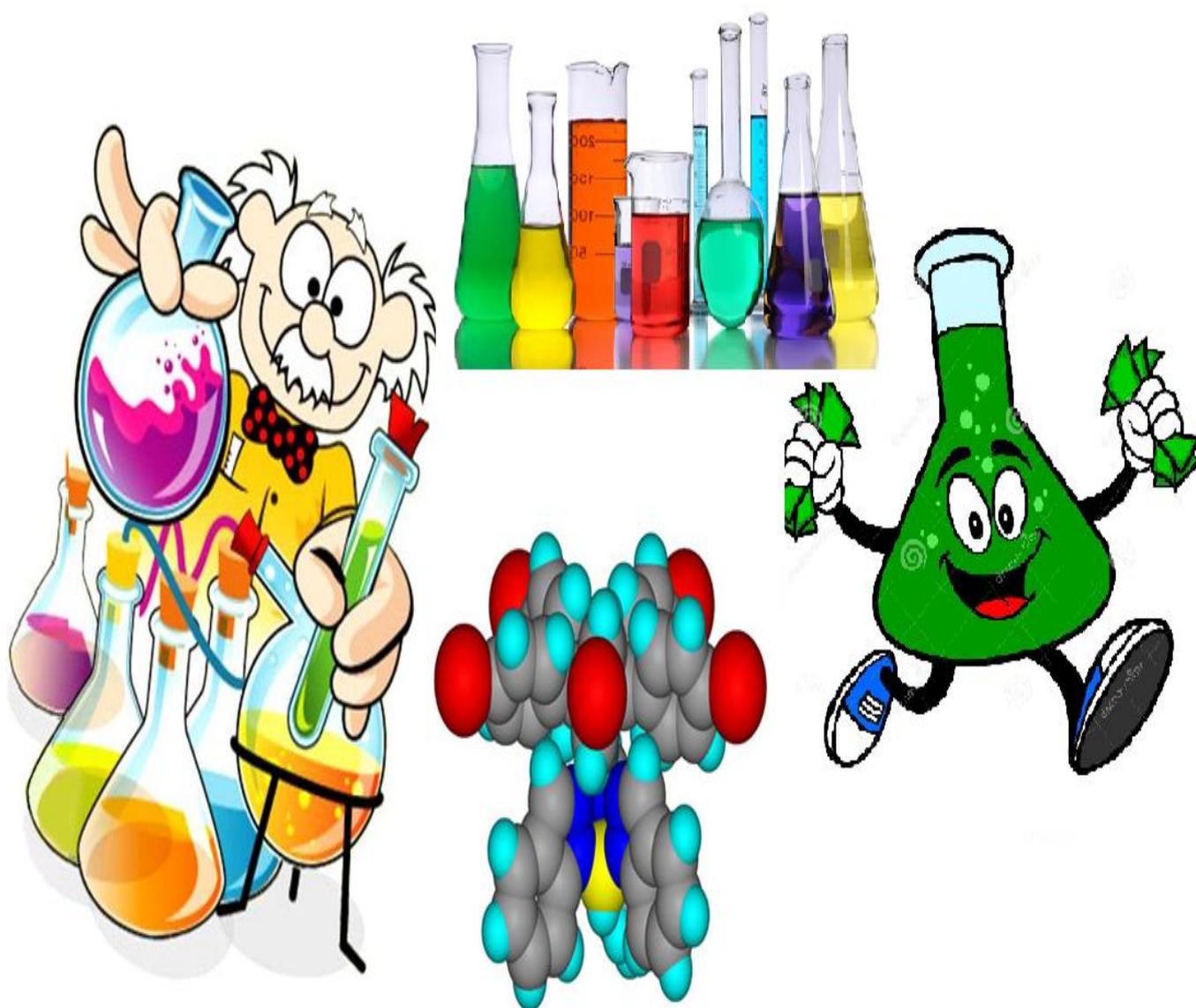


Université A. Mira de Bejaia
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



جامعة بجاية
Tasdawit n' Bgayet
Université de Béjaïa

Cours de Cinétique chimique



BOUNOURI Yassine

2019-2020

Préface

Le présent polycopié de cours, est destiné principalement aux étudiants L2 Chimie (Semestre IV).

Il peut servir également aux étudiants en génie chimique et à ceux de biologie ou de pharmacie.

Ce polycopié porte principalement sur les notions fondamentales de la cinétique chimique homogène et hétérogène, et de la catalyse qu'elle soit également homogène ou hétérogène.

Les cours sont conformes au programme officiel, et ils sont présentés de façon simplifiée, avec une série d'exercices d'application à la fin de chaque chapitre.

Ce manuscrit est composé de deux parties :

Partie I : Réactions chimiques homogènes

Chapitre 1 : Vitesse des réactions.

Chapitre 2 : Réactions d'ordre simple.

Chapitre 3 : Réactions composées.

Chapitre 4 : Théorie de l'acte élémentaire

Chapitre 5 : Catalyse homogène

Partie II : Réactions chimiques hétérogènes

Chapitre 1 : Réactions hétérogènes

Chapitre 2 : Catalyse hétérogène

SOMMAIRE

Introduction	1
<u>Partie I : Réactions chimiques homogènes</u>	
Chapitre 1 : Vitesse des réactions	
I.1. Définition	2
I.1.2. Expression de la vitesse.....	2
I.1.2.1. Vitesse moyenne de réaction	3
I.1.2.2. Vitesse instantanée.....	3
I.1.2.3. Vitesse globale de la réaction.....	4
I.1.2.4. Vitesse spécifique.....	4
I.1.3. Méthodes expérimentales de détermination de la vitesse de réaction.....	4
I.1.3.1. Méthode chimique.....	4
I.1.3.2. Méthodes physiques.....	5
I.1.4. Ordre et molécularité.....	6
I.1.5. Réaction élémentaire et réaction composée.....	6
I.1.6. Loi d'Arrhenius : Influence de la température sur la vitesse de la réaction.....	7
I.1.7. Energie d'activation.....	7
I.1.7.1. Détermination de l'énergie d'activation.....	8
Série d'exercices N°1.....	9
Chapitre 2 : Réactions d'ordre simple	
I.2.1. Réaction d'ordre nul.....	10
I.2.2. Réaction de premier ordre.....	11
I.2.3. Réaction de second ordre.....	12
I.2.4. Réaction de troisième ordre.....	13
I.2.5. Réaction d'ordre n.....	14
I.2.6. Méthodes de détermination de l'ordre.....	14
I. 2.6.1. Méthode Intégrale.....	14
I. 2.6.2. Méthode différentielle.....	14
I. 2.6.3. Méthode des vitesses initiales.....	15
I. 2.6.4. Méthode de temps de demie réaction.....	16
I. 2.6.5. Méthode d'isolement d'Oswald.....	16
Série d'exercices N°2.....	18
Chapitre 3 : Réactions composées	
I. 3. Introduction.....	19
I. 3.1. Réactions successives ou consécutives.....	19
I. 3.2. Réactions parallèles.....	22

I.3.3. Réactions opposées (réversibles).....	24
I.3.4. Réactions complexes.....	25
I.3.4.1. Méthodes d'approximation.....	26
I.3.4.1.1. Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S).....	26
I.3.4.1.2. Principe de l'étape déterminante.....	26
I.3.5. Réactions complexes avec état stationnaire des composés intermédiaires.....	27
I.3.6. Réactions par stade (à séquence ouverte).....	27
I.3.7. Réactions en chaînes (à séquence fermée).....	28
I.3.7.1. Définition et classification.....	28
I.3.7.2. Réactions en chaînes linaires.....	28
I.3.7.3. Réactions en chaînes à ramifications directes.....	28
I.3.7.4. Réactions en chaînes à ramifications indirectes.....	29
I.3.7.5. Caractéristique des différentes étapes d'une réaction en chaîne.....	29
I.3.7.5.1. Réaction d'initiation.....	29
I.3.7.5.2. Réactions de propagation.....	29
I.3.7.5.3. Réaction de rupture.....	30
I.3.7.6. Longueur de la chaîne (λ).....	30
I.3.8. Combinaisons des réactions composées.....	32
Série d'exercices N°3.....	33
Chapitre 4 : Théorie de l'acte élémentaire (Théories de la cinétique chimique)	
I.4.1. Théorie des collisions.....	34
I.4.2. Réaction de pseudo mon-moléculaire (Théorie de Lindemann-Hinshelwood).....	35
I.4.3. Théorie du complexe activé.....	37
I.4.4. Modes d'activation.....	39
I.4.4.1. Activation thermique.....	39
I.4.4.2. Activation photochimique.....	40
Série d'exercices N°4.....	41
Chapitre 5 : Catalyse homogène	
I.5.1. Ordre de la réaction par rapport au catalyseur.....	42
I.5.2. Catalyse acido-basique.....	43
I.5.3. Catalyse redox.....	45
I.5.4. Catalyse enzymatique.....	46
I.5.4.1. Définition des enzymes.....	46
I.5.4.2. Cinétique de la catalyse enzymatique.....	46
I.5.4.3. Détermination de la constante de Michaëlis.....	47
I.5.4.4. Influence du pH et de la température sur la cinétique enzymatique.....	48

I.5.5. Inhibition.....	49
I.5.5.1. Inhibiteurs compétitifs.....	49
I.5.5.2. Inhibiteurs non-compétitifs.....	49
I.5.5.3. Inhibiteur incompétitif.....	50
Série d'exercices N°5.....	51

Partie II : Réactions chimiques hétérogènes

Chapitre 1 : Réactions hétérogènes

II.1.1. Méthodes d'étude.....	52
II.1.1.1. Thermogravimétrie (TG).....	52
II.1.1.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	53
II.1.1.3. La manométrie.....	53
II.1.1.4. Dilatométrie.....	54
II.1.2. La nucléation.....	54
II.1.2.1. Nucléation homogène.....	55
II.1.2.2. Nucléation hétérogène.....	55
II.1.2.3. Loi de la nucléation.....	55
II.1.2.3.1. Lois du premier ordre.....	56
II.1.2.3.2. Lois puissance.....	56
II.1.2.4. Germination en chaîne.....	56
II.1.3. Phénomène de diffusion.....	57
II.1.3.1. Equation de diffusion (lois de Fick).....	57
II.1.3.1.1. Première loi de Fick.....	57
II.1.3.1.2. Deuxième loi de Fick.....	59
II.1.4. Cinétique d'une réaction par polarimétrie.....	60
II.1.5. Adsorption d'un soluté sur solide.....	61
II.1.5. 1. Cinétique d'adsorption.....	61
II.1.5. 2. Cinétique de désorption.....	62
Série d'exercices N°1.....	63

Chapitre 2 : Catalyse hétérogène

II.2. Introduction.....	64
II.2.1. Etudes physico-chimiques des catalyseurs.....	65
II.2.2. Mécanismes d'action.....	65
II.2.3. Caractérisation des catalyseurs par adsorption.....	66
II.2. 3.1. Adsorption physique.....	66
II.2. 3.2. Adsorption chimique.....	67
II.2.3.3. Isotherme d'équilibre d'adsorption.....	67

II.2.3.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	68
II.2.3.4. 1. Modèle de BET	68
II.2.3.4. 2. Modèle de Langmuir.....	69
II.2.3.4. 3. Modèle de Freundlich.....	72
II.2.4. Cinétique de catalyse hétérogène.....	73
II.2.5. Energies d'activation des réactions catalysées.....	74
II.2.6. Influence de la température.....	74
Série d'exercices N°2.....	75

Bibliographie

ANNEXE

Corrigés abrégés des séries de TD

Introduction

Traditionnellement, la cinétique est considérée comme une branche de la chimie physique. Toutefois, elle est un sujet fédérateur qui couvre l'ensemble de la chimie et de nombreux aspects de la biochimie et de la biologie. Il revêt également une importance primordiale dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

En réalité, on distingue deux types de cinétique : la cinétique physique, qui s'intéresse à la façon dont les réactifs s'approchent l'un de l'autre (par diffusion, migration ou convection) et la cinétique chimique dont le but est la compréhension de la façon avec laquelle se produisent les commutations de liaisons entre les réactifs et les produits.

La cinétique chimique permet de mesurer les vitesses de réaction et l'analyse des données expérimentales au sein d'un système soumis à des transformations chimiques. Elle a trois objectifs principaux :

- 1) Mesurer les vitesses de réaction dans divers types de réacteurs.
- 2) Prédire les facteurs pouvant influencer la vitesse de réaction tels que : la température, la pression, la concentration, présence de catalyseurs, ...
- 3) Relier la vitesse de réaction au mécanisme de la réaction qui est une succession de réactions élémentaires.

Selon la nature mono ou polyphasée du système, on distingue deux grandes classes de la cinétique :

- **Cinétique homogène** : La réaction se passe complètement dans une seule phase (phase liquide ou phase gazeuse)
- **Cinétique hétérogène** : Le milieu réactionnel compte 2 ou plusieurs phases et la réaction chimique s'effectue à l'interface de deux phases (surface de contact entre les deux phases).

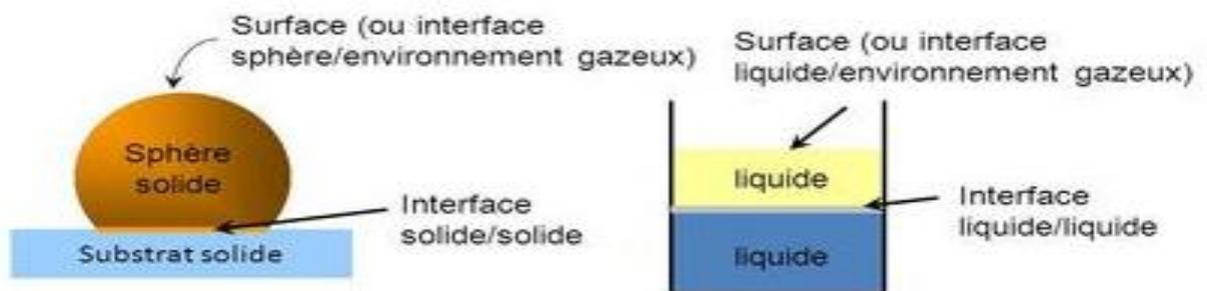


Figure I. 1 : Surface de contact entre deux phases

Chapitre 1 : Vitesse des réactions

I.1. Définition : La vitesse d'une réaction représente la quantité de réactifs transformés ou la quantité de produits formés par unité de temps. Pour évaluer quantitativement la rapidité d'une réaction chimique, nous avons besoin de déterminer la vitesse de réaction, qui représente la variation de la quantité de matière des réactifs ou des produits de réaction en fonction du temps. Elle peut être exprimée en fonction de n (nombre de moles), de C (concentration molaire) ou p (pression).

La figure I. 2 illustre la variation de la quantité de matière en fonction du temps et permet de calculer la vitesse d'une réaction.

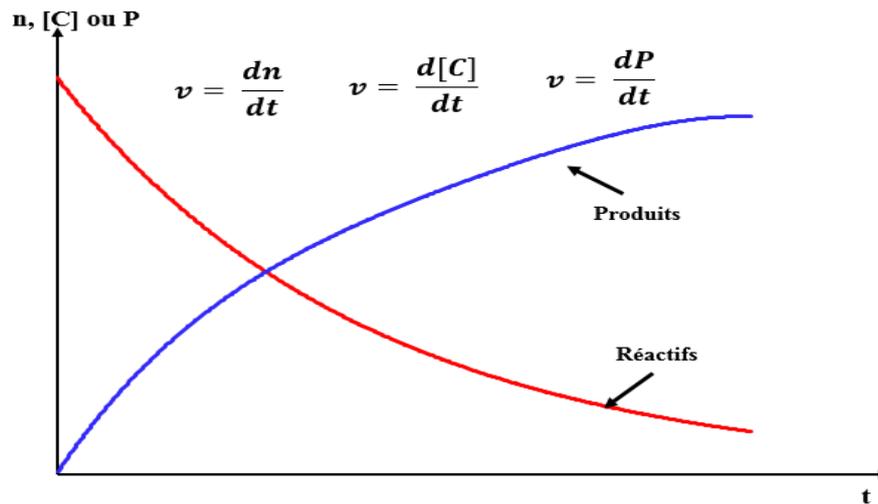
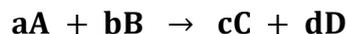


Figure I. 2 : L'évolution de la quantité de matière en fonction du temps

I.1.2. Expression de la vitesse

Soit la réaction chimique dont l'équation bilan s'écrit :



Avec :

a , b , c et d coefficients stœchiométriques

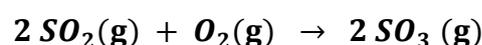
La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par rapport à la disparition d'un réactif ou bien par rapport à l'apparition d'un produit par unité de temps :

$$v_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}, v_B = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}, v_C = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}, v_D = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Dans le cas où on introduit le degré d'avancement de la réaction ξ , la vitesse se définit par :

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

Exemple : Réaction d'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) en phase gazeuse :



La vitesse de formation de trioxyde de soufre correspond au nombre de moles de SO_3 qui se forment pendant l'unité de temps, ou encore la vitesse de disparition de l'oxygène est égale au nombre de moles d'oxygène qui disparaissent pendant l'unité de temps t .

$$v_{SO_3} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_3]}{dt}, v_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt}, v_{SO_2} = -\frac{1}{2} \frac{d[SO_2]}{dt}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, il apparaît que la vitesse d'apparition de trioxyde de soufre est 2 fois plus grande que celle de disparition de l'oxygène : $v_{SO_3} = v_{SO_2} = 2v_{O_2}$

I.1.2.1. Vitesse moyenne de réaction

Soit la réaction : $A \rightarrow B$, et soient $[B]_1$ et $[B]_2$ les concentrations du produit B aux instants t_1 et t_2 .

La vitesse moyenne de formation d'un produit B entre les instants t_1 et t_2 est donnée par l'expression :

$$v_{moy} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

La figure I. 3 illustre la méthode de calcul de la vitesse moyenne graphiquement.

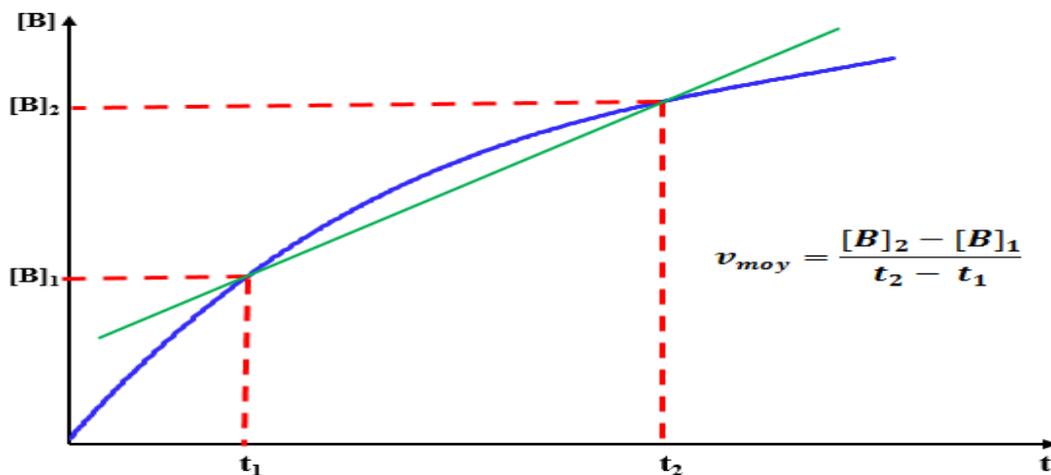


Figure I. 3 : Vitesse moyenne

I.1.2.2. Vitesse instantanée

La vitesse instantanée V_i représente la vitesse de la réaction à un instant bien précis t_i , elle est

définie par :

$$v_i = \frac{d[B]}{dt}$$

Graphiquement, elle est égale à la pente de la tangente de la courbe au point considéré, comme illustré sur la figure I. 4.

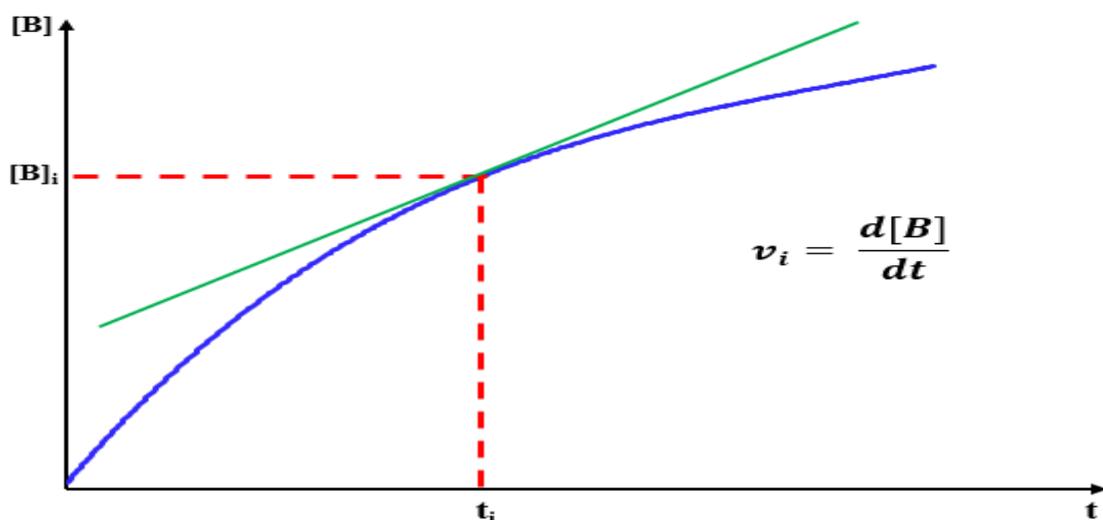
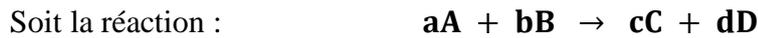


Figure I. 4 : Vitesse instantanée

I.1.2.3. Vitesse globale de la réaction

Par définition, la vitesse globale v d'une réaction est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction ξ :



La vitesse globale v de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{en mol l}^{-1}/\text{temps}$$

I.1.2.4. Vitesse spécifique : La vitesse de réaction est une grandeur extensive (sa valeur dépend du volume du système). Afin de s'affranchir de ce problème, on définit la vitesse volumique de réaction qui est une grandeur intensive. Elle représente la vitesse reportée à l'unité de volume du système réactionnel.

$$V_i = \frac{1}{V} v_i$$

Où :

V_i : vitesse spécifique

v_i : vitesse de la substance i

V : volume

Dans le cas d'une réaction isochore ($V = \text{Cst}$), pour les réactifs on a :

$$v_i = \frac{1}{V} v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d(n_i/V)}{dt} = -\frac{dC_i}{dt}$$

Pour les réactions en phase gazeuse : $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \Rightarrow C_i = \frac{P_i}{RT}$

$$v_i = -\frac{dC_i}{dt} = -\frac{d\left(\frac{P_i}{RT}\right)}{dt} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dt}$$

I.1.3. Méthodes expérimentales de détermination de la vitesse de réaction

Soit la réaction : $\mathbf{A + B \rightarrow C + D}$

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

Pour déterminer la vitesse d'une réaction, il suffit de mesurer en fonction du temps la concentration d'un réactif ou d'un produit. Les méthodes permettant de suivre l'évolution d'une transformation chimique sont de deux types :

I.1.3.1. Méthode chimique

On utilise souvent des méthodes de dosage chimique pour les substances ayant une propriété acido-basique ou oxydoréductrice. Cette méthode est peu commode pour les raisons suivantes :

- L'étude est effectuée en discontinu ;
- Il faut effectuer des prélèvements dans le milieu réactionnel ;
- Il faut travailler sur des quantités relativement importantes ;

I.1.3.2. Méthodes physiques

Ces méthodes sont utilisées lorsque certaines grandeurs physiques dépendent de la concentration de certaines espèces peuvent être mesurés dans le milieu réactionnel. Les méthodes physiques les plus utilisées sont exposées ci-dessous :

a) Conductimétrie

Pour les milieux réactionnels contenant des ions subissant une transformation, la mesure de la conductivité permet d'accéder à la concentration de ces ions par la relation :

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i$$

σ : Conductivité de la solution en $S.m^{-1}$

λ_i : Conductivité ionique molaire des ions en $S.m^2.mol^{-1}$

C_i : Concentration molaire des ions en $mol.L^{-1}$

b) Mesure de pression

Dans le cas des réactions qui s'effectuent en phase gazeuse à volume et température constants, on assimile le système à un mélange idéal de gaz parfaits :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT = CRT \text{ donc } P = CRT$$

c) Potentiométrie : Cette méthode est appliquée dans le cas des réactions d'oxydo-réduction.

d) pH-métrie : elle est utilisée lorsque le pH de la solution varie en cours de réaction. Dans le cas des milieux contenant les ions $[H_3O^+]$, la mesure du pH donne accès à la concentration de ces ions.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

e) Spectrophotométrie : Pour la réaction qui met en jeu une espèce qui absorbe les radiations (infrarouge, spectre visible ou ultraviolet), la mesure de l'absorbance de la solution nous permet de mesurer la concentration de cette espèce et de suivre la réaction, par l'application de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum \epsilon_i l c_i$$

Avec :

A : Absorbance

ϵ_i : Coefficient d'extinction (d'absorption) molaire de l'espèce en $(L.mol^{-1}.dm^{-1})$.

C_i : Concentration molaire de l'espèce absorbante i en $(mol.L^{-1})$

l : la largeur de cuve en dm

Expérimentalement, la vitesse d'une réaction peut être mesurée par différentes manières. Afin de choisir la méthode la plus appropriée, il faut tenir compte de l'état physique de la substance à mesurer. Le [Tableau 1](#) présente les différentes méthodes utilisées pour mesurer la quantité de matière transformée ou formée et les méthodes de calcul de la vitesse de réaction en fonction de l'état physique de la substance à mesurer.

Tableau 1 : Méthodes de mesure d'une quantité de matière en fonction de l'état physique de la substance et formule de calcul de la vitesse.

État physique de la substance	Mesure de la quantité de matière	Calcul de vitesse	Unité la vitesse
Solide	Masse, nombre de particules	$Vitesse = \frac{\Delta masse}{\Delta temps}$	g/s
		$Vitesse = \frac{\Delta nombre\ de\ particules}{\Delta temps}$	mol /s
Liquide	Volume, masse, nombre de particules	$Vitesse = \frac{\Delta volume}{\Delta temps}$	L/s ou ml/s
Gaz	Pression, volume, masse, concentration, nombre de particules	$Vitesse = \frac{\Delta pression}{\Delta temps}$	Pa/s
Solution aqueuse	Concentration	$Vitesse = \frac{\Delta Concentration\ molaire}{\Delta temps}$	mol/L. s

I.1.4. Ordre et molécularité

- **L'ordre de réaction** représente l'influence d'un réactif dans la cinétique de la réaction. L'expérience a montré que la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la concentration des réactifs.

Considérons une réaction dont l'équation bilan s'écrit : **a. A + b. B → c. C + d. D**

La vitesse de cette réaction peut se mettre sous une forme simple de type :

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

Avec :

v : vitesse de réaction

k : Constante de vitesse; elle dépend de la température et elle est calculable grâce à la loi d'Arrhenius.

n : Ordre partiel de réaction par rapport à A

m : Ordre partiel de réaction par rapport à B

Généralement l'ordre est un entier positif (1, 2, 3), comme il peut être nul, ou fractionnaire (1/2, 1/3, 3/4, ...). Dans le cas d'une réaction à plusieurs réactifs, l'ordre global de la réaction est :

$$n = \sum_i n_i$$

- **La molécularité** est un concept théorique, qui est défini comme le nombre exact d'entités moléculaires (atomes, molécules, ions, ...) des réactifs qui entrent simultanément en collision lors d'une réaction élémentaire pour donner les produits de réaction.

$$\sum (\text{coefficients stœchiométriques des réactifs}) = \text{molécularité}$$

Pour l'équation bilan précédente, la molécularité = a + b.

I.1.5. Réaction élémentaire et réaction composée

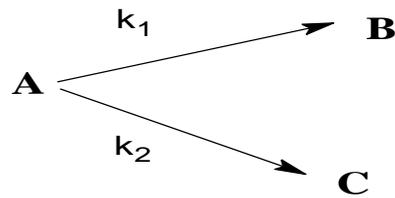
- Une réaction élémentaire est une réaction simple qu'on ne peut plus dissocier en d'autres étapes plus simples. Elle se produit en une seule étape, et passe par un seul état de transition.

- Une réaction composée est la somme de 2 réactions simples ou plus. Il peut s'agir de :

a) Réaction réversible : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

b) Réaction successive : $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C \xrightarrow{K_3} D$

c) Réaction parallèle :



I.1.6. Loi d'Arrhenius : Influence de la température sur la vitesse de la réaction

Dans la plupart des cas une augmentation de température entraîne une augmentation de la vitesse de la réaction chimique. Cet effet se manifeste par une variation de la constante de vitesse k avec la température selon l'équation d'Arrhenius :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Avec :

k : Constante de vitesse ou (coefficient de vitesse) ;

T : Température en K (kelvin) ;

A : Facteur préexponentiel (facteur de fréquence)

R : Constante des gaz parfaits

E_a : Energie d'activation.

La forme de la loi d'Arrhenius montre que la constante de vitesse k augmente avec l'augmentation de la température, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de réaction.

I.1.7. Energie d'activation

Elle correspond à la quantité d'énergie qui doit être apportée à un système chimique pour que la réaction ait lieu. Elle est de nature thermique et elle est toujours positive.

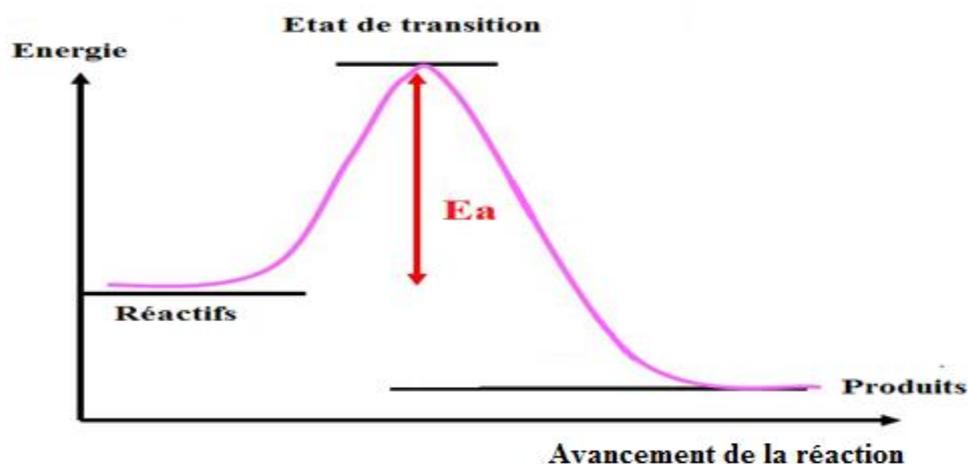


Figure I. 5 : Variation de l'énergie du système réactionnel en fonction des coordonnées de la réaction.

