

Matière : Chimie 2

Thermodynamique & Cinétique Chimique

Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Département des Sciences de la Matière (SM)

Filière: Licence 1^{ère} Année LMD SM

Matière : Chimie 2

(Thermodynamique & Cinétique Chimique)

CINETIQUE CHIMIQUE

Résumé de cours

M^f.Hocine BOULEGHLEM
M^{me}. Salima ZIDANE

2020/2021

Matière : Chimie 2
(Thermodynamique & Cinétique Chimique)

Objectifs de l'enseignement

L'acquisition des formalismes de base de la thermodynamique et ses principes fondamentaux introduisant les grandeurs thermodynamiques et les fonctions d'état telles l'enthalpie et l'entropie ainsi que la cinétique des réactions chimiques.

Connaissances préalables recommandées

Il est recommandé de maîtriser les mathématiques du S1 (Analyse & Algèbre 1).

Contenu de la matière

Partie I
Chimie Cinétique

Introduction à la cinétique chimique :

- ✓ Définition de la vitesse d'avancement d'une réaction.
- ✓ Principaux facteurs influençant la vitesse des réactions chimiques, concentration, température.
- ✓ Loi des vitesses intégrales.
- ✓ Notion de mécanisme réactionnel.
- ✓ Énergie d'activation et catalyse.

Partie II
Thermodynamique

Généralités sur la thermodynamique : *système, état d'un système, variable et fonction d'état.*

- ✓ Notion d'équilibre et de transformation d'un système.
- ✓ Notion de température.
- ✓ Différentes formes d'énergie.
- ✓ Équation des gaz parfaits.
- ✓ Premier principe de la thermodynamique : Énergie interne, travail, chaleur. Énoncé du premier principe.
- ✓ Application : transformation d'un gaz parfait (isochore, isotherme, isobare, adiabatique). Systèmes chimiques ; chaleur de réaction, énergie de liaison.
- ✓ Deuxième principe de la thermodynamique : Évolutions naturelles.
- ✓ Notions d'entropie et d'enthalpie libre.

Mode d'évaluation

Continu : 33% Examen : 67%

Une réaction chimique est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de réactifs pour conduire à de nouvelles molécules produits.

Étudier une réaction consiste à envisager deux problèmes dont elle dépend:

- 🌍 **La cinétique** (La cinétique met en évidence les intermédiaires)
- 🌍 **La thermodynamique** (La thermodynamique étudie l'énergie de l'état initial)

Partie I

Chimie Cinétique

I. INTRODUCTION

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique:

- ✓ Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse: **température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur...** ;
- ✓ Relier la vitesse au mécanisme: une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires ;
- ✓ Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite ;

On peut aussi s'intéresser au rôle de la vibration à la rotation cette description relève de la dynamique chimique.

Il existe des réactions chimiques :

- ❖ **Rapide:** comme la précipitation du chlorure d'argent:

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$$
- ❖ **Lente :** comme l'oxydation de l'eau par le MnO_4^-

$$4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{O}_2 + 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (chauffage)}$$

II. DEFINITIONS

1. Vitesse d'une réaction chimique.

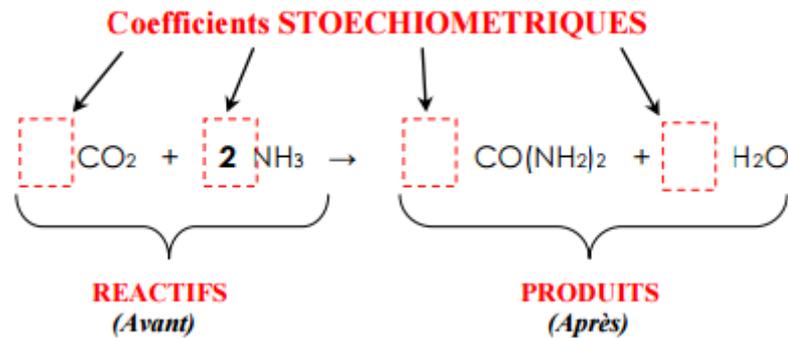
- ✓ Variation d'une grandeur par unité de temps ;
- ✓ Elle est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif soit par rapport à l'apparition d'un produit ;
- ✓ Elle s'exprime en unité de concentration par unité de temps $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ elle est toujours positive
- ✓ Variation de concentration **du réactif est négative** (*le réactif disparaît*)
- ✓ Variation de concentration **du produit est positive** (*le produit apparaît*)

