

CHAPITRE VI. CINÉTIQUE CHIMIQUE – PARTIE 1.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS HOMOGENES

Préambule/Objectifs

La cinétique chimique veut exprimer la relation qui existe entre la réaction chimique et le temps. Pourquoi certaines réactions sont infiniment lentes alors que la thermodynamique affirme par ailleurs qu'elles sont réalisables? Pourquoi certaines réactions très lentes deviennent soudainement très rapides, voire explosives? Avant d'entrer dans le cœur du sujet, il est utile de

- définir le vocabulaire utilisé,
- rappeler quelques faits historiques qui ont conditionné le devenir de la cinétique, et établir les liens entre la thermodynamique chimique et la cinétique.

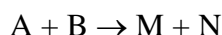
Objectifs spécifiques

- Assimiler le vocabulaire utilisé dans le domaine de la cinétique chimique.
- Comprendre les différentes définitions de vitesse de réaction.
- Comprendre les différences entre réaction élémentaire et réaction globale, entre ordre et molécularité, entre enthalpie et énergie d'activation de réaction.
- Aborder les relations qui existent entre la vitesse d'une réaction et le mécanisme réactionnel, entre la vitesse de réaction et la température de réaction, entre la thermochimie et la cinétique chimique.

1. NOTIONS DE MECANISMES ELEMENTAIRES

1.1. Mécanisme élémentaire, molécularité

Une réaction chimique peut-être le résultat d'une *réaction élémentaire* qui se fait en une seule étape. Cependant, le plus souvent c'est le résultat d'une suite de réactions élémentaires. Soit une réaction élémentaire :

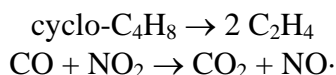


Cela signifie (voir ultérieurement) que la rencontre des deux particules A et B produit en une seule étape les espèces M et N. Dans ce cas, on dira que la *molécularité* de la réaction est le nombre de particules (atomes, molécules, radicaux, ions positifs ou négatifs,...) nécessaires pour la réalisation de la réaction. C'est un nombre positif différent de zéro qui ne peut être déterminé que par la connaissance du mécanisme de réaction. En fait ce genre, de réaction où en une étape on passe directement des réactifs aux produits stables, est extrêmement rare. L'exemple universellement cité est la réaction :

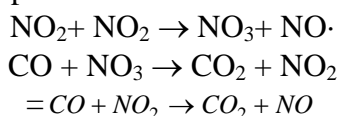


Il est difficile de démontrer que cette réaction est bien le résultat d'une seule étape réactionnelle. Il est en fait plus fréquent de démontrer qu'une réaction se réalise à travers une série d'*étapes élémentaires* dont la somme devient une *réaction globale*. La molécularité n'a alors plus de signification. On verra d'ailleurs plus loin qu'il n'est pas certain que la réaction précédente se réalise directement dans une étape élémentaire.

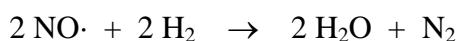
D'autres exemples:



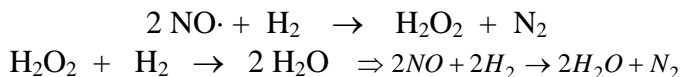
Cette réaction a bien lieu en une étape lorsque la température est supérieure à 600 K. Cependant, à une température inférieure à 500 K, elle procède à travers les deux étapes élémentaires suivantes :



Soit la réaction :



Cette réaction, si elle était élémentaire impliquerait que quatre molécules (les réactifs) se rencontrent en même temps pour donner lieu à une réaction qui, simultanément réduit l'azote et oxyde l'hydrogène. Il devrait y avoir transfert simultané de quatre électrons. Cela est peu probable. On préfère plutôt un mécanisme un peu plus compliqué, mais qui réalise, à chaque étape un minimum de transformation. Ce qu'en d'autres termes on pourrait appeler, une loi du travail minimum. Le mécanisme suivant répond à ce souci de simplification (la somme des deux étapes élémentaires correspond bien à la réaction globale :



Ces notions se clarifieront plus tard. Les notions d'étape élémentaire et de molécularité seront cependant d'une grande utilité.

2. VITESSES DE REACTION

Il est évident qu'une réaction prend un certain temps pour se réaliser. Les vitesses extrêmes peuvent se résumer provisoirement aux explosions (vitesses très rapides) et aux phénomènes liés à l'évolution des espèces (vitesses infiniment lentes). Avant de décrire quelques définitions de vitesse, on aura besoin de préciser certaines notions de temps.

