

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**CENTRE UNIVERSITAIRE AHMED ZABANA
RELIZANE**

INSTITUT : SESNV

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Cinétique des réaction Chimique

Filière « Chimie »

PARTIE CINETIQUE CHIMIQUE

I- Réactions Chimiques Homogènes

Chapitre 1. Vitesse des réactions :

Mesure, expressions, ordre expérimental, moléculaire, réactions composées
influence de température.

Chapitre 2. Réactions d'ordre simple :

Détermination de l'ordre global et des ordres partiels, méthode d'intégration,
méthode différentielle, méthode d'isolement, ordre en fonction du temps et
en fonction des concentrations initiales.

Chapitre 3. Réactions composées :

Réactions opposées (inverses), parallèles et successives, réactions complexes,
combinaisons des réactions composées, Réactions complexes avec état
stationnaire des composées intermédiaires, réactions par stade, réactions en
chaînes.

Chapitre 4. Théorie de l'acte élémentaire :

Théorie des collisions, réaction pseudo mono moléculaire, théorie du complexe
activé, énergie d'activation, sa mesure ; activation photochimique.

II – Réactions Chimiques Hétérogènes

Chapitre 5. Catalyse hétérogène :

Adsorption physique et chimisorption, Etudes physico-chimiques des catalyseurs, mécanismes d'action, cinétique de catalyse ; Influence de la température.

Chapitre 6. Réactions hétérogènes :

Méthodes d'étude, Loi de la nucléation, Phénomène de diffusion, Cinétique d'une réaction d'ordre 2, Cinétique d'une réaction par polarimétrie, détermination d'une énergie d'activation, Caractérisation physique des catalyseurs par adsorption, Adsorption d'un soluté sur solide, Cinétique d'une réaction.

Chapitre 1- Vitesse des réactions

La cinétique chimique traite des taux de réactions chimiques, des facteurs qui influencent les taux et l'explication des taux en termes de mécanismes de réaction des processus chimiques.

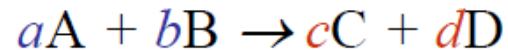
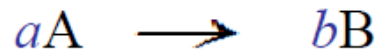
- En équilibre chimique, les relations énergétiques entre les réactifs et les produits sont régies par la thermodynamique sans concerner les états intermédiaires ou le temps.
- En cinétique chimique, la variable temporelle est introduite et le taux de variation de la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps est suivi.

La cinétique chimique s'intéresse donc à la détermination quantitative de la vitesse des réactions chimiques et des facteurs dont dépendent les vitesses. Avec la connaissance de l'effet de divers facteurs, tels que la concentration, la pression, la température, le milieu, l'effet du catalyseur, etc., sur la vitesse de réaction,

Chapitre 1- Vitesse des réactions

Réaction chimique :

Une réaction chimique est le phénomène qui transforme une espèce chimique instable ou un mélange chimique instable dans la condition d'expérience en d'autre espèce chimique stable



Ces équation-billon comportent, autre que l'espèce chimique mise en jeu, des nombres placés devant chaque espèce qui l'on appelé les coefficients stœchiométriques, comme (a, b, c et d),

Chapitre 1- Vitesse des réactions

Avancement de la réaction chimique

On appelle avancement de la réaction noté ξ on mole la quantité de matière disparue pour les réactifs ou apparue pour les produits divisée par le nombre stœchiométrique correspondant dans l'équation-billon

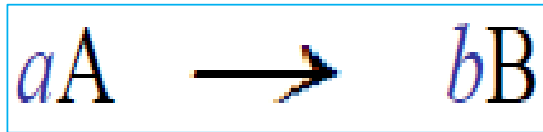
$$\xi_t(R) = - \frac{n_R(t) - n_R(t = 0)}{a}$$

$$\xi_t(P) = \frac{n_P(t) - n_P(t = 0)}{b}$$

Chapitre 1- Vitesse des réactions

Vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction peut être exprimée en termes de variation du nombre de molécules de réactif ou de produit par unité de temps, c'est-à-dire la dérivée de l'avancement ξ par rapport au temps



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_p}{dt}$$

dn_R et dn_p sont les changements du nombre de molécules de réactif et de produit, respectivement, pour un petit intervalle de temps dt .

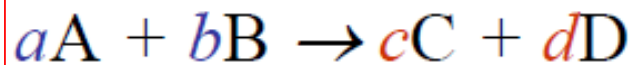
Le réactif est consommé, c'est-à-dire que le nombre de molécules de réactif diminue avec le temps. Par conséquent, le signe moins est attaché de sorte que le taux soit positif numériquement.

Chapitre 1- Vitesse des réactions

Pour comparer les vitesses de diverses réactions, le volume du système de réaction doit être spécifié et la vitesse de réaction est exprimée par unité de volume. Si v est le volume du mélange réactionnel, alors:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d \frac{n_R}{v}}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d \frac{n_p}{v}}{dt}$$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{dC_R}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_P}{dt}$$



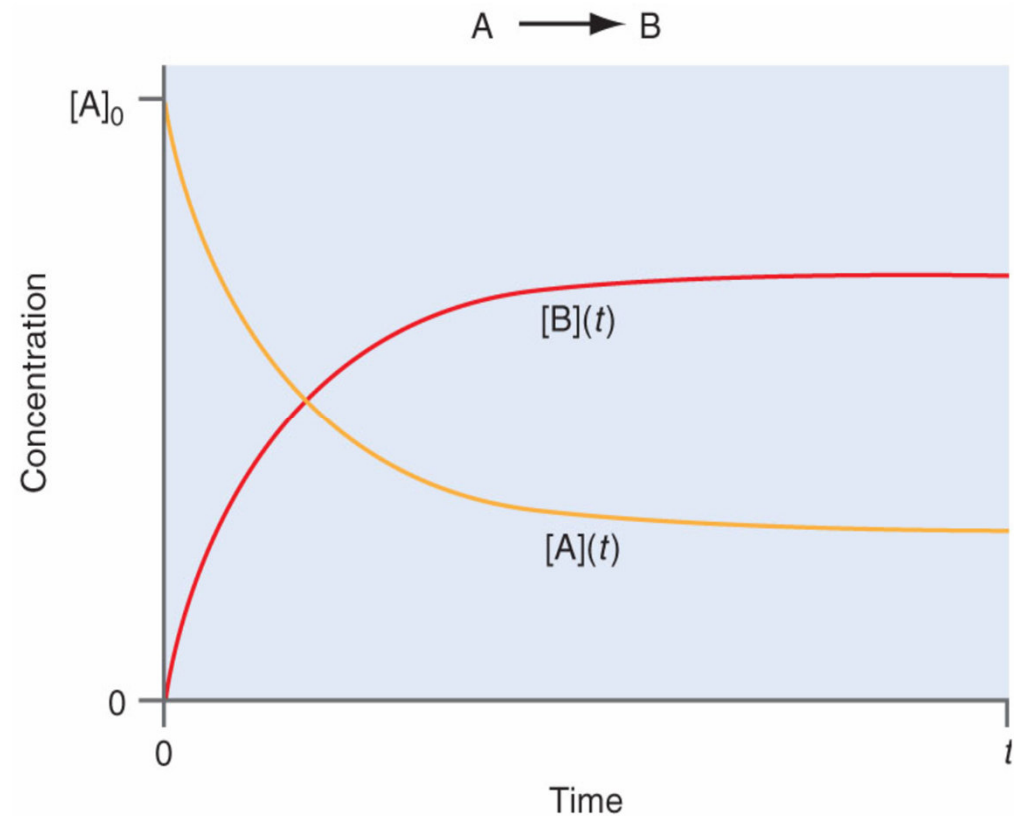
$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Chapitre 1- Vitesse des réactions

Variation de la concentrations des réactifs et des produits

- Diminution de la concentration molaire d'un réactif par unité de temps
- Augmentation de la concentration molaire d'un produit par unité de temps

Au lieu de la concentration du réactif ou du produit, toute propriété physique directement liée à la concentration, telle que la viscosité, la tension superficielle, l'indice de réfraction, l'absorbance, etc. peut être mesurée pour la détermination de la vitesse de réaction.

