On utilise dans l'étude des mécanismes réactionnels trois approximations importantes:

- **Approximation de l'étape cinétiquement déterminante** : la vitesse de réaction d'une espèce produite par une série de  $\text{[SEP]}$  réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape présentant la plus faible constante de vitesse, cette  $\text{[SEP]}$  étape étant appelée étape déterminante.  $\text{[SEP]}$
- **Approximation de l'équilibre rapide** : Cette approximation peut s'appliquer lorsqu'il existe des réactions opposées dont les coefficients de vitesse sont sensiblement supérieurs aux coefficients de vitesse des autres réactions.
- **Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.)** : est applicable lorsqu'un intermédiaire réactionnel reste à une concentration très faible devant celles des autres espèces, c'est-à-dire à courte durée de vie ou très réactif. L'AEQS définit donc la dérivée d'un intermédiaire réactif comme nulle  $\frac{d[X]}{dt} \approx 0$ .

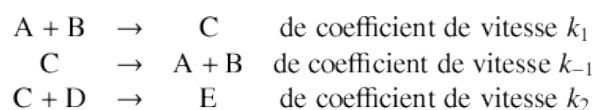
### II.2.1. Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.) :

Cette approximation peut être utilisée pour l'étude de systèmes complexes faisant intervenir un ou plusieurs intermédiaires très réactifs.

Ces intermédiaires étant consommés par des réactions rapides, ils ne peuvent pas s'accumuler. Après une phase initiale de courte durée dite phase d'induction (ou période d'induction), ils atteignent une concentration qui reste faible et quasiment constante. On dit qu'on est dans un état quasi-stationnaire.

L'approximation consiste à considérer que cet état se maintient pendant la majeure partie de la réaction. On peut alors exprimer la concentration des intermédiaires dans l'état quasi-stationnaire en posant que leur vitesse de transformation est nulle.

Considérons un premier exemple relativement simple, celui d'un système constitué de trois réactions élémentaires :



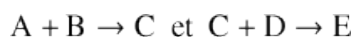
Cette réaction est bien une réaction complexe.

Elle fait intervenir à la fois

- des réactions opposées

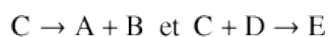


- des réactions séries



C étant le produit intermédiaire

On peut également considérer les réactions comme des réactions parallèles



L'équation bilan de la réaction est



En effet, lorsque la réaction est complète, le composé C sera entièrement transformé (s'il y a une quantité suffisante de D disponible).

Notons que s'il n'y a pas suffisamment de D, il restera une certaine quantité de l'intermédiaire C non transformé en E.

S'il est facile d'écrire le système d'équations différentielles représentatif des lois de vitesse, ce système ne peut pas s'intégrer analytiquement.

Les vitesses de transformation de chaque espèce s'écrivent :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_{-1} \cdot C_C$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_{-1} \cdot C_C - k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

L'approximation de l'état quasi stationnaire consiste à considérer que l'intermédiaire C ne s'accumule pas, et qu'après un bref instant sa concentration peut être considérée comme constante. On peut alors écrire :  $\frac{dC_C}{dt} \approx 0$ . Cet intermédiaire C est formé par la première réaction avec une vitesse égale à  $k_1 C_A C_B$ . Il est détruit par la réaction inverse avec une vitesse égale à  $k_{-1} C_C$ , ainsi que par la réaction de formation de E avec une vitesse égale à  $k_2 C_C C_D$ .

Au total, sa vitesse de transformation est donc  $\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C - k_2 C_C C_D$ .

En posant  $\frac{dC_C}{dt} \approx 0$  on peut tirer l'expression de la concentration de C dans son état quasi stationnaire :  $C_{C,Stat} \approx \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2 C_D}$ .

La vitesse de formation du produit E est simplement égale à  $\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_C C_D$

Par conséquent, une fois le régime pseudo stationnaire établi, la vitesse de formation du produit s'écrit :

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_C C_D \approx k_2 \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} + k_2 C_D} C_D = \frac{k_1 C_A C_B}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2 C_D}}$$

On voit que la réaction n'admet pas d'ordre (puisque l'expression de la vitesse de réaction n'a pas la forme simple d'un monôme).

