

Figure 1 : Tableau d'avancement et notations

$t = 0$	n_{10}	n_{i0}	n_{r0}	n_{10}'	n_{i0}'	n_{p0}'
t	n_1	n_i	n_r	n_1'	n_i'	n_p'

Figure 2 : Avancement d'une réaction (supposée unique)

La phrase : "les variations des nombres de mole (des réactifs et produits) sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques" permet de définir l'avancement de la réaction (supposée unique dans le système)

$$\xi = -\frac{n_1 - n_{10}}{\nu_1} = \dots = -\frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} = \dots = -\frac{n_r - n_{r0}}{\nu_r} = \frac{n_1' - n_{10}'}{\nu_1'} = \dots = \frac{n_i' - n_{i0}'}{\nu_i'} = \dots = \frac{n_p' - n_{p0}'}{\nu_p'}$$

signe - pour les réactifs
signe + pour les produits

En introduisant les coefficients algébrisés : $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} = \frac{\text{qté}_{\text{finale}} - \text{qté}_{\text{initiale}}}{\text{coef stoechio (algébrisé)}}$ avec $\nu_i < 0$ si $i =$ réactif
 $\nu_i > 0$ si $i =$ produit

Figure 3 : Volume équivalent dans les dosages

On réalise un dosage de

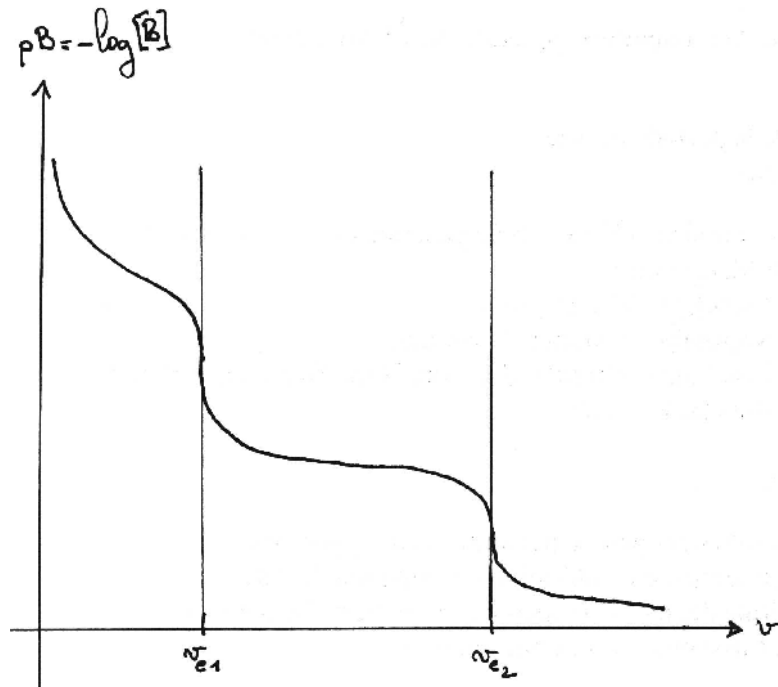
- d'un volume v_0 de solution (bécher) de **deux** corps A_1 (concentration c_1) et A_2 (concentration c_2)
- par une solution (burette) du réactif B (volume versé v ; concentration c)

Au cours du dosage, il y a **deux** réactions supposées **successives** (la 2^{ème} commence quand la 1^{ère} se termine) : **(R₁)** $A_1 + 2 B \rightarrow \dots$ **Puis (R₂)** $2 A_2 + 3 B \rightarrow \dots$

On porte sur un graphe $pB = -\log[B]$ en fonction de v , (pensez au $pH = -\log[H^+]$ par exemple).

On remarque 2 sauts correspondants aux équivalences v_{e1} et v_{e2} de R_1 et R_2

Il faut savoir écrire **rapidement** les relations permettant de trouver v_{e1} et v_{e2} .



Les calculs donnant ces relations sont une application directe des avancements des deux réactions, mais il est inutile de les détailler.

La relation à l'équivalence, dans n'importe quel dosage $p X + q Y \rightarrow \dots$, aura **toujours** la forme :

$$X : \text{bécher}; Y : \text{burette} : \frac{\text{nb mole de X au début de R}}{p} = \frac{\text{nb mole de Y ajouté depuis le début de R}}{q}$$

Par suite, ici : Equivalence de R_1 : $\frac{c_1 v_0}{1} = \frac{c v_{e1}}{2}$ Equivalence de R_2 : $\frac{c_2 v_0}{2} = \frac{c(v_{e2} - v_{e1})}{3}$

Figure 4 : Les 3 vitesses de réactions

Soit la réaction générale : $\sum_{i=1}^r \nu_i A_i \rightarrow \sum_{i=1}^p \nu_i' A_i'$

Vitesse globale de la réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$ (mol L⁻¹) (peut être > 0 ; < 0 ; = 0)