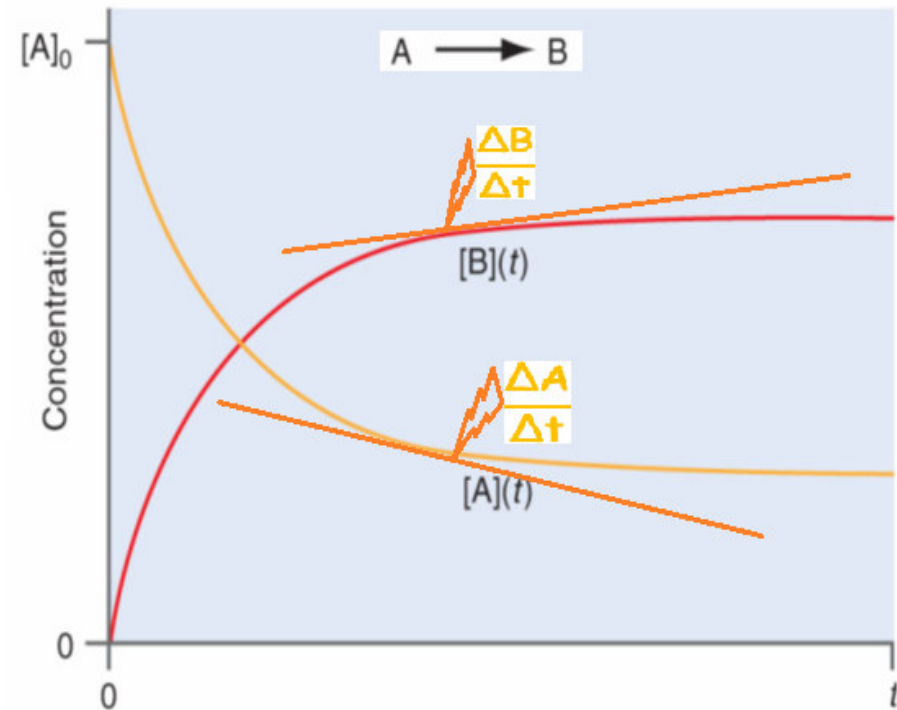


Chapitre 1- Vitesse des réactions

Détermination expérimentale de la vitesse

La concentration d'un réactif ou d'un produit choisi est déterminée à différents intervalles de temps. On obtient le changement de concentration ΔC , pour un intervalle de temps donné $\Delta t = (t_2 - t_1)$. Une vitesse moyenne de réaction est alors obtenue en calculant $\frac{\Delta A}{\Delta t}$.

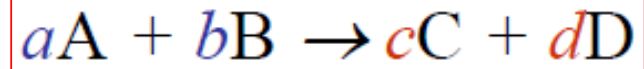
Plus la valeur de Δt est petite, plus la valeur de la vitesse sera proche de la vitesse réel au moment $\frac{t_1 + t_2}{2}$



Chapitre 1- Vitesse des réactions

Constante de vitesse

Pour une réaction générale



La vitesse de la réaction est proportionnelle a concentration de A et B
c'est-à-dire

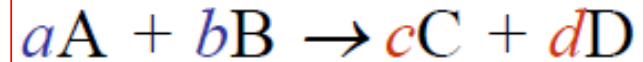
$$v = k [A]^a [B]^b$$
$$aA \rightarrow bB$$

où la constante de proportionnalité **k**, reliant la vitesse aux termes de concentration, est connue sous le nom de constante de vitesse à une température donnée.,

Chapitre 1- Vitesse des réactions

Ordre et molécularité

Pour une réaction



la vitesse de la réaction est proportionnelle à α la puissance de concentration de A, à la β puissance de concentration de B ., c'est-à-dire

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

On dirait alors que la réaction est d'ordre α par rapport à A, d'ordre β par rapport à B, . . . et l'ordre global de réaction serait $\alpha + \beta$

Chapitre 1- Vitesse des réactions

l'ordre de réaction par rapport à un réactif est la puissance à laquelle la concentration du réactif est élevée dans la loi de vitesse, et l'ordre global de réaction est la somme des puissances des concentrations impliquées dans la loi de vitesse.

Le terme «**molécularité**» est la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs impliqués dans l'équation stœchiométrique de la réaction. Par exemple, une réaction dont l'équation stœchiométrique est



les coefficients stœchiométriques de **NO** et **Br₂** sont respectivement de **2** et **1** et, par conséquent, la molécularité serait de $2 + 1 = 3$. Il n'y a pas nécessairement une relation simple entre la molécularité et l'ordre de réaction.

Chapitre 1- Vitesse des réactions

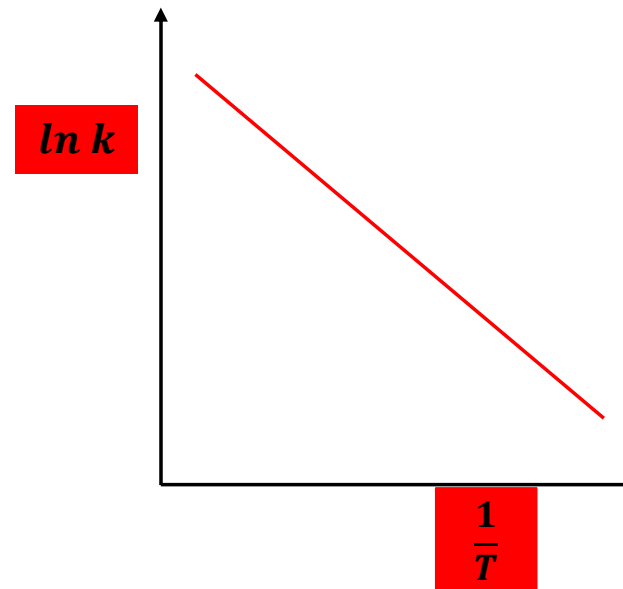
influence de température

la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température décrire par la loi **d'Arrhenius**

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

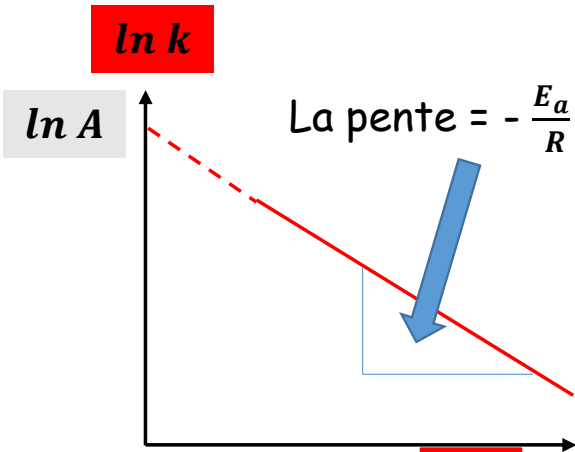
E_a ne dépende pas de la température, ce qui est une hypothèse raisonnable uniquement sur un intervalle de température limité, la loi d'Arrhenius s'intègre en :

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



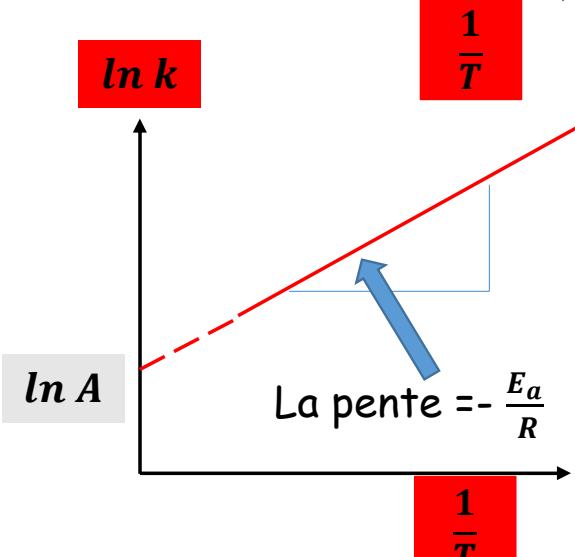
Chapitre 1- Vitesse des réactions

influence de température



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

La Valeurs de E_a est positifs alors que la vitesse de réaction augmente en fonction de température



La Valeurs de E_a est négatifs alors que la vitesse de la réaction diminue en fonction de température

Chapitre 2- Réactions d'ordre simple

Réactions d'ordre Zéro (0)