### 1<sup>ère</sup> cas limite :

$k_2 C_D$  est négligeable devant  $k_{-1}$ .

L'expression de la vitesse se simplifie en  $\frac{dC_E}{dt} \approx k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} C_A C_B C_D$ .

La réaction apparaît comme étant du troisième ordre. On trouve le même résultat que si on avait appliqué l'approximation de l'équilibre rapide.

### 2<sup>ème</sup> cas limite :

$k_{-1}$  est négligeable devant  $k_2 C_D$ .

L'expression de la vitesse se simplifie alors en  $\frac{dC_E}{dt} \approx k_1 C_A C_B$ .

La réaction apparaît comme étant du second ordre. On trouve le même résultat que si on avait appliqué l'approximation de l'étape déterminante à la réaction.

### Remarque

Bien que l'approximation de l'état quasi-stationnaire soit d'un usage très fréquent, on doit garder à l'esprit qu'elle n'est pas toujours applicable.

Si les valeurs des coefficients de vitesse sont telles que l'intermédiaire puisse s'accumuler, il ne sera pas possible de considérer que sa concentration est quasiment constante, sauf pendant le court instant où elle passe par son maximum.

## II.3. Mécanismes de quelques réactions complexes

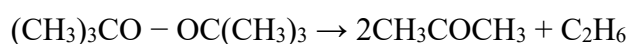
On distingue deux grands types de mécanisme :

- **Les mécanismes par stades** (ou à séquence ouverte) : succession de réactions élémentaires dans lesquelles un intermédiaire réactionnel créé dans une réaction élémentaire disparaît au cours d'une autre réaction élémentaire sans jamais être régénérés au cours du mécanisme.
- **Les mécanismes en chaîne** (ou à séquence fermée): un intermédiaire réactionnel est consommé puis régénéré au cours d'une autre réaction élémentaire.

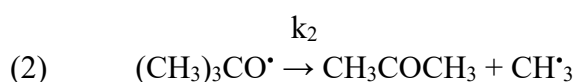
Si cet intermédiaire ne donne naissance qu'à un seul autre intermédiaire, c'est une réaction en chaînes linéaires. S'il y a formation de plusieurs intermédiaires, c'est une réaction en chaînes ramifiées caractéristiques des réactions explosives.

### II.3.1. Exemple de réactions à séquence ouverte.

La décomposition thermique du peroxyde de tertiobutyle fournit de la propanone et de l'éthane, selon le bilan :



La réaction est expérimentalement du premier ordre. Le mécanisme proposé comporte trois étapes élémentaires :



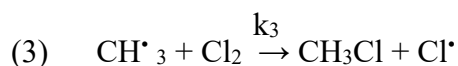
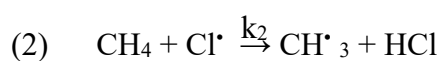
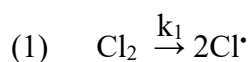
Dans ce mécanisme, les intermédiaires réactionnels  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  et  $\text{CH}_3^\bullet$  sont formés à une étape et consommés à une étape ultérieure, sans être jamais reformés jusqu'à la fin du

mécanisme. Autrement dit, les actes élémentaires se déroulent les uns à la suite des autres du premier jusqu'au dernier. La réaction est alors dite en séquence ouverte ou par stades.

Le bilan réactionnel ne fait intervenir que les réactifs et les produits. On peut le retrouver à partir du mécanisme en éliminant les intermédiaires. Ainsi, si l'acte (1) se déroule une fois, il se forme deux radicaux  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  ; chacun d'entre eux évolue selon l'acte élémentaire (2), qui se déroule donc deux fois pour une occurrence de (1). Lorsque (2) se déroule deux fois, il apparaît deux radicaux méthyle  $\text{CH}_3^\bullet$ , qui réagissent l'un sur l'autre selon (3). En conséquence, on retrouve le bilan réactionnel en effectuant la combinaison linéaire  $(1) + 2 \times (2) + (3)$ . D'une façon générale, le bilan réactionnel d'une réaction par stade s'obtient en effectuant une combinaison linéaire des actes élémentaires de sorte à éliminer tous les radicaux.