Vitesse d'apparition du corps X (X = réactif ou produit) : $v_a(X) = \frac{d[X]}{dt}$ (mol L⁻¹) (peut être > 0 ; < 0 ; = 0)

Vitesse de disparition du corps X (X = réactif ou produit) : $v_d(X) = -\frac{d[X]}{dt} = -v_a(X)$ (peut être > 0 ; < 0 ; = 0)

Relations (valable uniquement si la réaction est unique)

$v_a(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt} = -\nu_i v$ pour un réactif ; $v_a(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v$ pour un produit

Ou plus simplement : $\frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v$ pour tout corps (avec les coefficients algébrisés)

Figure 5 : La loi de vitesse

La loi de vitesse d'une réaction est la relation donnant sa vitesse globale en fonction des concentrations des réactifs. Cette relation n'est simple que pour certaines réactions.

Réactions admettant un ordre (rares) : $v = k \prod_{i=1}^r [A_i]^{p_i}$ seuls les réactifs interviennent dans le produit Π

- p_i est l'ordre partiel du corps A_i dans la réaction (pas d'unité)
- $p = \sum_{i=1}^r p_i$ est l'ordre total ou global de la réaction
- k est la constante de vitesse de la réaction. Son unité dépend de l'ordre total p . Ex: $p=1 \Rightarrow k$ en temps⁻¹

Réactions suivant la loi de Van't Hoff :

Ce sont des réactions encore plus rares

- qui admettent un ordre
- pour lesquelles les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques

Figure 6 : Loi d'Arrhénius

C'est la relation donnant la constante de vitesse d'une réaction suivant un ordre, en fonction de la température.

Loi d'Arrhénius : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

- E_a est l'**énergie d'activation** de la réaction (en J mol⁻¹ ; en général > 0)
- A est une constante appelée **facteur préexponentiel**.
Son unité est celle de la constante de vitesse de la réaction (qui elle-même dépend de l'ordre total)
- R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- T est la température du milieu réactionnel : Unité en K

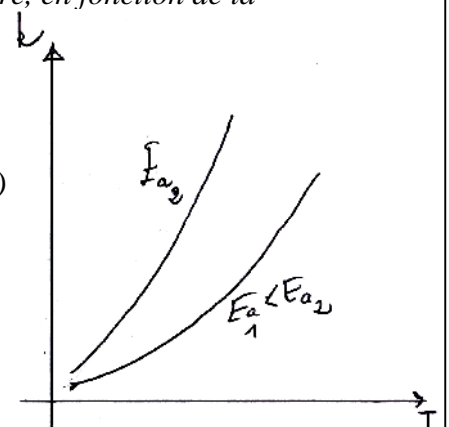


Figure 7 : Méthodes de suivi d'une cinétique

Méthode	Condition	Grandeur mesurée	Formule (à savoir par cœur)
Conductimétrie	La réaction met en jeu des ions	Conductance G (S)	$G = \gamma / k_C ; \gamma = \sum_{ions i} \lambda_i c_i z_i $
Spectrophotométrie	Un des réactifs absorbe la lumière	Absorbance A (pas d'unité)	$A = \ell \sum_{ions i} \epsilon_i c_i$ (Loi de Beer Lambert)
Mesure directe de concentrations	La réaction a lieu en solution (aqueuse ou autre solvant)	Volume équivalent (mL) (déterminé grâce à un dosage)	Réaction R : $\nu_X X$ (bêcher) + $\nu_Y Y$ (burette) $\rightarrow \dots$ si la réaction a lieu entre v_1 (début) et v_2 (équivalence) : $\frac{c_X v_0}{v_X} = \frac{c_Y (v_2 - v_1)}{v_Y}$ ($v_0 = \text{vol. bêcher au début de R}$)
Polarimétrie	La réaction met en jeu des molécules chirales	Pouvoir rotatoire α (°)	$\alpha = \ell \sum_i [\alpha]_i c_i$ (Loi de Biot)
Mesure de pressions	La réaction a lieu en phase gazeuse ou absorbe/libère un gaz	Pression totale P ou partielle P_i (Pa)	$P_i = n_i \frac{RT}{V} = [A_i] RT$; $P = \sum_i P_i = RT \sum_i [A_i]$

Figure 8 : Traitement des données : méthodes différentielle ou intégrale

On étudie la réaction **A** $\rightarrow \dots$

On suppose que la réaction admet un ordre : $v = k[A]^n$ (relation 1).

On veut déterminer expérimentalement n et k.

On mesure une grandeur **Y** (conductance, absorbance, pression ...) aux instants t_i .

Cette grandeur **Y** nous permet de connaître la concentration **[A]** à ces mêmes instants t_i .