Soit une réaction d'ordre globale $n=0$



La vitesse de cette réaction s'écrit sous la forme intégrale

$$v = k [A]^0 \dots\dots\dots(1)$$

Ou la forme différentielle

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

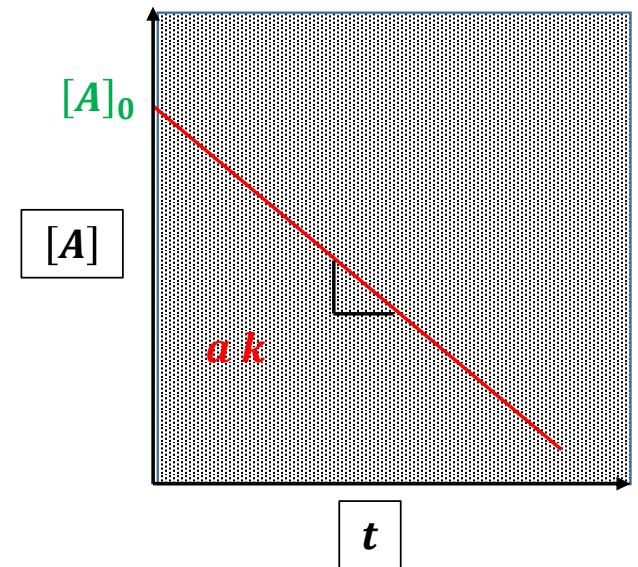
(1) = (2)



$$[A] = [A]_0 - a k t$$

Le temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k}$$



Chapitre 2- Réactions d'ordre simple

Réactions d'ordre Un (1)

Soit une réaction d'ordre globale $n=1$



La vitesse de cette réaction s'écrit sous la forme intégrale

$$v = k [A]^1 \dots\dots\dots(1)$$

Ou la forme différentielle

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

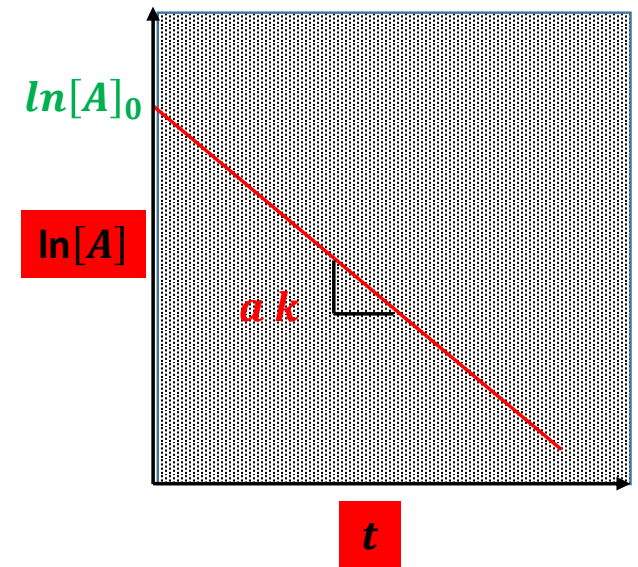
(1) = (2)



$$\ln[A] = \ln[A]_0 - a k t$$

Le temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a k}$$



Chapitre 2- Réactions d'ordre simple

Réactions d'ordre deux (2)

Soit une réaction d'ordre globale $n=2$



La vitesse de cette réaction s'écrit sous la forme intégrale

$$v = k [A]^2 \dots\dots\dots(1)$$

Ou la forme différentielle

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \dots\dots\dots(2)$$

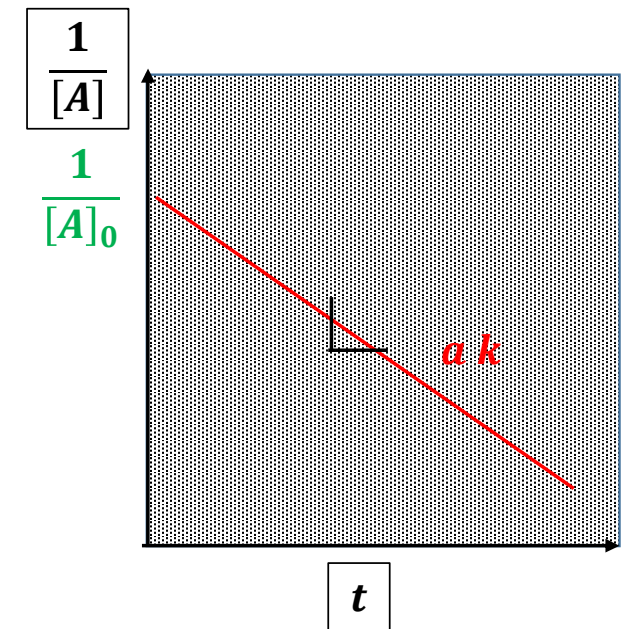
(1) = (2)



$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$$

Le temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$



Chapitre 2- Réactions d'ordre simple

Réactions d'ordre $n \geq 3$

Soit une réaction d'ordre globale $n \geq 3$ $aA \longrightarrow bB$

La vitesse de cette réaction s'écrit sous la forme intégrale

$$v = k [A]^n \dots\dots\dots (1)$$

Ou la forme différentielle

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

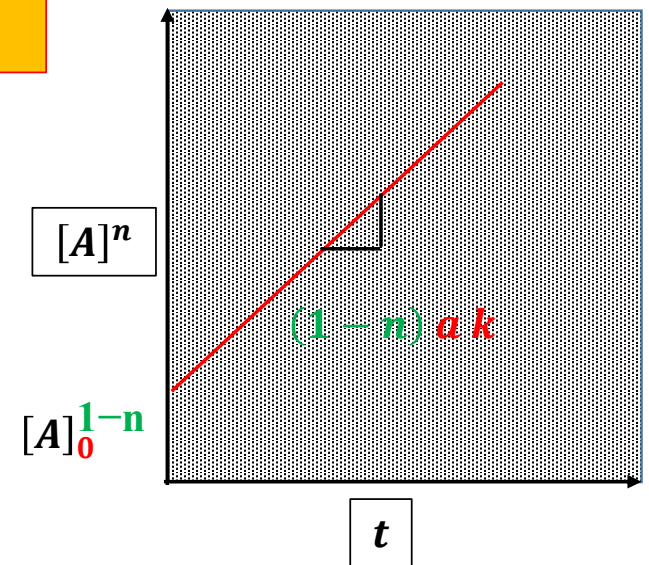
(1) = (2)



$$[A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} - (1-n) a k t$$

Le temps de demi-réaction

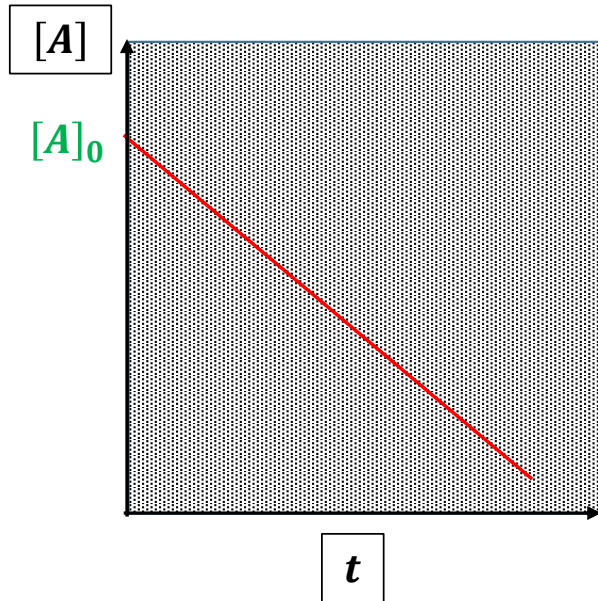
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-n} (1 - 2^{1-n})}{2^{1-n} a k}$$