I.1.7.1. Détermination de l'énergie d'activation

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la valeur de l'énergie d'activation :

a) **Méthode graphique** : par l'utilisation de l'équation d'Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$

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

Pour cela, il faut disposer de plusieurs valeurs du coefficient de vitesse déterminées à des températures différentes sur une plage assez large. La vérification de l'alignement des points $\ln(k) = f(1/T)$ permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation.

$$\tan(\alpha) = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -R \tan(\alpha)$$

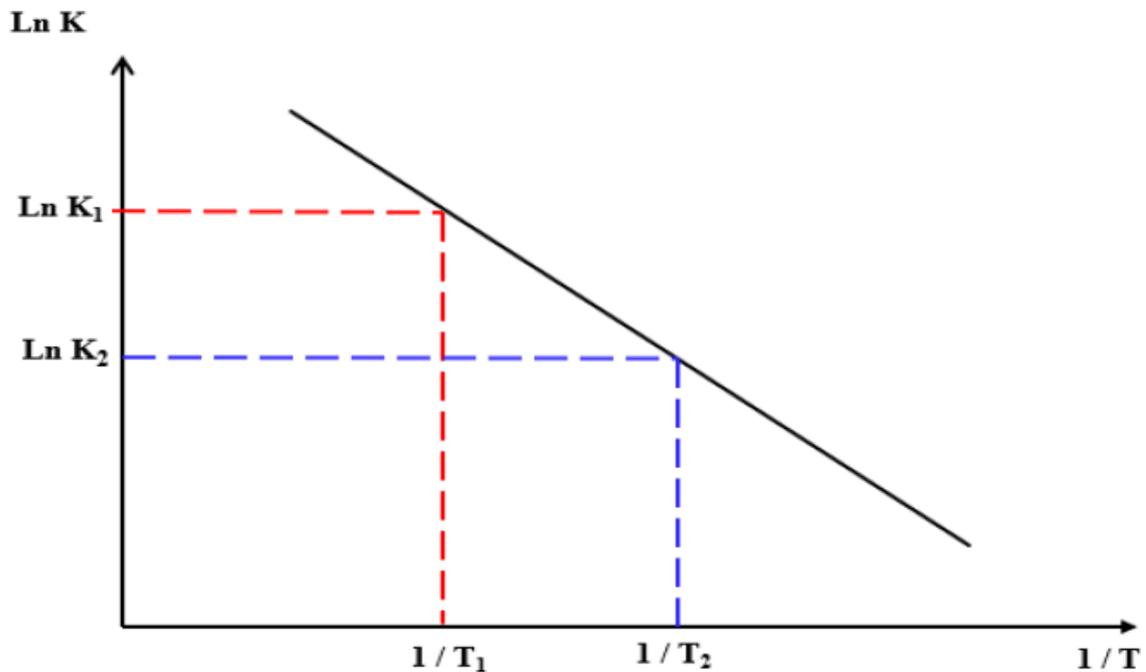


Figure I. 6 : Détermination de l'énergie d'activation

b) Méthode de calcul

Cette méthode consiste à mesurer la vitesse de réaction à deux températures différentes.

En admettant que la réaction ait bien un comportement d'Arrhenius, on peut écrire :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

La soustraction de ces deux expressions membre à membre, donne :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

D'où l'on tire :

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \times \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Série d'exercices N°1

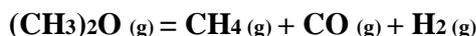
Exercice 1 :

Soit la réaction : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$

- Pourquoi mesurer la pression ne serait pas une bonne méthode pour déterminer la vitesse de cette réaction ?
- Calcule la vitesse de réaction en mol HCl/s sachant que 1,2 g de HCl(g) sont produits en 2,0 minutes ?
- Si la vitesse de consommation de l'hydrogène est de 0,200 l/mn, quelle est la vitesse de production de l'acide chlorhydrique ?

Exercice 2 :

La vitesse de décomposition de l'oxyde de méthyle est d'ordre 1 :



Initialement seul l'oxyde de méthyle est présent, et la pression régnant dans le récipient est $P_0 = 300$ mmHg. A $t = 10$ s, la pression devient égale à $P = 308,1$ mmHg.

Calculer la constante de vitesse associée à cette réaction et le temps de demi-réaction ?

Exercice 3 :

$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ est une réaction qui se déroule en phase gazeuse dans un récipient à volume constant et à température T. P étant la pression totale dans le mélange en moment t.

Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de la variation de pression dp/dt ?

Exercice 4 :

On étudie la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. On obtient les résultats suivants :

t (h)	0	0,5	1	2	4	5
H_2O_2 (mol. L^{-1})	1	0,79	0,63	0,40	0,16	0,1

- Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre $t = 0$ et 2 h et entre $t = 0,5$ et 4 h, graphiquement et par calcul ?
- Déterminer la vitesse de la réaction à l'instant $t = 0$ et 1h ?
- Quel sera le volume d'oxygène dégagé lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-1}(\text{mol. L}^{-1})$?

Exercice 5 :

Soit la réaction : $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$

Elle est d'ordre total 2 et on note k sa constante de vitesse. On a établi les résultats expérimentaux suivants :

T (°C)	0	6	12	18	24	30
k ($\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) $\cdot 10^{-5}$	5,6	11,8	24,5	48,8	100	208

Déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que son facteur de fréquence ?

Chapitre 2 : Réactions d'ordre simple

L'objet de ce chapitre est de mettre en évidence les relations qui existent entre les concentrations des réactifs et le temps : $C = f(t)$

Soit la réaction : $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow \lambda L + \mu M$

La vitesse de cette réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{-1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = k_n [A]^p [B]^q [C]^r$$

Où :

k_n : Constante de vitesse du $n^{\text{ième}}$ ordre, qui mesure la rapidité de la réaction ;

n : Ordre global de la réaction $n = p + q + r$;

Si $n = 0$, la réaction est d'ordre nul (ordre zéro) ;

Si $n = 1$, la réaction est dite du premier ordre ;

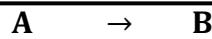
Si $n = 2$, la réaction est dite du second ordre.

I.2.1. Réaction d'ordre nul (ordre zéro $n = 0$)

a) Loi cinétique : Soit la réaction $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k [A]^n = k [A]^0 = k$$

Pour une réaction d'ordre nul la vitesse de la réaction est constante



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad 0$$

$$\text{à } t \quad [A] \quad [B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow d[A] = -k dt$$

$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -\int_0^t k dt \text{ donc : } [A] - [A]_0 = -kt \quad \Rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

qui représente l'équation de vitesse pour une réaction d'ordre zéro (réactif [A]).

➤ Pour le produit [B] : $\frac{d[B]}{dt} = k \Rightarrow d[B] = k dt \Rightarrow \int_0^{[B]} d[B] = \int_0^t k dt$

$[B] = kt$: l'équation de vitesse pour une réaction d'ordre zéro (produit [B]).

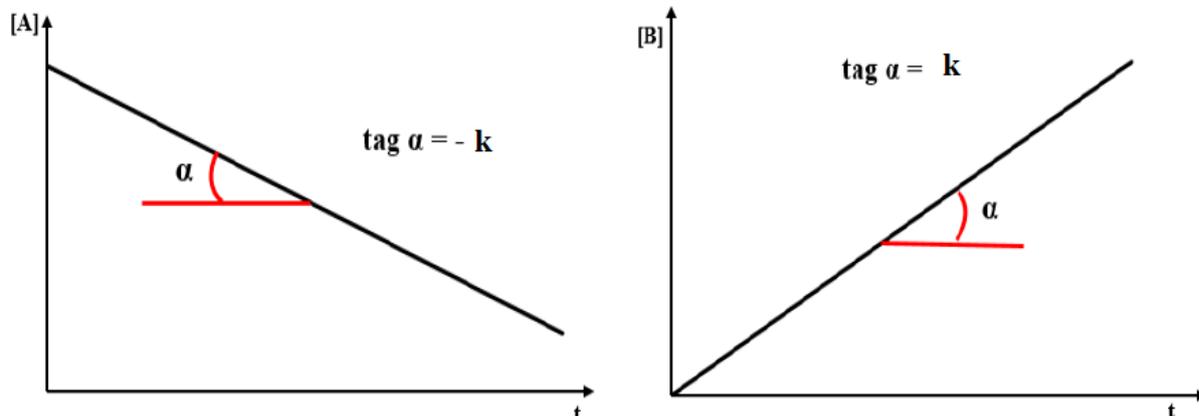


Figure I. 7 : Variation de [A] et de [B] en fonction du temps pour une cinétique d'ordre nul.

b) Temps de demi réaction ou période

Le temps de demi réaction représente le temps au bout duquel la concentration du réactif est égale à la moitié de sa valeur initiale.

à $t = 0$ on a $[A]_0$ et à $t = t_{1/2}$ on a $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \Rightarrow \quad \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k \cdot t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

❖ Pour une réaction d'ordre nul, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale.

I.2.2. Réaction de premier ordre (n = 1)

a) Loi cinétique : Soit la réaction $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^n = k[A]$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt \quad \Rightarrow \quad \text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \Rightarrow \quad \text{Ln} [A] = \text{Ln}[A]_0 - kt \quad \text{ou bien} \quad \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

La représentation graphique de $\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]}$ en fonction de t prend la forme d'une droite ($y = a \cdot x$) où k est la pente de la droite. Cette expression peut également être représentée sous sa forme exponentielle, qui décrit une décroissance exponentielle de la concentration du réactif en fonction du temps :

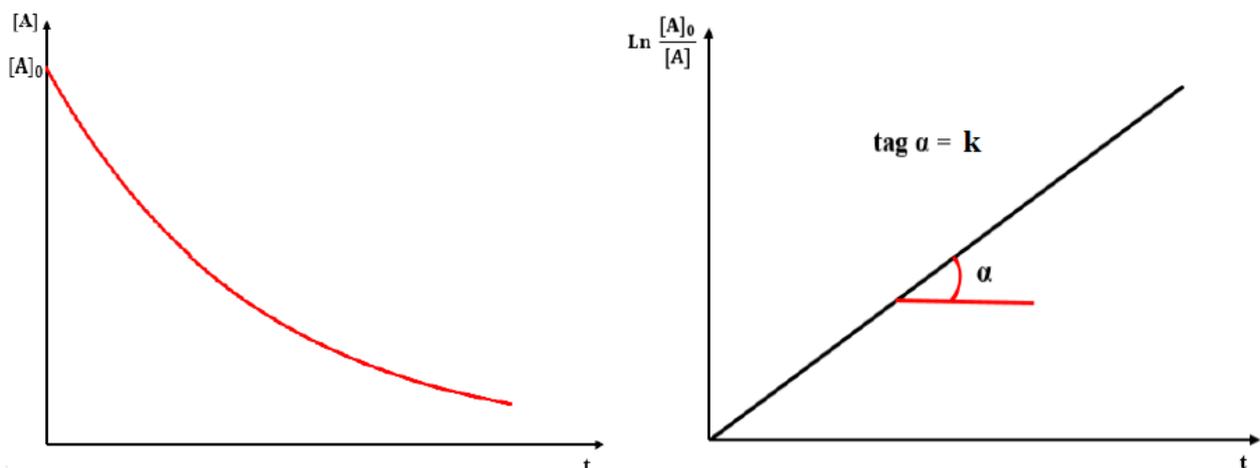


Figure I. 8 : Variation de $[A]$ en fonction du temps pour une cinétique de premier ordre.

b) Temps de demi réaction ou période

On a $\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = kt \Rightarrow$ à $t = t_{1/2}$ on a $\text{Ln} \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = k t_{1/2}$ donc :

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln} 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

❖ Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale.

I.2.3. Réaction de second ordre (n = 2)

Dans le cas d'une réaction de second ordre, deux cas peuvent se présenter :

a) Premier cas : $2A \rightarrow B$ (même réactif)

➤ Loi cinétique

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt = k_{II} t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t \text{ avec } (k_{II} = 2k)$$

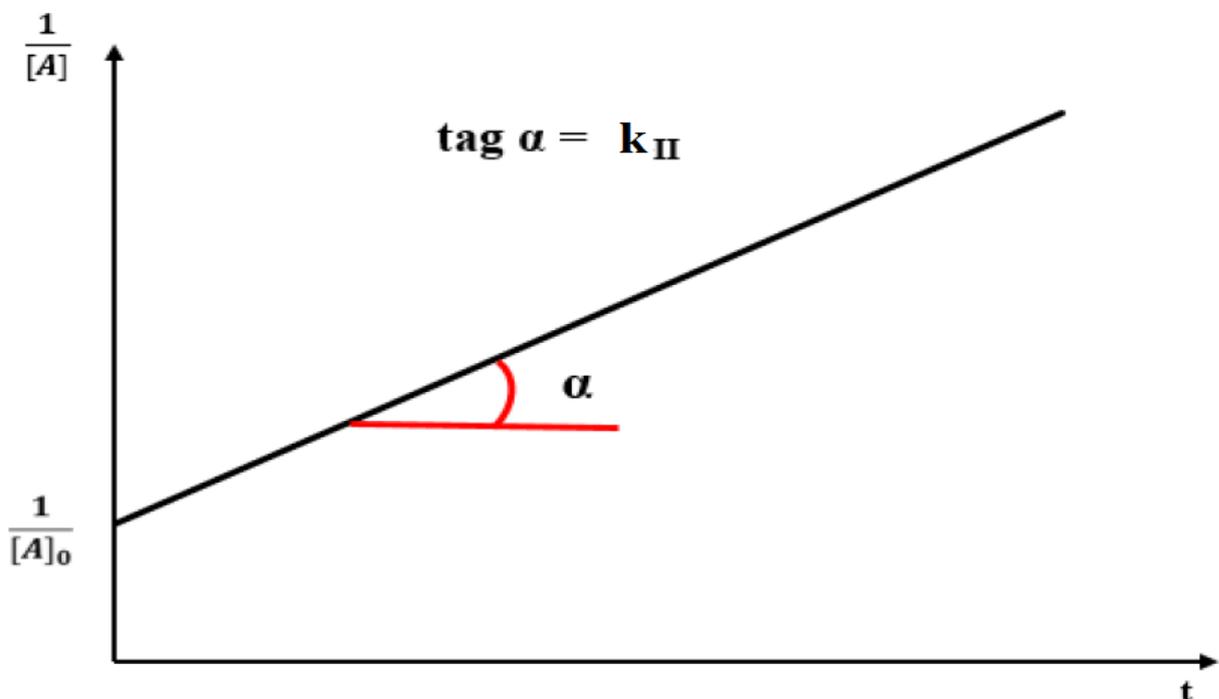


Figure I. 9 : Variation de $\frac{1}{[A]}$ en fonction du temps pour une cinétique de second ordre.

➤ Temps de demi réaction

On a $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t \Rightarrow \text{à } t = t_{\frac{1}{2}} \text{ on a } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_{II} [A]_0}$

❖ Pour une réaction d'ordre 2 le temps de demi réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale du réactif A.

b) Deuxième cas : $A + B \rightarrow \text{produits}$

Pour ce cas, deux cas peuvent se présenter :

• Si $[A] = [B]$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \text{ on revient au premier cas } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

• Si $[A] \neq [B]$: $A + B \rightarrow \text{produits}$

$$\begin{array}{l}
 t = 0 \quad [A]_0 \quad [B]_0 \quad 0 \\
 t \quad [A]_0 - x \quad [B]_0 - x \quad x \\
 v = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = -\frac{d([B]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)
 \end{array}$$

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

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \int_0^t k dt$$

$$\text{On pose : } \frac{1}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{a}{([A]_0 - x)} + \frac{b}{([B]_0 - x)}$$

$$\Rightarrow \frac{a \cdot ([B]_0 - x) + b \cdot ([A]_0 - x)}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{a \cdot [B]_0 - a \cdot x + b \cdot [A]_0 - b x}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)}$$

$$\frac{a \cdot [B]_0 + b \cdot [A]_0 - x(a + b)}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} \quad \begin{cases} a \cdot [B]_0 + b \cdot [A]_0 = 1 \\ a + b = 0 \Rightarrow a = -b \end{cases}$$

$$\Rightarrow -b[B]_0 + b \cdot [A]_0 = 1 \Rightarrow b = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \Rightarrow a = -b = -\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left[\int_0^x \frac{dx}{([B]_0 - x)} - \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)} \right]$$

$$= \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left[\ln \frac{([A]_0 - x)}{[A]_0} - \ln \frac{([B]_0 - x)}{[B]_0} \right] = kt \Rightarrow kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot \frac{([A]_0 - x)}{([B]_0 - x)} \right)$$

I.2.4. Réaction de troisième ordre (n = 3)

Pour une réaction d'ordre 3 on peut envisager plusieurs cas :

$3A \rightarrow \text{produits}$ ou $A + B + C \rightarrow \text{produits}$ ou $2A + B \rightarrow \text{produits}$ ou $A + 2B \rightarrow \text{produits}$

Dans ce manuscrit on traite le cas le plus simple qui est $3A \rightarrow \text{produits}$

a) Loi cinétique

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^3 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^3} = -3k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = 3kt = k_{III} t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = k_{III} t \text{ avec } k_{III} = 3k$$

b) Temps de demi réaction

$$\text{à } t = t_{1/2} \text{ on a } \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\frac{[A]_0^2}{4}} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = k_{III} t_{1/2} \Rightarrow \frac{3}{2[A]_0^2} = k_{III} t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2 k_{III} [A]_0^2}$$

I.2.5. Réaction d'ordre n

$n A \rightarrow$ produits

$$v = -\frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -nk \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = k_n t$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n [A]_0^{n-1}} \text{ avec } k_n = nk$$

I.2.6. Méthodes de détermination de l'ordre

Il existe diverses méthodes qui nous permettent de déterminer l'ordre et la constante de vitesse d'une réaction, soit graphiquement ou par calcul.

I.2.6.1. Méthode intégrale

Le principe de cette méthode est de supposer la valeur de l'ordre, puis de comparer les résultats de cette hypothèse aux données expérimentales.

Cette méthode utilise la loi de vitesse intégrée pour déterminer la constante de vitesse.

Pour déterminer l'ordre on procède par les étapes suivantes :

- 1- On suppose l'ordre de la réaction
- 2- On écrit l'équation de vitesse intégrée correspondant à cet ordre
- 3- On vérifie si les résultats expérimentaux sont en accord avec l'équation cinétique choisie

Exemple : Soit la réaction : $A \rightarrow B$

- Si la réaction est d'ordre zéro ($n = 0$) : $[A] = [A]_0 - kt$

Donc le rapport $\frac{[A]_0 - [A]}{t} = k$ doit être constant, et la représentation graphique de $[A] = f(t)$ doit être une droite de pente ($-k$) (figure I. 7).

- Si la réaction est d'ordre 1 : $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Alors le rapport $\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k$ doit être constant, et la représentation graphique de $\ln [A] = f(t)$ ou de

$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$, doit être une droite de pente ($-k$) ou de pente (k) respectivement (figure I. 8).

- Si la réaction est d'ordre 2 : $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t$

Donc le rapport $\frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$ doit être constant, et la représentation graphique de $\frac{1}{[A]} = f(t)$ doit être une droite de pente k (figure I. 9).

I.2.6.2. Méthode différentielle

Cette méthode repose sur l'analyse de la courbe de vitesse en fonction du temps ou vitesse initiale en fonction des concentrations initiales, afin de déterminer l'ordre global de la réaction.

Soit la réaction : $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \Rightarrow \ln v = \ln k + n \ln [A]$$

L'ordre de la réaction n peut être calculé de deux manières :

a) **Par calcul** : En utilisant au moins deux paires de valeurs vitesse - concentration ($[A]_1, v_1$) et ($[A]_2,$

$$\begin{cases} \text{Ln} v_1 = \text{Ln} k + n \text{Ln}[A]_1 & (1) \\ \text{Ln} v_2 = \text{Ln} k + n \text{Ln}[A]_2 & (2) \end{cases}$$

$$(2) - (1) \Rightarrow \text{Ln} v_2 - \text{Ln} v_1 = n(\text{Ln}[A]_2 - \text{Ln}[A]_1)$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \frac{v_2}{v_1} = n \text{Ln} \frac{[A]_2}{[A]_1} \Rightarrow n = \text{Ln} \frac{v_2}{v_1} / \text{Ln} \frac{[A]_2}{[A]_1}$$

Pour déterminer la constante de vitesse k il suffit de remplacer la valeur de n dans l'équation de vitesse.

b) **Graphiquement** : Il suffit de tracer $\text{Ln } v = f(\text{Ln } [A])$, on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } k$.

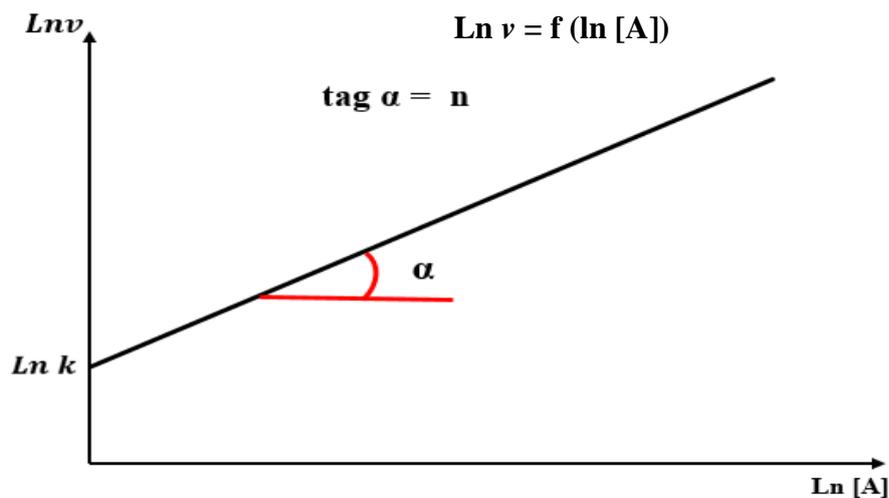


Figure I. 10 : Détermination de la constante de vitesse et de l'ordre global.

I.2.6.3. Méthode des vitesses initiales

Pour la méthode des vitesses initiales, elle consiste à mesurer la vitesse initiale de la réaction pour différentes concentrations initiales du réactif $[A]_0$. Cela nous permet alors de tracer $\text{Ln } v_0 = f(\text{Ln } [A]_0)$, qui est une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } k$.

Dans le cas où il y a plusieurs réactifs : $A + B \rightarrow C + D$, cette méthode est appliquée de façon à déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs (**A**). En mesurant une série de vitesses initiales en fonction de la concentration initiale de ce réactif et en tenant constante la concentration de l'autre réactif (**B**). Le tracé du graphe $\text{Ln } v_0 = \text{Ln } [A]_0$ sera une droite de pente α qui représente l'ordre partiel par rapport à (**A**).

Ensuite on fait une seconde série d'expériences où cette fois c'est la concentration initiale du second réactif $[B]_0$ qui va être variée, en tenant constante la concentration du premier réactif **A**.

Une courbe semblable à la précédente permettra alors de déterminer l'ordre partiel β par rapport au second réactif (**B**) et de déterminer ensuite l'ordre global de la réaction n qui est la somme des ordres partiels.

$$v_0 = k [A]_0^\alpha [B]_0^\beta \Rightarrow \text{Ln } v_0 = \text{Ln} k + \alpha \text{Ln}[A]_0 + \beta \text{Ln}[B]_0$$

La pente du graphique $\text{Ln } v_0$ en fonction de $\text{Ln}[A]_0$ nous donne α , et la pente de la droite $\text{Ln } v_0$ en fonction de $\text{Ln}[B]_0$ nous donne β . L'ordre global de la réaction est : $n = \alpha + \beta$

I.2.6.4. Méthode de temps de demi réaction

Dans cette méthode, on suit l'évolution du temps de demi réaction en fonction de la concentration initiale du réactif. D'une manière générale, il a été montré que pour une réaction d'ordre n :

$$\frac{t_{1/2}}{n \neq 1} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n [A]_0^{n-1}} = \frac{\text{Constante}}{[A]_0^{n-1}} \text{ avec } \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n} = \text{Constante}$$

Par cette méthode l'ordre de la réaction peut être déterminé soit :

a) **Par calcul** : Il suffit d'avoir la valeur de $t_{1/2}$ pour des concentrations initiales différentes pour déterminer l'ordre.

$$\left. \begin{array}{l} \ln(t_{1/2})_1 = \ln C - (n-1) \ln[[A]_0]_1 \\ \ln(t_{1/2})_2 = \ln C - (n-1) \ln[[A]_0]_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n-1) \ln \frac{[[A]_0]_2}{[[A]_0]_1}$$

$$\Rightarrow n = \left(\ln \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} / \ln \frac{[[A]_0]_2}{[[A]_0]_1} \right) + 1$$

b) **Graphiquement** :

La représentation graphique de $\ln t_{1/2}$ en fonction de $\ln [A]_0$ donne une droite de pente $(n-1)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln C$.

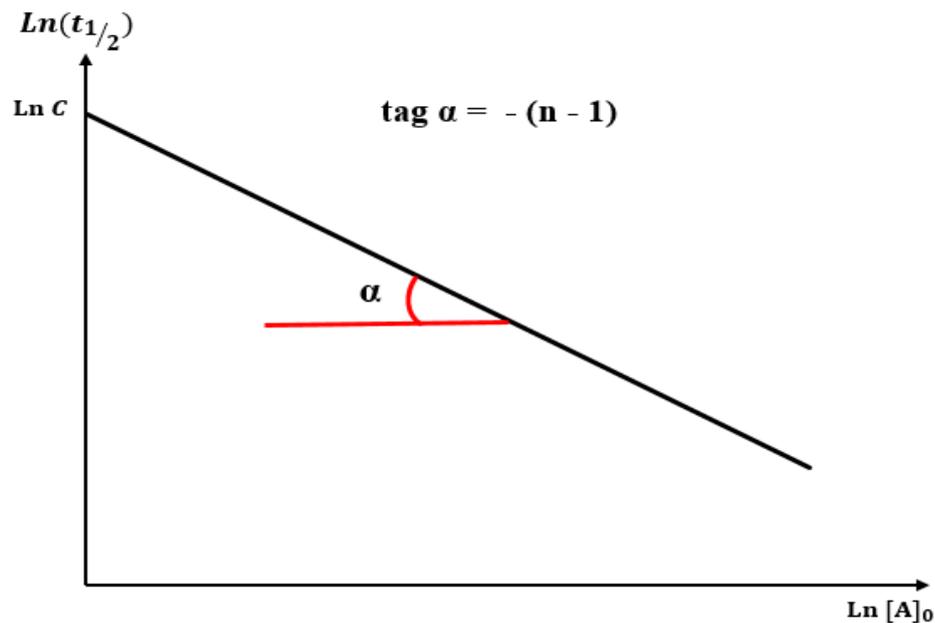


Figure I. 11 : Evolution du temps de demi réaction en fonction de la concentration initiale.

I.2.6.5. Méthode d'isolement d'Oswald

Cette méthode est également appelée méthode de dégénérescence de l'ordre. Lorsque plus d'un réactif est impliqué dans la réaction, il est nécessaire d'isoler l'un des réactifs et son influence sur la vitesse de réaction. La technique d'isolation d'un réactif du reste des réactifs, a été développée par Ostwald (1902). Elle repose sur le fait que si un réactif est en très grand excès par rapport aux autres réactifs, sa concentration reste pratiquement constante et n'affectera donc pas la vitesse de la réaction.

Soit la réaction : $A + B \rightarrow \text{produits}$

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

α : Ordre partiel par rapport à [A]
 β : Ordre partiel par rapport à [B] } \Rightarrow l'ordre global $n = \alpha + \beta$

Si [B] est maintenue constante et égale à $[B]_0$

Donc
$$v = k [A]^\alpha [B]_0^\beta = k [B]_0^\beta [A]^\alpha = \hat{k} [A]^\alpha$$

Alors la vitesse semble avoir comme ordre global α et non pas $(\alpha + \beta)$, on dit que l'ordre global est dégénéré (il a été diminué par rapport à l'ordre réel).

Cette dégénérescence peut être obtenue de diverses façons :

- 1- La concentration de l'un des réactifs est maintenue constante ;
- 2- L'un des réactifs est régénéré au cours de la réaction (sa concentration ne varie pas) ;
- 3- L'un des réactifs est en très grand excès par rapport aux autres

Si $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow v = k([A]_0 - x)^\alpha ([B]_0 - x)^\beta$

$[B]_0 \approx [B]_0 - x \Rightarrow v = k([A]_0 - x)^\alpha [B]_0^\beta = \hat{k} ([A]_0 - x)^\alpha = k_{app}([A]_0 - x)^\alpha$

Donc l'ordre qui apparait est $n = \alpha$ avec $\hat{k} = k_{app} = k ([B]_0)^\beta$.

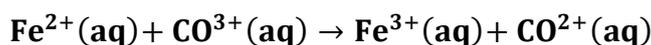
k_{app} : Constante de vitesse apparente.

La méthode d'isolement convient aux réactions simples et directes dans lesquelles les vitesses sont simples en fonction de la puissance des concentrations. Cette méthode ne serait pas utile lorsque la réaction est de nature complexe et se produit en plusieurs étapes. La méthode n'est pas non plus applicable à l'étude des réactions rapides dans lesquelles une technique spéciale doit être utilisée.

Série d'exercices N°2

Exercice 1 :

On étudie la réaction suivante d'ordre global 2 :



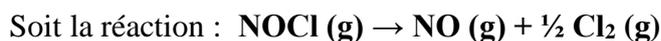
Pour des concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Co}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, on remarque que 20 % des réactifs initiaux ont disparu au bout de 30 minutes.

1. Quelle est la valeur de la constante de vitesse ?
2. Déterminer le temps de demi-réaction ?
3. Que devient ce temps de demi-réaction si les concentrations initiales sont divisées par 10 ?

Exercice 2 :

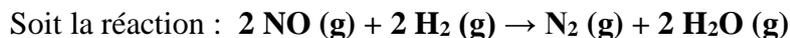
La réaction d'hydrolyse du saccharose à 25 °C en milieu acide est d'ordre 1 par rapport au saccharose. La constante de vitesse de la réaction est de $3,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Combien de temps prendra l'hydrolyse de 50 % de la quantité de saccharose ?