### **II.3.2. Exemple de réactions à séquence fermée, ou réactions en chaîne**

La réaction se fait selon un mécanisme radicalaire en chaîne. Dans le cas du passage de  $\text{CH}_4$  à  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , le mécanisme est le suivant.



**Les différentes phases d'une réaction en chaîne :** Dans l'étape (1) du mécanisme précédent, il y a formation des premiers intermédiaires réactionnels à partir d'une molécule stable ; c'est la phase d'initiation. Elle est endothermique, c'est-à-dire qu'elle nécessite un

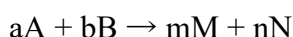
apport d'énergie qui peut être lumineuse (initiation photochimique) ou thermique (par chauffage). Dans le cas présent, les premiers intermédiaires sont issus d'un des réactifs de la réaction ( $\text{Cl}_2$ ). Il peut arriver que les premiers intermédiaires formés le soient à partir d'une autre molécule (souvent un peroxyde) introduite à cet effet.

Les intermédiaires formés au cours de la phase d'initiation peuvent être ceux qui interviennent dans la phase suivante. Il peut aussi arriver que ce ne soit pas le cas ; ils sont alors convertis en les intermédiaires mis en jeu dans la phase suivante, lors d'une phase de transfert. L'étape (2) du mécanisme consomme l'intermédiaire  $\text{Cl}^\bullet$  et forme l'intermédiaire  $\text{CH}_3^\bullet$ . Celui-ci est consommé dans l'étape (3), qui régénère l'intermédiaire  $\text{Cl}^\bullet$ . Autrement dit, l'intermédiaire  $\text{Cl}^\bullet$  est consommé à une étape et régénéré à une étape ultérieure, ce qui est la caractéristique des réactions à séquence fermée. Les étapes (2) et (3) sont donc des actes élémentaires qui se répètent cycliquement, du moins en théorie et tant qu'il y a des réactifs dans le milieu réactionnel ; c'est la phase de propagation. Dans l'étape (4), des intermédiaires réagissent sans redonner d'autres intermédiaires. C'est la phase de terminaison ou phase de rupture. L'écriture de (4) est contestable, puisqu'on a vu qu'une recombinaison d'atomes nécessite une troisième molécule, dont le rôle est d'emporter une partie de l'énergie libérée par la formation de la liaison covalente :  $2\text{Cl}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k'_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$ . Elle n'est acceptable qu'à condition que la concentration totale en molécule soit constante, auquel cas il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à elles :  $v_4 = k'_4 [\text{M}] [\text{Cl}^\bullet]^2 \approx k_4 [\text{Cl}^\bullet]^2$ . On peut noter que la réaction  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  ne modifie pas le nombre total de molécules (2 molécules forment 2 molécules), et que le nombre total de molécules dans le milieu réactionnel est effectivement constant.

## Chapitre III : Théories cinétiques

### III.1. Théories des collisions moléculaires :

La Théorie des collisions est une théorie qui explique qualitativement comment se produisent les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse et qui rend compte de la dépendance de leur vitesse avec la concentration.



#### Une évidence :

La transformation chimique (rupture et formation de liaisons) ne peut avoir lieu que si les molécules se rencontrent

#### La théorie :

Les espèces sont assimilées à des sphères indéformables. Elles sont indépendantes les unes des autres. L'énergie cinétique des espèces entrant en collision doit être suffisante pour passer la barrière d'énergie.

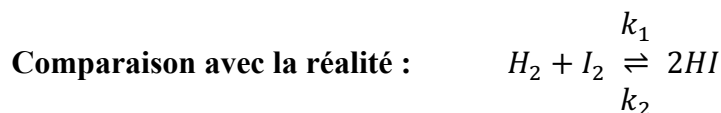
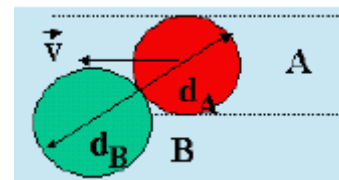
#### Vitesse ou fréquence de collisions physiques :

$$v_{AB} = (d_A + d_B)^2 \sqrt{\frac{8 \pi R T}{N \mu}} [A] [B]$$

vitesse relative moyenne de molécules dans un gaz

Avec :