On chimie on exprime la vitesse en fonction de la consommation des réactifs ou formation des produits
 Vitesse de réaction : variation de la concentration divisée par l'intervalle de temps

$V = - dR/dT(\text{réactifs}) \dots\dots\dots(-) \text{disparaît}$

$V = + dP/dT(\text{Produits}) \dots\dots\dots(+) \text{disparaît}$

Soit une réaction dont le bilan global est $aA + bB \rightarrow cC + dD$
Réactifs **Produits**

Exemple :**a. La vitesse moyenne d'une réaction chimique**

La vitesse moyenne d'une réaction chimique, entre deux instants t_1 et t_2 notée V_{moy} est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps.

Elle est modélisée par :

$$V_{moy}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

La vitesse moyenne d'une réaction chimique est une grandeur positive qui s'exprime dans le système international en mol/s

Si les constituants du système chimique (réactifs et produits) constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir la vitesse volumique moyenne de réaction entre deux instants t_1 et t_2 notée

$$V_{vol_{moy}}(t_1, t_2) = \frac{1}{V} V_{moy}(t_1, t_2)$$

$V_{vol_{moy}}(t_1, t_2)$ s'exprime usuellement en mol/L.s

b. La vitesse instantanée d'une réaction chimique

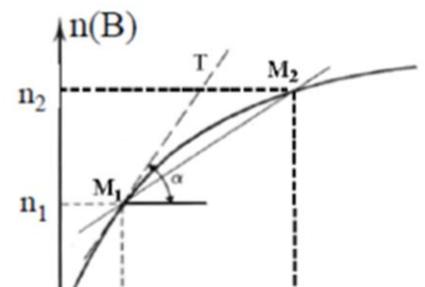
La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 notée $v(t_1)$ est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_1 tend vers t_2 .

Elle est modélisée par :

$$v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left(\frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} \right)$$

On reconnaît, dans cette limite, la valeur de la dérivée de la fonction $x=f(t)$ à l'instant t_1 :

$$v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left(\frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} \right) = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t_1}$$



NB : Si les constituants du système chimique forment une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir **une vitesse volumique** instantanée de réaction :

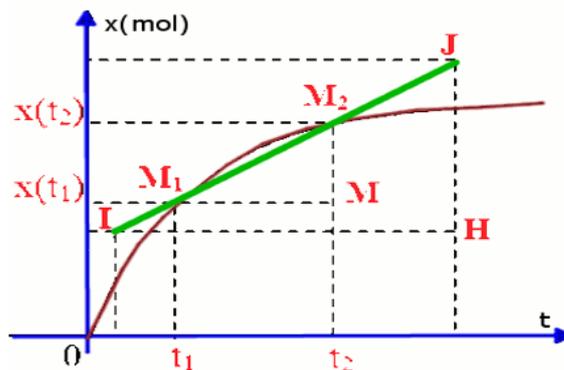
$$V_{vol}(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{dy}{dT}$$

Où y est l'avancement volumique de la réaction.

- ✓ La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court ;
- ✓ La vitesse moyenne diminue lorsque la réaction progresse ;
- ✓ Pour déterminer la vitesse de réaction à un instant donné au cours de la réaction, on détermine: « la pente de la tangente en fonction du temps » cette pente est la vitesse instantanée de la réaction ;

a.1 Détermination graphique d'une vitesse moyenne de réaction

La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est égale à la valeur du coefficient directeur de la sécante



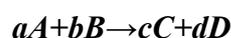
Ainsi ;

$$V_{moy} = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\overline{MM_2}}{\overline{M_1M}}$$

Pour des raisons de précision, il vaut mieux utiliser deux points I et J suffisamment éloignés sur la droite (MI , M_2) pour une bonne lecture des valeurs qui permettent de calculer le coefficient directeur.

Relation entre la vitesse d'une réaction et la concentration d'un réactif ou celle d'un produit

Soit l'équation d'une relation



Si la réaction se produisant dans une même phase et de volume V constant, La vitesse de la réaction en fonction du nombre de moles ou des concentrations des entités chimiques prenant part à l'évolution d'un système est la suivante.

La **vitesse de la réaction** se définit par :

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

Si on introduit le **degré d'avancement de la réaction**, la vitesse se définit par $d\xi$

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

L'avancement de la réaction est défini par la variation relative de la concentration par rapport au nombre de moles des constituants de la réaction.