Exercice 3 :

Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Temps (s)	[NOCl] (mol/L)
0	0,5
20	0,175
40	0,106
60	0,076
90	0,054
120	0,041
240	0,022

Exercice 4 :

Trouver la loi de vitesse de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

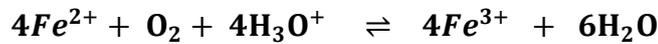
Essai	Concentration initiale (mol/L)		Vitesse initiale (mol/L. s)
	NO	H ₂	
1	0,05	0,20	1,9
2	0,05	0,40	3,8
3	0,05	0,60	5,7
4	0,10	0,20	7,7
5	0,15	0,20	17,2

Chapitre 3 : Réactions composées

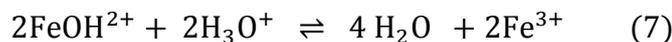
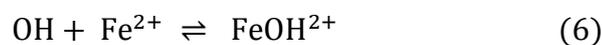
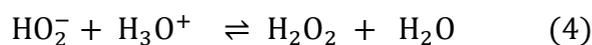
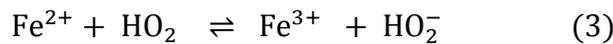
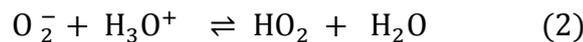
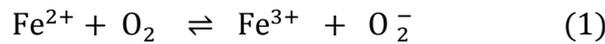
I.3. Introduction

Dans la plupart des cas, la réaction chimique ne s'effectue pas par conversion directe des molécules des réactifs en molécules de produits. Elle se trouve subdivisée en plusieurs stades appelés réactions élémentaires.

Exemple : L'oxydation des ions ferreux par l'oxygène :



Le déroulement réel de cette réaction est une succession des 7 étapes suivantes :



La somme des réactions élémentaires (1 + 2 + 3 + + 7) donne la réaction globale.

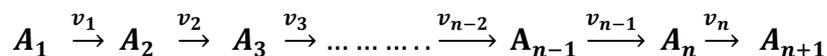
L'ensemble des réactions élémentaires est appelé mécanisme réactionnel.

Dans le mécanisme réactionnel, ces réactions élémentaires se combinent de diverses manières ce qui conduit à distinguer :

- Les réactions successives (ou consécutives)
- Les réactions parallèles
- Les réactions opposées (ou équilibrées)

I.3.1. Réactions successives ou consécutives

Elles se caractérisent par l'intervention d'espèce intermédiaire ; elles correspondent au cas où les réactifs se transforment en produits intermédiaires qui, à leurs tours, se transforment en produits de réaction. Elles sont de type :



A_1 : réactif

A_2, A_3, \dots, A_n : espèces intermédiaires

A_{n+1} : Produit

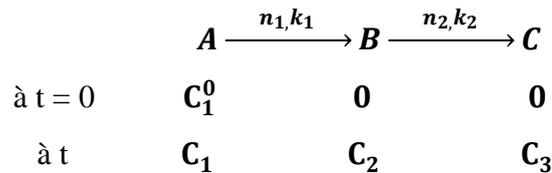
Si les réactifs communs n'interviennent que dans la première réaction, le système est dit non compétitif : $A + B \rightarrow C + D \rightarrow E + F \rightarrow G + H$. Par contre, si un réactif initial intervient dans les réactions suivantes, le système est dit compétitif : $A + B \rightarrow C + B \rightarrow E + B \rightarrow F$.

Dans notre cas, notre étude se limitera aux réactions successives non compétitifs d'ordre 1.

Une telle suite d'étapes représente en général les désintégrations successives de divers constituants d'une famille radioactive.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]_1}{dt} = -v_1 \\ \frac{d[A]_2}{dt} = v_1 - v_2 \\ \frac{d[A]_3}{dt} = v_2 - v_3 \\ \vdots \\ \frac{d[A]_{n+1}}{dt} = v_n \end{array} \right.$$

Exemple : Soit le système de réactions consécutives suivant :



$$\frac{dC_1}{dt} = -v_1 = -k_1 C_1 \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 C_1 - k_2 C_2 \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = v_2 = k_2 C_2 \quad (3)$$

$C_1 = f(t)$?

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \Rightarrow \int_{C_0}^{C_1} \frac{dC_1}{C_1} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_1}{C_1^0} = -k_1 t \Rightarrow \frac{C_1}{C_1^0} = e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow C_1 = C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$C_2 = f(t)$?

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t} - k_2 C_2 \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} + k_2 C_2 = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t} \quad (4) \text{ C'est une équation différentielle}$$

de 1^{ère} ordre qui admet comme solution générale : $C_2 = \lambda e^{-k_2 t} + \mu e^{-k_1 t} \quad (5)$

$$\text{Donc } \frac{dC_2}{dt} = -k_2 \lambda e^{-k_2 t} - k_1 \mu e^{-k_1 t} \quad (6)$$

On remplace l'équation (6) dans (4) et on aura :

$$-k_2 \lambda e^{-k_2 t} - k_1 \mu e^{-k_1 t} + k_2 \lambda e^{-k_2 t} + k_2 \mu e^{-k_1 t} = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow k_2 \mu e^{-k_1 t} - k_1 \mu e^{-k_1 t} = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow \mu e^{-k_1 t} (k_2 - k_1) = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1}$$

$$\text{à } t = 0 \text{ on a } C_2 = 0 \Rightarrow \lambda e^{-k_2 t} + \mu e^{-k_1 t} = 0 \Rightarrow \lambda + \mu = 0 \Rightarrow \lambda = -\mu \Rightarrow \lambda = \frac{-k_1 C_1^0}{k_2 - k_1}$$

On remplace λ et μ dans (5) on aura :

$$C_2 = \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] = \frac{k_1 C_1^0}{k_1 - k_2} [e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}]$$

❖ Détermination du temps pour lequel la concentration C_2 est maximale :

C_2 est maximale :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} = 0 &\Rightarrow [-k_1 e^{-k_1 t_{max}} + k_2 e^{-k_2 t_{max}}] \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1} = 0 \\ &\Rightarrow [-k_1 e^{-k_1 t_{max}} + k_2 e^{-k_2 t_{max}}] = 0 \\ &\Rightarrow k_1 e^{-k_1 t_{max}} = k_2 e^{-k_2 t_{max}} \end{aligned}$$

$$t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad \text{Avec } k_1 \text{ différent de } k_2$$

À cet instant, $v_1 = v_2$ d'où $k_1 \cdot C_{1,max} = k_2 \cdot C_{2,max}$ d'où : $\frac{C_{1,max}}{C_{2,max}} = \frac{k_2}{k_1}$

On peut exprimer directement $C_{1,max}$ et $C_{2,max}$ en fonction de t_{max} :

$$\begin{aligned} C_{1,max} &= C_1^0 e^{-k_1 t_{max}} \\ C_{2,max} &= \frac{k_1}{k_2} C_1^0 e^{-k_1 t_{max}} \end{aligned}$$

Ou encore, en remplaçant t_{max} par son expression et en simplifiant, on aura :

$$C_{2,max} = C_1^0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = C_1^0 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

$C_3 = f(t)$?

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt} = v_2 = k_2 C_2 &\Rightarrow \frac{dC_3}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \\ &\Rightarrow \int dC_3 = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 \int_0^t [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] dt \\ &\Rightarrow C_3 = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 \left[-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_2} \right] \\ &\Rightarrow C_3 = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 \left[\frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 - k_2}{k_1 k_2} \right] \\ &\Rightarrow C_3 = C_1^0 \left[\frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + 1 \right] \end{aligned}$$

$$C_3 = C_1^0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

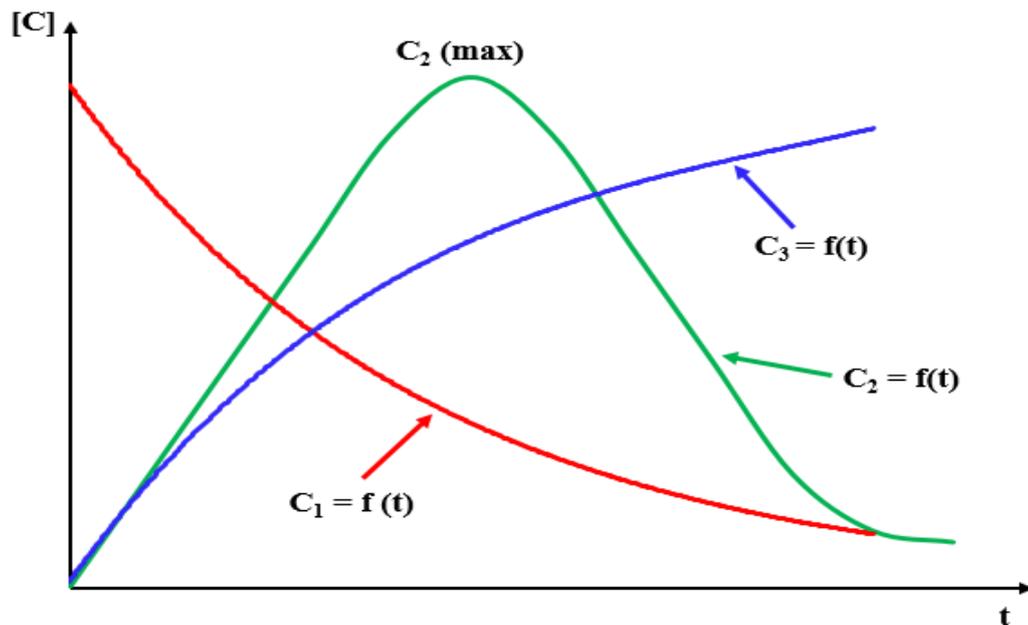


Figure I. 12 : Evolution de la concentration du réactif, d'espèce intermédiaire et du produit en fonction de temps.

Dans un système réactionnel comportant plusieurs étapes successives, il peut arriver qu'une étape présente une vitesse beaucoup plus faible que les autres. Cette étape impose sa vitesse à l'ensemble du système, elle est dite « **étape déterminante** ».

Si $k_1 \ll k_2$:

$$C_1 = C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$C_2 = \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] = \frac{k_1}{k_2} C_1^0 e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_2} C_1$$

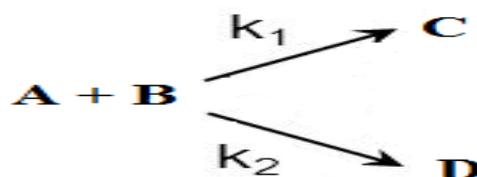
$$C_3 = k_2 C_2 = k_2 \frac{k_1}{k_2} C_1 = k_1 C_1 = v_1$$

$\frac{dC_3}{dt} = -\frac{dC_1}{dt}$, comme si on avait directement $A_1 \rightarrow A_3$ et que le composé intermédiaire n'apparaissait pas.

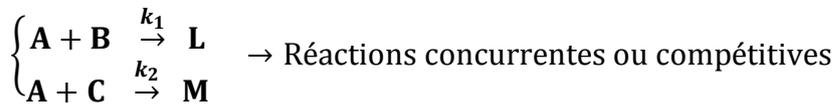
I.3.2. Réactions parallèles

Il s'agit souvent de 2 réactions qui se produisent entre 2 réactifs et se passent en même temps avec des vitesses différentes. Deux cas sont envisageables :

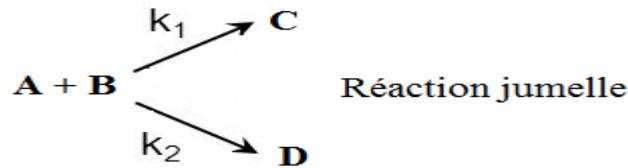
a) Si le ou les réactifs sont communs aux deux réactions, donc elles sont dites **jumelles**, elles sont de type :



b) Lorsque les réactifs ne sont pas tous communs, il s'établit une concurrence pour la transformation du réactif commun. Elles sont appelées **concurrentes** ou **compétitives** ; elles sont du type :



Exemple 1 :



$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_2[\text{A}] \cdot [\text{B}] = (k_1 + k_2) [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

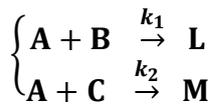
$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_2[\text{A}] \cdot [\text{B}] = (k_1 + k_2) [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = v_1 = k_1[\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

Dans le cas où $v_1 \gg v_2$ la vitesse globale $v = v_1$: c'est-à-dire la vitesse globale est déterminée par l'étape la plus rapide (contrairement aux réactions successives).

Exemple 2 :



$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_2[\text{A}] \cdot [\text{C}]$$

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = v_1 = k_1[\text{A}] \cdot [\text{B}] \Rightarrow \frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = -k_1[\text{A}]dt$$

$$-\frac{d[\text{C}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{A}] \cdot [\text{C}] \Rightarrow \frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]} = -k_2[\text{A}]dt$$

$$\Rightarrow [\text{A}] = -\frac{\frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]}}{k_2 dt}$$

On a :

$$\frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = -k_1[\text{A}]dt \Rightarrow \frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]}$$

$$\Rightarrow \int_{[\text{B}]_0}^{[\text{B}]} \frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2} \int_{[\text{C}]_0}^{[\text{C}]} \frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]}$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \frac{k_1}{k_2} \text{Ln} \frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_0}$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \text{Ln} \left(\frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_0} \right)^{k_1/k_2}$$

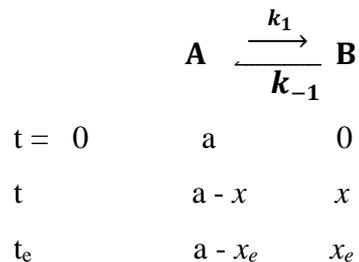
$$\Rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \left(\frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_0} \right)^{k_1/k_2}$$

Le rapport dans lequel les produits des réactions compétitives sont formés est déterminé par le rapport des concentrations initiales des réactifs participant dans ces réactions. Ce rapport est fixé par la valeur relative aux constantes de vitesses.

I.3.3. Réactions opposées (réversibles ou équilibrées)

Elles correspondent aux réactions chimiques dont les produits peuvent réagir ensemble pour régénérer les réactifs à l'origine de leurs formations, elles sont plus connues sous le nom de réactions équilibrées. La vitesse globale de la réaction décroît au cours du temps jusqu'à s'annuler au bout d'un temps plus au moins long. A cette valeur nulle de la vitesse globale correspond l'obtention d'un équilibre dynamique dans lequel les vitesses des processus direct et inversé sont devenues égales.

Exemple 1 : Cas de deux réactions d'ordre 1



k_1 : Constante de vitesse de la réaction directe

k_{-1} : Constante de vitesse de la réaction inverse

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[a-x]}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(x) \\ v &= \frac{d(x)}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \end{aligned}$$

à l'équilibre $v = 0$

$$\Rightarrow k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e = 0$$

$$\Rightarrow k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e$$

$$\frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = k_{eq} \text{ constante d'équilibre}$$

Pour B

$$\frac{d(x)}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x \quad (1)$$

à l'équilibre $v = 0$

$$\left(\frac{d(x)}{dt}\right)_{eq} = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{d(x)}{dt} - 0 = k_1(a - x) - k_{-1}x - k_1(a - x_e) + k_{-1}x_e$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{dt} = k_1(a - x - a + x_e) - k_{-1}(x - x_e)$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{dt} = k_1(x_e - x) + k_{-1}(x_e - x) = (k_1 + k_{-1})(x_e - x)$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{d(x)}{(x_e - x)} = \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\Rightarrow \text{Ln} \frac{1}{(x_e - x)} - \text{Ln} \frac{1}{(x_e)} = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$\text{Ln} \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1}) t$$

La représentation de la variation de la concentration à l'équilibre en fonction du temps permet de déterminer $(k_1 + k_{-1})$ comme illustré sur la figure I. 13.

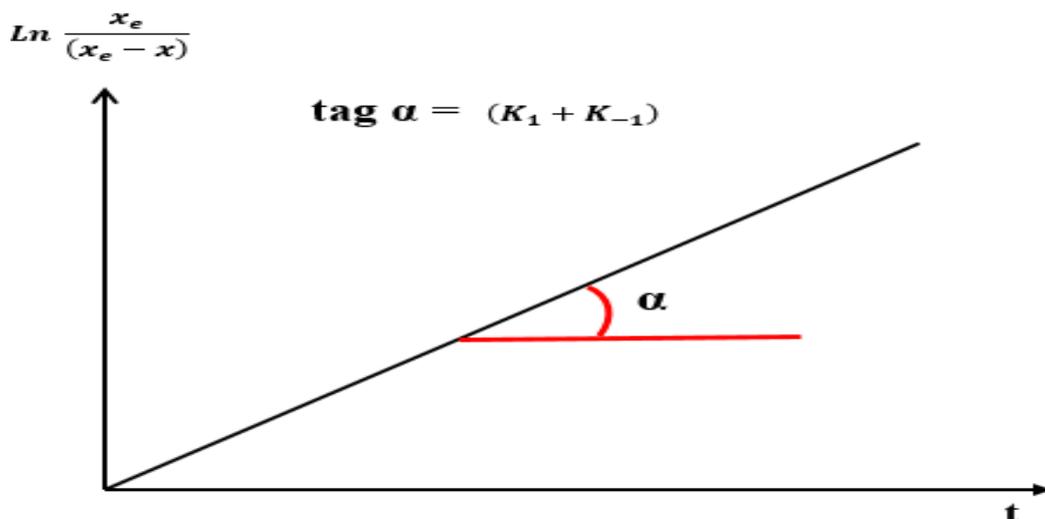
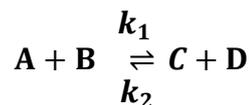


Figure I. 13 : Variation de la concentration à l'équilibre en fonction du temps.

Exemple 2 : Cas de deux réactions d'ordre 2



$$-\frac{d[A]}{dt} ? \quad -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A].[B] - k_2[C].[D]$$

L'équilibre est atteint lorsque la concentration de tous les produits demeure constante ou stationnaire, alors on a la vitesse globale nulle.

$$\Rightarrow \frac{[C].[D]}{[A].[B]} = \frac{k_1}{k_2} = k_{eq}$$

$$k_1[A].[B] - k_2[C].[D] = 0$$

On retrouve alors la loi d'action de masse pour l'équilibre étudié.

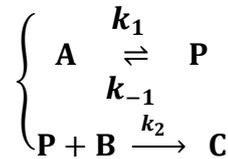
I.3.4. Réactions complexes

Les réactions dites complexes sont des réactions qui résultent de la juxtaposition de plusieurs types de réactions composées. Les lois cinétiques qui les régissent peuvent être assez compliquées et leur

traitement mathématique étant difficile. Il est souvent fait appel à des méthodes d'approximation (AEQS, principe de l'étape lente, ...). On distingue deux grandes classes de réactions complexes :

- Réactions par stade (à séquence ouverte).
- Réactions en chaîne (à séquence fermée).

Exemple : Pour la réaction bilan $A + B \rightarrow C$, le mécanisme envisagé est :



$$\frac{d[A]}{dt} = v_{-1} - v_1 = k_{-1}[P] - k_1[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[A] - k_{-1}[P] - k_2[P][B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2[P][B]$$

I.3.4.1. Méthodes d'approximation

I.3.4.1.1. Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S)

L'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) est une hypothèse appliquée beaucoup plus en cinétique chimique. Elle est également appelée le principe de Bodenstein.

Cette approximation est utilisée pour l'étude des systèmes complexes faisant intervenir un ou plusieurs intermédiaires très réactifs. Elle est applicable lorsqu'un intermédiaire réactionnel reste à une concentration très faible devant celles des autres espèces, c'est-à-dire, après une phase initiale de courte durée dite phase d'induction, les intermédiaires atteignent une concentration qui reste faible et quasiment constante. Pour cela, on peut exprimer la concentration des intermédiaires dans l'état quasi stationnaire en posant leur vitesse de transformation nulle.

I.3.4.1.2. Principe de l'étape déterminante

Les réactions d'un mécanisme réactionnel donné n'ont pas la même vitesse. Généralement l'une des réactions est particulièrement lente par rapport aux autres réactions du mécanisme. Cette réaction est alors qualifiée de réaction (ou d'étape) cinétiquement déterminante, et c'est elle qui contrôle la vitesse de la transformation globale : $v \approx v_{\text{lente}}$.

Si on considère que la deuxième étape de l'exemple précédent a une constante de vitesse plus élevée que la première étape $k_2 \gg k_{-1}$ on aura :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[P] - k_2[P][B] = k_1[A] - k_2[P][B] = 0 \Rightarrow P = \frac{k_1[A]}{k_2[B]}$$

Donc :

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A][B]}{k_2 [B]} = k_1 [A]$$

I.3.5. Réactions complexes avec état stationnaire des composés intermédiaires

Si on applique à l'espèce intermédiaire « P » l'A.E.Q.S :

$$[P] = \text{cts} \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = 0$$

$$k_1[A] - [P](k_{-1} + k_2[B]) = 0 \quad \Rightarrow [P] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

Elle représente la concentration quasi stationnaire en intermédiaire « P »

La vitesse globale de la réaction est déterminée comme suit :

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

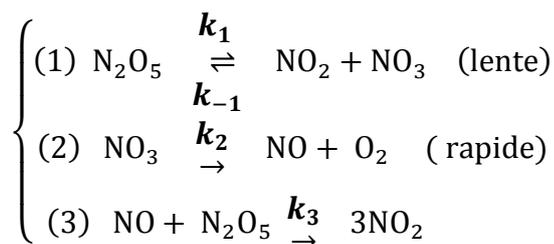
I.3.6. Réactions par stade (à séquence ouverte)

Dans ce type de réaction, les différentes étapes sont décrites dans le même ordre du réactif au produit, leur mécanisme fait intervenir des espèces radicalaires actives. Généralement ce sont des réactions successives non régénératrices des intermédiaires réactionnels.

Exemple : Soit la réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ pour laquelle la vitesse expérimentale

$$v_{\text{exp}} = K_{\text{exp}}[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Le mécanisme de cette réaction est complexe ; il implique les étapes suivantes :



$$v_{\text{theorique}} = \frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_3$$

$$\Rightarrow v_{\text{theorique}} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

Si on applique l'A.E.Q.S à l'espèce intermédiaire :

$$[\text{NO}_3] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad [\text{NO}] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_3]$$

$$\Rightarrow [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2}$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = v_2 - v_3 = k_2[\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\Rightarrow [\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_3]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

Donc :

$$v_{\text{theorique}} = \frac{2k_1k_2[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + k_{-1}[\text{NO}_2]}$$

Si on applique le principe de l'étape lente $k_2 \gg k_{-1}$:

$$v_{theorique} = \frac{2k_1k_2[N_2O_5]}{k_2 + k_{-1}[NO_2]} \Rightarrow v_{theorique} = \frac{2k_1k_2[N_2O_5]}{k_2} = 2k_1[N_2O_5]$$

$$v_{exp} = k_{exp}[N_2O_5] \text{ et } v_{théo} = 2k_1[N_2O_5] \Rightarrow k_{exp} = 2k_1$$

Par conséquent le mécanisme proposé est compatible avec la loi cinétique.

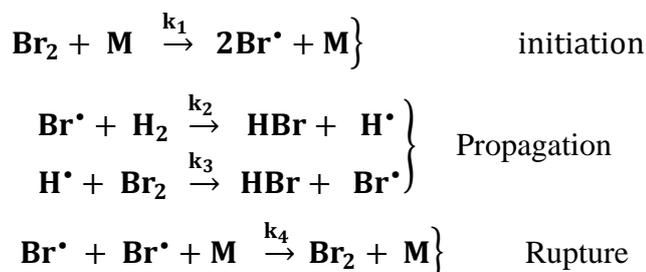
I.3.7. Réactions en chaines (à séquence fermée)

I.3.7.1. Définition et classification : Il s'agit d'un processus au cours duquel il y'a régénération d'une ou plusieurs espèces intermédiaires (atomes, radicaux libres ou molécules) appelées centres actifs ; on obtient alors un processus cyclique, et ce type de réaction est observé en chimie des polymères et en biologie moléculaire. On distingue trois types de réactions en chaines :

- Les réactions en chaines linéaires (ou à chaîne droite ou non ramifiée)
- Les réactions en chaines à ramifications directes.
- Les réactions en chaines à ramifications indirectes.

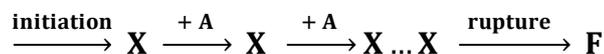
Exemple : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ (sous l'effet d'un rayonnement UV)

Le mécanisme est le suivant :



I.3.7.2. Réactions en chaines linéaires

Dans une telle réaction, un intermédiaire (souvent un radical libre) réagit avec un réactant pour donner un autre centre actif ayant les mêmes propriétés que le précédent et des produits finaux. Le premier centre actif engendré par l'étape d'initiation peut réagir avec le réactif « A » pour donner naissance à un autre centre actif « X » (étape de propagation) qui disparaît par rupture en donnant un produit final « F », et créer ainsi une chaîne selon le processus suivant :

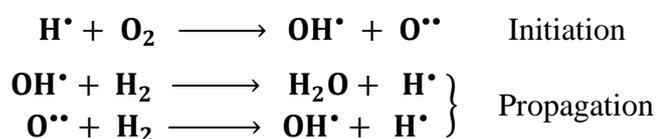


I.3.7.3. Réactions en chaines à ramifications directes

Si au cours d'une étape du mécanisme, un centre actif donne naissance à plusieurs centres actifs, chacun d'eux donnant naissance à une chaîne, la réaction est dite à ramification directe. Le processus de ramification peut se représenter par : $X \rightarrow nX$

n : Facteur de multiplication des chaines, c'est un nombre entier supérieur à 1 (n=1 réaction linéaire)

Exemple :

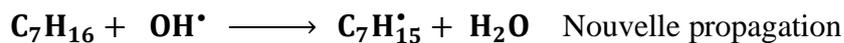
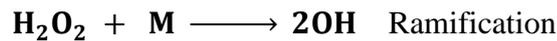
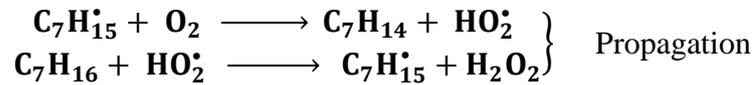


Chaque maillon de la propagation donne naissance à deux centres actifs OH^\bullet et H^\bullet , d'où la ramification.

I.3.7.4. Réactions en chaînes à ramifications indirectes

Pour ce type de réaction, une chaîne se développe et elle donne naissance non pas à des produits finaux de la réaction, mais à un produit intermédiaire I relativement stable et qui est à l'origine de nouveaux centres actifs conduisant au développement de chaînes secondaires.

Exemple :



La chaîne se propage grâce à HO_2^\bullet et que la formation de H_2O_2 , relativement plus stable que HO_2^\bullet , est à l'origine d'une nouvelle chaîne.

I.3.7.5. Caractéristique des différentes étapes d'une réaction en chaîne

Dans une réaction en chaîne on distingue trois étapes indispensables :

I.3.7.5.1. Réaction d'initiation

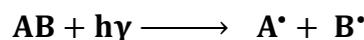
La première étape dite réaction d'initiation, est responsable de la formation des centres actifs appelés également centres initiateurs, ce sont souvent des radicaux, des atomes ou des ions.

Cette réaction peut être obtenue soit par dissociation thermique à haute température, soit par dissociation photochimique, soit par introduction dans le système de substance spéciale appelée inducteurs.

a) Initiation par voie thermique : Il faut fournir assez d'énergie pour pouvoir rompre la liaison concernée.



b) Par voie photochimique : L'énergie nécessaire pour la production du centre initiateur est apportée sous forme d'énergie lumineuse (radiation, α , β , γ) à une longueur d'onde convenable.



c) Par emploi d'un catalyseur : Un catalyseur est une substance qui donne facilement naissance à des centres initiateurs ioniques qui se forment par la réaction d'un des réactants sur le catalyseur.

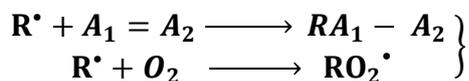


I.3.7.5.2. Réactions de propagation

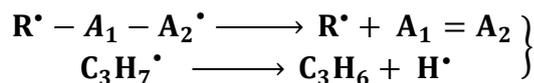
Elles régénèrent les centres actifs. Les radicaux formés au cours de l'étape d'initiation amorcent une chaîne de réactions et le cycle de réaction peut être reproduit. La chaîne se propage alors par addition de radicaux aux molécules. En général, ce sont les processus les plus rapides de la réaction et de ce fait ils assurent l'essentiel de la consommation des réactifs initiaux.

On peut classer les réactions de propagation en quatre catégories :

- Les réactions d'addition :



- Les réactions de décomposition :



- Les réactions d'isomérisation : $\text{R}_1^\bullet \longrightarrow \text{R}_2^\bullet$

- Les réactions de transfert ou de substitution : $\text{R}_1^\bullet + \text{R}_2\text{R}_3 \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2 + \text{R}_3^\bullet$

I.3.7.5.3. Réaction de rupture

C'est la réaction terminale qui met fin au cycle. Au cours de cette réaction, un centre actif disparaît pour former un produit relativement stable ou le plus souvent il s'agit de recombinaison des radicaux.

Cette rupture peut être due soit :

- À la réaction quadratique entre deux centres actifs identiques ou différents :



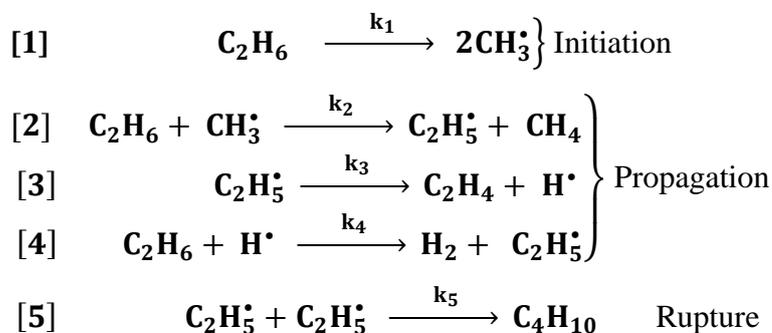
- À la réaction entre un centre actif et des impuretés qui sont des inhibiteurs de réaction, dans le cas des radicaux, les inhibiteurs sont souvent des molécules qui possèdent des électrons célibataires comme O_2 , NO_2 ,...

En plus de ces trois étapes principales, on peut ajouter l'étape de ramification qui correspond à la multiplication des centres actifs.

