

Cinétique chimique : aspects microscopiques et catalyse

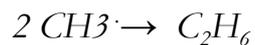
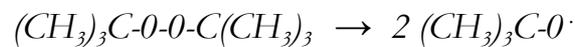
I Réactions simples et réactions complexes

Exemple : Décomposition thermique du peroxyde de ditertiobutyle (phase gazeuse)



Equation-bilan stoechiométrique

Décomposable en une succession d'actes élémentaires irréductibles à l'échelle moléculaire : **réactions simples**

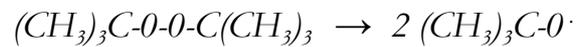


Ensemble des réactions simples (ou **étapes élémentaires**) : **mécanisme** de la transformation chimique d'équation –bilan **1** qui est **une réaction complexe**.

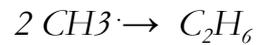
I Réactions simples et réactions complexes

Les réactions simples

Molécularité d'une réaction simple : nombre de particules réactives participant à cette réaction.



molécularité = 1 : **monomoléculaires**



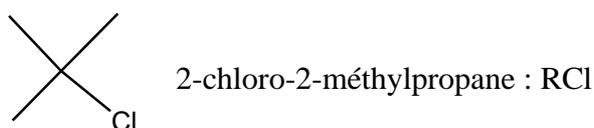
molécularité = 2 : **bimoléculaire**

L'ordre global des réactions simples est égal à la molécularité
(loi de Van't Hoff)

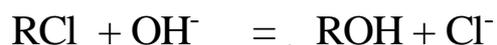
Les réactions complexes

- plusieurs étapes élémentaires
- font apparaître des espèces chimiques transitoires n'intervenant pas dans l'équation bilan stoechiométrique : **intermédiaires réactionnels**.

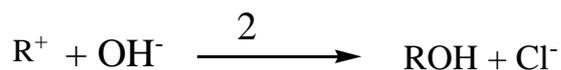
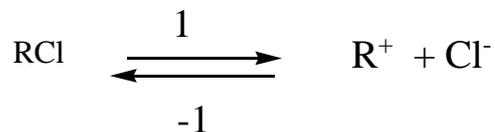
Exemple : réaction SN1



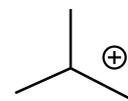
Equation bilan :



Mécanisme :



intermédiaire : R⁺ carbocation tertio-butyle



Espèce instable (thermodynamiquement et cinétiquement)

En chimie organique : carbocations, carbanions, carboradicaux

Loi de Van't Hoff et A.E.Q.S. (Bodenstein) :

mènent à :

$$r = \frac{k_1[RCl]}{1+k_1[RCl]/k_2[OH]} \quad \underline{\text{réaction sans ordre}}$$

Observations expérimentales :

- la réaction est d'ordre 1 par rapport à RCl
- la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration en ions hydroxydes

Conclusion :

Le rapport au dénominateur est donc très petit devant 1 (vitesse de -1 faible devant celle 2)

$$r = k_1[RCl]$$

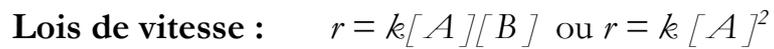
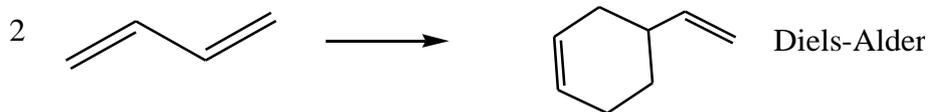
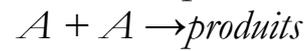
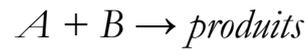
La vitesse de la réaction globale est celle de la réaction 1
La réaction est l'étape **cinétiquement déterminante**

un intérêt fondamental de la recherche d'ordre :
trouver l'étape cinétiquement déterminante pour pouvoir influencer sur la vitesse de la réaction globale