Soit:

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

2. Loi de vitesse et constante de vitesse :

La vitesse d'une réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

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

k est la **constante de vitesse** ;

k est indépendant des concentrations et du temps ;

k dépend de la réaction étudiée et de la température ;

α et β sont des entiers ou demi-entiers, α est l'**ordre partiel** de la réaction par rapport à A. β est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B. $\alpha + \beta$ est l'**ordre global** de la réaction.

Si $\alpha = 1$, on dit que la réaction est du premier ordre par rapport à A. Si

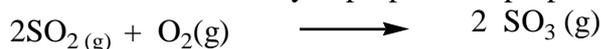
$\beta = 2$, on dit que la réaction est du 2^{ème} ordre par rapport à B.

3. Ordre et molécularité

Pour certaines réactions, il y a une relation entre l'ordre partiel par rapport aux réactifs et les coefficients stœchiométriques de la réaction.

Exemple :

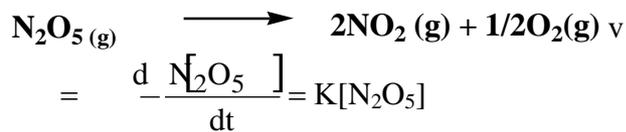
- Isomérisation du cyclopropane en propène :



$$v = \frac{d[\text{propène}]}{dt} = k [\text{cyclopropane}]$$

La vitesse est proportionnelle à la concentration de cyclopropane élevée à la puissance 1, ce qui correspond au coefficient stœchiométrique du cyclopropane dans la réaction. On dit que l'ordre est égal à la molécularité (1 dans ce cas)

- Décomposition du pentoxyde d'azote :



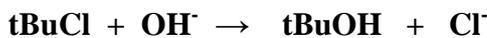
Dans ce cas, l'ordre de la réaction par rapport à N_2O_5 est égal à 1, donc différent de la molécularité (qui est égale à 2).

4. Réactions élémentaires et réactions complexes.

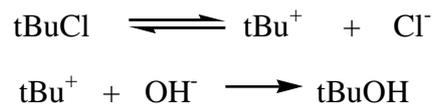
La plupart des réactions chimiques sont des réactions complexes. Cela signifie que leur équation bilan ne nous renseigne pas sur le mécanisme.

Une **réaction complexe** se produit par une succession de plusieurs **réactions élémentaires**

Exemple : réaction de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}1$ en chimie organique



Mécanisme : cette réaction complexe est le bilan de deux réactions élémentaires (en fait la première réaction est un équilibre)



Les réactions élémentaires ont toujours un ordre qui correspond à leur molécularité.

Exemple :



$$v = -\frac{d[\text{tBuCl}]}{dt} = k[\text{tBuCl}]$$

Quant aux réactions complexes, il n'y a pas de règle générale. Certaines de ces réactions n'admettent pas d'ordre.

III. DETERMINATION DE LA LOI DE VITESSE D'UNE REACTION

1. Méthode des vitesses initiales

A l'instant initial, seuls les réactifs sont présents.

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta$$

L'indice 0 signifie que ce sont les concentrations initiales.

L'équation précédente peut se transformer en l'équation :

$$\ln\left[-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_0\right] = \ln k + \alpha \ln[A]_0 + \beta \ln[B]_0$$

Le tracé du logarithme népérien de la vitesse initiale en fonction de $\ln[A]_0$ donne une droite de pente égale à l'ordre partiel α . On peut déterminer β de la même manière en faisant varier $[B]_0$. L'ordonnée à l'origine permettra d'atteindre $\ln k$, donc la constante de vitesse k .

Cette méthode ne révèle pas toujours la loi de vitesse complète car, pour certaines réactions, les produits (formés à des temps ultérieurs) peuvent intervenir dans la loi de vitesse.

2. Intégration des lois de vitesse.

Supposons que la réaction admet un ordre par rapport à A et B

$$-\frac{1}{a} \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_0 = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Si la réaction a pour équation : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\begin{array}{ccccccc} t = 0 & & [A]_0 & [B]_0 & 0 & 0 & \\ t & & [A] & [B]_0 - \frac{b}{a} \{ [A]_0 - [A] \} & & & \end{array}$$

A l'instant t, la loi de vitesse s'écrit :

$$-\frac{1}{a} \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_0 = k[A]^\alpha \left\{ [B]_0 - \frac{b}{a} \{ [A]_0 - [A] \} \right\}^\beta$$

Dans des cas simples, ces équations sont intégrables analytiquement. Elles sont toujours intégrables numériquement et on peut comparer le résultat de l'intégration à l'évolution expérimentale de la concentration de l'espèce A .