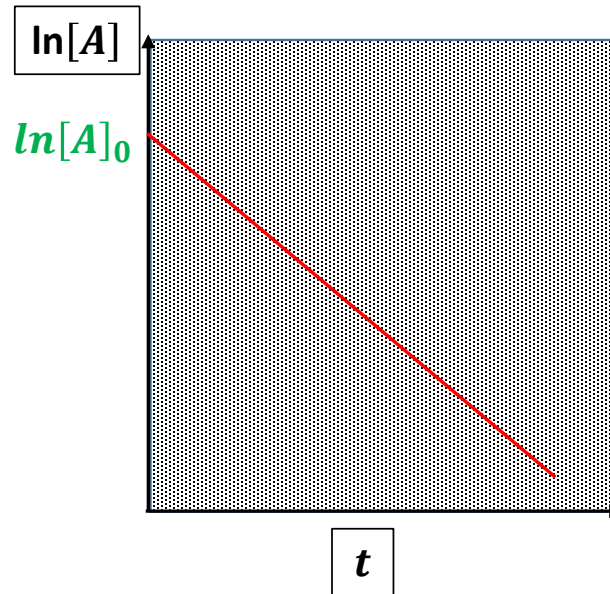
Chapitre 2- Réactions d'ordre simple

Méthodes de détermination de l'ordre

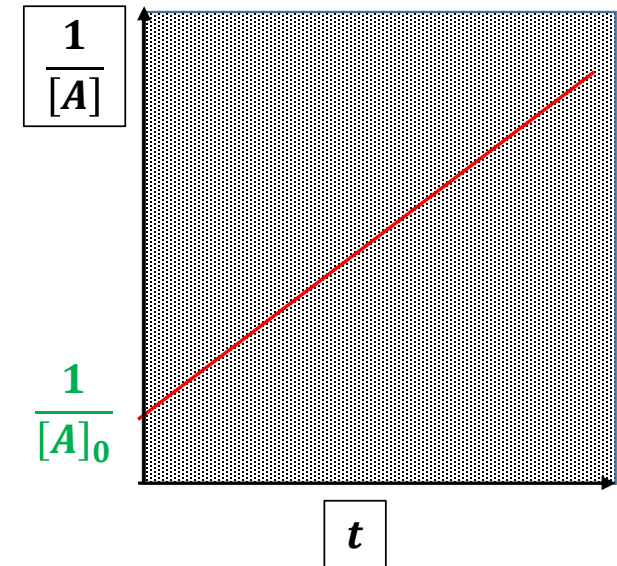
Méthodes Graphique



Réaction d'ordre 0



Réaction d'ordre 1



Réaction d'ordre 2

Chapitre 2- Réactions d'ordre simple

Méthodes du temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k}$$

Réaction d'ordre (0) le temps de demi-réaction augmenté en fonction de la concentration initiale $[A]_0$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a k}$$

Réaction d'ordre (1) le temps de demi-réaction indépendante de la concentration initiale $[A]_0$

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k [A]_0}$$

Réaction d'ordre (2) le temps de demi-réaction démunie en fonction de la concentration initiale $[A]_0$

Unité de constante de vitesse

$$k = \text{mol L}^{-1} \text{S}^{-1}$$



Réaction d'ordre 0

$$k = \text{S}^{-1}$$



Réaction d'ordre 1

$$k = \text{L mol}^{-1} \text{S}^{-1}$$

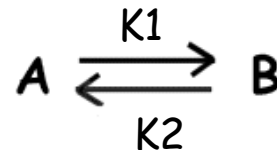


Réaction d'ordre 2

Chapitre 3- Réactions composées

Réactions opposées

Dans un processus réversible, si la vitesse de réaction vers l'arrière est beaucoup moins élevée que la vitesse de réaction vers l'avant, l'équilibre sera loin de l'extrémité de départ et la réaction pourrait suivre une voie simple et directe comme discuté précédemment. Cependant, lorsque les vitesses de réaction sont appréciables à la fois pour les directions avant et arrière, la cinétique doit être prise en considération pour les deux directions. Considérons une réaction simple



Si les deux réaction d'ordre 1 Les vitesses de chacune de ces réactions sont données par :

$$v_1 = K_1 [A]^1$$

$$v_2 = K_{-1} [B]^1$$



$$V_t = v_1 - v_2$$

Chapitre 3- Réactions composées

$$v_t = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_2$$



$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1 [A]^1 - K_{-1} [B]^1$$

Dans cette équation, il y a deux variables $[A]$ et $[B]$. Pour la résoudre, on va se ramener à une seule variable, à savoir l'avancement volumique en remarquant que :

$$[A] = a_0 - x$$

et

$$[B] = b_0 + x$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a_0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_1 (a_0 - x) + k_{-1} (b_0 + x) \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1 a_0 - k_{-1} b_0$$

équation différentielle du premier ordre à second membre constant a pour solution générale

$$x = C e^{-(k_1 + k_{-1})t} + \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}$$

Chapitre 3- Réactions composées

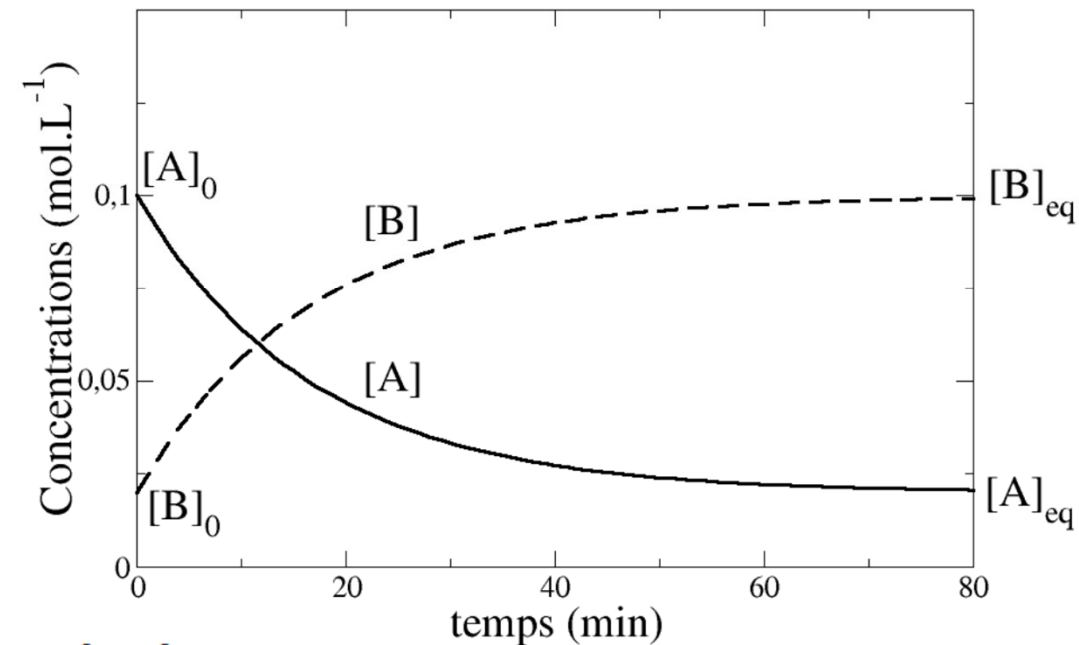
C est une constante qui est déterminée à l'aide des conditions initiales. Dans notre cas, pour $t = 0$, l'avancement x est nul, d'où :

$$C = -\frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}}$$

$$x = \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$$

$$[A] = \frac{k_{-1} (a_0 + b_0)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

$$[B] = \frac{k_1 (a_0 + b_0)}{k_1 + k_{-1}} - \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$



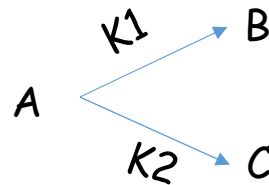
On en déduit la valeur de x_{eq} :

$$x_{eq} = \frac{k_1 a_0 - k_{-1} b_0}{k_{-1} + k_1} \quad \frac{[B_{eq}]}{[A_{eq}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Chapitre 3- Réactions composées

Réactions parallèles

Lorsqu'un réactif dans la réaction subit plus d'une voie donnant naissance à des produits différents, les réactions sont appelées réactions parallèles ou secondaires,



Les vitesses de ces réactions s'écrivent :

$$v_1 = K_1 [A]^1$$

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v_2 = K_2 [A]^1$$

$$v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

$$V_t = v_1 + v_2$$

$$V_t = v_1 + v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = (K_1 + K_2) [A]^1$$

Chapitre 3- Réactions composées

$$(K_1 + K_2)[A] = -\frac{d[A]}{dt} =$$



$$[A] = [A]_0 \exp^{-(K_1 + K_2)t}$$

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$



$$\frac{d[B]}{dt} = K_1 [A]_0 \exp^{-(K_1 + K_2)t}$$



$$[B] = \frac{K_1}{K_1 + K_2} [A]_0 \exp^{-(K_1 + K_2)t} + K_B$$

$$v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$



$$\frac{d[C]}{dt} = K_2 [A]_0 \exp^{-(K_1 + K_2)t}$$



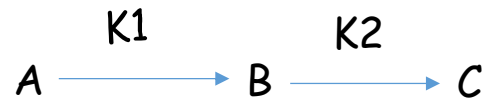
$$[C] = \frac{K_2}{K_1 + K_2} [A]_0 \exp^{-(K_1 + K_2)t} + K_C$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Chapitre 3- Réactions composées