II Exemples de réactions simples

Les réactions simples bimoléculaires

Exemples :



Conforme à l'expérience

L'ordre global des réactions simples bimoléculaires est égal à la molécularité
(loi de Van't Hoff)

Modèles théoriques

Théorie élémentaire des collisions

Réaction entre 2 molécules A sphériques identiques en phase gaz

Nombre de collisions par unité de volume et de temps

$$Z_{AA} = 2 n_A^2 \sigma_A^2 (\pi RT/MA)^{1/2}$$

n_A : nombre de molécules A par unité de volume

On retrouve l'influence de la concentration **mais** :

$$Z_{AA} \text{ ordre de grandeur } 10^{32} \text{ collisions.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Soit : constantes de vitesse de l'ordre $10^8 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

EXPLOSIVES !

Théorie des collisions réactives

Pour conduire à une réaction chimique effective, l'énergie de la collision doit dépasser une valeur de seuil E

Statistique de MAXWELL-BOLTZMANN

Pour deux molécules A et B différentes, la vitesse s'écrit :

$$r = n_A n_B \sigma_{AB}^2 (8\pi RT/\mu)^{1/2} \exp(-E/RT)$$

$$\text{Constante de vitesse : } k = Z_0 \exp(-E/RT)$$

Formellement cohérente avec la loi expérimentale d'ARRHENIUS :

$$k_{\text{exp}} = A \exp(-Ea/RT) \quad \text{mais,}$$

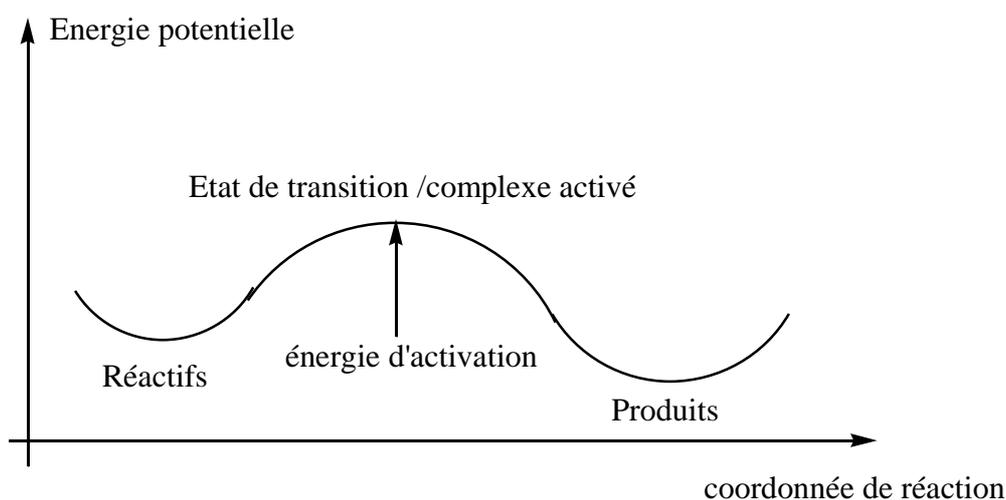
Valeurs de A observées inférieures, en général de plusieurs puissances de 10, à Z_0

<p>Nécessité d'études plus approfondies : théorie du complexe activé</p>

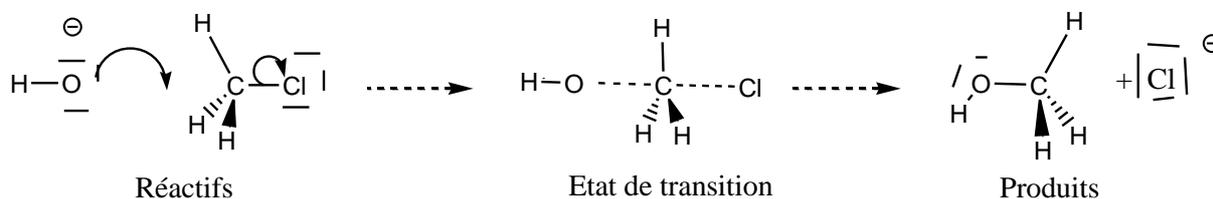
Théorie du complexe activé

Différents apports expérimentaux et théoriques qui ont contribué à l'établir, puis à la valider