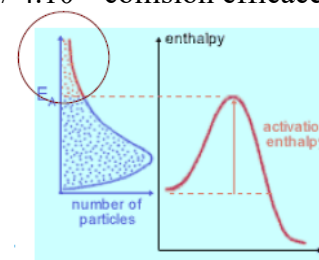
$$N \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$



$$A \text{ 667K, } Z_{AB} = 0.11 \cdot 10^{10} [HI]^2 \text{ cm}^3/(\text{molécule.seconde})$$

$$v_{\text{exp}} = 2,6 \cdot 10^{-4} [HI]^2$$

1 / 4.10<sup>12</sup> collision efficace



#### Collisions efficaces (Arrhénius) :

Seules les collisions mettant en jeu une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel de la réaction sont efficaces.

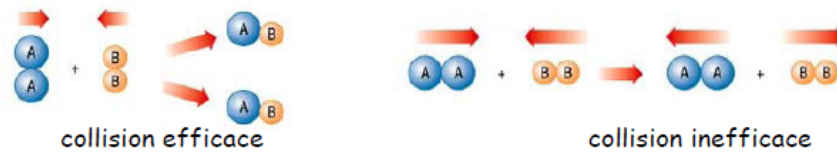
La probabilité d'une telle collision est donnée par le terme de Boltzmann :

$$\text{vitesse de réaction} \leq \text{vitesse de collision} \times e^{-E_c/RT}$$

### Collisions efficaces (Hinshelwood) :

Il faut que la collision se fasse à la bonne extrémité des molécules : facteur stérique P

$$\text{vitesse de réaction} \leq \text{vitesse de collision} \times e^{-E_c/RT} \times P$$



### Justification de la loi d'Arrhénius :

$$V = \underbrace{P \pi (d_A + d_B)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi N \mu}} e^{-E_a/RT}}_{k_T = A e^{-E_a/RT}} [A] [B] \Rightarrow A = f(T^{\frac{1}{2}})$$

### Limitations de la théorie des collisions :

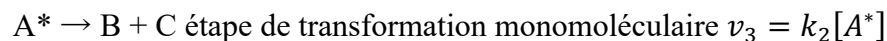
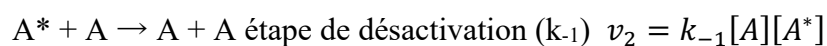
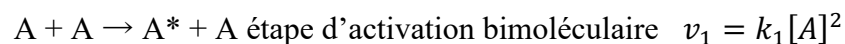
Pas de modélisation de P : limité aux modèles des sphères rigides valable pour les réactions bimoléculaires uniquement valable en phase gazeuse uniquement

### III.2. Réactions pseudo monomoléculaires (Lindemann, 1923) :



A doit être énergisée :

- rayonnement (UV, radioactivité)
- collision avec une autre molécule A : apporte  $E_a$



Etat quasi-stationnaire pour  $A^*$  :  $-\frac{d[A]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 - k_2 \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A]^2 + k_2}$

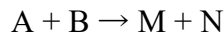
$$\Rightarrow v_3 = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}/k_2 [A]^2 + 1}$$

Basse pression de A :  $v_3 = k_1[A]^2$

Haute pression de A :  $v_3 = k_1 k_2 / k_{-1} [A]$

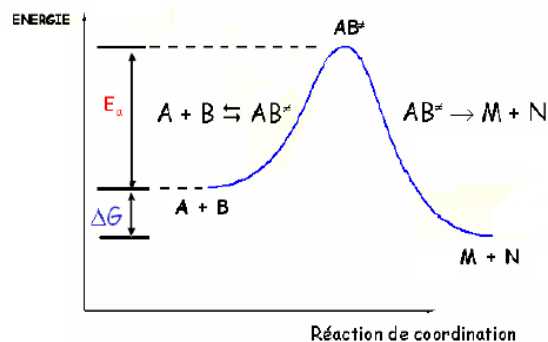
Pression intermédiaire de A : pas d'ordre