Réactions consécutives

Les réactions dans lesquelles les réactifs sont convertis en produits à travers une ou plusieurs étapes intermédiaires sont appelées réactions consécutives. La réaction globale est le résultat de plusieurs étapes consécutives. Chaque étape a son propre réactif et sa constante de vitesse. Considérons une réaction simple



Pour simplifier la résolution, nous ferons différentes hypothèses :

- $[A]_0 \neq 0$
- $[B]_0 = [C]_0 = 0$
- Les deux réactions successives sont d'ordre 1

Chapitre 3- Réactions composées

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 [A] \\ \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \end{cases}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

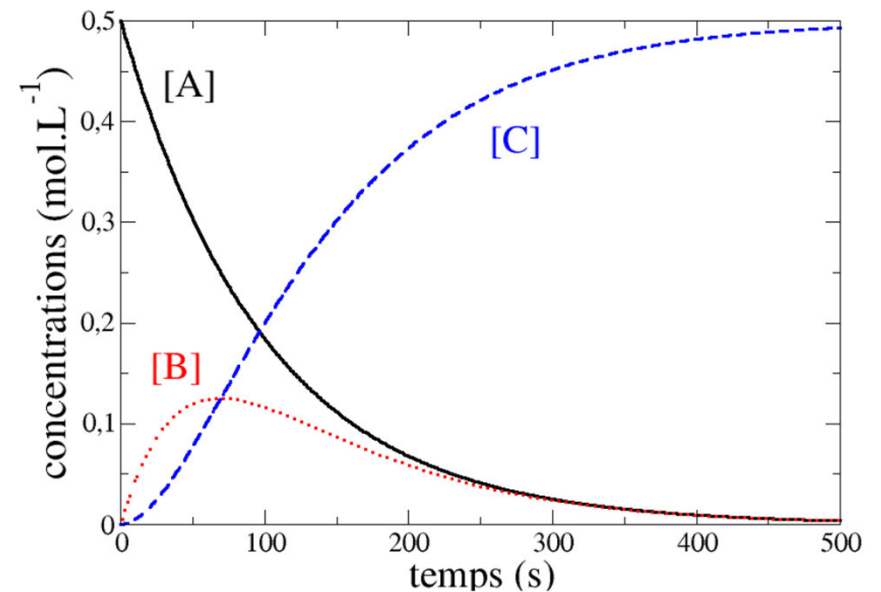
$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0$$

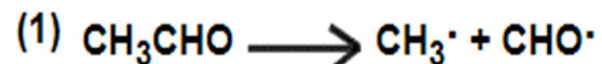
$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$



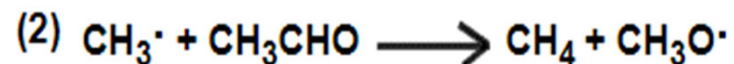
Chapitre 3- Réactions composées

réaction en chaîne.

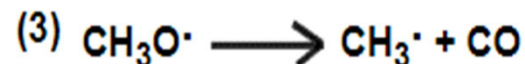
Une réaction étant composée de plusieurs étapes qui ne sont pas indépendantes, la vitesse de formation des produits est complexe et si l'on ne fait pas d'approximation on ne peut pas l'exprimer simplement à partir de la concentration des réactifs.



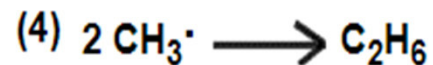
initiation par rupture homolytique de la liaison C-C



transfert radicalaire



décomposition du radical $\text{CH}_3\text{O}\cdot$



recombinaison de radicaux

Chapitre 3- Réactions composées

Dans ce mécanisme, il est facile de reconnaître :

- a) l'étape d'initiation (réaction 1) qui forme deux radicaux libres.
- b) Le cycle de propagation (constitué des réactions 2 et 3)
- c) L'étape de terminaison (réaction 4).

$$V = \frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2[\text{CH}_3^\bullet].[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

On voit que, pour exprimer cette vitesse en fonction de la concentration du réactif, il faut déterminer celle du radical

Approximation de l'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.

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0 \quad \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = 0$$

Chapitre 3- Réactions composées

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0 \quad \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] - 2k_4[\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = k_2[\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = 0$$

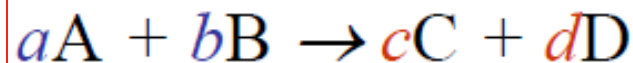
En additionnant ces deux dernières équations, il vient $k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4[\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0$

$$[\text{CH}_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]}{2k_4}}$$

$$V = \frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Chapitre 4- Théorie de l'acte élémentaire

Considérons l'équation de réaction suivante :



Cette équation de réaction représente la transformation chimique à l'échelle macroscopique. Si cette équation de réaction représentait ce qu'il se passe à l'échelle des molécules, elle traduirait la rencontre simultanée des ions et molécules au même endroit au même instant, cela est hautement improbable.

L'équation d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.

Un acte élémentaire est une réaction se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape, c'est-à-dire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires et qui ne met en jeu qu'une, deux ou plus rarement trois molécules

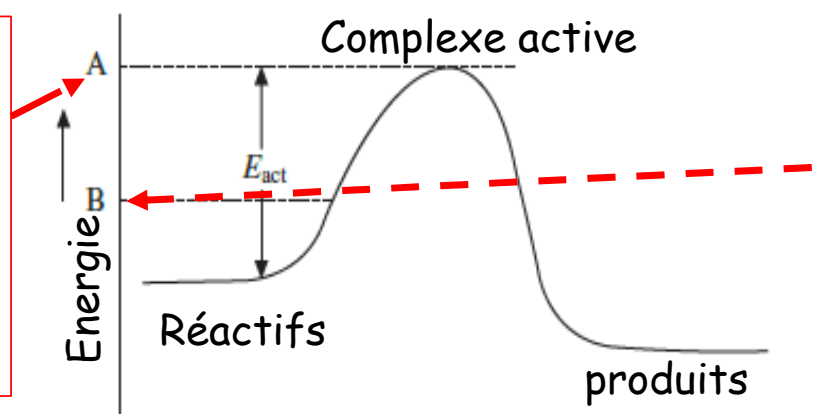
théorie des collisions

Selon la théorie de la collision, la collision entre les molécules réactives est la première étape de la réaction chimique. La vitesse de réaction sera proportionnelle au nombre de collisions par unité de temps entre le réactif,

nous constatons que seule une petite fraction du nombre total de collisions est efficace. Il peut y avoir des raisons suivantes pour lesquelles une collision peut ne pas être efficace.

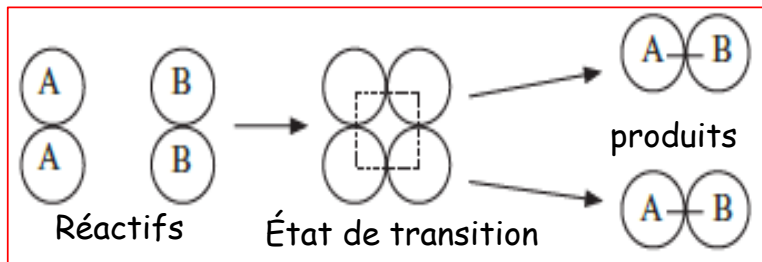
1- Lors des collisions, certaines des molécules de faible énergie (inférieure à l'énergie d'activation) ne sont pas capables de subir de transformation

Si l'énergie suffisante (E_{act}) a été fournie aux réactifs et que les réactifs ont atteint au niveau d'énergie A, c'est-à-dire l'énergie du complexe activé, la collision entre les réactifs entraînera la formation d'un complexe activé et le complexe activé produira des produits