2.1. Définitions de temps

2.1.1. Temps initial ou temps zéro, t_0

C'est le moment du départ, du démarrage d'une réaction chimique. S'il est facile théoriquement de préciser cet instant, on verra qu'expérimentalement, il n'est pas toujours aisé de le déterminer.

2.1.2. Temps de demi réaction, $t_{1/2}$

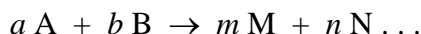
On verra ultérieurement une définition précise de cette notion. Disons pour le moment qu'il s'agit du temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complétée.

2.1.3. Temps infini, t_∞

Le temps infini par définition est une notion abstraite puisque, en particulier en cinétique chimique, personne ne peut prétendre être capable d'observer une réaction après une telle durée. En pratique, on considère que la réaction a atteint un temps infini lorsque 99,9 % des réactifs auront été transformés.

2.2. Définitions

Soit la réaction faisant intervenir a moles de A, b moles de B, etc. pour produire m moles de M, n moles de N, etc.



On peut exprimer la vitesse par rapport à la disparition d'un réactif ou tout aussi bien par rapport à l'apparition d'un produit. On définira la *vitesse totale* de la réaction globale comme étant le nombre de molécules de l'un ou l'autre des réactifs qui disparaissent ou de produits qui apparaissent par unité de temps :

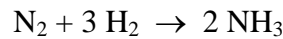
$$1.1 \quad v_A = \frac{dn_A}{dt}; \quad v_B = \frac{dn_B}{dt}; \quad v_M = \frac{dn_M}{dt}; \quad v_N = \frac{dn_N}{dt} \dots$$

On préfère, pour des fins de comparaison, parler de vitesse totale par unité de volume. On définit ainsi la *vitesse spécifique* :

$$1.2 \quad V_A = \frac{v_A}{V}; \quad V_B = \frac{v_B}{V}; \quad V_M = \frac{v_M}{V}; \quad V_N = \frac{v_N}{V}$$

Dans ces quatre égalités V est le volume du réacteur.

On utilise aussi les expressions *vitesse de transformation*, et *vitesse de disparition*. Prenons un exemple pour préciser le sens de ces expressions. Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse:



Telle qu'écrite on dira que la vitesse de formation de l'ammoniac est égale au nombre de molécules d'ammoniac qui apparaissent pendant l'unité de temps ou encore que la vitesse de disparition de l'hydrogène est égale au nombre de molécules d'hydrogène qui disparaissent pendant l'unité de temps.

$$V_{\text{NH}_3} = \left(\frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \right); \quad V_{\text{H}_2} = \left(\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \right); \quad V_{\text{N}_2} = \left(\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} \right)$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, il apparaît que la vitesse de disparition de l'hydrogène est trois fois plus grande que celle relative à l'azote. La vitesse d'apparition de l'ammoniac est 2 fois plus grande que celle de disparition de l'azote.

$$V_{\text{H}_2} = -3V_{\text{N}_2}, \quad V_{\text{NH}_3} = -2V_{\text{N}_2}$$

On introduit un signe négatif devant les vitesses de disparition de l'hydrogène et d'azote pour tenir compte du fait que si le nombre de molécules d'ammoniac augmente avec le temps, ceux relatifs à l'hydrogène et à l'azote diminuent. La vitesse, V , de la réaction telle que précédemment écrite correspond à la vitesse de disparition de l'azote ou à la vitesse de formation de l'ammoniac au facteur 2 près :

$$V = \frac{1}{2}V_{\text{NH}_3} = -\frac{1}{3}V_{\text{H}_2}$$

$$\text{Ou bien : } V = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

On doit considérer les deux cas qui suivent :

- le volume du réacteur reste constant pendant la réaction. En combinant les équations 1.1 et 1.2 et en se rappelant que le rapport n_A/V est identique à une concentration, il vient :

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{dt} \frac{dn_A}{V} = -\frac{1}{dt} d\left(\frac{n_A}{V}\right) = -\frac{d[A]}{dt}$$

1.3

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt}; \quad V_B = -\frac{d[B]}{dt}; \quad V_M = \frac{d[M]}{dt}; \quad V_N = \frac{d[N]}{dt}; \dots$$