I.3.7.6. Longueur de la chaîne (λ) : Elle correspond au nombre de maillons (cycles) que peut effectuer en moyenne un centre actif (radical libre) à partir de sa formation avant d'être détruit par le processus de rupture.

$$\lambda = \frac{\text{Vitesse de disparition des réactifs}}{\text{Vitesse de formation des radicaux par initiation}}$$

Exemple : mécanisme de pyrolyse de l'éthane :



L'application de **A.E.Q.S** aux différents radicaux libres CH_3^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et H^\bullet donne :

a) $\text{CH}_3^\bullet = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = v_2$$

$$v_1 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$v_2 = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet]$$

$$v_1 = v_2 \Rightarrow 2k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet]$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = \frac{2k_1}{k_2}$$

b) $[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} = 0$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5 = 0$$

$$\Rightarrow k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] - 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2 = 0$$

$$\Rightarrow k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] + 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2$$

c) $[\text{H}^\bullet] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 0$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_3 - v_4 \Rightarrow v_3 = v_4 \Rightarrow k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] - k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\Rightarrow k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

On remplace CH_3^\bullet et H^\bullet dans l'expression de $[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]$ on aura :

$$[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

donc

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2}$$

La longueur de la chaîne λ :

- Calcul de la vitesse de disparition des réactifs :

$$\frac{-d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = v_1 + v_2 + v_4 = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$= [\text{C}_2\text{H}_6](k_1 + k_2[\text{CH}_3^\bullet] + k_4[\text{H}^\bullet]) = [\text{C}_2\text{H}_6](3k_1 + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2})$$

$$\Rightarrow \frac{-d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = 3k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

- Calcul de la vitesse de formation des radicaux par initiation :

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] \Rightarrow \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 2 k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]$$

Donc :

$$\lambda = \frac{3k_1[C_2H_6] + k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[C_2H_6]^{1/2}}{2k_1[C_2H_6]} = \frac{3}{2} + \frac{k_3[C_2H_6]^{-1/2}}{2\sqrt{k_1 * k_5}}$$

I.3.8. Combinaisons des réactions composées

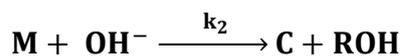
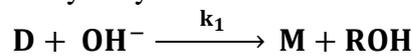
La combinaison de plusieurs types de réactions composées donne une réaction dite complexe.

L'écriture des lois de vitesse d'une réaction complexe sous leurs formes différentielles est relativement facile, par contre leur intégration est difficile, parfois même impossible.

En raison de ces difficultés, on cherche à simplifier l'étude de ces réactions, soit :

- En se plaçant dans des conditions particulières (cas de dégénérescence d'ordre).
- En appliquant des approximations simplificatrices (lorsque c'est possible).

Exemple : Considérons la réaction d'hydrolyse d'un diester :



Avec : D : le diester, M : le mono-ester et C : le di-carboxylate.

Dans cet exemple le système est constitué de deux réactions composées :

- Une réaction en séries par rapport au substrat : $\mathbf{D} \longrightarrow \mathbf{M} \longrightarrow \mathbf{C}$
- Une réaction parallèle par rapport à l'ion hydroxyle (\mathbf{OH}^-).

Les lois de vitesse des deux réactions s'écrivent :

$$V_1 = k_1[D] \cdot [OH^-]$$

$$V_2 = k_2[M] \cdot [OH^-]$$

En réalité, ces deux équations ne sont pas indépendantes, car M et \mathbf{OH}^- participent dans les deux réactions.

Si on considère $[D]_0$ la concentration initiale de D et $[OH^-]_0$ la concentration initiale en \mathbf{OH}^- , avec une concentration initiale en mono-ester nulle ($[M]_0 = 0$), x_1 la concentration transformée par la première réaction et x_2 la concentration transformée par la deuxième réaction.

On peut écrire : $[D] = [D]_0 - x_1$, $[M] = x_1 - x_2$ et $[OH^-] = [OH^-]_0 - x_1 - x_2$

Donc le système d'équations différentielles s'écrit :

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1([D]_0 - x_1)([OH^-]_0 - x_1 - x_2)$$

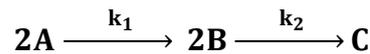
$$v_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(x_1 - x_2)([OH^-]_0 - x_1 - x_2)$$

Analytiquement, ce système d'équations ne peut pas s'intégrer.

Série d'exercices N°3

Exercice 1 :

Soit un système de réactions consécutives telles que :



Les deux réactions ont respectivement k_1 , k_2 , n_1 et n_2 comme constantes de vitesse et ordre global,

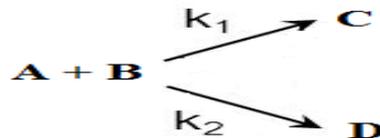
Si on suppose que $n_1 = n_2 = 1$ et $k_1 = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

En partant d'une concentration de 5 mol/l de réactif A, les concentrations en produit B et C étant initialement nulles.

- 1) Quelle concentration maximum en produit B peut-on espérer obtenir ?
- 2) Au bout de combien de temps cette concentration maximum sera-t-elle atteinte ?
- 3) Quelle sera la perte en % molaire par rapport au réactif A ?

Exercice 2 :

Le système réactionnel (A + B) en proportions équimolaires peut évoluer suivant 2 processus compétitifs donnant les produits C et D :



Les réactions 1 et 2 ont respectivement pour constantes de vitesse et pour ordre global, les valeurs K_1 , K_2 , n_1 et n_2 . On désigne par a la concentration initiale de A, par $(a-x)$, y et z les concentrations instantanées de A, C et D.

On demande d'écrire les équations différentielles auxquelles satisfont les quantités x , y et z .

En posant ensuite $n_1 = n_2 = 2$, exprimer x , y et z en fonction du temps.

Exercice 3 :

L'étude cinétique de la déshydrogénation de l'éthane en éthylène $C_2H_6 \xrightleftharpoons[K_{-1}]{K_1} C_2H_4 + H_2$

à 900 K a donnée $K_1 = 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ et $K_{-1} = 1.5 \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$.

On introduit à cette température dans un réacteur vide de tout gaz et de volume égal à 100 L, une mole d'éthane, on appelle x le nombre de mole d'éthylène formé au bout d'un temps t .

- 1) Calculer la constante d'équilibre et les concentrations à l'équilibre à 900 K ?
- 2) Ecrire l'équation de vitesse de transformation de l'éthane ?
- 3) Calculer le temps nécessaire pour obtenir $x = x_e - 0.001$?

Exercice 4 :

La décomposition de l'acétaldéhyde : $CH_3CHO \xrightarrow{500^\circ C} CH_4 + CO$ passe par les radicaux méthyle CH_3^\bullet

- (1) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3^\bullet + CHO^\bullet$
- (2) $CH_3^\bullet + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO^\bullet$
- (3) $CH_3CO^\bullet \longrightarrow CO + CH_3^\bullet$
- (4) $2CH_3^\bullet \longrightarrow C_2H_6$

Donner l'expression de la vitesse pour la formation de CH_4 en utilisant l'A.E. Q. S ?

Chapitre 4 : Théorie de l'acte élémentaire (Théories cinétiques)

Les progrès de la cinétique chimique théorique ont considérablement progressé au cours des dernières décennies. Ils ont été complétés par des techniques expérimentales, en particulier des expériences sur faisceaux moléculaires et des techniques spectroscopiques modernes. Les succès de ces avancées sont les modifications et les développements des théories de base originales.

Soit la réaction élémentaire $A + B \longrightarrow C$, le processus donnant C ne peut avoir lieu que si A et B sont assez rapprochés pour interagir physiquement et chimiquement. Les deux théories principales, celle des collisions moléculaires et celle du complexe activé, précisent dans quelles conditions le rapprochement de A et B peut aboutir à C.

I.4.1. Théorie des collisions

Cette théorie explique comment se produisent les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse et explique la dépendance de leur vitesse de la concentration. Elle est fondée sur la théorie cinétique des gaz et ne peut être appliquée strictement qu'aux gaz parfaits, son extension à d'autres états de la matière présume d'autres approximations.

Selon cette théorie, deux conditions sont essentielles pour qu'il y ait réaction :

- Les particules des réactifs doivent entrer en collision les unes avec les autres pour pouvoir amorcer la réaction.
- Ces particules doivent posséder un minimum d'énergie (E_{min}) pour que la réaction puisse se produire. Cette énergie leur sera nécessaire pour briser des liaisons et ainsi amorcer la réaction. Elle correspond à l'énergie d'activation de la réaction (E_a).

Une réaction chimique peut avoir lieu par collision entre les molécules des réactifs. Pour que le choc soit efficace, il faut que ces molécules atteignent un certain niveau d'énergie, autrement dit, les collisions efficaces sont uniquement celles qui mettent en jeu une énergie supérieure à E_a .

Le calcul du nombre de collisions d'une espèce A avec une espèce B, consiste à déterminer le nombre de chocs que reçoit A des autres molécules.

Cette théorie considère les molécules des réactifs comme billes rigides, neutres et sphériques en mouvement. Le nombre de collisions entre A et B par unité de temps est donné par la relation :

$$Z_{AB} = n_A n_B \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} = n_A n_B \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} = \sigma n_A n_B \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}}$$

Avec :

n_A : Nombre de molécules de A par unité de volume.

n_B : Nombre de molécules de B par unité de volume.

r_A : Rayon des molécules A en cm.

r_B : Rayon des molécules B en cm.

k_B : Constante de Boltzmann, $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

T : Température en K.

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

$\sigma = \pi d_{AB}^2$: Section de choc.

$d_{AB} = \left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)$: Diamètre moyen des molécules A et B, d_A et d_B sont les diamètres des molécules supposées sphériques de A et B en cm.

μ_{AB} : Masse réduite $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Remarquons que dans le cas particulier des collisions entre des espèces identiques A, il faut remplacer le produit $n_A n_B$ par le nombre de couples A + A distincts, soit :

$$\frac{n(n-1)}{2} \approx \frac{n^2}{2}$$

Et la masse réduite du système dans ce cas est : $\frac{1}{\mu} = \frac{2}{m}$

L'expression de la fréquence des collisions, Z_{AA} devient :

$$Z_{AA} = n_A n_A (r_A + r_A)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AA}}} = 2\pi d^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m_A}} n_A^2 = 2\sigma \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m_A}} n_A^2$$

L'efficacité d'une collision dépend de :

- L'énergie mise en jeu qui doit être supérieur à E_a ,
- L'orientation des molécules au moment du choc : celle-ci doit être favorable,
- La vitesse théorique de la réaction qui est donnée par : $v = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$

La comparaison de Z_{AB} à la vitesse de réaction, c'est-à-dire si on compare le nombre de collisions au nombre de particules réellement transformées, on constate que Z_{AB} est toujours très grand devant la vitesse de la réaction (v), ($Z_{AB} \gg v$ ($\approx 10^7$ à 10^8 fois)). Cela signifie que parmi tous les chocs théoriques possibles, seule une partie conduit à une transformation chimique.

Ces chocs sont appelés les chocs efficaces : $(Z_{AB})_{eff} = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$

Toutefois, les résultats expérimentaux sont souvent inférieurs aux résultats théoriques. Cette différence est liée à l'importance que prend le point d'impact du choc. Ainsi la réaction ne se produit pas même si le choc a une énergie importante s'il ne se produit pas à l'endroit désiré (point sensible). Ce qui conduit à introduire un terme correctif appelé facteur d'efficacité ou facteur stérique ou facteur d'Hinshelwood compris entre 0 et 1.

La vitesse expérimentale de la réaction est donnée par :

$$v_{exp} = P Z_{AB} e^{-E_a/RT} = P v_{thé}$$

Le nombre de collisions Z_{AB} se calcule seulement pour les collisions bimoléculaires ($m = 2$)

Selon la théorie des collisions la vitesse de réaction entre l'ensemble des molécules de A avec l'ensemble des molécules de B, est donnée par :

$$v = \frac{-dn_A}{dt} = N_A \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} [A][B] = k[A][B]$$

Donc :

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} = N_A \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} e^{-E_a/RT} = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

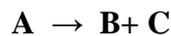
Avec : $k_0 = N_A \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}}$

N_A : nombre d'Avogadro

I.4.2. Réaction de pseudo monomoléculaire (Théorie de Lindemann-Hinshelwood)

Cette théorie a été proposée par Frederick Lindemann en 1921, et développée par Cyril Hinshelwood quelques années plus tard. C'est un mécanisme de réaction qui est utilisé pour décrire les réactions de premier ordre dans la phase gazeuse.

Pour certaines réactions en phase gazeuse, il a été observé qu'à fortes pressions elles obéissent à l'ordre 1 et à faibles pressions elles obéissent à l'ordre 2. Afin d'interpréter ces remarques, Lindemann a proposé un mécanisme réactionnel pour une réaction monomoléculaire de type :



Le mécanisme est composé de trois étapes :



Cette activation se produirait lors d'un choc entre deux molécules **A** avec transfert d'énergie sur l'une d'entre elles qui passe à un état d'énergie plus élevé **A*** (elle représente la molécule **A** dans son état activé).



La molécule **A*** dans son état activé peut perdre son énergie lorsqu'elle rencontre une autre molécule **A** et elle se transforme spontanément pour donner les produits de la réaction **B** et **C**.



La molécule **A*** peut également perdre son énergie lors de la rencontre avec une autre molécule **A** et revenir à son état initial (**A**).

Les équations cinétiques de cette réaction composée s'écrivent :

$$\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] = [A](k_1[A] - k_{-1}[A^*])$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = v_1 - v_2 - v_{-1} = k_1[A]^2 - k_2[A^*] - k_{-1}[A^*][A]$$

La molécule **A*** étant très instable, elle se désactive très rapidement et ne peut donc s'accumuler. Sa concentration reste très faible comparée à la molécule **A** et sa dérivée est également très petite : elle est donc dans un état quasi stationnaire et on peut appliquer l'approximation de (AEQS) :

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \Rightarrow k_1[A]^2 - k_2[A^*] - k_{-1}[A^*][A] \approx 0$$

On en tire A^* :

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

Donc on aura :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= [A] \left(k_1[A] - k_{-1} \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} \right) \\ \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} &= k[A]^2 \left(1 - \frac{k_{-1}[A]}{k_2 + k_{-1}[A]} \right) \end{aligned}$$

En outre, la vitesse de formation de B et C est donnée par :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2[A^*] = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} = \frac{k_1 [A]^2}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2} [A]}$$

-A forte pression, k_{-1} est beaucoup plus grand que k_2 , la concentration de A est très grande et peut être considérée comme constante. Cela signifie que le processus de désactivation bimoléculaire est plus rapide que la transformation monomoléculaire de la molécule activée A^* .

Donc : $\frac{k_{-1}}{k_2} [A] \gg 1$ et on peut négliger 1 devant $\frac{k_{-1}}{k_2} [A]$.

La loi de vitesse se simplifie pour prendre la forme d'une loi du premier ordre :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]}{k_{-1}} = k'[A] \text{ avec } k' = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

-A faible pression, k_2 est beaucoup plus grand que k_{-1} , la concentration de A est très faible.

Dans ce cas la transformation monomoléculaire de la molécule activée A^* est plus rapide que sa désactivation bimoléculaire.

Donc : $\frac{k_{-1}}{k_2} [A] \ll 1$ et $\frac{k_{-1}}{k_2} [A]$ peut-être négligé devant 1.

La loi de vitesse se simplifie pour prendre la forme d'une loi du second ordre :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1 [A]^2$$

I.4.3. Théorie du complexe activé

Cette théorie est appelée également théorie d'énergie ou théorie de l'état de transition, elle se place dans le même cadre conceptuel que la théorie des collisions, mais elle entre dans le détail des interactions entre les espèces réagissantes pour décrire la formation d'un complexe intermédiaire d'énergie élevée appelé "complexe activé" qui se décomposerait pour donner les produits de réaction.

Soit la réaction : $A + B \longrightarrow C + D$

Les molécules A et B doivent établir entre elles des liaisons très instables, mais permettant toutefois leurs rapprochements pendant un temps suffisamment long pour que la configuration électronique de

C et D puisse s'établir. Il se forme alors une espèce transitoire par l'ensemble A et B, qu'on appelle complexe activé ou état de transition entre le système initial et final et qu'on note AB^\ddagger .



D'après l'équilibre thermodynamique, on a :

$$k^\ddagger = \frac{[\text{Complexe activé}]}{[\text{réactifs}]} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k^\ddagger \Rightarrow k^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \Rightarrow \ln k^\ddagger = \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\ln k^\ddagger = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Avec :

k^\ddagger : Constante d'équilibre

ΔG^\ddagger : Enthalpie libre standard d'activation

ΔH^\ddagger : Enthalpie standard d'activation

ΔS^\ddagger : Entropie standard d'activation

La vitesse de la réaction représente la vitesse de décomposition de AB^\ddagger à la température T, elle est donnée par :

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

$[AB^\ddagger]$: Concentration du complexe activé

γ : fréquence de transformation de $[AB^\ddagger]$ en C et D.

La fréquence γ est donnée par la relation de Planck :

$$\epsilon = h\gamma = k_B T \Rightarrow \gamma = \frac{k_B T}{h}$$

ϵ : quantum d'énergie

h : Constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J. s)

k_B : Constante de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹

T : Température absolue en K

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = \frac{k_B T}{h} [AB^\ddagger]$$

Par ailleurs : $[AB^\ddagger] = k^\ddagger [A][B]$

Donc :

$$v = \frac{k_B T}{h} k^\ddagger [A][B]$$

En utilisant les conditions d'équilibre $\Delta G^\ddagger + RT \ln k^\ddagger = 0$

On déduit l'expression de la vitesse de la réaction appelée équation d'Eyring :

$$v = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} [A][B]$$

$$v = \mathcal{K} [A][B]$$

Avec : $\mathcal{K} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$

Pour déterminer k^\ddagger , il suffit de calculer ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger .

Evaluation de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger :

Soit $\mathbf{A} + \mathbf{B} \longrightarrow \mathbf{C} + \mathbf{D}$

$v = [\mathbf{A}][\mathbf{B}]$ qui représente la vitesse expérimentale.

Si on suppose que :

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

$$\text{Ln} k = \text{Ln} \frac{k_B}{h} + \text{Ln} T + \text{Ln} k^\ddagger$$

$$\frac{d \text{Ln} k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \text{Ln} k^\ddagger}{dT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{E^\ddagger}{RT^2}$$

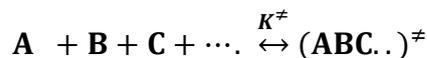
E^\ddagger : Représente l'énergie totale échangée pour passer de (A+B) à (AB)*. Elle représente l'énergie molaire d'activation qui est différente de l'énergie d'activation d'ARRHENIUS.

$$\frac{E_a - E^\ddagger}{RT^2} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow E^\ddagger = E_a - RT$$

$$E^\ddagger = \Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - P\Delta V^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta n RT = E_a - RT$$

• En phase gazeuse à pression constante



$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - n$$

Avec n = nombre de molécules constituant un complexe activé, donc :

$$E^\ddagger = \Delta H^\ddagger - (1 - n) RT$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT$$

et

$$\Delta H^\ddagger = E_a - n RT$$

ΔS^\ddagger est calculé à partir de l'expression :

$$\mathcal{K} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_a}{RT}} e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\mathcal{K} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

D'où :

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = A \text{ (facteur de fréquence)}$$

On tire :

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = -n + \ln \frac{k_0 h}{k_B T}$$

• En phase liquide

$E^\ddagger = \Delta H^\ddagger$ puisque $P\Delta V^\ddagger = 0$ (variation nulle de volume), donc :

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

Et

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \ln \frac{k_0 h}{k_B T} - 1 = \ln \frac{A h}{k_B T} - 1 \Rightarrow \Delta S^\ddagger = R \left(\ln \frac{A h}{k_B T} - 1 \right)$$

I.4.4. Modes d'activation

Dans une gamme de température donnée, la thermodynamique nous permet de savoir si une réaction est possible, impossible ou équilibrée. Pour que la réaction soit possible, il est nécessaire que les molécules possèdent une énergie suffisante, appelée énergie d'activation. Le mode d'activation représente la manière d'apporter cette énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition. Cette énergie peut être fournie de différentes manières :

I.4.4.1. Activation thermique

Le mode d'activation le plus classique et le plus usuel est l'activation thermique, dont l'énergie est apportée par chauffage (agitation moléculaire). Certainement, une augmentation de la température accroît l'énergie cinétique des molécules et provoque ainsi, généralement une augmentation de la vitesse de réaction. L'équation d'Arrhenius citée dans le premier chapitre (I.1.7.), est une équation empirique qui fait apparaître l'énergie d'activation et traduit la dépendance du coefficient de la vitesse avec la température. Toutefois, il faut noter que ce mode d'activation n'est pas sélectif, car d'éventuelles réactions parasites sont elles aussi favorisées par un accroissement de la température.

I.1.7.2. Activation photochimique

Contrairement à l'activation thermique, l'activation photochimique se fait à température ambiante sous irradiation d'un rayonnement électromagnétique. Il s'agit généralement d'un rayonnement U.V. ou de la lumière visible, dépendamment du composé en solution.

Lors de l'activation photochimique, les atomes ou les molécules absorbent le rayonnement et atteignent ainsi un état activé plus riche. Pour assurer un déroulement efficace de la réaction, il est important que le spectre d'émission (plage de longueurs d'onde) de la source de lumière utilisée se rapproche le plus possible des spectres d'absorption des matières qui réagissent.

Lors de l'activation photochimique, la molécule A qui se trouve initialement dans son état fondamental, passe dans un état excité A* après absorption d'énergie. $A \xrightarrow{h\nu} A^*$

L'avantage de l'activation photochimique est la possibilité d'exciter de manière ciblée des liaisons chimiques spécifiques en sélectionnant un spectre d'émission adapté. Comme elle nous permet d'influer facilement sur la vitesse de réaction en allumant ou en éteignant les sources de lumière.

Il faut noter qu'il existe d'autres moyens d'activation, tels que l'activation par un catalyseur homogène, un indicateur, activation électrique et radiochimique.

Série d'exercices N°4

Exercice 1 :

Soit un mélange de $N_2 + 3H_2$ à 25 °C et à une pression de 1 bar.

- 1- Calculez le nombre de molécules N_2 et H_2 dans 1 m³ (1mole de gaz idéal à 25 ° C a un volume de 24,7894 L).
- 2- Le diamètre de collision de H_2 est de 0,271 nm et celui de N_2 est de 0,373 nm. Combien de collisions par seconde y a-t-il entre les molécules H_2 ?
- 3- Combien de collisions par seconde y a-t-il entre les molécules N_2 ?
- 4- Combien de collisions par seconde y a-t-il entre les molécules H_2 et N_2 ?
- 5- Quel est le nombre total de collisions dans 1 m³ de ce mélange ?

Exercice 2 :

On étudie en phase gazeuse la réaction d'isomérisation d'une molécule simple : $A \longrightarrow B$

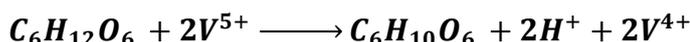
1. Lorsqu'on travaille à forte pression, on observe pour cette réaction un ordre 1, et lorsqu'on abaisse suffisamment la pression, l'ordre est alors égal à 2. Expliquer ce résultat par un mécanisme simple ?
2. A forte pression (10 atm) et à 23 °C on mesure le taux de conversion α de A en B en fonction du temps :

t (s)	55	119	284	435
α (%)	5	10.4	23	33

Calculer la constante de vitesse et préciser son unité ?

Exercice 3 :

On a étudié la cinétique d'oxydation de cyclohexanehexol (inositol) par le vanadium selon la réaction :



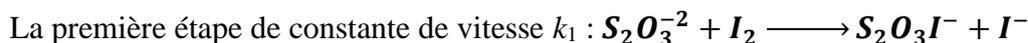
En utilisant la théorie du complexe activé et à l'aide des résultats suivants, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard d'activation de la réaction à force ionique constante. On suppose que ces valeurs sont constantes dans l'intervalle de température considérée.

Conditions initiales : $[V^{5+}] = 2.10^{-2}$ mol/l, $[C_6H_{12}O_6] = 0,3$ mol/l, $[H^+] = 3$ mol/l

T (°C)	35	45
k ($10^{-4} S^{-1}$)	0,384	0,996

Exercice 4 :

Le mécanisme de la réaction de l'iode sur les thiosulfates comporte deux étapes :



En admettant une loi de vitesse globale : $v = k_1[I_2][S_2O_3^{2-}]$

1. Dire quelle est l'étape déterminante ?
2. Trouver v à l'aide du principe de l'état stationnaire ?
3. Qu'appelle-t-on enthalpie libre d'activation ?

Chapitre 5 : Catalyse homogène

Un catalyseur est une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans subir lui-même de modification (n'est pas consommé dans la réaction). Quand le catalyseur considéré fait croître la vitesse de la réaction il est dit catalyseur positif ou promoteur, dans le cas contraire il est dit négatif ou inhibiteur. La catalyse est homogène lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel sont dans une même phase, hétérogène lorsque les réactions se déroulent à l'interface de 2 milieux. Le catalyseur agit à dose infinitésimale. On interprète l'action du catalyseur en admettant qu'il effectue la transformation chimique suivant une réaction dont l'énergie d'activation résultante est inférieure à celle de la réaction normale. La figure I. 14 donne la Variation de l'énergie d'activation d'un système catalysé ou non catalysé.

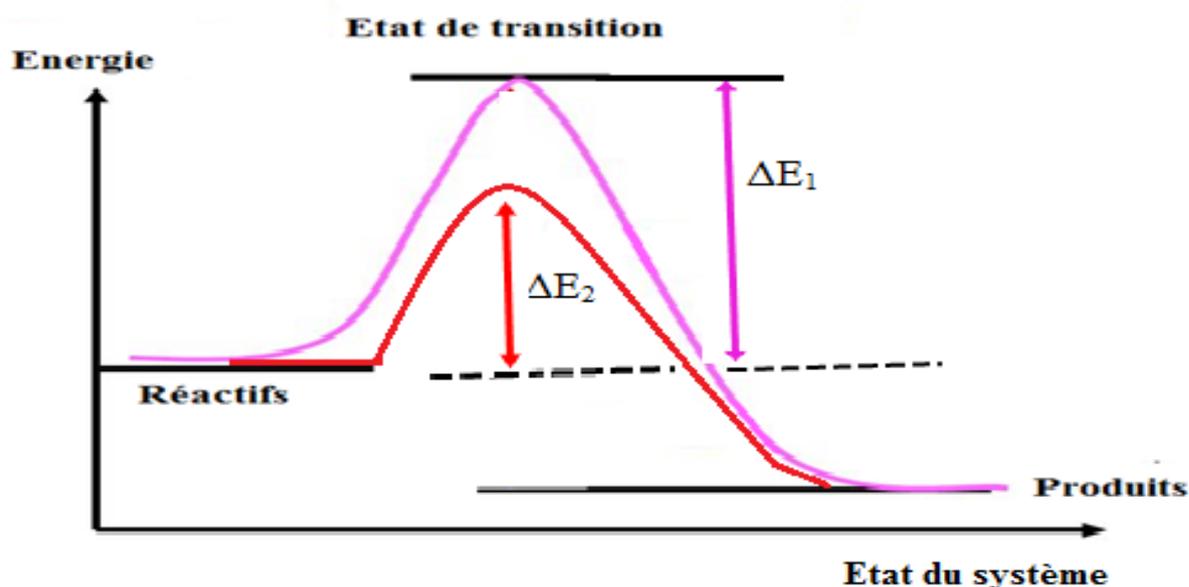


Figure I. 14 : Variation de l'énergie d'activation d'un système catalysé ou non catalysé.

$\Delta E_2 < \Delta E_1$ avec :

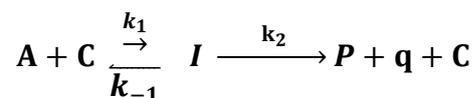
ΔE_1 : énergie d'activation de la réaction normale

ΔE_2 : énergie d'activation de la réaction catalysée

Il se peut que l'un des produits formés au cours d'une réaction soit catalyseur de cette réaction, on parle alors de réaction autocatalytique.

I.5.1. Ordre de la réaction par rapport au catalyseur

Soit la réaction $A \longrightarrow p + q$ en présence du catalyseur C , il va se former un composé intermédiaire noté I , entre A et C .



Si I est très réactif (K_2 grand) on peut le considérer comme un centre actif et lui appliquer l'AEQS.

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][C] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$$

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

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

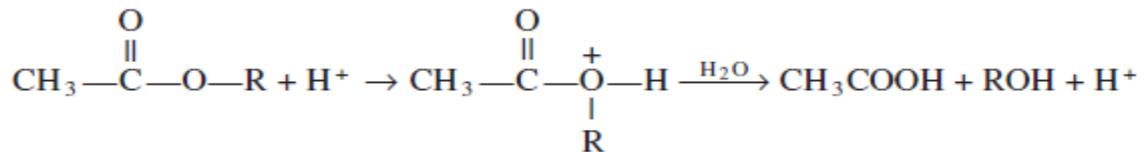
La réaction est d'ordre 1 par rapport au catalyseur.

I.5.2. Catalyse acido-basique

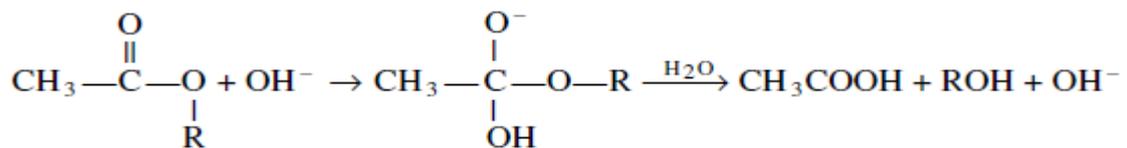
Les acides et les bases sont les catalyseurs les plus simples et les plus anciennement connus de la phase liquide. Une catalyse est dite acido-basique dans le cas où la réaction chimique est catalysée par un acide (présence d'ions H^+) ou par une base (présence d'ions HO^-). On distingue deux types de catalyse acido-basique :

a) Catalyse acido-basique spécifique : dans ce type de catalyse, on constate que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en molécules de solvant ionisées, et les effets catalytiques observables sont dus aux formés à partir du solvant lui-même. Dans ce cas l'acide ou la base catalyseur contribue à accélérer la réaction en favorisant le déplacement de l'équilibre chimique dans le sens de formation de solvant ionisé: $S + AH \rightarrow SH^+ + A^-$

L'hydrolyse de l'ester est un exemple dans lequel les ions H^+ et OH^- jouent le rôle de catalyseur.



et



La vitesse de la réaction est $v = k * [S]$

[S] : Concentration de l'ester

k est la constante de vitesse apparente, elle dépend du pH, car la réaction est catalysée par H^+ ou OH^- .