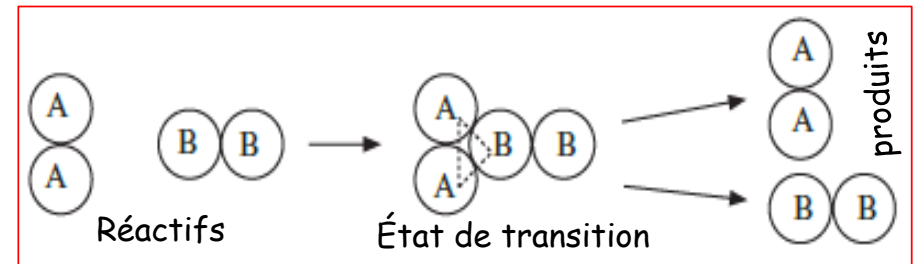


Si les réactifs n'ont pas suffisamment d'énergie (c'est-à-dire qu'ils sont au niveau d'énergie B), la collision entre les réactifs n'entraînerait pas la formation d'un complexe activé. Par conséquent, la collision sera inefficace. Ainsi, seules ces collisions,

2- Les molécules ne sont pas correctement orientées ou alignées lors des collisions. L'importance de l'orientation correcte des molécules pendant la collision peut



(a)



(b)

l'alignement (a) conduit à la réaction tandis que l'alignement (b) ne le fait pas. Dans le cas (b), la molécule **B B** n'est pas correctement orientée et un atome B est loin et n'est pas capable de se lier avec un atome de A.

nous pouvons exprimer le taux comme le produit de trois facteurs

Nombre de collisions
effectives

=

Nombre total de
collisions

×

Fraction de
collisions qui ont
suffisamment
énergie ($\geq E_{act}$)

×

Fraction de
collisions ayant une
orientation d'acte
appropriée

Fréquence de collision

Si nous prenons trois molécules de réactif A et trois molécules de réactif B dans un récipient, chaque molécule de réactif A peut entrer en collision avec trois molécules de réactif B et le nombre total de collisions entre les réactifs A et B sera de $3 \times 3 = 9$. Le nombre de collisions est donc proportionnel au produit du nombre de molécules de réactifs,

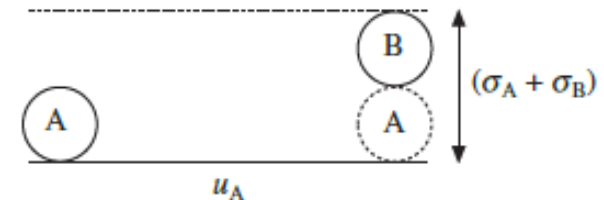
$$\text{Nombre de collisions} \approx (\text{Nombre de molécules de A}) \times (\text{Nombre de molécules de B})$$

Considérons la réaction entre deux gaz A et B. Soit n_A et n_B le nombre de molécules par unité de volume de gaz A et B, respectivement. Soit m_A et m_B les masses des molécules de A et B respectivement et σ_A et σ_B leurs diamètres. Supposons à nouveau que la molécule de gaz A se déplace avec une vitesse et entre en collision avec la molécule de gaz B qui est stationnaire

Nombre de molécules de B présentes à distance $u_A = \pi \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 u_A n_B$

Nombre de collisions / sec / cc lorsque tous les
les molécules de A entrent en collision avec les
molécules de B

$$= \pi \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 u_A n_B n_A$$



il a été supposé que les molécules de B sont stationnaires, ce qui n'est pas correct. Parce que les molécules de gaz se déplacent avec des vitesses différentes et ne peuvent pas être supposées stationnaires. Ainsi, la vitesse moyenne des molécules u_A peut être remplacée par

$$u_A = \sqrt{8k_b T / \pi \mu}$$

Où k_b est la constante de Boltzmann et μ la masse réduite donnée par

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}}$$

$$\text{Fréquence de collision} = \pi \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \mu}} n_A n_B$$

Réaction pseudo mono moléculaire

Dans les réactions mono moléculaires également de premier ordre, une seule molécule participe à la réaction. Le processus d'activation dans les réactions mono moléculaires, s'il est provoqué par des collisions, devrait normalement conduire à des réactions de second ordre. Comment alors la vitesse de réaction observée pourrait être de premier ordre. Si toutefois l'activation se fait par absorption de l'énergie rayonnante, ce problème peut être évité. Mais de nombreuses réactions unimoléculaires ont lieu dans des conditions où il n'y a pas d'absorption d'énergie rayonnante.

Selon l'hypothèse de **Lindemann**, l'activation par collision peut encore donner lieu à une cinétique de premier ordre si les molécules activées ne se décomposent que lentement par rapport à la vitesse à laquelle elles sont désactivées. Il existe un chronogramme entre le moment de l'activation et le moment de la décomposition et dans un tel cas, une concentration stationnaire des molécules activées s'accumule. Les molécules activées étant en équilibre avec les molécules normales, leur concentration sera proportionnelle à celle des molécules normales. Les molécules activées disparaissent par deux processus parallèles, c'est-à-dire par désactivation et décomposition, représentés comme suit:



$$V_{act} = \frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2$$



$$V_{desact} = -\frac{d[A^*]}{dt} = k'_1[A^*][A]$$



$$V_{décomp} = -\frac{d[A^*]}{dt} = k_2[A^*]$$

En appliquant les conditions d'état stationnaire par rapport à A^* , comme la concentration de A^* est très petite, nous obtenons

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

$$k_1[A]^2 = k'_1[A^*][A] + k_2[A^*]$$

Encore, la vitesse de réaction $V_r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[\text{Prod}]}{dt} = k_2[A^*]$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k'_1[A] + k_2}$$

la vitesse de réaction $V_r = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k'_1[A]}$

À une concentration ou une pression suffisamment élevée, où $k_1' [A] \gg k_2$

la vitesse de réaction $V_r = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_1'}$

Dans ces conditions, la réaction est de premier ordre. Cela se produit lorsque le décalage est relativement important.

À de très faibles concentrations ou pressions, où $k_2 \gg k_1' [A]$, l'équation (4.56) se réduit à

la vitesse de réaction $V_r = k_1 [A]^2$ et la réaction sera de second ordre

Ce comportement a été observé dans de nombreuses réactions mono moléculaires. De nombreuses réactions du premier ordre se sont avérées expérimentalement tendre au deuxième ordre à une pression ou concentrations très basse.

théorie du complexe activé

La théorie de la collision de la vitesse de réaction, bien qu'intuitive, manque d'une méthode précise pour prédire le facteur de probabilité de la réaction.

La théorie suppose que les réactifs sont des sphères dures plutôt que des molécules avec des structures spécifiques.

En 1935, Henry Eyring a aidé à développer une nouvelle théorie appelée la théorie de l'état de transition pour fournir une alternative plus précise à l'équation d'Arrhenius utilisée précédemment et à la théorie de la collision.

Selon la **théorie du complexe activé** il existe un état connu sous le nom d'**état de transition**. Dans l'état de transition, les réactifs sont combinés dans une espèce appelée **complexe activé**. La théorie suggère qu'il existe **trois principaux facteurs qui déterminent si une réaction se produira**:

- La concentration du complexe activé
- La vitesse à laquelle le complexe activé se désagrège
- La manière dont le complexe activé se désagrège: s'il se désagrège pour réformer les réactifs ou s'il se désagrège pour former un nouveau complexe, les produits.

La théorie de la collision propose que tous les réactifs qui se combinent ne subissent pas de réaction. Cependant, en supposant que les conditions de la théorie de la collision sont remplies et qu'une collision réussie se produit entre les molécules, la théorie de l'état de transition permet l'un des deux résultats: un retour aux réactifs ou un réarrangement des liaisons pour former les produits.