Quelques cas simples :

Loi de zéro ordre

Soit la réaction suivante: $aA + bB \rightarrow \text{Produits}$

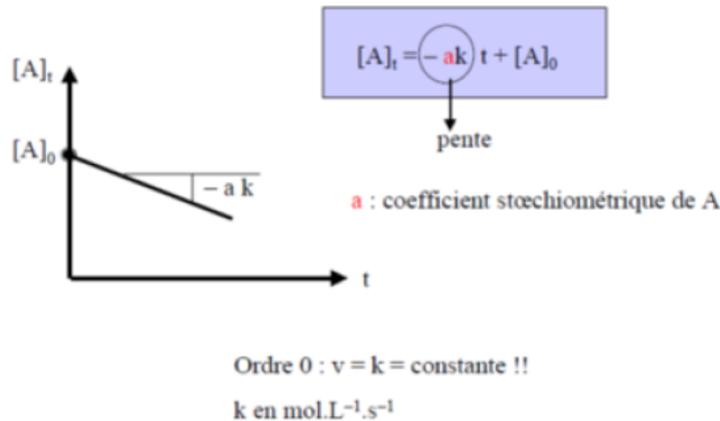
$$V = \frac{-d[A]}{adt} = K[A]^0[B]^0 = K \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -aK$$

La solution générale est $[A]_t = -akt + \text{cste}$

Cste est une constante d'intégration que l'on détermine grâce aux conditions initiales.

$$\text{Pour } t=0 \rightarrow [A] = [A]_0 = \text{cste} \rightarrow [A]_t = -akt + [A]_0$$

$[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :



$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2aK}$$

Loi de 1^{er} ordre

Soit la réaction suivante: $aA \rightarrow \text{Produits}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{L'intégration de cette équation donne } \ln [A] = -kt + \text{cste}$$

Si on tient compte de la condition initiale : à $t=0$, $[A] = [A]_0$, alors

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (k \text{ en } \text{s}^{-1}) \quad \text{ou } [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Particularité des réactions du premier ordre :

Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$ tel que $[A] = [A]_0/2$

$$\ln 2 = k t_{1/2}, \text{ d'où } t_{1/2} = 0,693 / k$$

On remarque que le temps de demi réaction ne dépend pas de $[A]_0$.

Loi du second ordre

a) $2A \rightarrow \text{Produits}$

$$\text{La loi de vitesse s'écrit : } -\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2$$

Compte tenu de la condition initiale (à $t = 0$, $[A] = [A]_0$), l'intégration de l'équation différentielle du second ordre précédente conduit à

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt \quad k \text{ en } \text{L. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

b) $A + B \rightarrow \text{Produits}$

La loi de vitesse s'écrit $-\frac{d[A]}{dt} = (-\frac{d[B]}{dt}) = k[A][B]$

Supposons que x représente la concentration de A (ou de B) disparue entre 0 et t.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$-\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

⋮

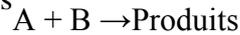
$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left\{ \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right\} = kt$$

Détermination expérimentale des vitesses de réaction

- ✓ Composés gazeux: détermination de la pression partielle ;
- ✓ Électrolyte : mesure de la conductivité électrique ;
- ✓ Substance chirale: mesure du pouvoir rotatoire ;
- ✓ Utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, UV, visible) L'intensité du spectre détermine la concentration des substances présentes ;
- ✓ Dosage chimique d'un réactif ou d'un produit : on prélève à des temps plus ou moins rapprochés un échantillon et on effectue un dosage acido-basique ou oxydoréduction,.....etc.

Méthode d'isolation d'Ostwald

Quand un réactif est présent en grand excès, on peut considérer que sa concentration ne varie pas au cours du temps



Supposons que la vitesse soit de la forme $v = k [A] [B]^\beta$

Si B est en grand excès par rapport à A, alors sa concentration peut être considérée comme constante au cours de la réaction ($[B] = [B]_0$) :

$$v \propto k' [A] \quad \text{avec} \quad k' = k[B]_0^\beta$$

On retrouve la loi de vitesse d'une réaction du premier ordre. On dit qu'il s'agit d'une réaction de pseudo-premier ordre.