### III.3. Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition)



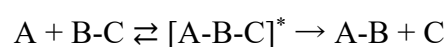
$E_a$  ne provient pas d'une collision (ordre 1 OK) mais des interactions entre molécules A et B, les molécules sont proches, les interactions sont fortes

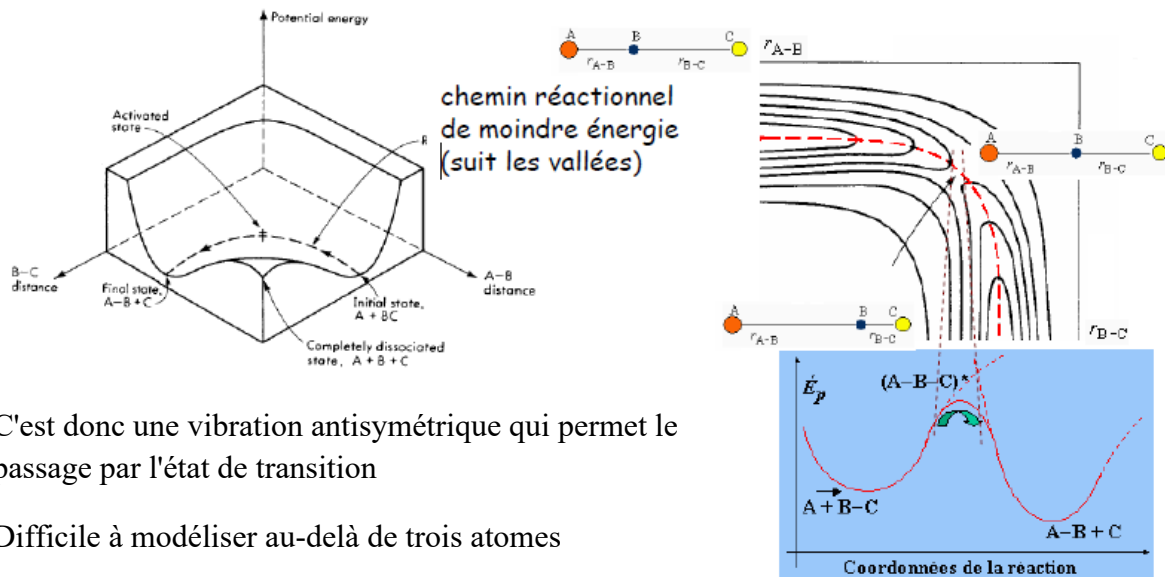
Quand A et B très proches, elles ne peuvent plus être distinguées : formation d'un complexe  $AB^*$  d'énergie élevée



- mécanisme en 2 étapes
- équilibre rapide et peu avancé
- étape limitante : formation des produits M et N

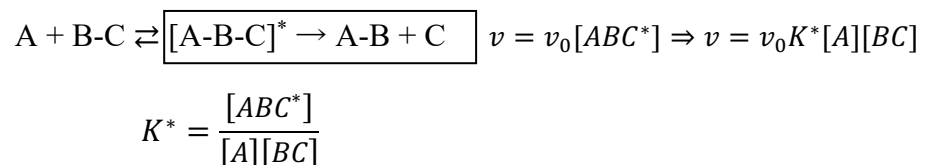
### **Détermination du chemin réactionnel et de l'état de transition (cas simple...)**





C'est donc une vibration antisymétrique qui permet le passage par l'état de transition

Difficile à modéliser au-delà de trois atomes



On considère que la décomposition de  $AB^*$  se fait par un mouvement similaire à une vibration interne ( $v_0$ ) se produisant à la coordonnée de la réaction (thermodynamique statistique)

$$K^\ddagger = \frac{[ABC^\ddagger]}{[A][BC]} = \frac{\frac{f_{ABC^\ddagger}}{N_A}}{\frac{f_A}{N_A} \frac{f_{BC}}{N_A}} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} = \frac{k_B T}{h v_0} \frac{\frac{f_{ABC^\ddagger}}{N_A}}{\frac{f_A}{N_A} \frac{f_{BC}}{N_A}} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}$$