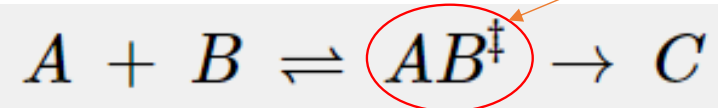
Considérons une réaction bimoléculaire:



La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

Lors de la formation de complexe active la réaction devient :

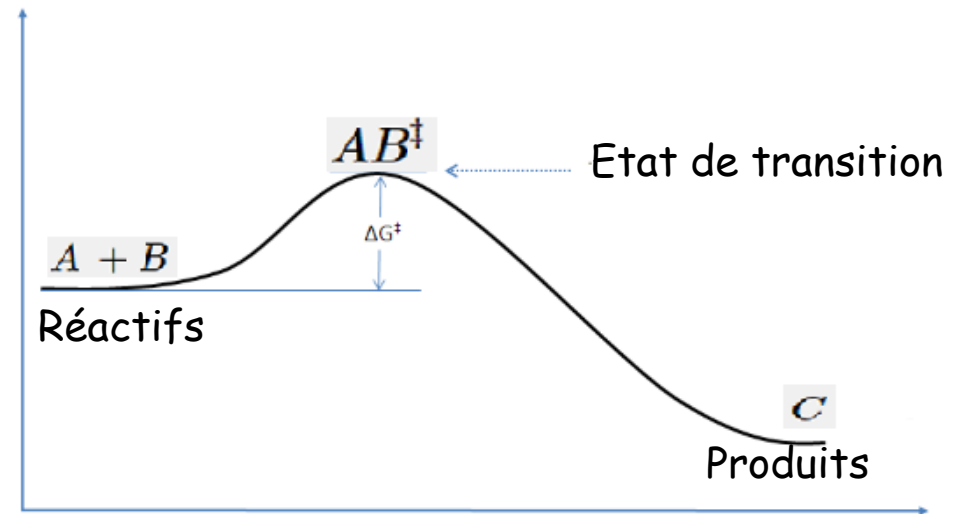


complexe active

La constante d'équilibre de complexe active donnée par la relation :

$$K^\ddagger = \frac{[AB]^\ddagger}{[A][B]}$$

Il y a une barrière énergétique, appelée **énergie d'activation**, dans la voie de réaction. Une certaine quantité d'énergie est nécessaire pour que la réaction se produise. L'état de transition, $AB^\ddagger$, se forme à l'énergie maximale. Ce complexe de haute énergie représente un intermédiaire instable. Une fois la barrière énergétique surmontée, la réaction peut se poursuivre et la formation du produit se produit.



Soit la réaction d'ordre 1



La vitesse d'une réaction est égale au **nombre de complexes activés** se décomposant pour former des produits. C'est donc **la concentration du complexe de haute énergie** **multipliée** par la **fréquence** de celui-ci qui surmonte la barrière

Vitesse d'une réaction

$$v = v[AB^\ddagger]$$

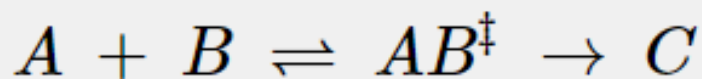
concentration du complexe

fréquence

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

$$[AB^\ddagger] = [A][B]K^\ddagger$$

$$v = v[A][B]K^\ddagger$$



$$v = k[A][B]$$

$$\begin{aligned} k[A][B] &= v[A][B]K^\ddagger \\ k &= vK^\ddagger \end{aligned}$$

$$v = \frac{k_B T}{h}$$

k_B est la constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J / K),
 T est la température absolue en Kelvin (K) et
 h est la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js).

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

La relation entre la constante de vitesse K et la température donner par

$$\Delta G = -RT \ln K$$

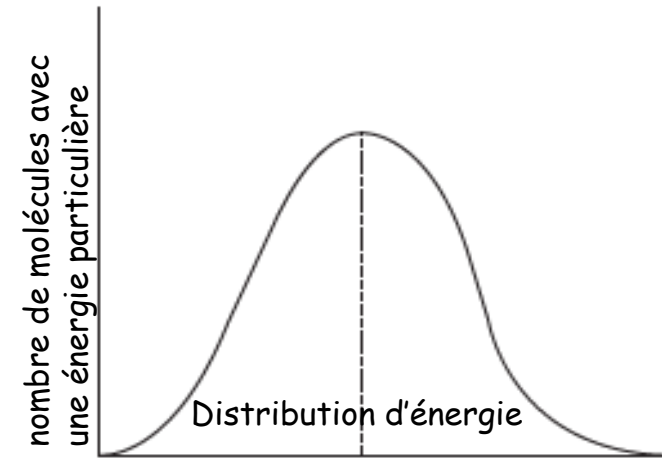
Dans l'état de transition

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$[K]^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$



Energie d'activation

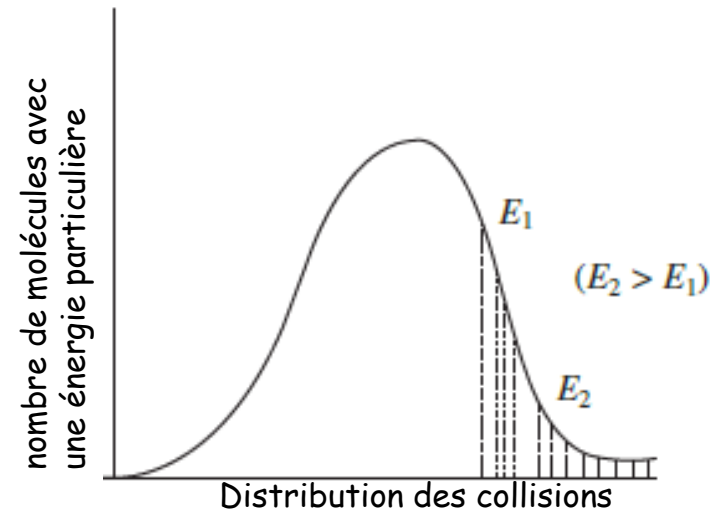


A une température donnée, les molécules ont une vitesse moyenne et donc une énergie cinétique moyenne. Mais toutes les molécules ne voyagent pas avec la même vitesse.

Certaines molécules se déplacent plus rapidement que la vitesse moyenne tandis que d'autres se déplacent plus lentement. La répartition de l'énergie est représentée sur la figure.

Le nombre de molécules avec une vitesse ou une énergie particulière est le plus élevé pour une vitesse proche de la moyenne et diminue lorsque la vitesse devient plus longue ou plus petite que la moyenne.

Les collisions d'énergies particulières E_1 et E_2 sont représentées sur la figure, Il est évident que plus la valeur de l'énergie est élevée, plus le nombre de molécules (d'où les collisions) ayant cette énergie est réduit. La proportion de molécules ayant une énergie particulière, à la température T , est donnée par le facteur de Boltzmann (en supposant uniquement une énergie de translation le long de deux degrés de liberté) comme



$$n_i/n_0 = e^{-E_i/RT}$$

nombre de molécules ayant une énergie E_i nombre de molécules totale

si n_0 est le nombre total de molécules de la réaction, le nombre n de molécules ayant une énergie $\geq E_{\text{act}}$ (énergie d'activation) peut être donnée comme

$$n/n_0 = e^{-E_{\text{act}}/RT}$$

Le nombre de collisions étant directement proportionnel au nombre de molécules, on obtient

nombre des collision effectif
ayant une énergie $\geq E_{\text{act}}$

nombre des collision totale

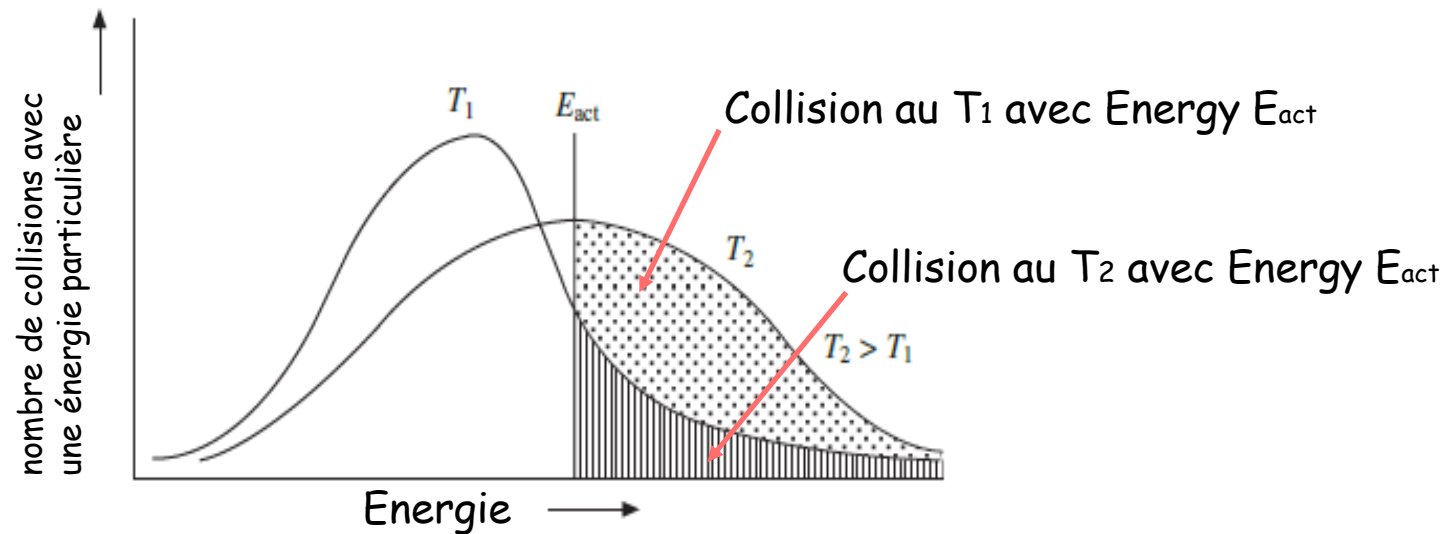
$$Z/Z_0 = n/n_0 = e^{-E_{\text{act}}/RT}$$

$$Z_{\text{effective}} = Z_0 e^{-E_{\text{act}}/RT}$$

$$e^{-E_{\text{act}}/RT}$$

donne la fraction des collisions avec l'énergie $\geq E_{\text{act}}$.