Si k_0 est la constante de vitesse du processus spontané (en absence d'ions H^+ et OH^-), la constante de vitesse k s'écrit :

- En milieu acide : $k_A = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+]$

- En milieu basique : $k_B = k_0 + k_{OH^-}[OH^-]$

Si la catalyse est effectuée simultanément par les ions H^+ et OH^- et que la réaction se produit également en l'absence de ces ions, la constante de vitesse apparente peut être écrite ainsi :

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

Et la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k_0[S] + k_{H^+}[H_3O^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S]$$

Pour illustrer les variations de k en fonction de pH , supposons que k_0 soit très faible devant l'un et l'autre des deux termes dès que le pH diffère sensiblement de la valeur minimale $(pH)_m$ correspondant à $[H_3O^+]_m$. Dans ce cas, en milieu acide, $\log k$ variera linéairement avec le pH selon une droite de pente (-1) et en milieu basique, il en sera de même selon une droite de pente $(+1)$, on obtiendra graphiquement l'allure de la courbe (a) sur la [figure I. 15](#).

Les trois autres cas fréquemment rencontrés sont représentés sur la [figure I. 15](#) :

- La courbe (b) est rencontrée dans le cas où la constante k_0 n'est pas du tout négligeable sur un certain domaine de pH .
- La courbe (c) est rencontrée dans le cas où les ions OH^- ne catalysent pas la réaction.
- La courbe (d) est rencontrée dans le cas où les ions H_3O^+ ne catalysent pas la réaction.

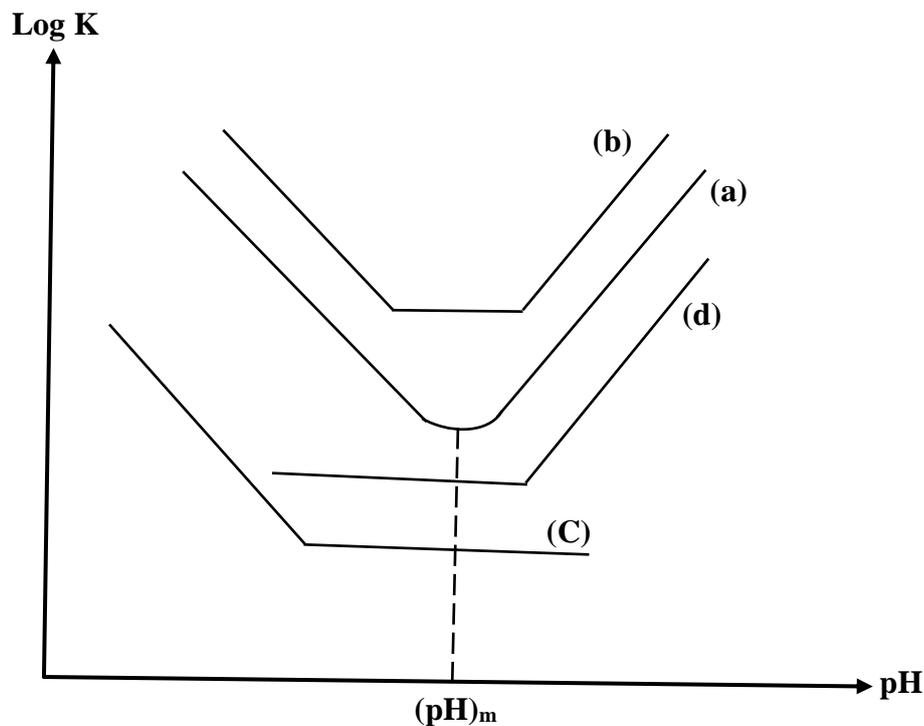


Figure I. 15 : Variation schématique de $\log k$ en fonction du pH dans le cas d'une catalyse par les ions H_3O^+ et OH^- .

b) Catalyse acido-basique généralisée

En catalyse acido-basique générale, toutes les espèces capables de donner des protons H^+ ou des ions OH^- contribuent à l'accélération de la vitesse de la réaction. Les acides et les bases les plus forts sont les plus efficaces. Dans ce cas, ce ne sont pas seulement les ions H_3O^+ et OH^- provenant d'une réaction de l'acide faible ou de la base faible sur l'eau qui sont responsables de l'effet catalytique. En effet même les la forme acide AH et la forme basique A^- , possèdent un pouvoir catalytique.

La constante de vitesse d'ordre 1 est donc fonction, non seulement des concentrations en H_3O^+ et OH^- , mais également des concentrations en AH et A^- , et elle peut s'exprimer sous la forme :

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_{\text{AH}}[\text{AH}] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-]$$

L'expression de k ci-dessus peut être confrontée à l'expérience par la série de manipulations suivantes :

- On réalise l'expérience en milieu acide fort à pH variable pour déduire la constante k_{H^+}
- On réalise l'expérience en milieu base fort à pH variable pour déduire la constante k_{OH^-}
- On réalise l'expérience à pH fixe (milieu tampon) constituer du couple AH/A^- . Pour obtenir un pH fixe, on maintient, par rapport de AH et de A^- , le rapport $\lambda = [\text{A}^-]/[\text{AH}]$ constant.

L'expression de k ci-dessus peut être mise sous la forme :

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + [\text{AH}](k_{\text{AH}} + \lambda k_{\text{A}^-})$$

Notée encore : $k = k_{\text{pH}} + k_{\lambda}[\text{AH}]$

Si on prend l'exemple d'une catalyse acido-basique par le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$, l'ordre de grandeur relatif est :

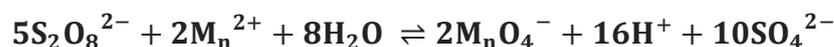
$$\frac{k_0}{1} = \frac{k_{\text{H}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^3} = \frac{k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]}{10^9} = \frac{k_{\text{AH}}[\text{AH}]}{10^2} = \frac{k_{\text{A}^-}[\text{A}^-]}{10^4}$$

Dans ce cas on constate que l'effet catalytique est plus important en milieu basique qu'en milieu acide.

I.5.3. Catalyse redox

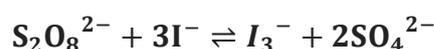
Un certain nombre de réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement possibles entre ions en solution dans l'eau sont des réactions lentes et quelques fois elles ne se font pas à une vitesse observable. Cependant, il est parfois possible d'accélérer considérablement la réaction étudiée en utilisant un catalyseur ionique qui permet un chemin réactionnel plus facile. Nous allons illustrer ce type de catalyse par deux exemples faisant intervenir le même couple oxydant $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

Le premier exemple est la réaction de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{M}_n^{2+}$ qui s'écrit comme suit :



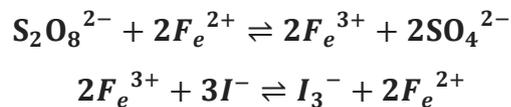
Cette réaction est thermodynamiquement possible, elle est néanmoins lente. L'expérience a montré que cette réaction peut être catalysée efficacement par les ions Ag^+ ; cet effet catalytique est expliqué par l'oxydation très facile de Ag^+ par l'ion peroxodisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en Ag^{2+} très réactif et qui oxyde très facilement à son tour M_n^{2+} en M_nO_4^- . Ainsi la réaction difficile est remplacée par la succession de deux réactions faciles.

Le deuxième exemple est la réaction de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{I}^-$ qui s'écrit comme suit :



Cette réaction est également thermodynamiquement possible, mais elle est fortement défavorisée par un terme entropique électrostatique très négatif qui est de l'ordre de $-80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'expérience a montré que les ions Fe^{2+} comme les ions Fe^{3+} catalysent cette réaction. L'explication est que les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxydent facilement Fe^{2+} en Fe^{3+} et que les ions Fe^{3+} oxydent également facilement les ions I^- . La réaction spontanée difficile est remplacée par la succession de deux réactions faciles :



I.5.4. Catalyse enzymatique

Les différentes réactions ayant lieu dans un être vivant (animal ou végétal) s'effectuent sensiblement à la température ambiante et sous 1 atmosphère (37°C pour le corps humain), de telles réactions ne peuvent se produire à une vitesse convenable que parce qu'elles sont catalysées par des molécules organiques de nature protéine appelées enzymes.

I.5.4.1. Définition des enzymes

Les enzymes sont des protéines à haut poids moléculaire dont l'action catalytique est extrêmement différenciée et se fait en certains points de l'enzyme appelés sites actifs. Leur efficacité est considérable, si en prend l'exemple du temps de demi réaction de l'urée par l'eau à 25°C .

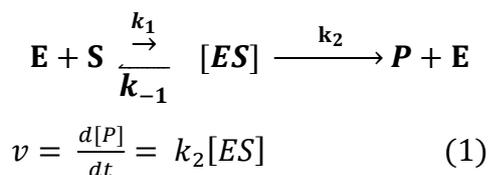
- En absence d'enzyme : 10^9 secondes
- en présence d'enzyme (uréase) 10^{-4} seconds

I.5.4.2. Cinétique de la catalyse enzymatique

Pour rendre compte du mécanisme catalytique de l'enzyme, on admet une interaction entre l'enzyme E et le substrat S avec formation d'un complexe entre l'enzyme et le substrat [ES]

E : enzyme (catalyseur), p : produit.

S : substrat, c'est une substance organique qui subit une transformation chimique grâce à l'enzyme.



$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0 \quad (2)$$

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

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{E}][\text{S}] \quad (3)$$

Par ailleurs la quantité totale de l'enzyme $[\text{E}]_0$ est égale à la somme des concentrations en enzyme libre [E] et en enzyme liée au substrat dans le complexe [ES].

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

$$\Rightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

On remplace [E] dans (2) :

$$k_1[E]_0 [S] - k_1[ES] [S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

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

On remplace [ES] dans (1) :

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

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

$$\text{On pose : } \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} = k_M$$

k_M : Constante de Michaëlis Menten

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{k_M + [S]} \quad \text{Equation de Michaëlis Menten}$$

I.5.4.3. Détermination de la constante de Michaëlis

$$\text{On a : } v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{k_M + [S]}$$

$$\Rightarrow k_M v + v[S] = k_2 [E]_0 [S]$$

$$\Rightarrow \frac{k_M v}{[S]} + v = k_2 [E]_0$$

$$v = k_2 [E]_0 - k_M \frac{v}{[S]} = v_{max} - k_M \frac{v}{[S]}$$

Pour déterminer la constante de Michaëlis, on trace $v = f(v/[s])$.

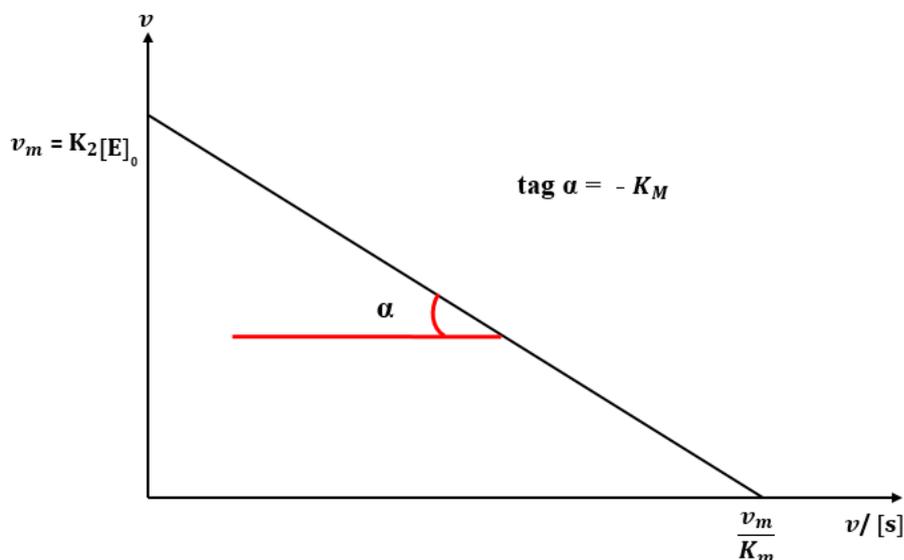


Figure I. 16 : Détermination graphique de la constante de Michaëlis Menten

I.5.4.4. Influence du pH et de la température sur la cinétique enzymatique

L'objet de la cinétique enzymatique est de décrire les mécanismes des réactions biochimiques, qui sont catalysées par des enzymes, en étudiant leur vitesse.

Ces réactions se déroulent toujours dans un milieu qui est susceptible d'influencer la réaction par les substances qu'il renferme, mais également par ses caractéristiques qui sont la température et le pH. Les caractéristiques du milieu (pH et T) agissent sur l'activité enzymatique et donc sur la variation de la vitesse de la réaction.

Les mesures d'activités enzymatiques en fonction du pH donnent généralement des courbes qui passent par un maximum et montrant ainsi l'existence d'un pH optimum (pH_M), la forme régulière de ces courbes est en cloche.

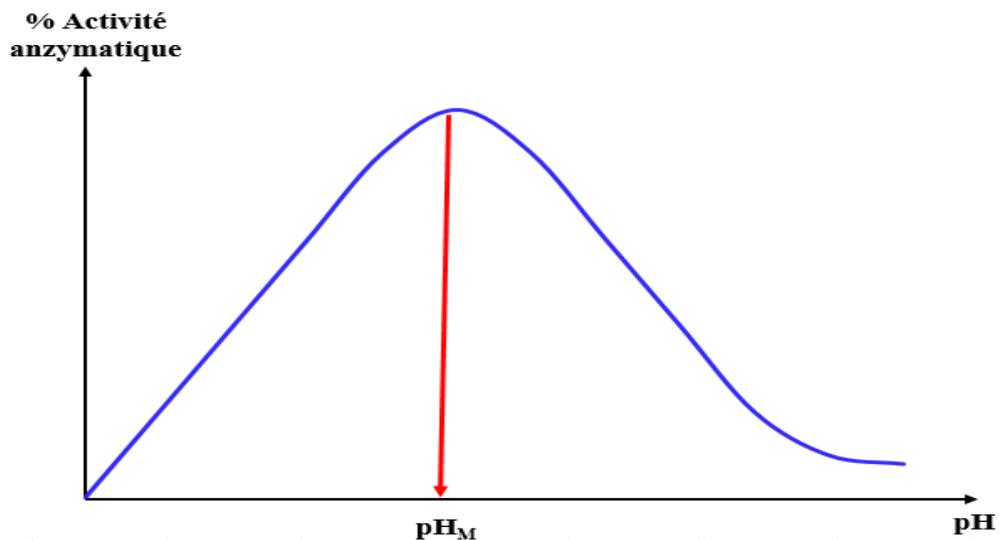


Figure I. 17 : Courbe de vitesse en fonction du pH

Pour les réactions chimiques non catalysées, la vitesse augmente de manière exponentielle avec la température. Par contre pour les réactions biochimiques catalysées par des enzymes, les effets de la température sont complexes. L'activité de la plupart des enzymes est optimale entre 15 et 45°C, généralement cette température optimale est située aux environs de la température cellulaire (chez l'homme, celle-ci est à 37 °C).

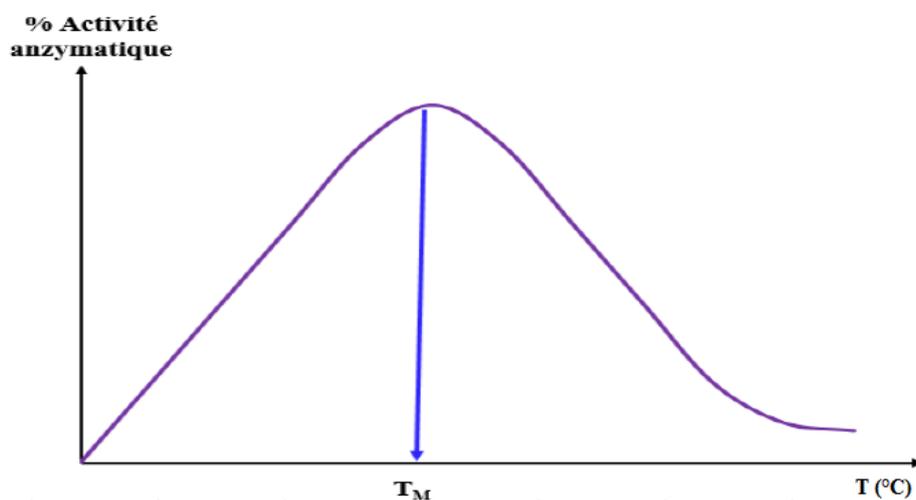


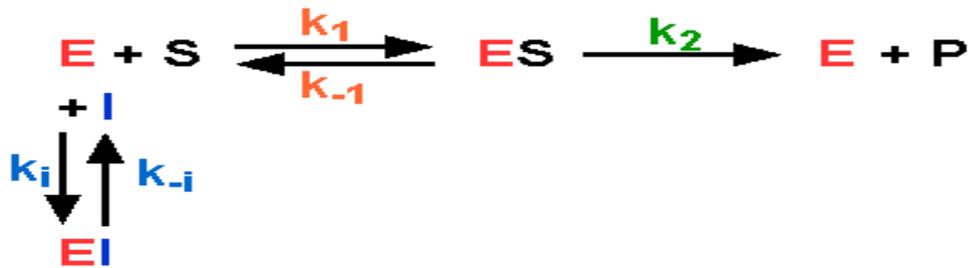
Figure I. 18 : Courbe de vitesse en fonction de température

I.5.5. Inhibition

On dit qu'une substance provoque une inhibition lorsque la réaction se déroule moins vite en sa présence. L'inhibiteur enzymatique est une substance qui se lie à une enzyme et qui provoque la diminution de son activité. L'inhibiteur peut se fixer sur le site actif à la place du substrat, comme il peut provoquer une déformation de l'enzyme et la rendre inactive. On distingue trois grandes classes d'inhibiteurs, les inhibiteurs compétitifs, non compétitifs et incompétitifs.

I.5.5.1. Inhibiteurs compétitifs

Ce sont des inhibiteurs qui se lient à un site actif libre d'une enzyme et bloquent l'accès au substrat. Concurrément à la liaison enzyme-substrat il y a la liaison enzyme-inhibiteur qui aboutit à un complexe EI inactif. L'inhibiteur provoque ainsi la désactivation de l'enzyme et le blocage de la réaction catalysée par l'enzyme. La réaction est alors ralentie et la constante k_M diminue. Dans ce cas il y a compétition entre la réaction de formation du complexe enzyme-substrat et la réaction de formation du complexe enzyme- inhibiteur :



Les calculs conduisent à une équation de Michaelis-Menten dans laquelle le facteur k_m sera affecté d'un coefficient qui dépend de la concentration de l'inhibiteur, k_M est remplacé par :

$k_M' = k_M (1 + [I]/k_I)$ et l'équation devient :

$$v = \frac{k_2[E]_0 [S]}{k_M(1 + \frac{[I]}{k_I}) + [S]} = \frac{V_{max} [S]}{k_M(1 + \frac{[I]}{k_I}) + [S]} = \frac{V_{max} [S]}{k_M' + [S]}$$

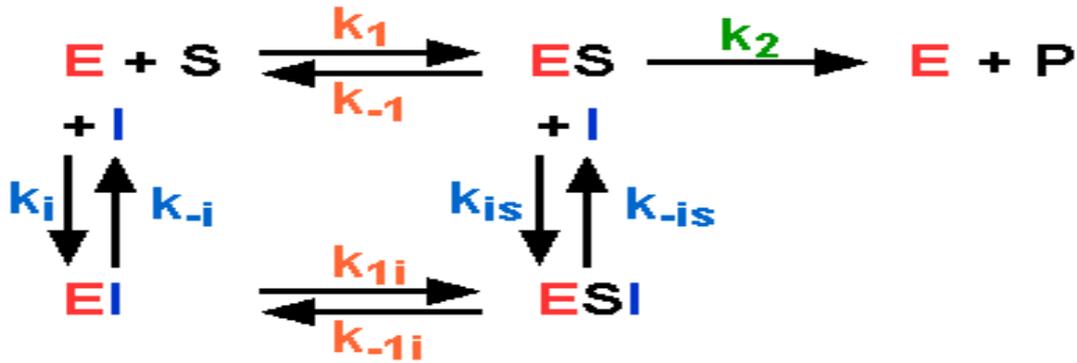
Où : $k_I = k_i/k_{-i}$: Constante de dissociation de l'inhibiteur.

$V_{max} = k_2[E]_0$: Vitesse maximale.

$k_M' = k_M(1 + \frac{[I]}{k_I})$: Constante de Michaelis apparente en présence de l'inhibiteur.

I.5.5.2. Inhibiteurs non-compétitifs

Ce sont des inhibiteurs qui se lient de manière réversible ailleurs qu'au site actif de l'enzyme et n'empêchent pas l'accès au substrat, ces inhibiteurs peuvent se lier à l'enzyme aussi bien quand son site actif est libre que lorsqu'il est occupé. Contrairement aux inhibiteurs compétitifs qui ne se lient qu'aux enzymes dont le site actif est libre, ces inhibiteurs sont allostériques, c'est-à-dire agissant à un autre site ailleurs qu'au site actif de l'enzyme.



L'équation de Michaelis-Menten dans ce cas est :

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{([S] + k_M)(1 + \frac{[I]}{k_I})} = \frac{V_{max}[S]}{([S] + k_M)(1 + \frac{[I]}{k_I})} = \frac{V'_{max}[S]}{([S] + k_M)}$$

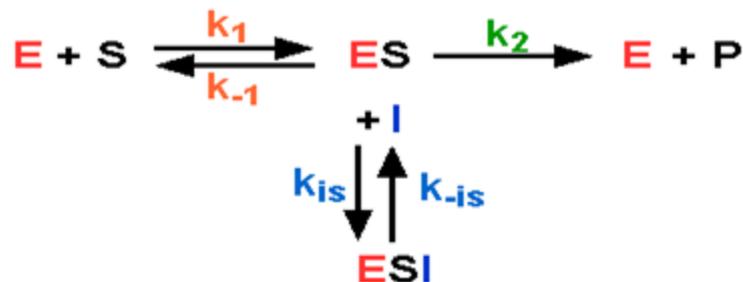
Avec :

$$V'_{max} = \frac{V_{max}}{(1 + \frac{[I]}{k_I})}$$

1.5.5.3. Inhibiteur incompétitif

Comme son nom l'indique, c'est un inhibiteur qui n'entre pas en compétition avec un substrat sur son site de fixation. C'est un inhibiteur qui ne se fixe jamais à l'enzyme libre, mais il se fixe seulement à l'enzyme complexée avec le substrat (ES).

Le schéma de Michaelis-Menten dans ce cas est le suivant :



La constante de dissociation du complexe [ESI] dépend des concentrations de [ES], de l'inhibiteur [I] et du complexe [ESI]. $k_i = \frac{[ES][I]}{[ESI]}$

Les calculs conduisent à une équation de Michaelis-Menten sous la forme suivante :

$$v = \frac{\frac{k_2[E]_0}{(1 + [I]/k_I)}[S]}{[S] + \frac{k_M}{(1 + [I]/k_I)}} = \frac{k_2[E]_0[S]}{k_M + [S](1 + \frac{[I]}{k_I})} = \frac{V_{max}[S]}{k_M + [S](1 + \frac{[I]}{k_I})} = \frac{V'_{max}[S]}{k'_M + [S]}$$

Série d'exercices N°5

Exercice 1 :

Si la présence d'un catalyseur permet de réduire de 50 kJ. mol^{-1} à 35 kJ. mol^{-1} l'énergie d'activation d'une transformation, réalisée à $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) par quel facteur sa vitesse se trouve-t-elle multipliée ? (On suppose que tous les autres facteurs de la vitesse de réaction restent inchangés).

b) à quelle température la réaction catalysée s'effectuerait-elle à la même vitesse que la réaction non catalysée à $500 \text{ }^\circ\text{C}$?

Quel intérêt peut-on trouver à opérer avec le catalyseur ?

Exercice 2 :

Le mécanisme de la catalyse homogène schématisé comme suit : $X + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (XS) \xrightarrow{k_2} P + X$

X : le catalyseur

S : le substrat

P : le produit

XS : le complexe intermédiaire

1) Donner l'expression de la vitesse de la réaction (rapport au produit en fonction de k_1 , k_2 , k_{-1} , C_S et C_0), avec C_0 concentration initiale du catalyseur ?

2) Donner l'expression de k_M : constante de Michaelis ?

3) Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de k_M , V_{\max} et C_S ?

Exercice 3 :

La pénicilline est hydrolysée et par conséquent rendue inactive par la pénicillinase, un enzyme présent dans certaines bactéries résistantes à cet antibiotique. La masse moléculaire de cet enzyme extrait de *Staphylococcus aureus* est de $29\,600$ Dalton. On fait agir cet enzyme sur des quantités variables de pénicilline et on mesure expérimentalement le taux de dégradation de l'antibiotique.

Concentration en pénicilline (10^{-5} mol/l)	Quantité de pénicilline hydrolysée ($10^{-9} \text{ mol/l. min}$)
0,1	0,11
0,3	0,25
0,5	0,34
1	0,45
3	0,58
5	0,61

1. La cinétique de la pénicillinase est- elle Michaélieenne ?

2. Quelle est la valeur du K_m ?

3. Quelle sera la valeur de la vitesse de réaction pour une quantité de substrat = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$?

4. Quelle sera la valeur de la vitesse de réaction pour une quantité de substrat = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ si on double la quantité d'enzyme ?

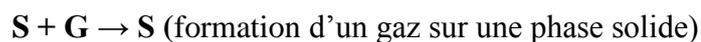
Chapitre 1 : Réactions hétérogènes

Une réaction est dite hétérogène lorsque la transformation implique plusieurs phases distinctes (solide, liquide ou gaz). De plus, le changement de phase d'un corps pur (condensation, cristallisation, dissolution) et les réactions qui se produisent à la surface d'un catalyseur de phase différente sont également hétérogènes.

II.1.1. Méthodes d'étude

En cinétique hétérogène on étudie $v = f(x)$. X est une variable telle que la température, le temps, la pression, ... ect, mesurée loin de la surface réactionnelle. Il n'existe pas des méthodes expérimentales qui permettent de mesurer directement un avancement, un degré d'avancement ou une vitesse d'un système en cours d'évolution. Il faut utiliser des méthodes indirectes de mesures de grandeurs que l'on saura convertir. Il existe différentes méthodes utilisables dans différents cas, les plus utilisées sont :

II.1.1.1. Thermogravimétrie (TG) : C'est la mesure de la variation de masse d'une substance en fonction de la température ou en fonction du temps, lors de la fixation ou de l'élimination d'un gaz sur une phase solide. $S \rightarrow S + G$ (élimination d'un gaz sur une phase solide)



L'appareil utilisé est une thermobalance qui comprend :

La balance proprement dite, qui permet à l'aide d'un système d'enregistrement des variations de masse en fonction du temps lorsque la température croît linéairement ou lorsqu'elle est maintenue constante.

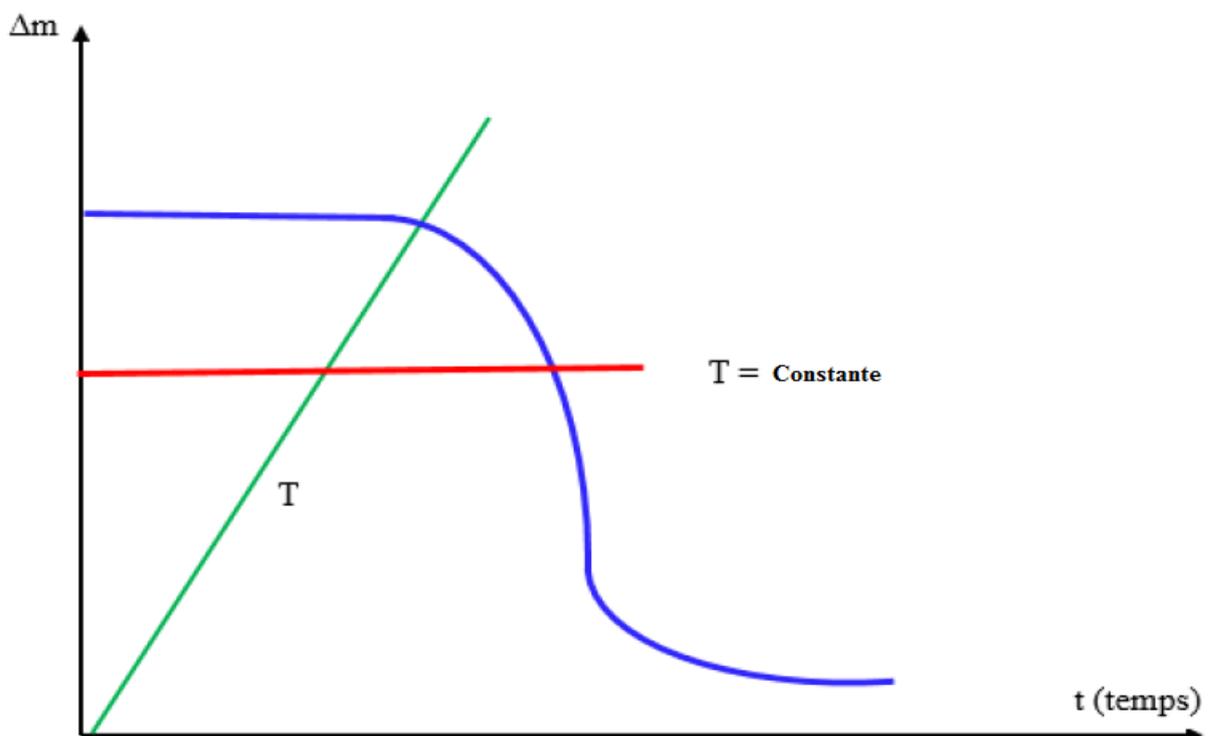


Figure II. 1 : Thermogramme.

L'ensemble de chauffage et de régulation de la température permet de faire subir au système une évolution en température selon le type d'expérience soit en montée en température par l'intervention d'une programmation, soit à température constante (régulation).

II.1.1.2. Analyse thermique différentielle (ATD) : Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte. Les changements d'états physicochimiques de substance soumis à l'influence de condition d'environnement (température, composition et pression du milieu) se traduisent par des variations d'enthalpie qui peuvent être aperçues par l'ATD.

$$\Delta H = \frac{gk}{m} \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt = \frac{k'}{m} \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt$$

ΔH : Variation d'enthalpie

k' : Coefficient de transfert de chaleur ($\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

g : Coefficient de forme géométrique, il dépend de la géométrie de la coupelle ($g = 4\pi l$: cylindre)

k : Conductivité thermique ($\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}$)

m : masse de l'échantillon

t : le temps, t_a et t_b correspondent au début et à la fin du pic, respectivement.

ΔT : Différence de température entre l'échantillon à analyser et un échantillon témoin (l'échantillon témoin le plus utilisé est l'alumine).

II.1.1.3. La manométrie : Cette méthode utilise des mesures de pression, elle permet de déterminer l'évolution de la pression du gaz en fonction du temps, elle est utilisable en phase gazeuse exclusivement. Son principe est basé sur le suivi de la variation de la pression par un capteur pendant le déroulement de la réaction à volume constant.