$f_i$  : fonctions de partition relatives aux mouvements donc aux énergies (translation, rotation, vibration et niveaux électroniques des atomes, des molécules) ; sans unités

$\Delta E_0$  : variation de l'énergie interne à OK ( $E_{vib \text{ min}}$ )

### Avantages :

- Toute étape élémentaire nécessite le passage par un complexe activé
- Energie d'activation ne provient pas des collisions mais des énergies internes de la molécule (rotations, vibrations)
- Valable pour des réactions mono, bi ou termoléculaires

- Permet le calcul de  $k$  sans introduire de facteur empirique
- Dans les cas simples, bon accord théorie-expérience

**Inconvénients :**

- Détermination difficile du chemin réactionnel
- Détermination difficile de la structure du complexe activé
- Les cas simples sont modélisés avec une surface d'énergie potentielle

## Chapitre IV : Catalyse homogène :

### IV.1. Généralités sur la catalyse homogène :

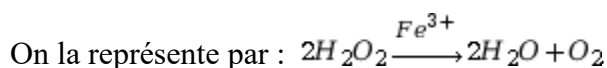
Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment une seule phase, généralement liquide ou gazeuse.

La vitesse de la réaction augmente lorsque la concentration (molaire ou massique) en catalyseur augmente.

Le catalyseur intervient au cours de la transformation chimique, mais il est régénéré tout au long de la réaction : on le trouve quasiment intact en fin de réaction.

#### **Exemple :**

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par les ions fer (III) en solution aqueuse.



Au cours de cette transformation, la couleur orange des ions fer (III) en solution disparaît puis réapparaît : les ions fer (III) ont participé à la transformation mais ont été régénérés en fin de réaction.

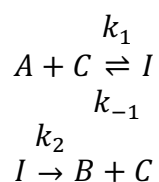
On distingue deux catégories de catalyse homogène, selon qu'il s'agit de :

- acides ou bases. On la qualifie de catalyse homogène acido-basique.
- oxydants ou réducteurs. On la qualifie de catalyse homogène oxydo-réductrice.

### IV.2. Mécanismes réactionnels

En catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase physique, souvent liquide. De ce fait, l'action du catalyseur s'effectue lors de la rencontre entre lui et le produit. L'étude cinétique se fait donc à l'aide des concepts qui ont été introduits dans le cours sur les mécanismes réactionnels.

Dans certains cas simples, on peut modéliser l'action du catalyseur C sur une réaction  $A \rightarrow B$  par le modèle suivant :



L'intermédiaire réactionnel I est suffisamment réactif pour qu'on lui applique l'approximation des états quasi-stationnaires :

$$\frac{d[I]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[A][C] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0 \Rightarrow [I] = \frac{k_1[A][C]}{k_{-1} + k_2}$$

La vitesse de formation du produit B est alors :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_2 = k_2[I] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][C]$$

Dans ce modèle très simple, la vitesse est proportionnelle à la concentration de catalyseur. Cela permet d'expliquer l'accélération de la réaction en sa présence. Dans d'autres cas, le mécanisme impliquant le catalyseur est plus complexe.

### IV.3. Catalyse acido-basique.

#### IV.3.1. Définition

On parle de catalyse acido-basique lorsqu'une réaction est accélérée en présence d'ions  $H^+$  ou en présence d'ions  $HO^-$ .

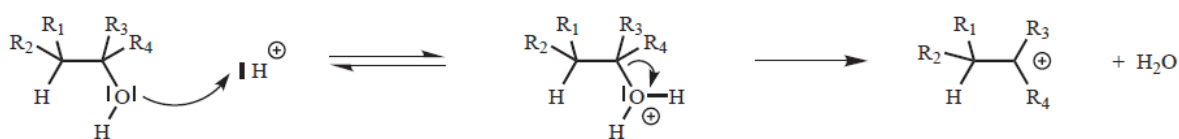
En toute rigueur, on distingue la catalyse acido-basique spécifique, par les ions  $H^+$  et  $HO^-$ , et la catalyse acido-basique généralisée, si la réaction est accélérée également en présence d'acides et/ou de bases faibles.