Expérimentaux	Théoriques
<p style="text-align: center;">Analyses spectroscopiques (RMN, Raman, IR...)</p> <p style="text-align: center;">Jets moléculaires (Nobel 1986)</p> <p style="text-align: center;">Laser femtoseconde</p>	<p style="text-align: center;">Thermodynamique statistique</p> <p style="text-align: center;">Chimie quantique</p> <p style="text-align: center;">Dynamique moléculaire</p>



Exemple : réaction SN2



Etat de transition (maximum Ep, non isolable)	\neq	Intermédiaire réactionnel (minimum relatif Ep, isolable)
---	--------	--

Principe de microréversibilité : le chemin réactionnel est le même quel que soit le sens d'évolution de la réaction

Formule de Eyring :

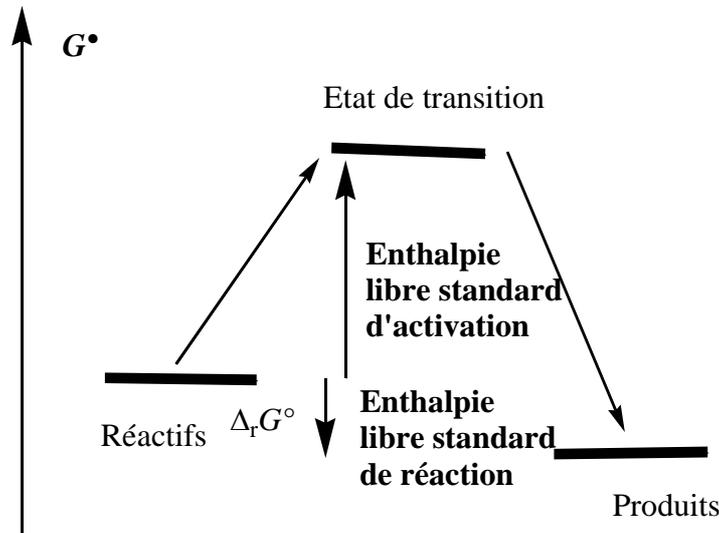
Réaction : $A+B \rightarrow \text{produits}$

$$k = (k_B T / C^\circ h) \exp(\Delta_r^\ddagger S^\circ / R) \exp(-\Delta_r^\ddagger H^\circ / RT)$$

(système idéal défini dans l'échelle des concentrations)

$\Delta_r^\ddagger H^\circ$ et $\Delta_r^\ddagger S^\circ$: **enthalpie et entropie standard d'activation**

$\Delta_r^\ddagger G^\circ = \Delta_r^\ddagger H^\circ - T \Delta_r^\ddagger S^\circ$: **enthalpie libre standard d'activation**



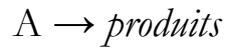
Principaux résultats

Energie d'activation et Enthalpie standard d'activation en bon accord
Bon ordre de grandeur de \mathcal{A}

Pour avoir réaction, il est nécessaire de surmonter non pas seulement une barrière d'énergie, mais une barrière d'enthalpie libre

Le déroulement favorable de la réaction nécessite d'atteindre une configuration favorable accompagnée par un changement d'entropie