IV VARIATION DES CONSTANTES DE VITESSE AVEC LA TEMPERATURE

Pour les réactions qui admettent un ordre, il existe une constante de vitesse k. Généralement, cette constante de vitesse augmente avec la température T.

Un ordre de grandeur : k double de valeur pour une augmentation de la température de 10°C.

La loi empirique d'Arrhénius donne une expression analytique pour cette variation :

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

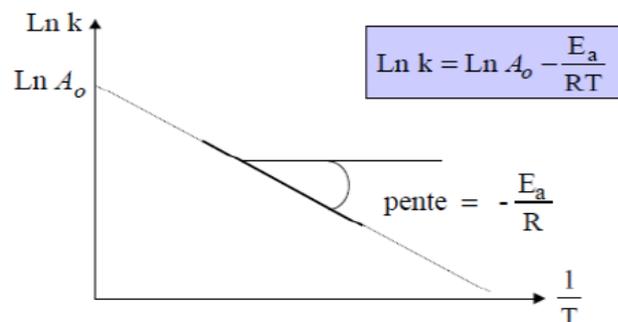
A_0 : est le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius de même unité que K.

T: température en K.

E_a : énergie d'activation (Joule/mol).

R: constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

Cette **loi d'Arrhénius** est vérifiée (plus ou moins) pour un grand nombre de phénomènes physiques ou physico-chimiques activés thermiquement. Un tracé d'**Arrhénius** consiste à porter le logarithme de la grandeur thermiquement activée (ici la constante de vitesse) en fonction de l'inverse de la température.



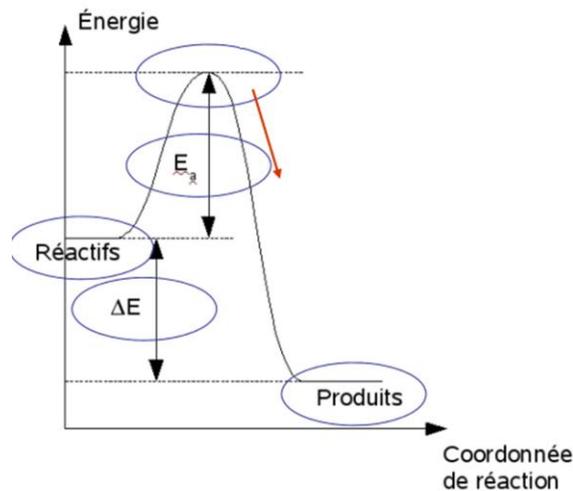
L'interprétation physique de la loi d'**Arrhénius** est la suivante : pour les réactions **bimoléculaires**, la réaction entre A et B nécessite une collision entre une molécule A et une molécule B. À l'issue d'une collision, l'énergie cinétique des molécules est partiellement

transformée en énergie interne du complexe formé lors de la rencontre. Seuls les complexes qui auront emmagasiné une énergie supérieure à l'énergie d'activation E_a pourront réagir.

Or cette fraction est donnée, d'après la loi de Boltzmann, par $\exp(-E_a/RT)$. Si Z est le nombre de collisions par unité de volumes et de temps, alors le nombre de collisions efficaces, c'est à dire conduisant aux produits, s'écrit :

$$k = Z \exp(-E_a/RT)$$

Interprétation de paramètre : Énergie d'activation (E_a) Profil de l'énergie potentielle d'une réaction élémentaire

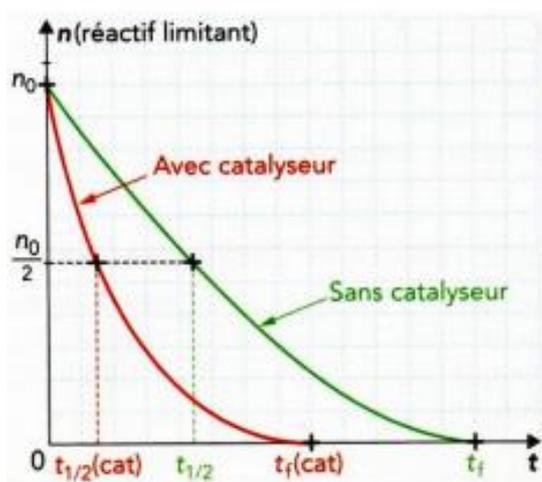


V CATALYSE

Un catalyseur est une espèce chimique dont la présence dans le milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de réaction, mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Ce n'est donc ni un réactif, ni un produit de la réaction, il permet simplement de faciliter la mise en contact des réactifs.