- si le volume V varie (cas de réacteurs ouverts travaillant à pression constante) :

$$V_A = -\frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{V} \right) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} + \frac{1}{V^2} n_A \frac{dV}{dt}$$

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} + \frac{[A]}{V} \frac{dV}{dt}; \dots$$

$$V = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \Rightarrow V = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}, \text{ Avec :}$$

En résumé : La vitesse d'une réaction est par définition :

$$[A_i] = \frac{n_i}{V} \text{ (concentration molaire de } A_i \text{ en mole)}$$

3. L'AVANCEMENT ET LE DEGRE D'AVANCEMENT DE LA REACTION

3.1. L'avancement de la réaction,

Soit la réaction générale : $a A + b B \rightarrow + m M + n N$. On définit l'avancement de la réaction ξ par la valeur du rapport du nombre de molécules de l'un des réactifs ou des produits sur son coefficient stœchiométrique qui ont disparu ou qui sont apparues après un certain temps :

$$\xi = -[(n_A)_0 - (n_A)_t]/a = -[(n_B)_0 - (n_B)_t]/b = [(n_M)_0 - (n_M)_t]/m \dots$$

$(n_A)_0$: représente le nombre de molécules du réactif A présentes dans le réacteur au temps $t = 0$;
 $(n_A)_t$ le même nombre observé au temps $t = t$. À nouveau le signe négatif est introduit pour les mêmes raisons invoquées plus haut.

- le *degré d'avancement* de la réaction et aussi appelé le degré d'avancement de JOUGUET-DEDONDER.

La précédente définition de la vitesse spécifique n'aura pas la même grandeur puisqu'elle dépend du coefficient stœchiométrique qui affecte le produit ou le réactif choisi pour mesurer cette vitesse spécifique. Donc $V_A \neq V_B \dots$ On sait, par contre, que :

$$V_A = \frac{a}{b} V_B ; \dots \quad V_M = -\frac{m}{a} V_A$$

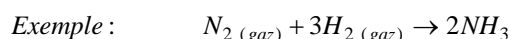
Pour rendre plus symétriques les expressions, on peut écrire :

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_M}{m} \dots \dots \dots, \text{ en général : } d\xi = -\frac{dn_i}{\nu_i}$$

L'intégration entre l'état $t=0$ ($n_i=(n_i)_0$; $\xi = 0$) et l'état final (n_i ; ξ) conduit à : $\mathbf{n_i} = (\mathbf{n_i})_0 + \mathbf{\nu_i} \xi$

$d\xi$ est le degré d'avancement de la réaction; au temps t il est disparu ξa moles de A, et il est apparu ξm moles de M, etc. ... On peut aussi définir une vitesse du degré d'avancement de la réaction

comme étant : $V_\xi = \frac{d\xi}{dt}$



Instant $t = 0$: $(n_{N_2})_0 \quad (n_{H_2})_0 \quad 0$

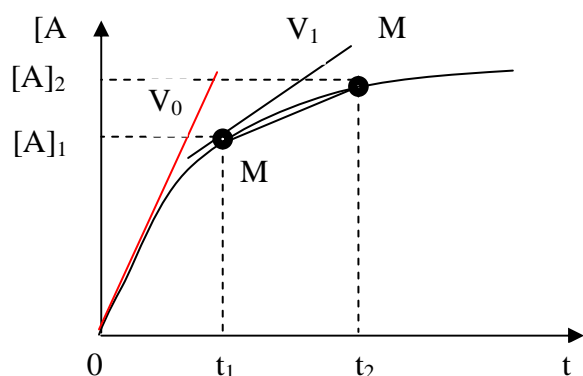
Instant t : $(n_{N_2})_0 - \xi \quad (n_{H_2})_0 - 3\xi \quad 2\xi$

sous forme différentielle : $d\xi = -\frac{dn_{N_2}}{1} = -\frac{dn_{H_2}}{3} = \frac{dn_{NH_3}}{2}$

3.1.1. Représentation graphique

La représentation la plus fréquente, celle en fait qui correspond à la vitesse mesurée dans un réacteur à volume constant, montre la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction de la variable temps. Au temps t , l'expression de la vitesse n'est alors rien d'autre que la pente à la courbe :

$$[A] = f(t), \quad \text{ou à la courbe} \quad [B] = f(t), \dots$$



On définit :

- Le coefficient directeur de la tangente à la courbe en t_1

$$V_{ins \tan \tan \acute{e}e} = V_i = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t=t_1}$$