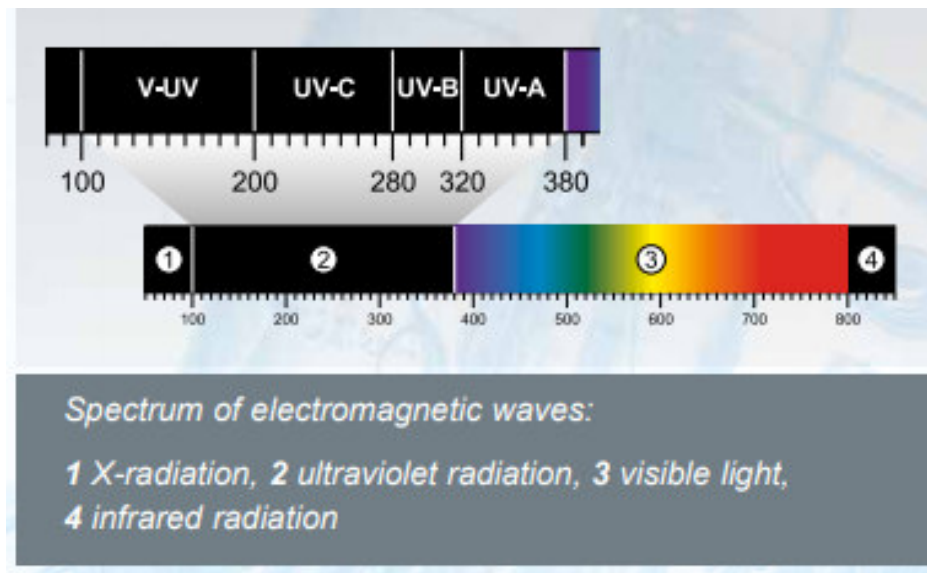
Une augmentation de la température, bien sûr, augmente l'énergie cinétique moyenne et la vitesse moyenne comme le montre la figure



Une augmentation de la température, pour un E_{act} donné, augmente la fraction des collisions suffisamment énergétiques et donc augmente la vitesse.

activation photochimique

Il existe certaines réactions dans lesquelles l'activation peut être effectuée par des rayonnements électromagnétiques dans la région visible et ultraviolette ayant une longueur d'onde d'environ 100 à 1000 nm. Ces réactions sont appelées réactions photochimiques. Un photon de rayonnement, appelé quantique avec l'énergie $h\nu$ (ν étant sa fréquence), est l'unité primaire de rayonnement. Lorsqu'un photon provenant de rayonnements électromagnétiques à haute énergie tels que les rayons X et γ est utilisé, les processus chimiques sont alors appelés réactions radiolytiques. Les réactions photochimiques sont régies par deux principes de base, à savoir. la loi de Grotthus-Draper et la loi d'Einstein d'équivalence photochimique.



Loi de Grotthuss-Draper

Cette loi stipule que seules les radiations absorbées peuvent être efficaces pour produire le changement chimique.

Bien que la réaction photochimique soit le résultat de l'absorption de la lumière, elle ne peut pas toujours conduire à des changements chimiques. Parfois, l'absorption de photons peut seulement augmenter l'énergie thermique ou peut être réémise (fluorescence).

Loi de Einstein

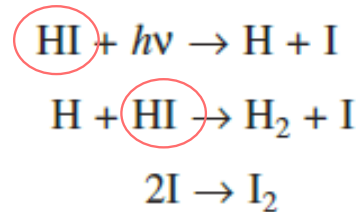
En 1912, Einstein a étendu le concept de la théorie quantique du rayonnement aux processus photochimiques et a déclaré que «chaque quantum de rayonnement absorbé par une molécule active une molécule dans l'étape principale d'un processus photochimique». C'est ce que l'on appelle la loi d'Einstein d'équivalence photochimique.

Selon cette loi, si chaque molécule ainsi activée en absorption primaire se décompose directement, le nombre de molécules participant au changement chimique serait égal au nombre de quanta d'énergie absorbée.

L'efficacité d'une réaction photochimique est exprimée en termes de rendement quantique φ défini comme

$$\varphi = \frac{\text{Nombre de molécules réagissant}}{\text{Nombre de quanta de rayonnement absorbé}}$$

Par exemple, dans la photolyse de HI,



l'absorption du photon entraîne la destruction de deux molécules HI et φ est donc égal à 2. Dans les réactions en chaîne, une valeur élevée d'efficacité quantique a été observée (10^4).

Selon la loi d'équivalence photochimique, l'énergie absorbée par mole E est donnée par

$$E = N_0 h \nu \quad \text{et} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \longrightarrow \quad E = \frac{N_0 h c}{\lambda}$$

$$c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/sec}; \quad N_0 = 6.02 \times 10^{23} \quad \longrightarrow \quad E = \frac{1.196 \times 10^8}{\lambda} \quad \text{J/mol}$$

Cette énergie qui active une mole de réactif est appelée Einstein. Comme $E \propto 1 / \lambda$, donc un Einstein correspondant aux rayonnements UV impliquerait plus d'énergie que celle dans la région visible.

processus primaire

Le processus primaire consiste à augmenter le niveau quantique électronique de la molécule par absorption d'énergie du photon. La molécule excitée peut alors se comporter de différentes manières. L'énergie du photon est transformée en chaleur et la température du système absorbant est augmentée mais la molécule excitée peut se comporter d'une autre manière entraînant un changement chimique. La transition électronique qui se produit lors de l'absorption d'énergie est accompagné de changements dans les niveaux quantiques vibrationnels et rotationnels:

1. Lorsqu'une molécule excitée se compose également d'un niveau vibratoire défini, il ne doit pas y avoir de dissociation directe de la molécule et une structure fine dans les spectres de bande électronique de la molécule sera observée. L'excès d'énergie, bien entendu, peut se dissiper sous forme de chaleur ou provoquer une fluorescence. Mais la molécule peut conserver son énergie jusqu'à ce qu'elle n'ait pas réagi avec une autre molécule ou transféré son énergie à une autre molécule

2. Lorsqu'une molécule élevée à un état électronique supérieur acquiert un niveau quantique supérieur au niveau de stabilité maximum, l'énergie gagnée est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule et la molécule subira une dissociation lors de sa première oscillation. Les produits de dissociation peuvent déclencher une réaction en chaîne. Dans un tel cas, un spectre continu sera observé

3. Lorsqu'une molécule excitée est dans un état électronique qui est assez instable, c'est-à-dire dès qu'un photon est absorbé par la molécule, il se brise en atomes ou en radicaux avec une énergie cinétique différente, un spectre continu sans aucun on obtient une structure fine. Les produits de dissociation peuvent déclencher des changements chimiques secondaires ou des réactions en chaîne

4. Parfois, deux niveaux électroniques plus élevés, l'état stable II et l'état instable III peuvent exister assez près l'un de l'autre ; Par absorption de lumière, la molécule est élevée à un état électronique II plus stable. Si les oscillations sont relativement lentes, il est possible que la molécule passe de l'état stable II à l'état instable III. Si un tel changement se produit, la molécule se dissociera en produisant des atomes ou des radicaux. Le spectre montrerait une structure fine à des niveaux de vibrations inférieurs suivis d'un continuum. C'est ce qu'on appelle la prédissociation.