A température constante la pression est proportionnelle à la concentration. Si on prend l'exemple de la réaction $\mathbf{A} + 2\mathbf{B} \rightleftharpoons 2\mathbf{C} + 3\mathbf{D}$, on a : $\Delta n = 2$.

Si A est le réactif limitant et $C_{A,0}$ sa concentration initiale, donc $P_{A,0} = C_{A,0} RT$ (gaz parfait).

La vitesse de la réaction est :

$$v = \frac{C_{A,0}}{2C_{A,0}RT} \frac{dP}{dt} \Rightarrow v = \frac{1}{2RT} \frac{dP}{dt}$$

Il suffit de suivre la pression totale P en fonction du temps, cette méthode est applicable sous condition qu'il y ait variation du nombre de moles dans l'équation stœchiométrique ($\Delta n \neq 0$) sinon la pression ne varie pas au cours de la réaction.

II.1.1.4. Dilatométrie : La détermination de la variation des dimensions d'une substance solide au cours d'une transformation est appelée dilatométrie ou analyse thermodilatométrique. Deux méthodes sont employées pour obtenir les courbes d'analyse thermodilatométrique :

- Dilométrie absolue où la variation de longueur d'un seul échantillon est déterminée
- Dilatométrie différentielle dans laquelle la dilatation d'un échantillon est comparée avec celle d'un échantillon témoin qui ne subit aucune transformation dans le domaine de température étudié.

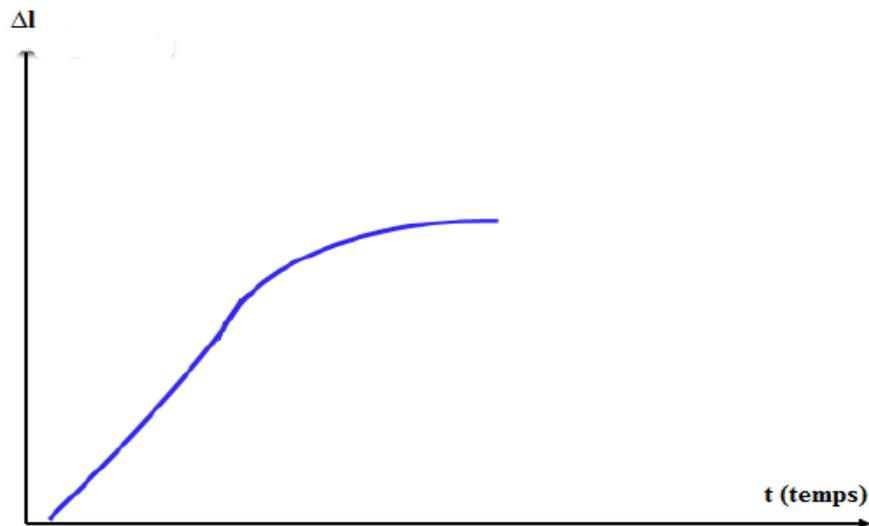


Figure II. 2 : Diagramme dilatométrique.

Cette méthode peut être également utilisée en phase liquide, lorsque le volume molaire des réactifs (liquides) est assez différent de celui des produits (liquides). On peut mesurer la vitesse de la réaction en suivant les variations de volume de la solution en fonction du temps, à pression et température constantes. Généralement on utilise un dilatomètre à tige qui ressemble à un thermomètre (ou un pycnomètre), qui nous permet de mesurer la hauteur h du liquide en fonction du temps. Cette méthode suppose une parfaite constante de la température (au 1/1000 de degré).

D'autres méthodes sont également utilisées telles que, la polarimétrie, la calorimétrie, la variation de la conductivité thermique, les méthodes électriques (conductimétrie, polarographie, potentiométrie et ampérométrie), les méthodes optiques, qui consistent à mesurer l'épaisseur d'une phase solide S_2 formée sur un solide S par réaction avec un gaz.

II.1.2. La nucléation

La nucléation appelée également germination est un phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins d'une phase solide, de petites gouttes liquides à partir d'un gaz, ou d'un groupe d'atomes ou d'ions présentant une structure ordonnée correspondant à la maille cristalline (nuclei). Elle représente l'étape initiale du processus de formation d'une nouvelle phase thermodynamique ou d'une nouvelle structure via une auto-organisation.

Exemple : gel d'une goutte d'eau.

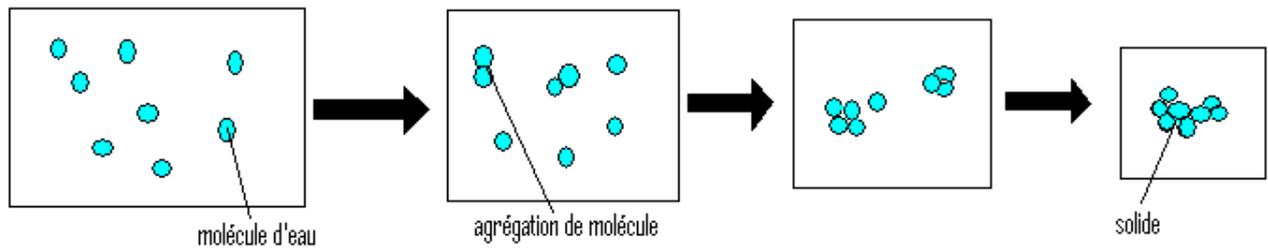


Figure II. 3 : phénomène de germination

La nucléation a fait l'objet de plusieurs recherches, en raison de son rôle capital dans le contrôle des propriétés microscopiques (taille, pureté, morphologie et structure cristalline) qui affectent directement les propriétés physiques et chimiques du matériau cristallin généré à l'échelle macroscopique. On distingue deux types de nucléation :

II.1.2.1. Nucléation homogène : Si les germes sont répartis de façon uniforme dans le volume de la solution et le processus a lieu loin de la surface du système dans lequel se produit la nucléation.

Généralement, la nucléation homogène ralentit de manière exponentielle avec la barrière d'énergie libre, et le noyau ressemble à une sphère avec une surface $4 \pi r^2$. La croissance du noyau se produit autour de la sphère.

II.1.2.2. Nucléation hétérogène : Si la nucléation se produit sur des sites de nucléation. Les particules en suspension, les bulles, la surface du système peuvent servir de site de nucléation. Le processus de nucléation a lieu à la surface du système dans lequel se produit la nucléation. Elle se produit facilement et elle est plus rapide que la nucléation de type homogène. Pour ce type de nucléation, le processus s'accélère de manière exponentielle, parce que la barrière d'énergie libre est faible.

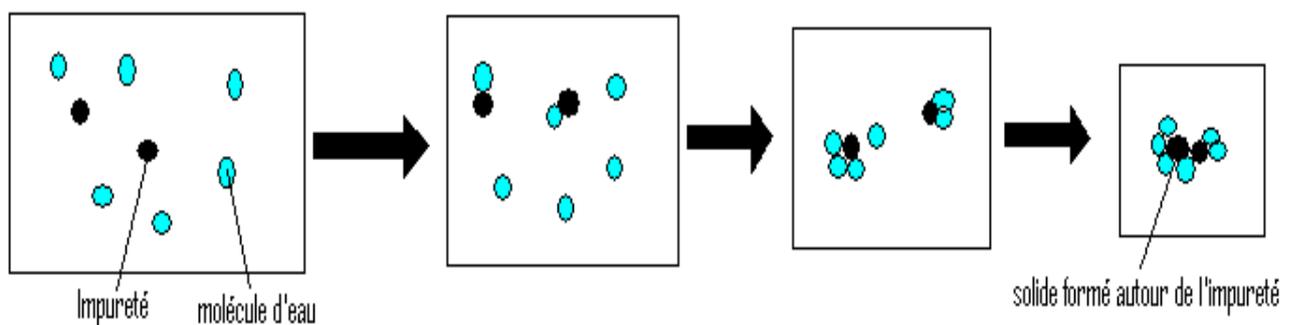


Figure II. 4 : Nucléation hétérogène

II.1.2.3. Loi de la nucléation

Lors de la nucléation, les germes ne comportent qu'un nombre limité d'atomes, et ils ne peuvent pas être observés directement, ils n'interviennent dans les bilans que lorsqu'ils sont couplés avec les phénomènes de croissance. Divers modèles sont utilisés pour représenter le phénomène germination-croissance, ils supposent des lois de germination. Pour mesurer la vitesse de germination, nous choisissons une variable extensive dZ/dt qui représente le nombre de germes en fonction de temps.

II.1.2.3.1. Lois du premier ordre

Dans ce cas, on considère que le germe peut apparaître en tout site de type convenable, c'est un processus de type monomoléculaire avec une constante de vitesse k_0 exprimant que le site possède à tout instant la probabilité $K_0 dt$ de donner naissance à un germe durant le temps dt .

Le nombre N_s de sites évolue au cours du temps selon :

$$\frac{d N_s}{dt} = -k_0 N_s$$

Si on a N_0 est le nombre de sites potentiels (points à partir desquels peut se développer la réaction), le nombre de sites subsistant à l'instant t est alors :

$$N_s(t) = N_0 e^{-k_0 t}$$

L'expression de la vitesse de germination (quantité de germes formés dans le solide par unité de temps) est :

$$v_g = k_0 N_s = k_0 N_0 e^{-k_0 t}$$

Dans ce cas on peut rencontrer deux cas extrêmes :

a) Germination à vitesse constante : Si k_0 est assez petits ($e^{-k_0 t} \approx 1$), on est très près de l'équilibre, et la loi de nucléation est quasiment linéaire :

$$v_g = k_0 N_0$$

b) Germination instantanée : Si k_0 est très grand : ($e^{-k_0 t} \ll 1$), on a alors : $N_s(t) = N_0$.

Dans ce cas, on est loin de l'équilibre et la germination prend place très rapidement et de façon quasi inobservable (tous les germes se produisent à peu près à la fois).

Plusieurs modèles plus compliqués ont été également proposés.

II.1.2.3.2. Lois puissance (plusieurs étapes)

Dans ce modèle, la germination est due à une suite de n étapes. Chaque étape donnerait successivement naissance à des espèces chimiques A, B, ... la dernière d'entre elles étant le germe stable. Le nombre de germes formés à l'instant t est :

$$N = k_i t^n$$

Dans ce cas la forme de vitesse est :

$$\frac{d N_s}{dt} = k_i t^{n-1}$$

II.1.2.4. Germination en chaîne

Expérimentalement, on constate que de nombreuses réactions subissent une très forte accélération dans la période initiale, ce phénomène est attribué à une accélération de la vitesse de germination, cette accélération suggère un mécanisme de réaction en chaîne ou l'apparition du germe est initiée par des germes préexistants. Garner et Hailes ont donné une formulation cinétique simple à ce

phénomène. Ils ont considéré que la vitesse de germination est la somme d'une germination spontanée de vitesse constante et d'une germination branchée de vitesse proportionnelle au nombre de germes existants. On peut imaginer la formation de germes par réaction en chaîne :

$$v_g = \frac{d(N_g)}{dt} = k_0 N_0 + k_b N_g$$

Par intégration, on tire l'expression de $N_g(t)$, d'où :

$$v_g = k_0 N_0 e^{k_b t}$$

k_b est la constante de vitesse de la germination branchée.

N_g est le nombre de germes.

Mais dans tous les cas on peut tenir compte de la terminaison des chaînes, et prendre en compte la disparition des germes potentiels du fait de la réaction chimique. Dans le cas d'une réaction du premier ordre on obtiendrait alors l'équation :

$$v_g = \frac{d(N_g)}{dt} = k_0 N_0 + k_b N_g - k_t N_g$$

k_t est la constante de vitesse de terminaison de chaîne.

II.1.3. Phénomène de diffusion

La diffusion des particules est un phénomène courant en physique, en chimie et en biologie. Elle désigne la tendance naturelle à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques à l'intérieur d'un système. C'est un phénomène de transport irréversible, sous l'effet de l'agitation thermique on observe généralement un déplacement des constituants des zones de forte concentration vers celles de faible concentration.

II.1.3.1. Equation de diffusion (lois de Fick)

Le phénomène de diffusion des particules a été étudié en 1855 par un physiologiste allemand Adolph Fick, qui a proposé une loi empirique qui relie linéairement le nombre de particules qui traversent une unité de volume (courant volumique de particules) et le nombre de particules par unité de volume (gradient de concentration). Cette loi décrit la diffusion de la matière dans un milieu binaire.

Elle a été justifiée et généralisée plus tard pour les milieux multi-composant, par l'équation de Stefan-Maxwell en 1866 pour les gaz et par l'équation de Josef Stefan en 1871 pour les liquides .

La loi de Fick énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Elle a été inspirée de la loi de Fourier sur la conduction de la chaleur.

II.1.3.1.1. Première loi de Fick

Considérons un mécanisme lacunaire unidirectionnel (figure II. 5). Soient deux plans atomiques (1) et (2) de surface unité S et espacés de a . Si on s'intéresse à la diffusion d'une espèce dans la solution binaire étudiée. Soit N_1 le nombre d'atomes de cette espèce dans le plan (1) et N_2 le nombre d'atomes

de la même espèce dans le plan (2). La densité de flux de matière j_D traversant le plan médian (pointillés) est la somme algébrique des flux $J+$ et $J-$ respectivement dans les sens positif et négatif choisis. Ce flux net est le flux macroscopique mesurable à un instant donné.

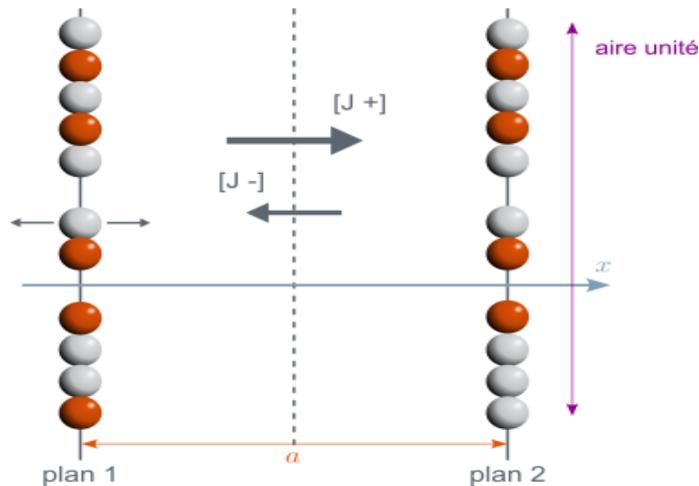


Figure II. 5 : Diffusion unidirectionnelle

Mathématiquement, cette loi s'exprime de la manière suivante :

$$\text{On a : } J+ = (\Gamma_D N_1)/2 \text{ et } J- = (\Gamma_D N_2)/2$$

Γ_D : fréquence de saut d'une position d'équilibre à une autre.

Le facteur 1/2 est introduit pour tenir compte du fait qu'un des atomes peut se déplacer vers la droite ou vers la gauche de manière équiprobable.

$$\text{La densité de flux de matière est : } j_D = (J+) - (J-) = \Gamma_D(N_1 - N_2)/2$$

Les concentrations atomiques en atomes de l'espèce étudiée dans les plans (1) et (2) sont respectivement $C_1 = \frac{N_1}{a}$ et $C_2 = \frac{N_2}{a}$ donc $J_D = (J+) - (J-) = a\Gamma_D(C_1 - C_2)/2$

Comme la grandeur a étant petite, on peut dire qu'il existe, au point considéré, un gradient de concentration : $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{a}$ et on aura donc :

$$j_D = \frac{-\Gamma_D a^2}{2} \frac{\partial C}{\partial x}$$

On utilise des dérivées partielles pour tenir compte de la dépendance de la concentration C en x (distance) et en t (temps). Généralement on pose $\frac{-\Gamma_D a^2}{2} = D$

D : Coefficient de diffusion de l'espèce considérée exprimé en $(m^2.S^{-1})$, par convention il est toujours négatif dans l'équation de Fick, car le sens du flux va vers les faibles concentrations.

Ce coefficient représente une mesure de la mobilité des atomes, il est directement proportionnel à la fréquence de saut des atomes, il dépend de la pression et de la température et du milieu dans lequel se déplacent les particules, il peut s'exprimer par la relation :

$$D = D_0 \cdot \exp \left[-\frac{(\Delta H_t + \Delta H_f)}{kT} \right] = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

Ou Q est l'enthalpie (énergie) d'activation de la diffusion et T , la température absolue exprimée en degré kelvin (K). Dans le cas de la diffusion substitutionnelle par mécanisme lacunaire, Q est égal à la somme de ΔH_t et de ΔH_f . Dans le cas d'un mécanisme interstitiel, il ne faut prendre en considération que ΔH_t .

Avec :

D_0 : le facteur de fréquence ou terme préexponentiel appelé également facteur d'entropie, considéré comme une constante.

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

$(\Delta H_t + \Delta H_f)$: Enthalpie d'activation de la diffusion.

A partir de la, vient la première loi de Fick :

$$J_D = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

J_D est exprimé en $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{S}^{-1})$ ou en $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{S}^{-1})$.

Cette loi peut se généraliser pour un système à trois dimensions. Si on considère une espèce chimique A qui se trouve en un point donné à un instant t dans un milieu B d'une surface S avec une concentration $C_A(x, y, z, t)$. Dans ce cas la première loi de Fick s'écrit sous la forme suivante :

$$J_D = -D \nabla C_A$$

Avec :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

II.1.3.1.2. Deuxième loi de Fick

La deuxième loi de Fick également appelée équation de conservation de la matière, exprime le bilan du nombre de particules dans un volume limité par une surface S .

Si on considère un volume de matière compris entre x et $x + dx$ (figure II. 6), et on exprime la conservation de l'espèce diffusante (A) pendant un temps dt .

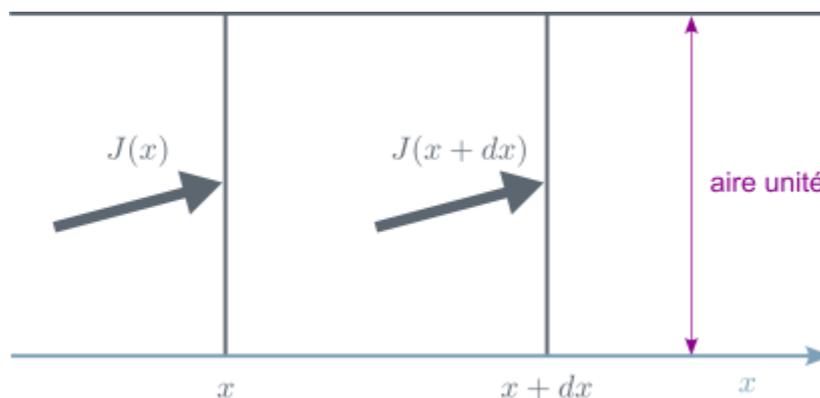


Figure II. 6 : Diffusion en volume

Donc on aura la somme algébrique des flux entrants qui est égale à la variation de la concentration de l'espèce diffusante (C_A) dans le volume considéré, à une dimension cette équation est :

$$[J_D(x) - J(x + dx)].dt = \frac{\partial C_A}{\partial t} . dt . dx$$

$$-\frac{\partial J_D}{\partial x} . dx . dt = \frac{\partial C_A}{\partial t} . dt . dx \Rightarrow -\frac{\partial J_D}{\partial x} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

En utilisant la première loi de Fick :

$$J_D = -D \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

On aura :

$$\frac{\partial [D \frac{\partial C_A}{\partial x}]}{\partial x} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \Leftrightarrow D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

La deuxième loi de Fick exprime que la variation de concentration en fonction du temps est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration par rapport à la distance.

Comme dans le cas de la première loi, cette loi peut également se généraliser pour un système à trois dimensions, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$D \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial C_A}{\partial t} \Leftrightarrow D . \Delta . C_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Avec :

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{ est le laplacien.}$$

Les solutions de cette équation dépendent des conditions initiales et des conditions aux limites du système.

II.1.4. Cinétique d'une réaction par polarimétrie

La polarimétrie est une technique basée sur la mesure de la déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée traversant une solution composée d'une ou de plusieurs molécules chirales. Cette méthode a été découverte par Biot en 1812 sur des cristaux, puis elle a été développée sur des molécules organiques en 1815. En phase liquide, cette méthode nous permet de mesurer le pouvoir rotatoire des espèces optiquement actives qui se trouve dans la solution.

Selon Biot, l'angle de rotation est proportionnel à la longueur de la cuve et à la concentration. Cette proportionnalité est représentée par une constante appelée pouvoir rotatoire de la substance, elle dépend de la température et de la longueur d'onde à laquelle l'expérience a été réalisée.

La loi de Biot s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha = [\alpha]_{(\lambda T)} . \ell . C$$

Avec :

α : Angle de rotation observé en degrés.

ℓ : Longueur de la cuve en dm.

C : Concentration de la solution en g / mL.

$[\alpha]_{(\lambda,T)}$: Pouvoir rotatoire spécifique défini à une température T et mesuré pour une longueur d'onde donnée, exprimée en $\text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$.

Connaissant $[\alpha]_{(\lambda,T)}$ et ℓ , on peut suivre la concentration C en fonction du temps par la mesure de α .

Dans le cas d'une solution a plusieurs espèces optiquement actives, les valeurs de α sont additives, et la loi de Biot peut être étendue, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha = \ell \cdot \sum [\alpha_i]_{(\lambda,T)} \cdot C_i$$

$[\alpha_i]_{(\lambda,T)}$: est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i à la température T et pour la longueur d'onde λ .

C_i : Concentration de l'espèce i .

II.1.5. Adsorption d'un soluté sur solide

II.1.5.1. Cinétique d'adsorption

Le taux d'adsorption est limité par le taux de collisions des molécules ou atomes en phase gazeuse à la surface. La réaction d'adsorption d'une espèce A en phase gazeuse sur un site de surface *, donne comme produit l'espèce adsorbée A* d'où : $\mathbf{A} + * \rightarrow \mathbf{A}^*$

La cinétique formelle appliquée à l'adsorption conduit à l'expression de la vitesse d'adsorption suivante :

$$V_{ads} = k_{ads} P_A (1 - \theta)$$

Avec :

k_{ads} : la constante de vitesse d'adsorption ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

P_A : la pression partielle de l'espèce A ;

θ : la fraction de sites occupés.

Cette vitesse peut également s'exprimer en faisant intervenir la concentration en A plutôt que la pression partielle correspondante ($[A] = P_A/RT$). Comme elle peut être exprimée dans le cadre de la théorie cinétique des gaz comme le produit de la fréquence de collision Z_p des molécules gazeuses avec la surface multipliée par le coefficient de collage γ d'où :

$$V_{ads} = \gamma Z_p = \frac{\gamma P_A}{\sqrt{2\pi m K_b T}}$$

Avec :

γ : coefficient de collage, compris entre 0 et 1, si γ est égal à 0 aucune collision n'aboutit à une adsorption, et si γ est égal à 1, toutes les collisions mènent à une adsorption en surface.

m : est la masse de l'adsorbat en kg,

k_b : Constante de Boltzmann ($k_b = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : Température en K.

II.1.5.2. Cinétique de désorption

Une molécule adsorbée peut se désorber spontanément si elle possède au moins l'énergie correspondante à la chaleur d'adsorption et si cette énergie est convertie en énergie cinétique.

La désorption de A s'écrit : $A^* \rightarrow A + *$ et l'expression de la vitesse de désorption est :

$$V_{des} = k_{des} \theta$$

Avec :

θ : la fraction de sites occupés par l'espèce A.

k_{des} : la constante de vitesse de désorption ($\text{kg.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

A l'équilibre, on aura la vitesse d'adsorption égale à la vitesse de désorption ($V_{ads} = V_{des}$) d'où :

$$k_{ads} P_A (1 - \theta) = k_{des} \theta$$

Donc :

$$\theta = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{des}} P_A}{1 + \frac{k_{ads}}{k_{des}} P_A} = \frac{\lambda P_A}{1 + \lambda P_A}$$

D'où :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \lambda P_A$$

$\lambda = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$: Coefficient d'adsorption, il dépend de la nature de la surface d'adsorbant, de la nature du gaz et de la température. Deux cas limites se présentent :

$\lambda P \ll 1$, $\theta \approx \lambda P$, la pression est faible (ou λ faible), θ est proportionnel à P.

$\lambda P \gg 1$, $\theta \approx 1$, la surface est saturée par une couche monomoléculaire chimisorbée, la pression P est élevée (ou λ élevé).

Série d'exercices N°1

Exercice 1 :

Déterminez le taux de diffusion (flux) pour la dissolution de l'aspirine à travers la muqueuse de l'estomac. $C_1 = 50$ (mg / L) et $C_2 = 290$ (mg / L). La constante de diffusivité de l'aspirine est de $0,29 \cdot 10^{-9}$ cm²/S et l'épaisseur de la muqueuse gastrique est d'environ 0,5 cm.

Exercice 2 :

Soit une solution d'hémoglobine de concentration $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l qui diffuse à travers une membrane de surface diffusante $S = 5\text{cm}^2$ jusqu'à une concentration de $8 \cdot 10^{-5}$ mol/l de l'autre côté.

Déterminer la masse d'hémoglobine qui s'est déplacée de 3cm pendant 5 min ?

On donne $D_{\text{hémoglobine}} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ cm²/s et $M_{\text{hémoglobine}} = 68$ kg/mol.

Exercice 3 :

Une réaction de diffusion est complète en 5s à 600 °C mais requiert 15 minutes à 290 °C. Calculer le temps nécessaire pour effectuer cette réaction de diffusion à 50 °C, sachant que le coefficient de diffusion a la forme d'une loi d'Arrhenius.

Exercice 4 :

Le but est d'étudier la réduction totale d'un sel d'argent par une solution (EDTA) en présence d'un excès d'ammoniaque. La solution de nitrate d'argent est très concentrée par rapport à la solution d'EDTA dont la concentration initiale vaut $[\text{EDTA}]_0 = 6,25 \cdot 10^{-2}$. Le volume total de la solution homogène est de 0,5 L et dans chaque expérience, la masse d'argent précipitable est égale à $m_0 = 1,717$ g. Les valeurs de la mesure à différentes températures de la masse d'argent précipité en (g) en fonction du temps en heures sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau : Masse d'argent précipité en (g) en fonction du temps

T = 50 °C	t (h)	18	21	25	27	29	31	44
	m (g)	0,443	0,762	1,066	1,18	1,174	1,351	1,612
T = 73 °C	t (h)	1	1,5	2	3	4	5	6
	m (g)	0,186	0,536	0,807	1,176	1,395	1,526	1,603
T = 95 °C	t (h)	0,42	0,5	0,75	1	2	3	4
	m (g)	0,601	0,783	1,171	1,398	1,68	1,712	1,716

Rechercher la forme de l'équation de vitesse, déterminer les constantes ainsi que l'énergie d'activation. On s'intéressera qualitativement au temps initial ?

Exercice 5 :

Les résultats suivants ont été obtenus pour la décomposition de l'ammoniac sur un fil de tungstène à 856 °C.

Pression totale (mmHg)	228	250	273	318
Temps (s)	200	400	600	1000

Trouver l'ordre et la constante de vitesse de la réaction. Quel type de réaction ces résultats suggèrent-ils ?

Chapitre 2 : Catalyse hétérogène

II.2. Introduction

La catalyse est dite hétérogène ou de contact lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans plusieurs phases (le catalyseur n'évolue alors pas dans la même phase), et la réaction se déroule à l'interface de 2 milieux. Généralement, le catalyseur est solide (principalement des oxydes ou des métaux) et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux. La catalyse hétérogène s'applique dans l'industrie chimique (procédés de synthèse) et dans l'industrie de l'automobile (pots catalytiques) afin de lutter efficacement contre la pollution atmosphérique.

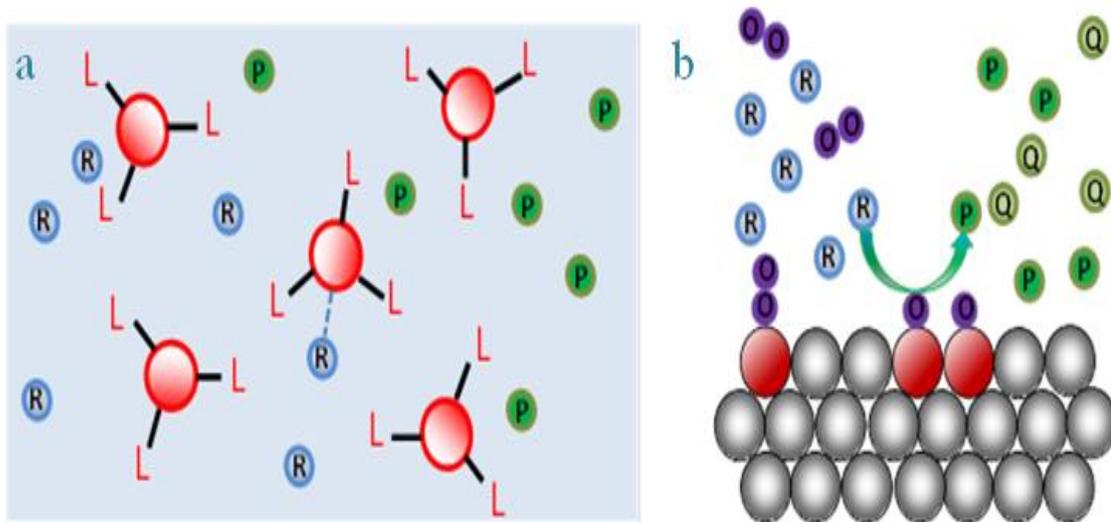


Figure II. 7 : Schéma d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur, **a)** catalyse homogène, **b)** catalyse hétérogène.

Dans les réactions catalysées hétérogènes, un ou plusieurs réactifs sont adsorbés à la surface du catalyseur (solide). Ce phénomène s'apparente à la formation de complexe intermédiaire en catalyse homogène. Dans de nombreux cas, la chaleur d'adsorption conduit à l'activation de réactifs et la réaction se produit facilement. La réaction comprend les quatre étapes consécutives suivantes :

- 1- Diffusion de réactifs à la surface.
- 2- Adsorption de réactifs à la surface.
- 3- Transformation chimique, c'est-à-dire réaction à la surface.
- 4- Désorption et diffusion des produits de réaction à la surface.

Les étapes (1 et 4) sont généralement très rapides et ne jouent aucun rôle dans la détermination de la vitesse de la réaction, et les équilibres d'adsorption et de désorption sont facilement atteints.

La concentration de molécules réactives à la surface est un facteur important, car les molécules adsorbées à la surface subiront la transformation chimique. La concentration des molécules adsorbées sur la surface est proportionnelle à la fraction de la surface (θ) couverte, par conséquent, la vitesse de réaction est également proportionnelle à la partie recouverte de la surface.