- Le coefficient directeur de la tangente à la courbe en t_0

$$V_{initiale} = V_0 = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t=0}$$

- Le coefficient directeur du segment M_1M_2

$$V_{moyenne} = V_{moy} = \left(\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \right) = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

3.1.2. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction

Ils sont nombreux et, *a priori*, pas nécessairement évidents. On peut résumer cette dépendance de la façon symbolique suivante :

$$1.4 \quad V_A = -\frac{d[A]}{dt} = k f([A], [B], \dots, T, P, \dots \text{etc.})$$

On étudiera surtout l'effet de la température, T, de la pression, P, et, bien évidemment, des concentrations.

- **Principe d'action de masse**

On verra plus loin l'influence de la température ainsi que celui de la pression. Le rapport entre la vitesse de réaction et la quantité de réactif a été proposé par deux scientifiques norvégiens en 1867. En effet, C. M. GULBERG (1836-1902) et P. WAAGE (1830-1900) ont établi que l'action chimique d'un composé est proportionnelle à sa concentration (nombre de moles par unité de volume). Cette relation est appelée le *principe d'action de masse*. Par exemple, en phase gazeuse, on sait maintenant que plus la concentration d'un réactif est grande et plus le nombre de collisions de ce réactif est grand. La possibilité de réaction chimique s'accroît donc avec la concentration.

4. L'ORDRE D'UNE REACTION

Soit la réaction : $a A + b B \rightarrow m M + n N + \dots$ et supposons qu'**expérimentalement** on ait trouvé que la vitesse de la réaction pouvait se mettre sous la forme :

$$1.5 \quad v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta [M]^\mu \dots \quad \text{avec } k = f(T)$$

On dira que :

k : étant la constante de vitesse de la réaction qui ne dépend pas des concentrations mais varie avec la température ;

α est l'*ordre partiel* de la réaction par rapport au réactif A, β est l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif B, μ est l'ordre partiel de la réaction par rapport au produit M,...etc.

En posant :

$$1.6 \quad \sigma = \alpha + \beta + \mu + \dots \text{etc.}$$

On dira aussi que σ est l'*ordre global* de la réaction. Les ordres sont donc des notions purement expérimentales.

4.1. La règle de **VAN'T HOFF** : condition nécessaire d'une réaction élémentaire

Soit la réaction: $a A + b B + \dots \rightarrow$ produits. La *règle de VAN'T HOFF* s'écrit :

$$1.7 \quad v_A = -\frac{dn_A}{dt} = k \underset{a \text{ fois}}{n_A n_A n_A \dots} \times \underset{b \text{ fois}}{n_B n_B n_B \dots} = k n_A^a n_B^b$$

La condition de VAN'T HOFF traduit que puisque la réaction se passe dans une étape élémentaire, il faut nécessairement que tous les réactifs se rencontrent en même temps en un point de l'espace. La probabilité de trouver tous les réactifs en un point de l'espace est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs. Si i molécules d'un produit quelconque sont nécessaires, alors la concentration de ce réactif intervient à la puissance i . Il s'ensuit que les ordres partiels de la réactions sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction; l'ordre global est égal à leur somme: c'est donc un entier positif, et simple : 1, 2 3,... On voit aussi que les concentrations des produits n'interviennent pas dans l'expression de la vitesse. Si cela était le cas, la réaction ne serait certes pas une réaction élémentaire.

Par exemple:

$H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$; $v_{H_2} = k [H_2]^1 [I_2]^1$ et $\sigma = 2$ et moléularité =2 (réaction bi moléculaire) ;

$H_2 \rightarrow 2H$; $v=k [H_2]$, $\sigma = 1$ et moléularité =1 (réaction mono moléculaire)

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$; $v = k [NO]^2 [O_2]^1$ et $\sigma = 3$ et moléularité =3 (réaction tri moléculaire)

La réaction se produit en une seule étape. Son mécanisme est élémentaire. L'équation stœchiométrique représente effectivement l'acte élémentaire. Dans ce cas l'ordre global est égal à la moléularité.