Si l'énergie d'activation E^* est élevée, seule une petite proportion des rencontres entre les molécules sont assez énergétiques pour conduire à la réaction. A l'inverse, si cette énergie est faible, une proportion élevée des molécules peut réagir et la constante de vitesse est élevée. Il résulte que, si l'énergie d'activation d'une réaction peut être abaissée, alors la réaction doit s'effectuer plus rapidement.

Un **catalyseur** est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction en abaissant l'énergie d'activation de l'étape qui détermine la vitesse. Le catalyseur n'intervient pas dans le bilan global de la réaction : en théorie au moins, il est reformé à l'issue de la réaction et peut servir indéfiniment. L'addition d'un catalyseur ne peut pas changer la position d'un équilibre, mais seulement la vitesse à laquelle on atteint cet état d'équilibre.



Deux types de catalyse peuvent être distingués : la **catalyse homogène** (tous les constituants de la réaction, y compris le catalyseur) sont dans une seule et même phase) et la **catalyse hétérogène** (le catalyseur et le mélange réactionnel sont dans deux phases différentes, le cas le plus fréquent étant celui où le catalyseur est un solide, et le mélange réactionnel étant liquide ou gazeux).

Nous traitons ici de la catalyse homogène.

Dans ce type de catalyse, on peut distinguer trois groupes de mécanismes : la catalyse acido-basique, la catalyse redox et la catalyse enzymatique.

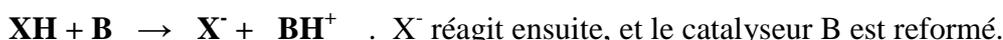
V.1. Catalyse acido-basique.

Un grand nombre de réactions organiques impliquent une catalyse par un acide (H^+ , ou acide de Lewis) ou par une base (OH^- , ou une base de Lewis), ou parfois par les deux. Une catalyse acide implique le transfert d'un proton au substrat :



On peut citer comme exemples de réactions catalysées par des acides la solvolysé des esters, l'estérification, la tautomérie énol-cétone, et l'inversion du saccharose.

La catalyse basique implique le transfert d'un proton du substrat au catalyseur:



On peut citer comme exemple de réactions catalysées par des bases les réactions d'aldolisation et la réaction de Claisen.

V.2. Catalyse redox

La plupart des réactions redox sont des réactions complexes. Elles sont parfois catalysées (accélérées) par la présence d'ions ou de molécules neutres qui interviennent dans leur mécanisme complexe, sans pour autant participer au bilan final.

Citons un exemple, la réaction d'oxydation des iodures par les persulfates :



Cette réaction est catalysée par les ions Fe^{3+} , mais aussi par d'autres ions des métaux de transition. Le mécanisme de ces réactions est imparfaitement connu, mais on peut supposer qu'intervient transitoirement le couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0 = 0,77 \text{ V}$). Par comparaison,

le potentiel redox E^0 du couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ est égal à 2,01 V et celui du couple I_2/I^- est égal à 0,54 V.

V.3. Catalyse enzymatique :

Il s'agit de réactions biologiques (in vivo ou in vitro) faisant intervenir un catalyseur appelé enzyme (E) au contact duquel un substrat (S) va se transformer en produits (P). Le mécanisme le plus simple qui explique le rôle de ce catalyseur particulier est le suivant :



ES représente un complexe transitoire formé lorsque le substrat biologique est fixé sur l'enzyme. Si on applique l'AEQS à ce complexe, il vient :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

La vitesse de la réaction est définie par $v = k_2 [ES]$

$$\text{D'où } v = \frac{k_2 k_1 [S][E]}{k_{-1} + k_2}$$

Ce que l'on connaît, c'est $[E]_0 = [E] + [ES] = [E] \left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \right)$.

D'où

$$[E] = [E]_0 \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_1 k_2 [S][E]_0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 [S][E]_0}{K_m + [S]}$$

C'est l'équation de Michaelis-Menten. Dans cette expression, la constante K_m est la constante de Michaelis :

$$K_m = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

Références bibliographiques

1. Thermodynamique et cinétique chimique, résumés des cours et exercices corrigés, Paul-Louis Fabre 2015.
2. Cinétique chimique et catalyse, Abderrahim choukchou- Braham mohamed amine didi.