II.2.1. Etudes physico-chimiques des catalyseurs

Un catalyseur ne peut pas être simplement défini, comme un composé, par une simple formule ou composition chimique. Deux types de caractères complémentaires sont à prendre en compte à savoir :

- Les caractères morphologiques et textuelles
- La composition chimique de la surface

a) Morphologiques et la texture

Les propriétés physiques essentielles des catalyseurs solides, généralement poreux, utilisés dans les réactions de catalyse hétérogène sont d'une part leur surface spécifique, d'autre part leur porosité.

Les techniques de caractérisation utilisées consistent à déterminer :

- La taille et la forme des grains, les techniques utilisées sont successivement : tamisage, élutriation, sédimentation, microscopie optique, microscopie électronique, turbidimétrie et diffraction des rayons X.
- Résistance à l'écrasement, à l'abrasion et à l'attrition.
- Air spécifique (méthode BET)
- Porosité (isotherme)

b) Composition chimique et structurale

Le but de cette caractérisation est de déterminer la composition et la structure de la surface du catalyseur, à savoir :

- Composition en masse (analyse élémentaire)
- Composition en surface
- Structure cristalline (DRX)

C) Tests catalytiques : Après caractérisation, le catalyseur doit être testé pour qualifier sa réactivité.

Ceci est réalisé principalement par deux techniques :

- Chimisorption : par adsorption de CO, O₂ ou H₂ pour déterminer le nombre de sites actifs.
- Teste catalytique par la mesure de la vitesse spécifique de réactions témoins, comme l'hydrocraquage du n-heptane, conversion du thiophène ou de la quinoléine en hydrotraitement.

II.2.2. Mécanismes d'action

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de modifier le mécanisme réactionnel de la transformation ; c'est à dire il ouvre à la transformation une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cette action entre en fait dans le cadre général de l'étude des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire de la recherche des étapes successives à faible énergie d'activation par lesquelles les molécules des corps mis en réaction se transforment pour donner les produits finaux.

Chacune de ces étapes comporte la rupture ou la formation d'un petit nombre de liaisons chimiques entre atomes, et mettent souvent en jeu des intermédiaires très instables et rarement isolables (des radicaux libres ou des ions).

Le catalyseur permet l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction (l'état de transition avec catalyseur est plus bas en énergie que sans catalyseur). Cela est illustré schématiquement dans la figure II. 8, dans le cas de la réaction de substitution de Br^- par OH^- .

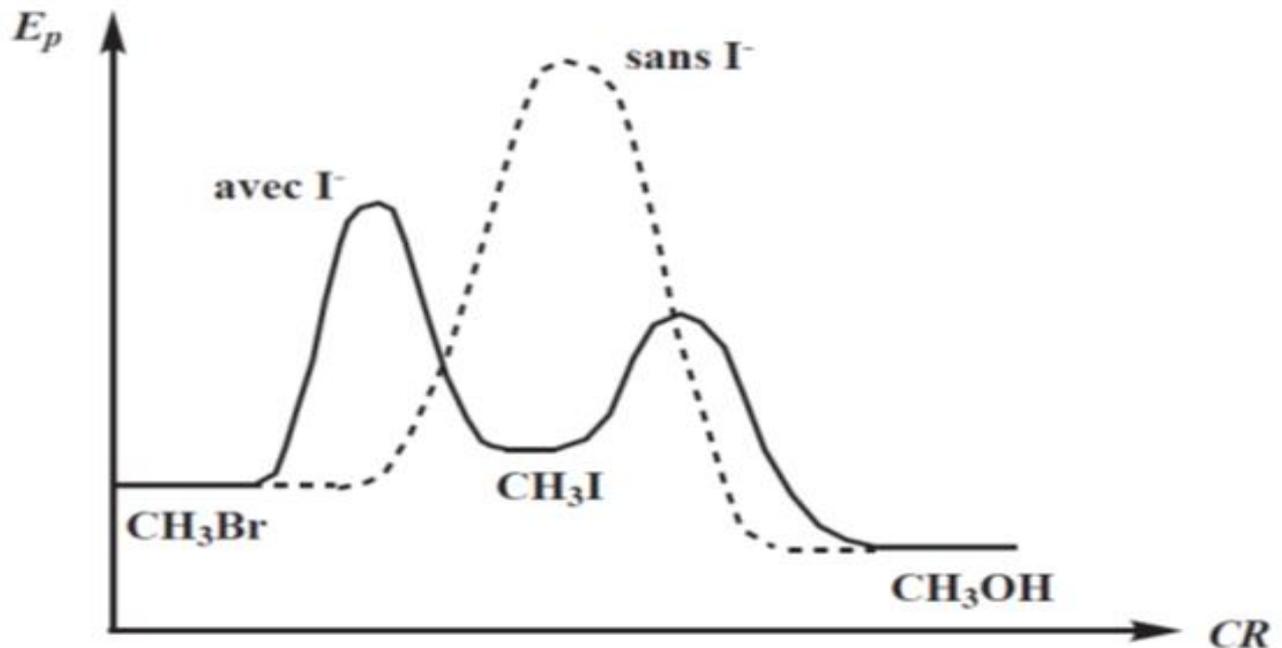
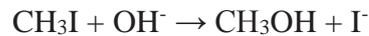
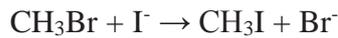


Figure II. 8 : Energie d'activation de la réaction catalysée.

II.2.3. Caractérisation des catalyseurs par adsorption

Les propriétés physiques essentielles des catalyseurs solides, généralement poreux, utilisés dans les réactions de catalyse hétérogène sont d'une part leur surface spécifique, d'autre part leur porosité.

La surface spécifique des catalyseurs est déterminée généralement à partir d'isothermes d'adsorption (souvent à basse température) de gaz très peu réactifs (azote, oxygène, argon, alcanes, etc.), qui est basée sur la mesure du volume adsorbé à l'équilibre en fonction de la pression P d'adsorbat, plus généralement en fonction de P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

II.2.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est caractérisée par des interactions faibles avec des énergies d'adsorption comprises entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle repose sur des forces intermoléculaires telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Elle est réversible, peut être spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

II.2.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est un phénomène qui implique la formation d'une liaison chimique résultant du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Les liaisons formées sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques. Elles sont du même ordre de grandeur que les forces entre atomes dans les liaisons covalentes, avec une énergie d'adsorption supérieure à $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles. Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique est plus lente et monomoléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

II.2.3.3. Isotherme d'équilibre d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être caractérisé par une relation entre la pression du réactif en phase gazeuse et la quantité adsorbée. Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interaction entre molécules adsorbées ou non.

De nombreux modèles ont été développés afin de représenter ces isothermes, selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes (figure II. 9).

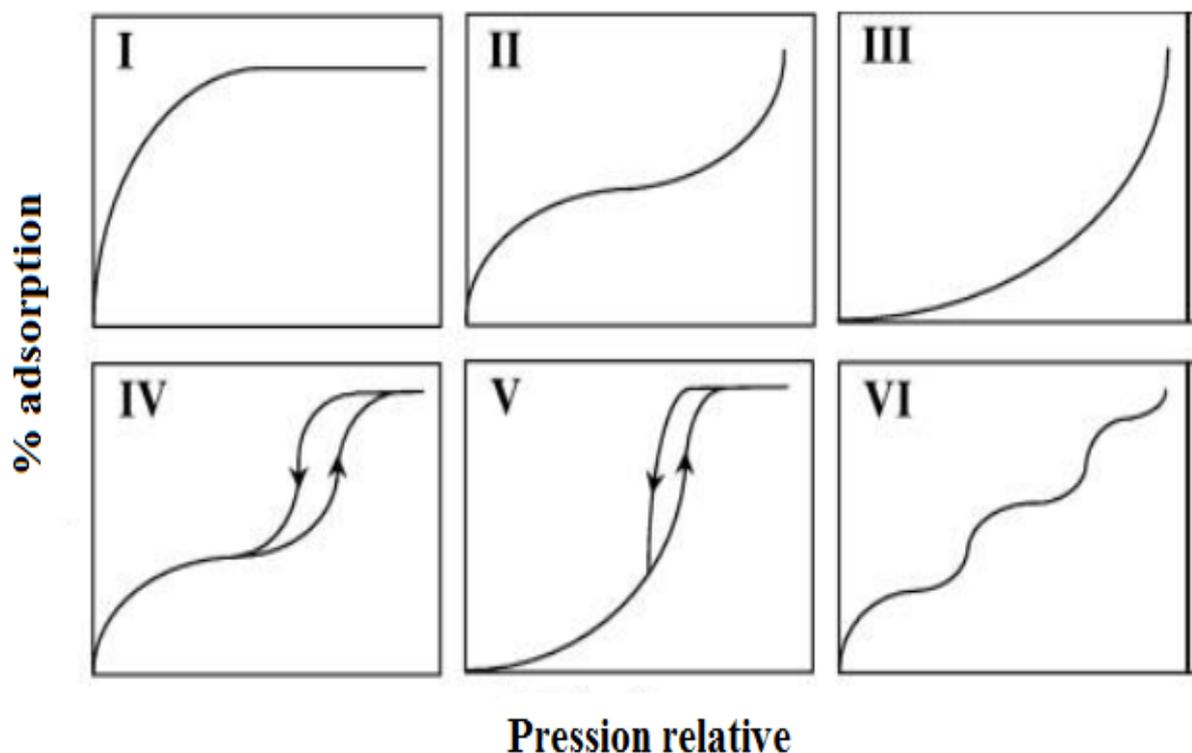


Figure II. 9 : Allure des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

- Les isothermes de **type I** correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux ; c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. La forme de cette isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme d'isotherme se rapproche du modèle de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.
- Les isothermes de **type II et III** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (micropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption en multicouche.
- Les isothermes de **type IV et V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). Ces isothermes sont caractérisées par la formation d'hystérésis au cours de la désorption qui reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de **type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

II.2.3.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multicouches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de molécules adsorbées, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermiques).

De nombreux modèles mathématiques ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de BET, de Langmuir et de Freundlich, car ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II.2.3.4.1. Modèle de BET

Ce modèle repose sur les travaux de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses :

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie. Une molécule adsorbée par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent
- L'énergie d'adsorption d'une molécule sur la surface est différente de celle d'une molécule située sur la deuxième couche

L'équation qui en découle de cette théorie (équation B.E.T.) est la suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Où :

V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P ;

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé (généralement N_2) à la température d'expérience ;
 V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide avec : $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;

E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température absolue.

Cependant, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.35) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide)

D'après la relation (1), on reporte graphiquement les valeurs de $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

On obtient une droite du type $Y = \alpha \cdot x + \beta$, avec $\alpha = \frac{C-1}{C \cdot V_m}$ et $\beta = \frac{1}{C \cdot V_m}$

On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite les valeurs de V_m et C ($V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ et $C = \frac{1}{\beta \cdot V_m}$). Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface BET (S_{BET})

avec la relation :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M}$$

Avec :

S_{BET} : La surface spécifique du solide ;

σ : la surface occupée par une molécule de vapeur (Pour l'azote à 77 K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$);

V_M : Volume molaire de l'azote (22,414 l/mol) ;

N : Nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Par conséquent : $S_{BET} = 4.35 V_m$

II.2.3.4. 2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, a été initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il y'a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Soit un solide en contact avec un gaz à la pression P et à une température de l'ensemble (solide-gaz)

T . La masse m du gaz physisorbée dépend de la pression P et de la température T .

L'idée de Langmuir et que la masse du gaz physisorbée par unité de surface tend vers une limite m_0 lorsque la pression du gaz devient très grande. Dans ces conditions limites le solide est recouvert d'une couche monomoléculaire de gaz. On peut donc écrire $m = f(P, T)$ et $m_0 = f(\infty, T)$

L'étude théorique de Langmuir a été faite à T constante.

Soit θ la fraction de l'unité de surface du solide recouverte de molécules gazeuses physisorbées, $(1 - \theta)$ sera donc la fraction de l'unité de surface libre.

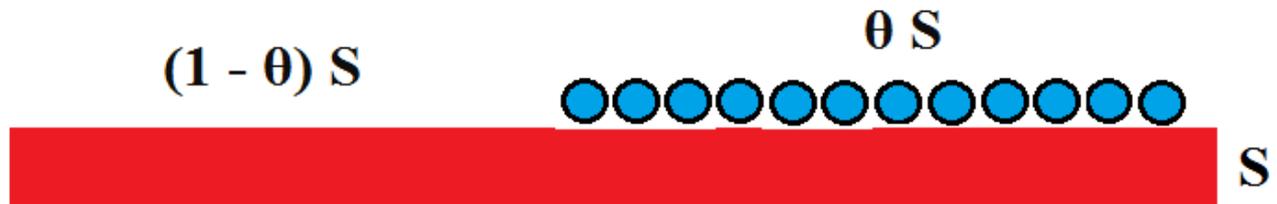


Figure II. 10 : Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface.

Pour établir l'expression mathématique de l'isotherme, on admet qu'à chaque instant il existe un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

v_d : vitesse de désorption (nombre de molécules quittant la surface θ par unité de temps).

v_a : vitesse d'adsorption (nombre de molécules s'adsorbant physiquement sur la surface $(1 - \theta)$ par unité de temps).

À l'équilibre on a $v_d = v_a$:

$v_d = k_d * \theta$ (k_d : constante de vitesse de désorption).

$v_a = k_a * (1 - \theta) * P$ (k_a : constante de vitesse d'adsorption, P : pression).

$$v_d = v_a \Rightarrow k_d * \theta = k_a * (1 - \theta) * P$$

Si on pose $\alpha = \frac{k_a}{k_d}$, on en déduit l'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$$

α : Constante d'adsorption de Langmuir, qui augmente avec l'énergie de liaison d'adsorption ou avec une diminution de la température.

- Pour les faibles pressions ($\alpha P \ll 1$) l'isotherme est une droite $\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} = \alpha P$

- Pour les pressions élevées ($\alpha P \gg 1$) : Toute la surface est recouverte, il y a saturation ($\theta = 1$)

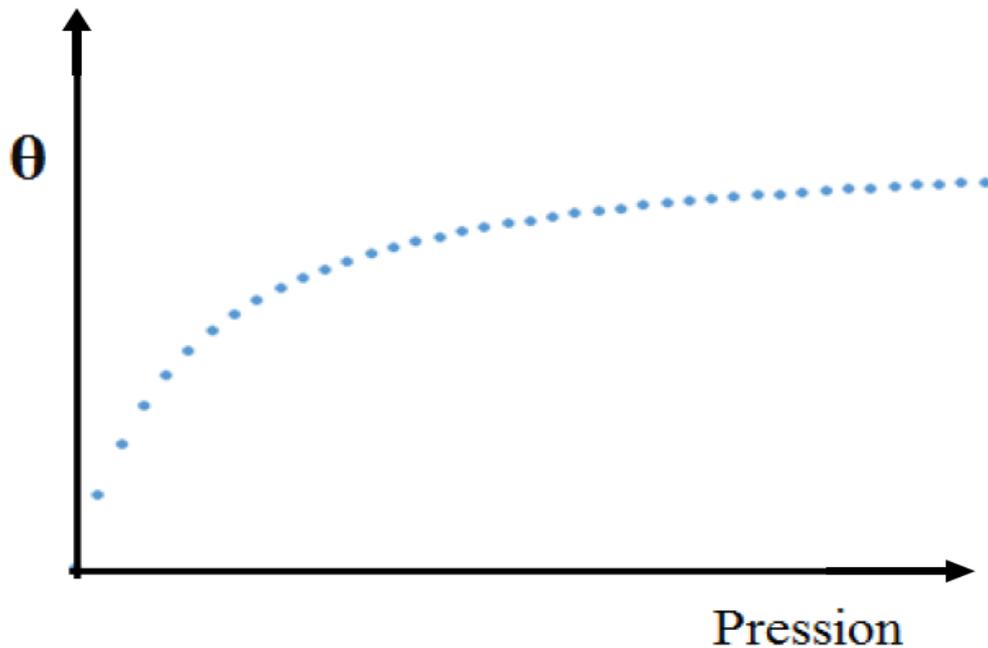


Figure II. 11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir.

À une pression quelconque, il est préférable de transformer la fonction hyperbolique $\theta = f(P)$ en une fonction linéaire. Comme θ est la fraction de la surface occupée S' , et comme S est la surface totale, donc on aura :

$$\frac{S'}{S} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \text{ ou } \frac{S}{S'} = \frac{1}{\alpha P} + 1 \quad (2)$$

En multipliant l'équation (2) par P et en divisant par S , on obtient :

$$\frac{P}{S'} = \frac{1}{\alpha S} + \frac{P}{S} \quad (3)$$

La fonction $P/S' = f(P)$ est une droite d'origine $1/(\alpha S)$ et de pente $1/S$ (figure II. 6).

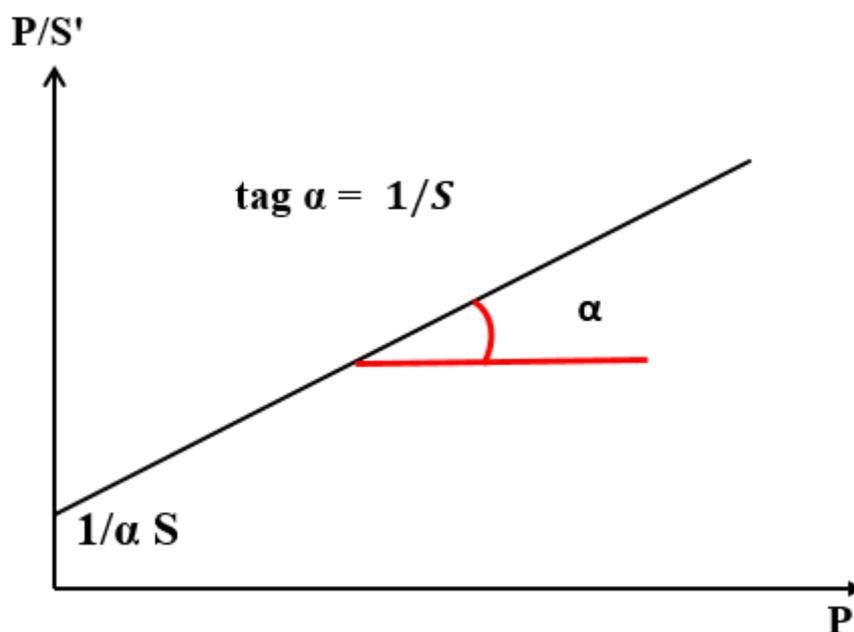


Figure II. 12 : Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR.

II.2.3.4.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré. Il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples. La fraction de la surface occupée par un composé A est donnée par l'équation suivante :

$$\theta_A = \theta b_A P_A^{1/n}$$

La masse du composé A fixée sur la surface de l'adsorbant selon l'isotherme d'adsorption de Freundlich, est donné par les équations :

$$\frac{x}{m} = k P^{1/n} \Rightarrow \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

Ou encore

$$\frac{x}{m} = k C^{1/n} \Rightarrow \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

Où :

x = masse de l'adsorbat (composé A)

m = masse de l'adsorbant

P = Pression d'équilibre de l'adsorbat

C = concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution

k : Constante de Freundlich, elle caractérise le pouvoir adsorbant du support

n : Coefficient de Freundlich ($1/n$ caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant)

k et n sont des constantes qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température T . k et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température. La fonction $\log \frac{x}{m} = f(\log P)$ est une droite d'origine $\log k$ et de pente $1/n$.

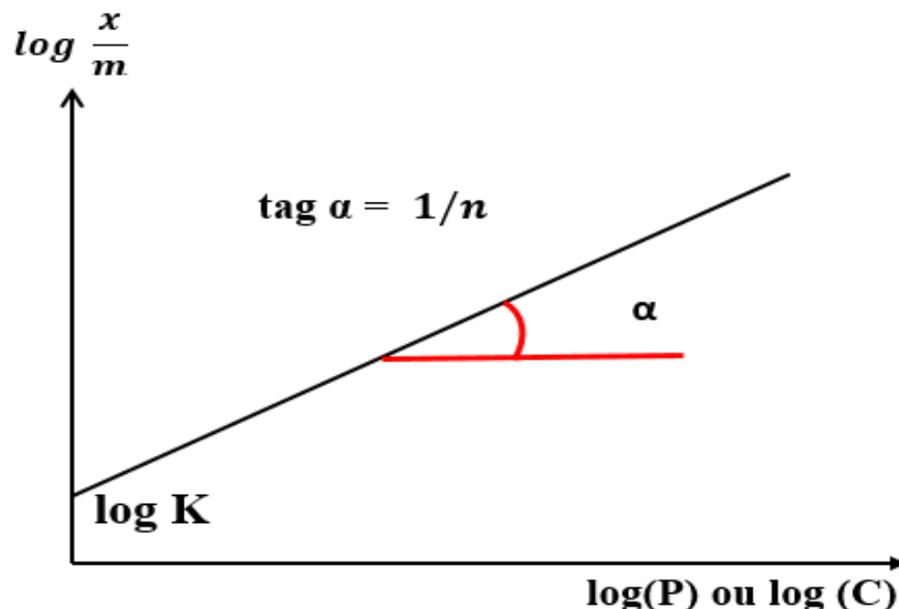


Figure II. 13 : Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich.

II.2.4. Cinétique de catalyse hétérogène

La vitesse de la transformation (réaction) en catalyse hétérogène est nommée activité, elle représente le nombre de moles de molécules transformées par unité de surface (m^2) ou de masse (g) de catalyseur et par unité de temps (h). Toutefois, cette activité n'est pas liée à la concentration proprement dite du catalyseur, mais à sa surface, la réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande. Cette vitesse est propre aux conditions expérimentales, et ces différentes expressions sont liées à la façon d'exprimer la quantité de catalyseur. Trois expressions de référence peuvent être employées :

- La vitesse de rotation v_r : nombre de fois que la réaction prend place sur un site par unité de temps (n.f.S^{-1}).
- La vitesse spécifique superficielle v_A : nombre de réactions par unité de temps et d'aire de catalyseur ($\text{mol. S}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).
- La vitesse spécifique massique v_w : nombre de réactions par unité de temps et de masse de catalyseur ($\text{mol. S}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

Si L est le nombre de sites par unité de surface (mol.m^{-2}), et A l'aire spécifique du catalyseur ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la relation de proportionnalité entre v_r , v_A et v_w est :

$$v_A = L * v_r \text{ et } v_w = v_A * A$$

Selon le choix de l'expression de la vitesse, la constante de vitesse absolue sera spécifique, superficielle ou massique.

La catalyse ne peut concerner que les molécules chimisorbées et la réaction chimique n'affecte que le réactif fixé à la surface du catalyseur. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface du catalyseur recouverte par les réactifs. La vitesse de la réaction pour une masse m de catalyseur est :

$$v_m = -dP/dt = q \frac{bP}{1 + bp} S$$

Avec :

q : constante de vitesse de la réaction à la surface du catalyseur ;

b : coefficient d'adsorption du gaz à la température de la réaction ;

S : surface réelle du catalyseur accessible aux molécules de réactif ;

Le facteur $q.S/m$ définit la constante de vitesse de la réaction catalytique ramenée à la masse de catalyseur. Pour 1g de catalyseur :

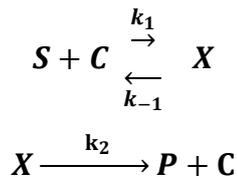
$$\frac{v_m}{m} = v = \frac{k b P}{1 + bp} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{k b P} + \frac{1}{k}$$

k a les mêmes dimensions que v , elle s'exprime en pression par unité de temps et par unité de masse de catalyseur.

Afin de déterminer k et b à la température choisie, on trace $1/v$ en fonction de $1/P$, on aura une droite de pente $1/k.b$ et d'ordonnée à l'origine $1/k$.

II.2.5. Energies d'activation des réactions catalysées

Le catalyseur fournit un chemin alternatif pour la transformation dans lequel l'énergie d'activation requise est réduite. Une énergie d'activation moindre qui permet une plus grande quantité de réactions dans un temps donné. En fonction du système et des conditions de la réalisation de l'expérience, il existe une relation entre l'énergie d'activation globale de la réaction catalysée et les énergies d'activation des étapes individuelles. Prenons une simple réaction catalysée de manière homogène :



La vitesse de cette réaction est donnée par $v = k_2 k[S][\text{Catalyseur}]$ avec $k = k_1 / k_{-1}$.

L'énergie d'activation globale de cette réaction est donnée par : $E = E_1 + E_2 - E_{-1}$.

Pour des concentrations de substrat $[S]$ élevées, où la vitesse est donnée par $v = K_2 [\text{Catalyseur}]$, l'énergie d'activation globale est donnée par $E = E_2$.

Dans le cas intermédiaire de Van't Hoff, où la concentration du catalyseur est négligeable par rapport à la concentration en substrat, la vitesse est donnée par $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S][C]$.

Si : $k_2 \gg k_{-1}$, on aura : $v = k_1 [S][C]$ et l'énergie d'activation $E = E_1$

Si : $k_{-1} \gg k_2$, on aura : $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S][C]$, donc l'énergie globale d'activation est donnée par

$$E = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

II.2.6. Influence de la température

En catalyse hétérogène, la température intervient sur la constante de vitesse et sur le coefficient d'adsorption du réactif dans la mesure où l'ordre n'est pas nul. Or l'énergie d'activation impliquée dans la constante de vitesse est toujours positive et l'effet thermique qui intervient dans l'expression du coefficient d'activation est négatif, une élévation de la température provoque une augmentation de la constante de vitesse, mais une diminution du coefficient d'adsorption. L'influence de la température sur la cinétique des réactions en catalyse hétérogène peut être plus complexe, elle demande toujours à être étudiée avec attention.

Série d'exercices N°2

Exercice 1 :

La décomposition de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse est une réaction d'ordre 2 dont la

constante de vitesse est $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ à 447°C . $2\text{HI} \xrightarrow{k_2} \text{H}_2 + \text{I}_2$

Cette décomposition peut être effectuée en présence d'un catalyseur (platine). On réalise la décomposition dans un récipient de 5 litres à 447°C et $P = 1 \text{ atm}$. On constate alors que les temps de demi réaction sont indépendants de la pression initiale.

t(s)	50	100	150	200
α	0,023	0,046	0,068	0,090

α : degré de dissociation,

- Déduire des résultats ci-dessous la constante de vitesse K de la réaction catalysée ?
- Quel est le rapport de la vitesse initiale de décomposition de l'iodure d'hydrogène catalysée par le platine à celle de la décomposition sans catalyseur ?

Exercice 2 :

L'adsorption du butane sur un gramme de catalyseur à 0°C donne les valeurs suivantes :

P (mmHg)	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	187,46
V (Cm^3 , TPN)	17,09	2,62	23,74	26,09	2,77	28,30

Où P est la pression de vapeur du butane en équilibre avec le catalyseur. La surface de section d'une molécule de butane σ est estimée à $0,446 \text{ nm}^2$. À partir de ces données ($P_0(\text{butane}) = 774,4 \text{ mmHg}$) :

- Vérifiez graphiquement que le système obéit à la loi de B.E.T.
- Évaluez les constantes de B.E.T (C et V_0)
- Calculez la surface active « S » du catalyseur.

Exercice 3 :

L'adsorption de l'oxyde de carbone sur 2,964 g de charbon activé est étudiée à 0°C . On mesure la quantité x ramenée aux conditions TPN de gaz adsorbé sous différentes pressions P . Les résultats apparaissent dans le tableau qui suit :

P (mmHg)	73	180	309	540	882
x (cm^3)	7,5	16,5	25,1	38,1	52,3

- Montrez graphiquement que les résultats se satisfont de l'isotherme de FREUNDLICH?
- Calculez les constantes de cette équation?
- Montrez aussi que ce système suit l'isotherme de LANGMUIR et calculez les coefficients a et b de cet isotherme ?
- À partir de ces résultats, calculez le volume d'oxyde de carbone adsorbé par 1 g de charbon activé en équilibre avec une pression de 400 mmHg de CO ?

Références bibliographiques

1. SCACCHI, Gérard. Cinétique et catalyse. Lavoisier, 2011.
2. FRÉMAUX, Bernard. Eléments de Cinétique et de Catalyse. Lavoisier, 1998.
3. GILOT, Bernard et GUIRAUD, Roland. Cinétique et catalyse hétérogènes : la théorie en 100 pages, la réalité en 100 exercices. Ellipses, 2004.
4. SAFER, Abdelmounaïm. Introduction à la chimie des surfaces. 2018.
5. ROUQUÉROL, Françoise, CHAMBAUD, Gilberte, LISSILLOUR, Roland, et al. Exercices résolus de Chimie Physique-3ème édition. Dunod, 2008.
6. CHORKENDORFF, Ib et NIEMANTSVERDIET, Johannes W. Concepts of modern catalysis and kinetics. John Wiley & Sons, 2017.
7. WRIGHT, Margaret Robson. Introduction to chemical kinetics. John Wiley & Sons, 2005.
8. HOUSE, James E. Principles of chemical kinetics. Academic Press, 2007.
9. VAN SANTEN, Rutger Anthony, et al. Chemical kinetics and catalysis. Springer Science & Business Media, 2013.
10. UPADHYAY, Santosh K. Chemical kinetics and reaction dynamics. Springer Science & Business Media, 2007.
11. STOLTZE, Per. Introduction to heterogeneous catalysis. Unpublished work, 2000.
12. SWIEGERS, Gerhard. Mechanical catalysis: methods of enzymatic, homogeneous, and heterogeneous catalysis. John Wiley & Sons, 2008.
13. SOUSTELLE, Michel. Cinétique hétérogène 1 : Modélisation des mécanismes. Hermès Science Publications, Lavoisier, 2006.
14. SOUSTELLE, Michel. Cinétique hétérogène 2 : mécanismes et lois cinétiques. Lavoisier, 2006.
15. SOUSTELLE, Michel. Cinétique hétérogène. Vol. 4, exercices et problèmes résolus. Lavoisier, 2007.
16. MERCIER, Jean P. ZAMBELLI, Gérald, KURZ, Wilfried. Introduction à la science des matériaux. PPUR presses polytechniques, 1999.
17. MOSTAFAVI, Mehran. Cinétique et dynamique des réactions chimiques. EDP sciences, 2015.

ANNEXE

Corrigés abrégés des séries de TD

Partie I

Série N° 1

Exercice 1

- a. Parce que la pression totale reste constante (le nombre de mole des réactifs = le nombre de mole des produits)
- b. $V = 2,73 \cdot 10^{-4}$ mol/s
- c. La vitesse de production de l'acide chlorhydrique est de 0,4 l/mn.