4.2. La règle de VAN'T HOFF n'est pas suffisante

Un exemple en fera une démonstration fort simple. Soit donc une réaction procédant à travers deux étapes élémentaires successives :

A + B	\rightleftharpoons	C	équilibre rapide
C + D	\rightarrow	produits	réaction lente
Globalement :			
A + B + D	\rightarrow	produits	réaction globale

Bien sûr, c'est l'étape lente qui va imposer sa vitesse à l'ensemble de la réaction globale, de telle sorte que, en vertu de la condition nécessaire de VAN'T HOFF :

$$v = k [C] [D]$$

En outre, la constante thermodynamique de l'équilibre, K_T , est telle que :

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

La concentration de l'espèce intermédiaire C, [C], n'est en général pas connue. En remplaçant dans l'équation précédente, il vient :

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

Dans ce cas l'ordre global est bien identique à la molécularité, les ordres partiels sont bien égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction et pourtant la réaction n'est pas une étape élémentaire. La règle de VAN'T HOFF n'est donc pas une règle suffisante.

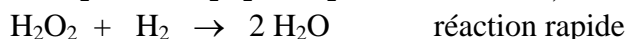
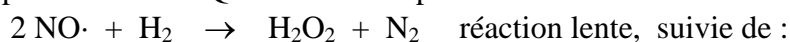
4.3. L'ordre est simple mais différent de la stœchiométrie

La réaction ne se déroule pas en une seule étape et la réaction globale est constituée d'une suite de réactions élémentaires dont l'une (la plus lente) impose sa vitesse.

Par exemple: $2 \text{NO}\cdot + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

L'expression expérimentale de la vitesse devient : $v = k_{\text{exp}} [\text{NO}\cdot]^2 [\text{H}_2]$

L'ordre est 3 et la stœchiométrie est de 4. La condition de VAN'T HOFF n'est pas satisfaite. La réaction n'est donc pas une étape élémentaire. Quelles sont les possibilités de mécanismes? Essayons le suivant :



La réaction lente impose sa vitesse. Donc : $v = k [\text{NO}\cdot]^2 [\text{H}_2]$. Mais on peut aussi imaginer, proposer, un autre mécanisme :

2 NO	\rightleftharpoons	N ₂ O ₂	équilibre rapide
N ₂ O ₂ + H ₂	\rightarrow	H ₂ O ₂ + N ₂	réaction lente
H ₂ O ₂ + H ₂	\rightarrow	2 H ₂ O	réaction rapide

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] \quad \text{Or, } K_T = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}\cdot]^2}$$

Donc, $v = k K_T [\text{NO}\cdot]^2 [\text{H}_2]$. Cet exemple montre que l'équation de vitesse ne permet pas toujours d'établir avec certitude l'exact mécanisme réactionnel. Le chimiste devra user d'imagination pour déterminer lequel des deux mécanismes est le bon (ou peut-être est-ce un troisième ?).

4.4. L'ordre n'est pas simple

Dans ce cas, l'ordre peut être positif, négatif, fractionnaire, ou même extrêmement compliqué. La réaction est nécessairement une réaction complexe, c'est-à-dire qu'elle ne peut progresser qu'à travers une suite plus ou moins complexe d'étapes élémentaires.

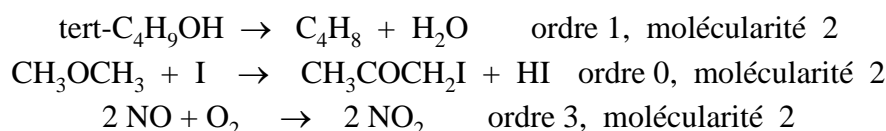
Par exemple, pour la réaction $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$, On montre expérimentalement que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Que peut-on dire de l'ordre global ? des ordres partiels ? La réaction est assurément complexe puisqu'au moins l'un des produits intervient dans l'expression de la vitesse.

4.5. Ordre et molécularité

Il n'existe pas nécessairement une adéquation entre l'ordre et la molécularité. On l'a vu plus haut, la molécularité est égale aux nombres de particules, d'individus chimiques (molécules, radicaux, ions,...) qui participent à la réalisation d'une étape élémentaire. L'ordre, au contraire, est une notion expérimentale qui traduit certaines caractéristiques du mécanisme réactionnel, mécanisme qui peut comprendre plusieurs étapes élémentaires. S'il y a parfaite adéquation entre la molécularité et l'ordre d'une réaction, c'est accidentel.



5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE REACTION

5.1. La constante de vitesse

On a vu que d'une façon générale, (équation 1.5) : $v = k_T f([A]; [B], \dots)$, ou, quand il y a un ordre : $v = k_T f([A]^a, [B]^b, \dots)$.