#### IV.3.2. Exemple de catalyse acido-basique en chimie organique.

La catalyse acido-basique est courante en chimie et en biochimie. En effet, l'ajout d'un atome d'hydrogène ou le départ d'un atome d'hydrogène entraîne souvent un accroissement de la réactivité de certaines fonctions chimiques. C'est le cas du groupe hydroxyle  $-OH$ . La réaction de déshydratation d'un alcool en alcène se fait selon l'équation-bilan suivante :



En pratique, cette réaction suppose la rupture de la liaison C-O, autrement dit le départ du groupe HO sous forme d'un ion  $HO^-$ , puisque la liaison est polarisée  $-\delta$  sur l'oxygène. Or, le départ d'un ion hydroxyde est un processus cinétiquement défavorable ; de ce fait, la vitesse de la réaction est lente. En revanche, en présence d'un ion  $H^+$ , le groupe hydroxyle est en équilibre avec sa forme protonée, qui permet le départ très aisé d'une molécule d'eau.



La formation de l'alcène se fait ensuite par départ d'un ion  $H^+$ , ce qui est favorisé par le fait que le carbocation est peu stable. Un ion  $H^+$  est donc libéré à l'issue de la réaction, ce qui est attendu pour un catalyseur.



### IV.4. Catalyse enzymatique.

La catalyse enzymatique est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. En effet, quoiqu'elles soient dissoutes, les enzymes sont souvent de taille

importante par rapport aux réactifs ; les réactions à leur surface s'apparentent alors à des réactions à la surface d'un solide.

#### **IV.4.1 Les enzymes.**

La majeure partie des réactions biochimiques sont catalysées par des enzymes, qui sont des protéines. Ce ne sont cependant pas les seuls catalyseurs biologiques ; on connaît par exemples des réactions biocatalysées par des molécules d'ARN.

En 2002, plus de 3000 enzymes avaient été identifiées, permettant un grand nombre de réactions chimiques différentes : hydrolyses, oxydations, réductions, formation de liaisons, etc, et mettant en jeu de des fonctions chimiques très variées.

Le plus gros défaut de ces enzymes est d'être adapté à des réactifs intervenant dans les processus biologiques, et d'être faites pour fonctionner dans l'eau à pH souvent proche de 7 et à température voisine de 20°C à 40°C. La découverte d'organismes vivants dans des conditions plus drastiques a permis d'isoler des enzymes dites extrémophiles, pouvant fonctionner dans des conditions plus dures : hautes températures (jusqu'à 110°C au voisinage des volcans sous-marins), aux basses températures (jusqu'à -0,5°C), dans des milieux fortement salins (jusqu'à 35% en sel), aux fortes pressions (jusqu'à 1000 bar au fond des océans), en milieu très acide (jusqu'à pH = 0) ou très basique (jusqu'à pH = 11), en milieu très réducteur ou sans oxygène, etc. Cependant, afin de pouvoir utiliser ces enzymes à des fins industrielles, il faut qu'elles supportent les milieux non aqueux, ce qui n'est possible que par des modifications de leur structure, généralement par génie génétique.

Les enzymes sont généralement des catalyseurs d'une très grande spécificité. Certaines ne permettent qu'une seule réaction sur un seul réactif (son substrat) ; par exemple l'uréase ne permet que la décomposition de l'urée en CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. D'autres sont moins spécifiques et permettent de réaliser une même réaction chimique sur toutes les molécules d'une même famille, même si dans la nature, elles ne traitent que quelques représentants de cette famille.

Un certain nombre de grandeurs peuvent être définies pour quantifier l'efficacité des enzymes, dont les deux plus courantes sont :

- l'unité d'activité enzymatique, qui est la quantité d'enzyme permettant la transformation de 1 μmol de substrat par minute à 25 °C,
- l'activité molaire spécifique ou turnover, qui est le nombre de moles de substrat transformé par unité de temps et par mole d'enzyme.

Par exemple, pour l'anhydrase carbonique, le turnover vaut  $3,6 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , c'est-à-dire qu'une mole d'enzyme transforme  $3,6 \cdot 10^7 \text{ mol}$  de substrat par minute.