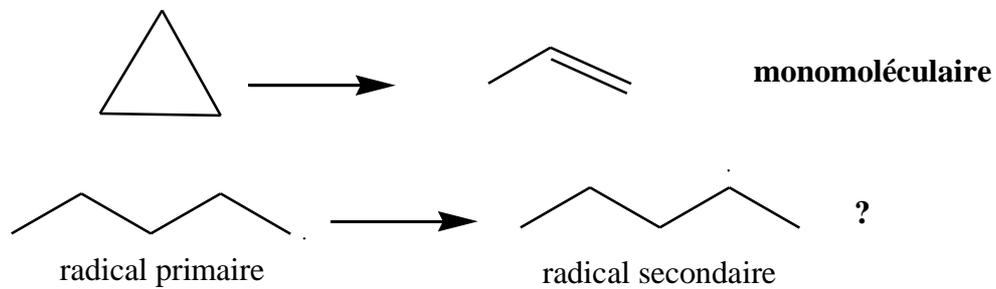
Les réactions simples monomoléculaires



$$\text{Loi de VAN'T HOFF : } r = k [A]$$

PAS SI SIMPLES !

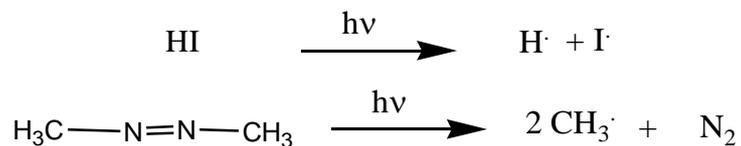
Exemples :



Ne consistent que très rarement en une transformation spontanée
(\neq désintégrations radioactives)

L'espèce chimique A doit, en général, être activée

Réactions photochimiques

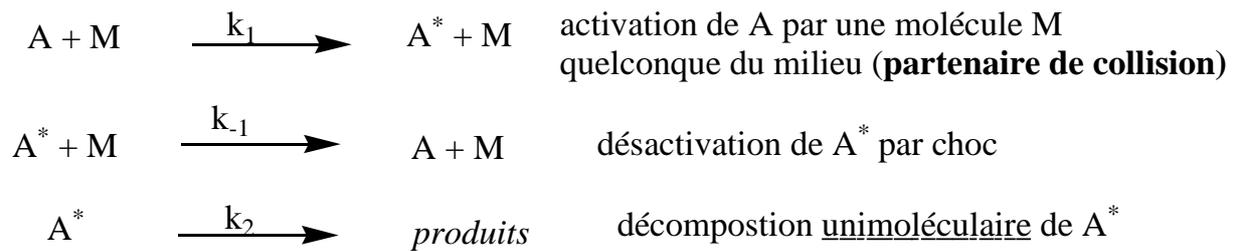


r dépend de l'intensité lumineuse I

Réactions thermiques

Théorie de Lindemann : l'activation se fait par choc

$A \rightarrow \text{produits}$ (phase gazeuse)
Se décompose en trois étapes



Application de l' A.E.Q.S. à A^*

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Premier terme du dénominateur prépondérant : « hautes pressions », particules complexes

$$r = k [A]$$

Loi de VAN'T HOFF vérifiée

Deuxième terme prépondérant : « basses pressions », molécules diatomiques

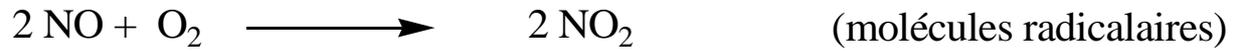
$$r = k_1 [A][M]$$

Ordre global 2

Bons résultats *qualitatifs*

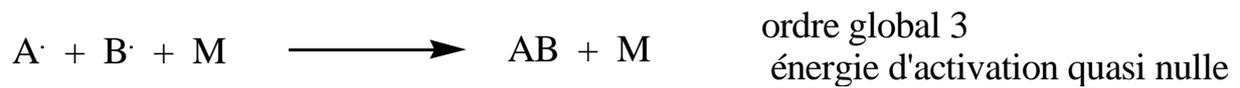
Réactions simples trimoléculaires

Choc simultané de trois particules peu probable, très rare :



En revanche, les recombinaisons de radicaux atomiques sont d'ordre 3

Interprétation :



La formation de AB libère l'énergie de dissociation de cette molécule

La molécule M emporte une partie de l'énergie libérée par le choc entre
A· et B·