La constante k_T ne dépend ni du temps, ni des concentrations, mais uniquement de la température T . k_T est appelé la *constante de vitesse* de la réaction. La IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) recommande l'appellation de *coefficient de vitesse*.

5.2. L'équation d'ARRHÉNIUS (1889)

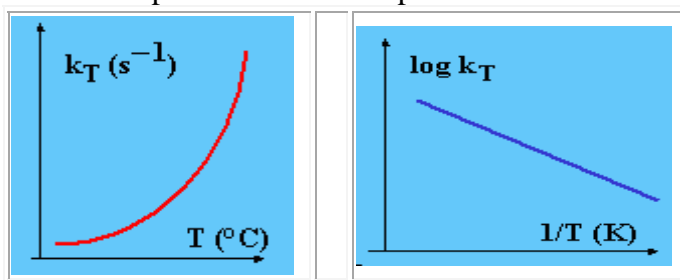
ARRHÉNIUS, en s'appuyant sur des données expérimentales et des comparaisons avec la thermodynamique chimique, a montré que la constante peut se mettre sous la forme :

$$1.8 \quad \text{Ln } k_T = B - C/T$$

Note

$$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{c}{T^2} \quad \text{est semblable à} \quad \frac{d(\text{Ln } K_T)}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Équation mieux connue sous le nom de loi de VAN'T HOFF. Graphiquement, au lieu de représenter la variation de k_T en fonction de la température, figure 1.5, on préfère plutôt représenter le Ln (ou le log) de la constante de vitesse en fonction de $1/T(\text{K})$, figure 1.6. Il est à remarquer que l'équation d'ARRHÉNIUS ne prévoit aucune dépendance de la température sur le facteur pré exponentiel.

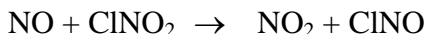


Figures 1.5. et 1.6. Représentations de k_T en fonction de la température.

Donc, l'équation d'ARRHÉNIUS est $\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ forme différentielle, E_a est appelée énergie d'activation (Jmol^{-1}). C'est une grandeur toujours positive. Par conséquent, la constante de vitesse k_T augmente quand la température T croît. L'intégration de la loi empirique d'ARRHÉNIUS donne : $k_T = A e^{-E_a/RT}$, forme intégrale. A est appelé facteur pré exponentiel ou facteur de fréquence. L'intégration

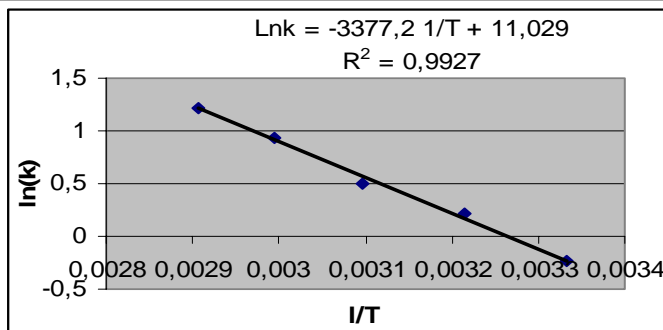
de l'équation d'ARRHÉNIUS dans l'intervalle de température $[T_1, T_2]$ donne : $\text{Ln} \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.

Exemple 01. La constante de vitesse de la réaction bimoléculaire suivante a été mesurée à plusieurs températures.



Les résultats obtenus sont les suivants :

T (K)	300	311	323	334	344
$10^{-7}k/\text{cm}^3\text{mole}^{-1}\text{s}^{-1}$	0,79	1,25	1,64	2,56	3,4



L'équation de la droite est la suivante : $\ln k = -3377,21 / T + 11,029$

La loi d'ARRHENIUS donne $\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$

La valeur de l'énergie d'activation : La pente de la droite est : $-E_a/R$

$$\frac{-E_a}{R} = \frac{-3377,2}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = -3377,2 \text{ K}$$

$$E_a = 28,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tandis que le facteur pré exponentiel : $\ln A = 11,029$ ou encore

$$A = 6,16359141 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5.3. L'énergie d'activation

L'énergie d'activation E_a représente l'énergie nécessaire que les réactifs doivent posséder pour donner les produits. Autrement dit, E_a est la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits.

Cette énergie d'activation qui est d'origine expérimentale présente une base théorique à partir de plusieurs modèles. On peut citer : la théorie des collisions (modèle atomique) et la théorie du complexe activé (d'origine thermodynamique, donc modèle macroscopique).