Exercice 2

Tableau d'avancement de la réaction

Élément	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	CH_4	CO	H_2	P_{Totale}
$t = 0$ (s)	300 mmHg = 0,394 atm	0	0	0	$P_0 = 0,394$ atm
$t = 10$ (s)	$P_0 - x$	x	x	x	$P_0 + 2x$

La constante de vitesse associée à cette réaction est : $K = 1,277 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

Le temps de demi-réaction est : $t_{1/2} = 542,61$ (s)

Exercice 3

La vitesse de la réaction en fonction de la variation de pression dp/dt est :

$$v = -\frac{1}{2RT} \frac{d(P_{\text{NO}})}{dt} = -\frac{1}{2RT} \frac{d(P_{\text{H}_2})}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{d(P_{\text{N}_2})}{dt} = \frac{1}{2RT} \frac{d(P_{\text{H}_2\text{O}})}{dt}$$

Exercice 4

1. Pour déterminer la vitesse moyenne graphiquement, on trace $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$

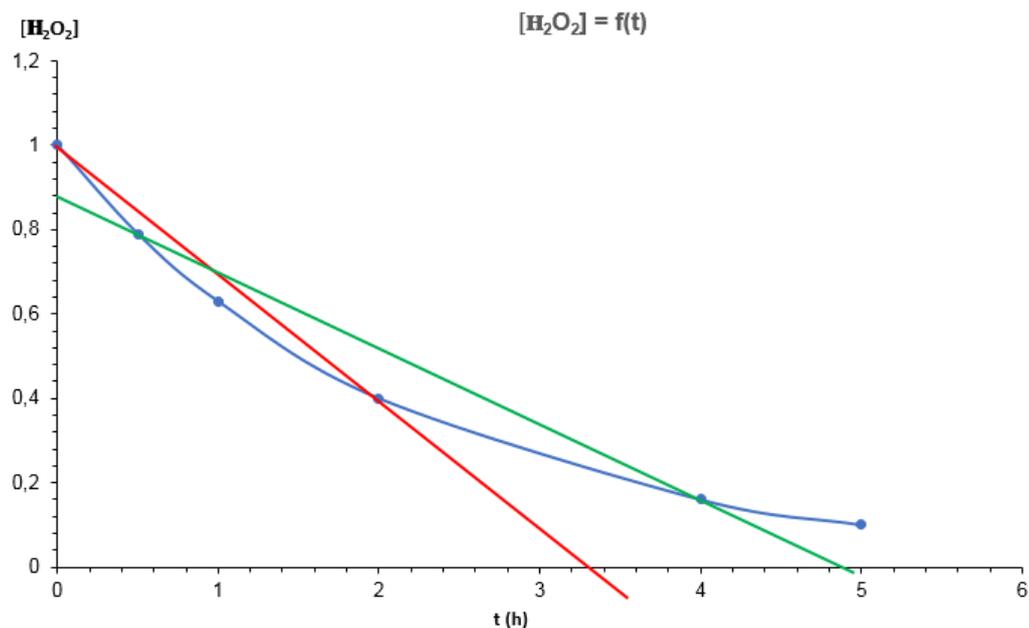


Figure 1 : $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$

La vitesse moyenne c'est la valeur absolue de la tangente aux deux points :

Corrigés abrégés des séries de TD

$$V_{\text{moy}} = \left| \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \right| = \left| \frac{0-1}{3,3-0} \right| = 0,30 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

La vitesse moyenne entre $t = 0$ et 2h (la ligne verte sur le graphe) est :

$$V_{\text{moy}} = \left| \frac{0-1}{3,3-0} \right| = 0,30 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

La vitesse moyenne entre $t = 0,5$ et 4h (la ligne rouge sur le graphe) est :

$$V_{\text{moy}} = \left| \frac{0-0,84}{4,88-0} \right| = 0,172 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

Par calcul

La vitesse moyenne entre $t = 0$ et 2h est $\overline{V}_{\text{moy}} = 0,30 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

La vitesse moyenne entre $t = 0,5$ et 4h est $\overline{V}_{\text{moy}} = 0,18 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

2. Détermination de la vitesse de la réaction à l'instant $t = 0$ et 1h

Pour déterminer la vitesse instantanée à un instant t on trace une tangente au point considéré, puis on détermine la tangente de cette droite.

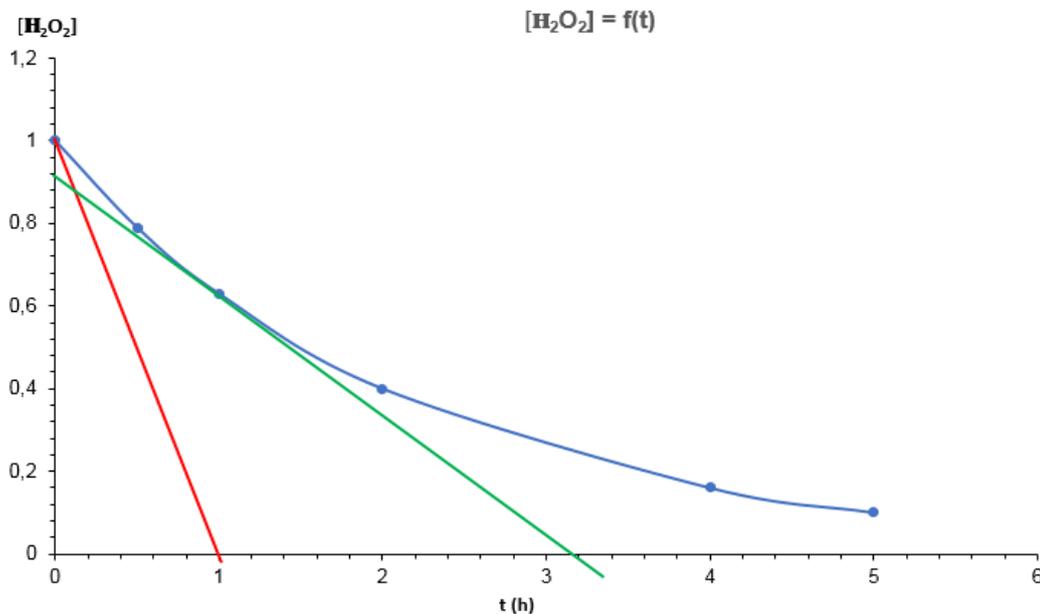


Figure 2 : $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$

$$V(t = 0\text{h}) = - \left(\frac{0-1}{1-0} \right) = 1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V(t = 1\text{h}) = - \left(\frac{0-0,86}{3,2-0} \right) = 0,26 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

3. Le volume d'oxygène dégagé lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-1} (\text{mol.L}^{-1})$ est : $V = 0,5 * 0,5 * 22,4 = 5,6\text{L}$

Exercice 5

Pour déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que son facteur de fréquence, on utilise

l'équation d'Arrhenius, On trace $\ln(K) = f(1/T)$ $\text{tang}(\alpha) = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -R \text{ tang}(\alpha)$

$$E_a = 82420 \text{ (j)} = 82,42 \text{ (kj)}$$

Le facteur de fréquence $A = 3,19 * 10^{11} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1})$

Corrigés abrégés des séries de TD

Série N° 2

Exercice 1

1. La valeur de la constante de vitesse K : $K = 4,16 * 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$
2. Le temps de demi-réaction : $t_{\frac{1}{2}} = 120048 \text{ minutes} = 2000,8 \text{ heures}$
3. Le temps de demi-réaction si les concentrations initiales sont divisées par 10 est :

$$t_{\frac{1}{2}} = 12000480,19 \text{ minutes} = 20008 \text{ heures}$$

Exercice 2

Le temps que prendra l'hydrolyse de 50% de la quantité de saccharose est : $t = 199,75 \text{ min}$

Exercice 3

On applique la méthode intégrale, l'ordre de la réaction est $n = 2$ et la valeur numérique de la constante de vitesse est $K_{II} = 0.185 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$.

Exercice 4

La loi de vitesse de la réaction s'écrit sous la forme : $v_0 = k [No]_0^2 [H_2]_0^1$

La constante de vitesse K est : $K = 3800 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ S}^{-1}$

Série N° 3

Exercice 1

- 4) La concentration maximum en produit B qu'on peut espérer obtenir est : $C_{2,max} = 0,38 \text{ mol/l}$
- 5) Le temps au bout duquel la concentration maximum sera atteinte est : $t_{max} = 25,5842 \text{ min}$
- 6) La perte en % molaire par rapport au réactif A à t_{max} est : $7,6\%$

Exercice 2

$$\frac{d[C]}{dt} = K_1[A]^\alpha \cdot [B]^\beta = K_1[A]^{\alpha+\beta} = K_1[A]^{n_1}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = K_2[A]^\alpha \cdot [B]^\beta = K_2[A]^{\alpha+\beta} = K_2[A]^{n_2}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A]^{n_1} + K_2[A]^{n_2}$$

$$\text{à } t = 0 \quad [A] = a$$

$$\text{à } t \quad [A] = (a-x)$$

$$\text{à } t : -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[a-x]}{dt} = \frac{d(x)}{dt} = K_1[a-x]^{n_1} + K_2[a-x]^{n_2}$$

$$\frac{d[C]}{dt} x = \frac{d(y)}{dt} = K_1[a-x]^{n_1}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{d(z)}{dt} = K_2[a-x]^{n_2}$$

Corrigés abrégés des séries de TD

On a $dx = dy + dz$

On pose $n_1 = n_2 = 2$

$$\frac{d(x)}{dt} = K_1[a - x]^2 + K_2[a - x]^2 \Rightarrow \frac{d(x)}{dt} = (K_1 + K_2)(a - x)^2 \quad (1)$$

$$\frac{d(y)}{dt} = K_1(a - x)^2 \quad (2)$$

$$\frac{d(z)}{dt} = K_2(a - x)^2 \quad (3)$$

$$(1) \Rightarrow \frac{d(x)}{(a-x)^2} = (K_1 + K_2)dt \Rightarrow \frac{1}{(a-x)} = (K_1 + K_2)t + c$$

à $t = 0$ $x = 0$ donc $c = \frac{1}{a}$

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = (K_1 + K_2)t$$

$$dx = dy + dz \Rightarrow x = y + z + \bar{C}$$

à $t \neq 0$ $x = y + z$ (4)

$$\frac{d(y)}{d(z)} = \frac{K_1}{K_2} \Rightarrow d(y) = \frac{K_1}{K_2} d(z) \Rightarrow y = \frac{K_1}{K_2} z + \bar{C} \quad (5)$$

De (4) et (5) $y = \frac{K_1}{K_1 + K_2} x$ et $z = \frac{K_2}{K_1 + K_2} x$

Exercice 3

4) La constante d'équilibre est $K_{eq} = 6,66 * 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$

• Les concentrations à l'équilibre sont :

$$[C_2H_4] = [H_2] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1} \text{ et } [C_2H_6] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}.$$

5) L'équation de vitesse de transformation de l'éthane est :

$$v = -\frac{d[a-x]}{dt} = K_1(a-x) - K_{-1}(x^2)$$

$$v = \frac{d(x)}{dt} = K_1(a-x) - K_{-1}x^2$$

Avec : $a - x$ concentration de C_2H_6 à l'instant t , et x la concentration de C_2H_4 et de H_2

6) Le temps nécessaire pour obtenir $x = x_e - 0,001$

Donc : $x = x_e - 0,001 = 2,6 \cdot 10^{-3} - 0,001 = 0,0016 \text{ mol. l}^{-1}$

$$\frac{d(x)}{dt} = K_1(a-x) - K_{-1}x^2 \quad (1)$$

à l'équilibre $v = 0$

$$\left(\frac{d(x)}{dt}\right)_{eq} = K_1(a-x_e) - K_{-1}x_e^2 \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{d(x)}{dt} - 0 = K_1(a-x) - K_{-1}x^2 - K_1(a-x_e) + K_{-1}x_e^2$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{dt} = K_1(a-x-a+x_e) - K_{-1}(x^2-x_e^2)$$

Corrigés abrégés des séries de TD

En remplaçant K_{-1} par sa valeur en fonction de K_1 , a et x_e obtenue par l'équation (2) on aura :

$$\frac{d(x)}{dt} = \frac{K_1(a - x_e)}{x_e^2} (x_e - x) \left(\frac{ax_e}{(a - x_e)} + x \right)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$t = \frac{x_e}{K_1(2a - x_e)} \left[\ln \left(\frac{x_e}{(x_e - x)} \right) - \ln \left(\frac{\frac{ax_e}{(a - x_e)}}{\frac{ax_e}{(a - x_e)} + x} \right) \right] \Rightarrow t = 150,87S$$

Exercice 4

La vitesse de la formation de CH_4 est : $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = K_2[\text{CH}_3^*][\text{CH}_3\text{CHO}] = K_2 \left(\frac{K_1}{K_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

Série N° 4

Exercice 1

6- Calcule du nombre de molécules N_2 et H_2 dans 1 m^3

$$6,1 \times 10^{24} \text{ molécules } \text{N}_2 \quad (\rho_{\text{N}_2} = 6,1 \times 10^{24} / \text{m}^3)$$

$$1,82 \times 10^{25} \text{ molécules } \text{H}_2 \quad (\rho_{\text{H}_2} = 1,82 \times 10^{25} / \text{m}^3)$$

7- Le nombre de collisions par seconde entre les molécules H_2

$$Z_{\text{H}_2-\text{H}_2} = 9,55 * 10^{34} / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

8- Le nombre de collisions par seconde entre les molécules N_2

$$Z_{\text{N}_2-\text{N}_2} = 5,5 * 10^{33} / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

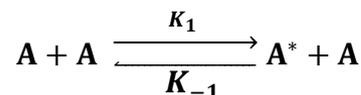
9- Nombre de collisions par seconde entre les molécules H_2 et N_2

$$Z_{\text{H}_2-\text{N}_2} = 2,1157 * 10^{34} / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

10- Le nombre total de collisions dans 1 m^3 de ce mélange est de **1,22157 * 10^{35} collisions / ($\text{m}^3 \cdot \text{s}$)**

Exercice 2

1. La réaction a le comportement d'une réaction unimoléculaire, on peut donc écrire un mécanisme simple :



$$v = K_2[\text{A}^*] = \frac{K_2 K_1 [\text{A}]^2}{K_2 + K_{-1} [\text{A}]}$$

2. On travaille à forte pression (10 atm), donc l'ordre de cette réaction est 1 et l'équation cinétique est de la forme :

$$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -Kt$$

Corrigés abrégés des séries de TD

$[A]_0$ représente la concentration initiale de A (100% ou 1), et $[A]$ représente la concentration de A à l'instant t ((100 - α) % ou $(1 - \alpha)$).

Donc :

$$\ln \frac{(1 - \alpha)}{1} = -Kt \Rightarrow \ln (1 - \alpha) = -Kt$$

Pour trouver la valeur de la constante de vitesse on trace $\ln (1 - \alpha) = f(t)$,

On calcule la pente de la courbe. A partir de la courbe on trouve $K = 9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Exercice 3

Etat liquide :

$$\Delta H^\ddagger = 75 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -86 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Exercice 4

1. La loi de vitesse proposé correspond à la vitesse de la première étape :

$$v = K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}] = v_1$$

Cette première étape impose donc sa vitesse au processus global.

2. L'intermédiaire réactionnel est une espèce suffisamment réactive pour que l'on puisse lui appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire :

$$\frac{d[S_2 O_3 I^-]}{dt} = K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}] - K_2 [S_2 O_3 I^-] [S_2 O_3^{-2}] = 0$$

D'où

$$K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}] = K_2 [S_2 O_3 I^-] [S_2 O_3^{-2}] \quad (1)$$

La vitesse de la réaction (E) s'exprime comme :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[S_2 O_3^{-2}]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[S_4 O_6^{-2}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$$

A partir du mécanisme on a :

$$\begin{aligned} \frac{d[S_2 O_3^{-2}]}{dt} &= -K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}] - K_2 [S_2 O_3 I^-] [S_2 O_3^{-2}] \\ v &= -\frac{1}{2} \frac{d[S_2 O_3^{-2}]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot (-K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}] - K_2 [S_2 O_3 I^-] [S_2 O_3^{-2}]) \end{aligned}$$

En utilisant la relation (1) :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{2} \frac{d[S_2 O_3^{-2}]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot (-2K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}]) \\ v &= K_1 [I_2] [S_2 O_3^{-2}] \end{aligned}$$

3. L'enthalpies libres d'activation ($\Delta_r G^{0\ddagger}$) correspondent au minimum d'énergie que doit acquérir le système pour que le processus ait lieu.

Série N° 5

Exercice 1

a) Sa vitesse se trouve multipliée par **10,31**

b) La réaction catalysée s'effectuerait à la même vitesse à $T_2 = 541 \text{ K}$ (**268 °C**)

Opérer avec un catalyseur, présente un double intérêt :

- Réaliser des économies d'énergie ;
- Eviter, ou minimiser, d'éventuelles réactions secondaires ou parasites qui obligent à séparer le produit attendu d'autres produits non désirés.

Exercice 2

1) L'expression de la vitesse de la réaction par rapport au produit en fonction de K_1 , K_2 , K_{-1} , C_s et C_0 :

$$v = k_2[XS] = \frac{k_2 K_1 C_0 C_s}{K_1 C_s + K_{-1} + K_2}$$

2) L'expression de la constante de Michaelis (K_M) :

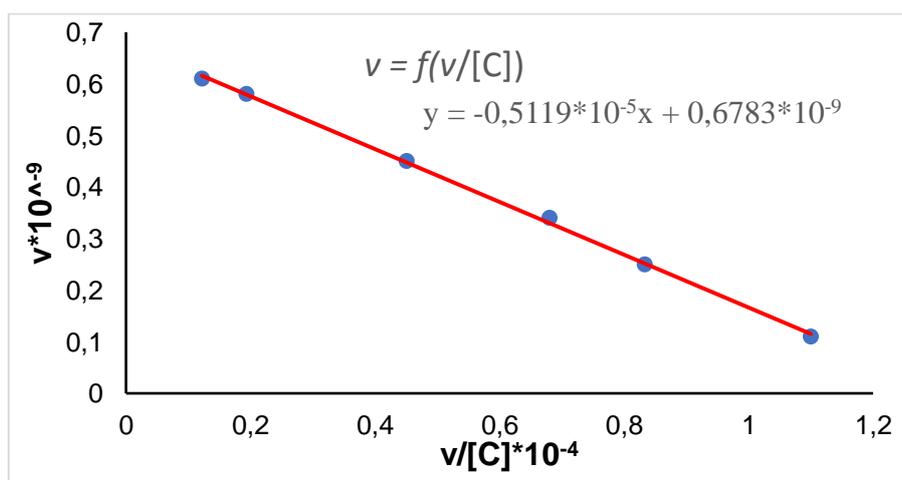
$$K_M = \frac{\sum \text{Cste de disparition}}{\sum \text{Cste de d'apparition}}$$

$$K_M = \frac{K_2 + K_{-1}}{K_1}$$

3) La vitesse de la réaction en fonction de K_M , V_{\max} et C_s : $v = \frac{v_{\max} C_s}{C_s + K_M}$

Exercice 3

1. La cinétique de la pénicillinase est Michaélienne, si le graphe $v = f(v/[C])$ est une droite. On trace $v = f(v/[C])$



$v = f(v/[C])$ est une droite, donc la cinétique de la pénicillinase est Michaélienne.

2. La valeur du **Km est de $5,119 \cdot 10^{-6} \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$**

3. La valeur de la vitesse de réaction pour une quantité de substrat = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ est

$$v = 6,45 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/l. min)}$$

Corrigés abrégés des séries de TD

4. La valeur de la vitesse de réaction pour une quantité de substrat = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ si on double la quantité d'enzyme sera $v = 12,90 * 10^{-10} (\text{mol/l. min})$

Partie II

Série N° 1

Exercice 1 :

$$J = 1,39 \times 10^{-10} \text{ mg / s} \times \text{cm}^2$$

Exercice 2 :

$$m = 2,82 * 10^{-6} \text{ g}$$

Exercice 3 :

$$t = 1,496 \text{ ans}$$

Exercice 4 :

La concentration initiale est proportionnelle à la masse précipitable m_0 . La concentration à t est proportionnelle à $(m_0 - m)$. Cela suggère que la réaction est d'ordre apparent 1 puisqu'il y a dégénérescence d'ordre par rapport au nitrate d'argent.

En traçant $\text{Ln} [m_0 / (m_0 - m)] = f(t)$ on obtient une bonne droite (fig1.1) donc l'ordre 1 convient.

Les constantes de vitesses pour les trois températures sont :

T (°C)	50	73	95
K	$9,6 * 10^{-2}$	$5,19 * 10^{-1}$	2

L'énergie d'activation est : $E_a = 66.7 \text{ KJ}$.

Exercice 5 : $n = 0$ et $k = 0,1125 \text{ mmHg} \cdot \text{s}^{-1}$

Les résultats suggèrent que la réaction de décomposition de l'ammoniac sur un fil de tungstène s'agit d'une réaction hétérogène d'ordre 0 à un seul réactif adsorbé.

Série N° 2

Exercice 1 :

1- La constante de vitesse K de la réaction catalysée est : $\bar{K} = 2,217 * 10^{-4} (\text{S}^{-1})$

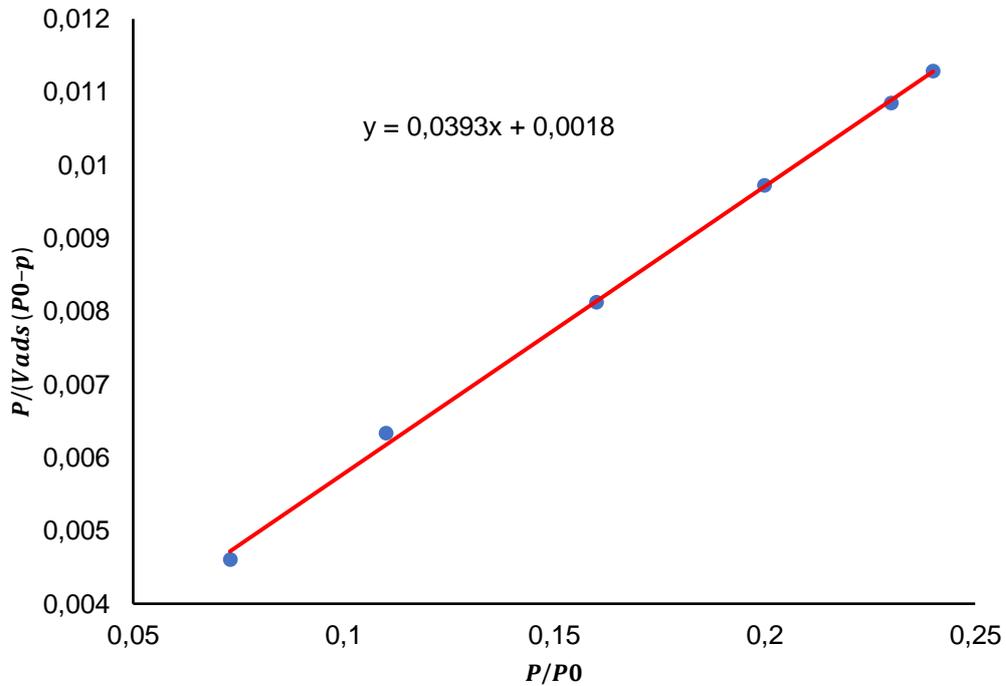
2- Le rapport de la vitesse initiale de décomposition de l'iodure d'hydrogène catalysée à celle de la décomposition non catalysée est :

$$\frac{v_0}{v_0} = 32,78$$

Exercice 2 :

Pour vérifier que le système obéit à la loi de B.E.T on trace $\frac{P}{v_{ads}(P_0 - p)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$.

Corrigés abrégés des séries de TD



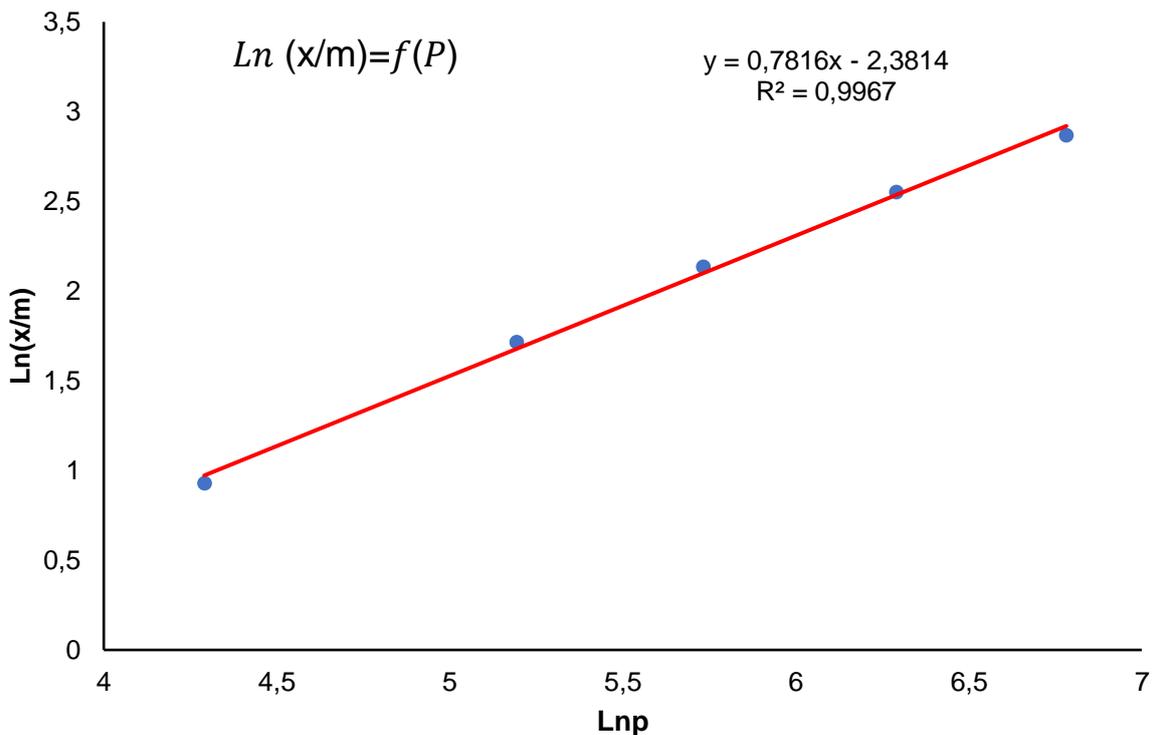
Le graphe $\frac{P}{V_{ads}(P_0-p)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ est une droite, donc l'isotherme de BET est vérifiée.

b- Évaluation des constantes de B.E.T (C et V_0) : **$C = 22,83$ et $V_m = 24,33 \text{ Cm}^3$**

c - La surface active « S » du catalyseur est : **$S_{BET} = 291,15 \text{ m}^2$**

Exercice 3 :

1- Pour montrer graphiquement que les résultats se satisfont de l'isotherme de FREUNDLICH, on trace $\ln y = f(P)$ qui doit être une droite.

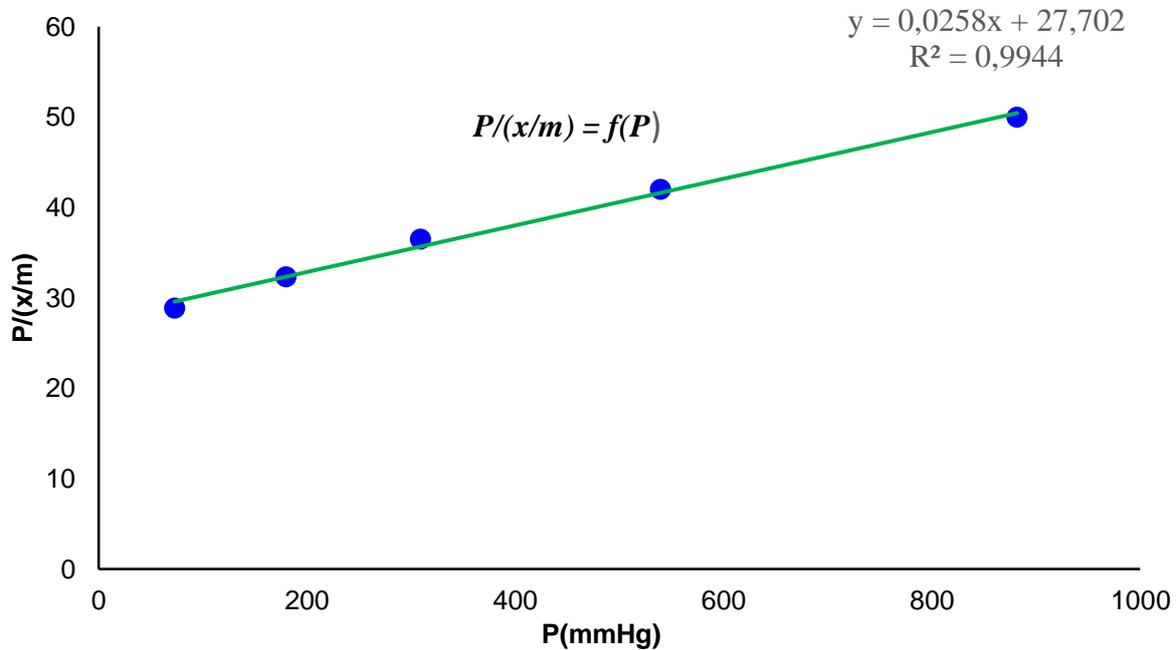


Corrigés abrégés des séries de TD

Le coefficient de corrélation de la droite $\ln(x/m) = f(\ln P)$ est très proche de 1, par conséquent ce système est bien représenté par l'isotherme de FREUNDLICH.

2. Les constantes de cette équation : $k = 0,0924$ et $n = 1,28$

3. Pour montrer que ce système suit l'isotherme de LANGMUIR, on trace $\frac{P}{y} = f(P)$ qui doit être une droite.



La représentation de $P/(x/m) = f(P)$ est une droite avec un coefficient de corrélation très proche de 1, donc ce système suit l'isotherme de LANGMUIR.

L'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{\alpha S} = 27,702$, et la pente de la droite est $1/S = 0,0258$.

Par conséquent :

$$S = 1/0,0258 = 38,76 \text{ (cm}^3/\text{g)}$$

$$\alpha = 9,313 \cdot 10^{-4} \text{ (mmHg)}^{-1}$$

4. La quantité de CO adsorbé par 1g de charbon activé sous la pression de 400 mmHg.

Dans le cas de l'isotherme de FREUNDLICH :

$$y = 9,989 \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

Dans le cas de l'isotherme de LANGMUIR :

$$y = 10,520 \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

On remarque que ne donnent pas le même résultat mais, l'écart entre les deux méthodes est de 5 %.