La formule 1.8 peut encore s'écrire sous la forme : $k_T = A e^{-C/T}$ et de façon plus explicite :

$$1.9 \quad k_T = A e^{-E_a/RT}$$

Le terme E_a est appelé l'énergie d'activation de la réaction et A est le facteur pré exponentiel. C'est l'équivalent d'une barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la réaction. Graphiquement, cette barrière se représente selon la figure 1.7 que l'on nomme un *diagramme des coordonnées de la réaction*.

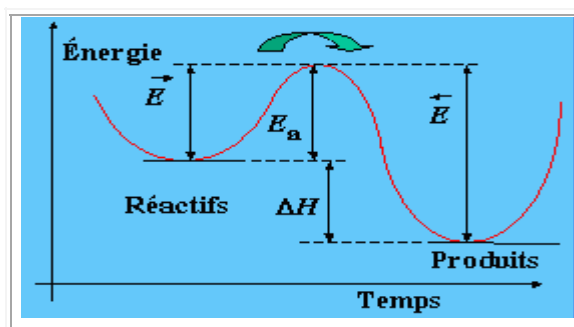


Figure 1.7. Diagramme des coordonnées de la réaction.

Soit la réaction : $a A + b B \rightleftharpoons m M + n N$

Selon le graphique précédent, il est facile de voir que : $\Delta H = \vec{E} - \vec{E}$ Ou bien :

$$\Delta H = \overrightarrow{E_a} - \overleftarrow{E_a} \text{ où les valeurs } \overrightarrow{E_a} \text{ et } -\overleftarrow{E_a}$$

Représentent respectivement les énergies d'activation des réactions directe et inverse. À l'équilibre thermodynamique, on peut écrire :

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[M]_{\text{é}}^m [N]_{\text{é}}^n}{[A]_{\text{é}}^a [B]_{\text{é}}^b} = K_T \quad \mathbf{1.10}$$

La loi de VAN'T HOFF s'exprime de la manière suivante

$$\frac{d}{dt} (\text{Ln } K_T) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Ou encore

$$\frac{d}{dt} \left(\text{Ln} \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} \right) = \frac{d}{dt} (\text{Ln } \overrightarrow{k}) - \frac{d}{dt} (\text{Ln } \overleftarrow{k}) = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\overrightarrow{E} - \overleftarrow{E}}{RT^2}$$

d'où **1.11**

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} (\text{Ln } \overrightarrow{k}) &= \frac{\overrightarrow{E_a}}{RT^2} \\ \frac{d}{dt} (\text{Ln } \overleftarrow{k}) &= \frac{\overleftarrow{E_a}}{RT^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{Ln } k = b - E/RT \text{ ou } k = A e^{-E/RT}$$

La grandeur E_a est l'énergie d'activation de la réaction; A est la constante absolue de la réaction, encore mieux appelé le *facteur pré exponentiel*.

5.3.1. L'influence de la température

Soit donc à établir les variations de k_T avec la température : $k_T = A e^{-E_a/RT}$.

Lorsque T croît, le facteur E_a/RT décroît, $e^{E_a/RT}$ décroît également et $1/e^{E_a/RT}$, comme $e^{-E_a/RT}$, croît. k est donc une fonction croissante de la température. Aux limites, la fonction ne devient pas infinie. Lorsque $T \rightarrow 0$, $E_a \rightarrow \infty$, et $1/e^{E_a/RT} = e^{-E_a/RT} \rightarrow 0$. Quand, au contraire, $T \rightarrow \infty$, $e^{E_a/RT} \rightarrow 1$, tout comme $1/e^{E_a/RT}$. Dans ce cas, k_T tend donc vers la valeur de A . La courbe $k_T = f(T)$ admet donc une asymptote lorsque la température tend vers l'infini (figure 1.8). Soit I le point d'inflexion. Les coordonnées de ce point I peuvent être déterminées. En effet, en ce point I , la dérivée seconde est nulle.

En général, l'énergie d'activation des réactions chimiques est telle que $40 < E_a < 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Compte tenu de la valeur de R , la température à laquelle apparaît le point d'inflexion, T_i , est telle que : $2500 < T_i < 25\,000 \text{ K}$. Cette température est, à toutes fins pratiques, en dehors des limites accessibles, de telle sorte qu'expérimentalement on demeure dans la zone de température inférieure à cette valeur de T_i . On peut aussi, calculer la valeur de k en ce point d'inflexion :

$$k_i = A e^{-E_a/R \cdot 2R/E_a} = A e^{-2} \text{ en se rappelant que, en général, } k < k_i.$$

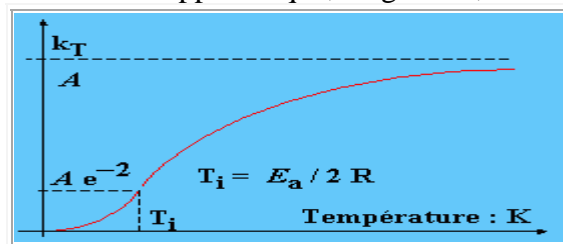


Figure 1.8. Variations de k_T avec la température.

5.3.2. Théorie des collisions

Dans ce modèle, on considère que la réaction se fait lorsqu'il y a collision (ou choc) efficace entre les molécules des réactifs. Soit une réaction biomoléculaire en phase gazeuse : $A + B \rightarrow C + D$, par hypothèse, les molécules A et B sont assimilées à des sphères rigides de rayons r_A et r_B et de masse m_A et m_B . D'après le modèle des collisions, la constante de vitesse de réaction s'exprime sous la forme :

$K = NZe^{-\frac{E}{RT}}$. La vitesse de réaction est : $v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$, avec [A] et [B] concentration (en mol.l⁻¹).

$Z = (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$, avec : Z représente le facteur de fréquence ou nombre de collision des molécules A

et B par unité de volume ; $K_B = \frac{R}{N}$ est la constante de Boltzman (R= constante du gaz parfait et N=6.023

10²³ ; T est la température en Kelvin ; $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$? μ étant la masse réduite ; le terme $e^{-\frac{E}{RT}}$ représente la proportion des molécules A et B ayant une énergie cinétique relative supérieur ou égale à E.

Pour qu'il y ait réaction, la collision doit être suffisamment énergétique. E représente donc l'énergie minimale pour que la réaction ait lieu (collision efficace). Le nombre de collision efficaces est : $Z_{\text{efficaces}} = Ze^{-\frac{E}{RT}}$. En réalité les molécules ne sont pas sphériques et la vitesse calculée d'après ce modèle est différente de la valeur expérimentale. On pose $v_{\text{expérimentale}} = Pv$, avec : P représente la probabilité pour que la géométrie de la molécule soit favorable (facteur stérique). P est faible s'il y a **gène stérique**.

5.3.3. Théorie du complexe activé

Dans cette théorie, la réaction est examinée du point de vue thermodynamique macroscopique. A partir du même processus élémentaire : $A + B \rightarrow C + D$, $v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$. On imagine un mécanisme en deux étapes :

1^{ère} étape : Un équilibre fictif entre les réactifs A et B et un complexe activé fictif : $(A \dots B)^*$.
 $A + B \rightleftharpoons (A \dots B)^*$, dont la constante thermodynamique $K^* = \frac{[(A \dots B)^*]}{[A][B]} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$,

avec : $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ enthalpie libre d'activation.

2^{ème} étape : Décomposition de complexe en produits : $(A \dots B)^* \rightarrow C + D$ de constante universelle $k^* = \frac{K_B T}{h}$ (valable pour tous les complexe activés), K_B constante de Boltzman ; T température en kelvin ; h constante de Planck (à une température $T_0 = 298k$, $K^* = 6.2 \cdot 10^{12} s^{-1}$. on peut définir la vitesse à partir de la décomposition du complexe activé : $v = \frac{d[(A \dots B)^*]}{dt} = k^* [(A \dots B)^*] = k^* K^* [A][B]$; la constante de vitesse s'écrit

alors : $k = k^* K^* = k^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$ soit : $k = k^* K^* = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$; cette équation montre que les

réactifs doivent franchir une barrière d'enthalpie libre : $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, avec : ΔH^* terme enthalpique (les molécules doivent être suffisamment énergétiques), ΔS^* terme entropique (les molécule doivent avoir une configuration favorable).

On montre que :

- En phase gazeuse, à pression constante, pour une réaction de molécularité n :
 $\Delta H^* = E_a - nRT$ ET $\frac{\Delta S^*}{R} = -n + Ln \frac{A}{K^*}$; A facteur d'Arrhenius et K^* constante universelle.
- En solution : $\Delta H^* = E_a - RT$