Méthode différentielle

- Tracé de la courbe $[A](t)$
- Détermination graphique la pente de la courbe aux instants t_i . Cette pente représente la dérivée $d[A]/dt$. On obtient la vitesse globale $v = -d[A]/dt$
- **Linéarisation** de la relation (1) en passant aux log : $\ln v = \ln k + n \ln [A]$
On ajoute $\ln v$ et $\ln [A]$ dans le tableau de mesure, qui devient :
- Tracé de $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$ pour obtenir **une droite**, dont la pente est l'ordre n et l'ordonnée à l'origine est $\ln k$. On en déduit k (+ **unité**)

t_i	Mesuré
Y	Mesuré
[A]	Calculé
$v = -d[A]/dt$	Calculé
$\ln v$	Calculé
$\ln [A]$	Calculé

Méthode intégrale

- On **suppose** un ordre simple ($n = 1$ le plus souvent car 90% des exercices)
- On **intègre l'équation différentielle** vérifiée par $[A]$, (on verra plus tard comment l'obtenir et l'intégrer)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A] \quad ; \quad \text{soit après intégration : } \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt$$

- **Il faut ensuite vérifier** que les mesures sont bien **compatibles** avec cette hypothèse $n = 1$.
Pour cela il y a deux méthodes.

A) Méthode graphique : on se ramène au tracé d'une droite

Dans le cas de l'ordre 1, on porte $\ln([A]_0/[A])$ en fonction de t .

Pour cela on ajoute une ligne dans le tableau : $\ln([A]_0/[A])$.

Si les points s'alignent l'hypothèse $n=1$ est juste, et la pente de la droite donne k . Sinon il faut faire une autre hypothèse.

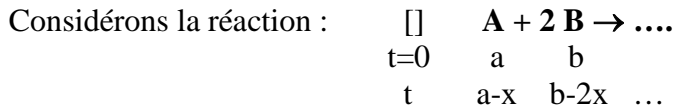
B) Méthode non graphique : on forme une grandeur constante

Dans le cas de l'ordre 1, on va calculer $1/t \ln([A]_0/[A])$

(on ajoute une ligne dans le tableau). Si cette grandeur est constante, l'hypothèse $n=1$ est juste, et cette constante est précisément k . Sinon il faut faire une autre hypothèse sur l'ordre.

t_i	Mesuré
Y	Mesuré
[A]	Calculé
$\ln ([A]_0/[A])$ (cas A)	Calculé
ou $1/t \ln ([A]_0/[A])$ (cas B)	Calculé

Figure 9 : Influence des conditions initiales : proportions stœchiométriques ou dégénérescence de l'ordre



*** Cas des proportions stœchiométriques**

Ici cela correspond à : $a = b/2$

Alors, à chaque instant, $[A] = [B]/2$ ($a-x = (b-2x)/2$)

Les proportions restent stœchiométriques tout le long de la cinétique.

La loi de vitesse (si la réaction admet un ordre) s'écrit :

$$v = k[A]^p[B]^q = k[A]^p(2[A])^q = 2^q k[A]^{p+q} = 2^q k[A]^n$$
 On a donc accès à l'ordre global $n = p+q$
Il faut faire une autre expérience pour déterminer p et q.

*** Cas où B est en large excès (méthode de la dégénérescence de l'ordre)**

Ici, $b \gg a$, par suite, $x < a \ll b$, et on pourra écrire $[B] = b-2x \approx b$ (**[B] est quasi constant**)

La concentration du corps en excès est quasi constante

La loi de vitesse devient :

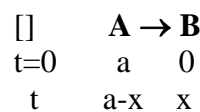
On a donc accès à l'ordre partiel du corps en défaut, ainsi qu'à la constante de vitesse apparente $k_{app} = k [B]_0^q = k b^q$

$$v = k[A]^p[B]^q \approx k b^q [A]^p = k_{app} [A]^p$$

On dit qu'il y a eu **dégénérescence de l'ordre**.

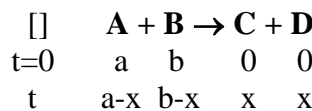
Figure 10 : Les ordres simples

Schéma cinétique commun aux ordres 0, 1, 2 :



ordre	loi de vitesse	unité de k	eq. dif.	solution	$t_{1/2}$	remarque
0	$v = k[A]^0 = k$	$\text{mol L}^{-1} \text{ temps}^{-1}$	$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$[A] = a - kt$ $t \leq a/k$ $[A] = 0$ $t > a/k$	$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$	Seul ordre où $[A](t)$ est linéaire
1	$v = k[A]$	temps^{-1}	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{a}{a-x} = kt$ $[A] = [A]_0 e^{-kt} = a e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	Seul ordre où $t_{1/2}$ est indépendant de $a = [A]_0$
2	$v = k[A]^2$	$\text{mol}^{-1} \text{ L temps}^{-1}$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$	

Schéma cinétique (ordre 2, variante) :



ordre	loi de vitesse	unité de k	eq. dif.	solution	$t_{1/2}$
2	$v = k[A][B]$	$\text{mol}^{-1} \text{ L temps}^{-1}$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$	$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} \frac{a}{b} = kt$ (si $b \neq a$)	$t_{1/2} = \frac{1}{b-a} \ln \frac{2b-a}{b}$ (cas $b > a$)

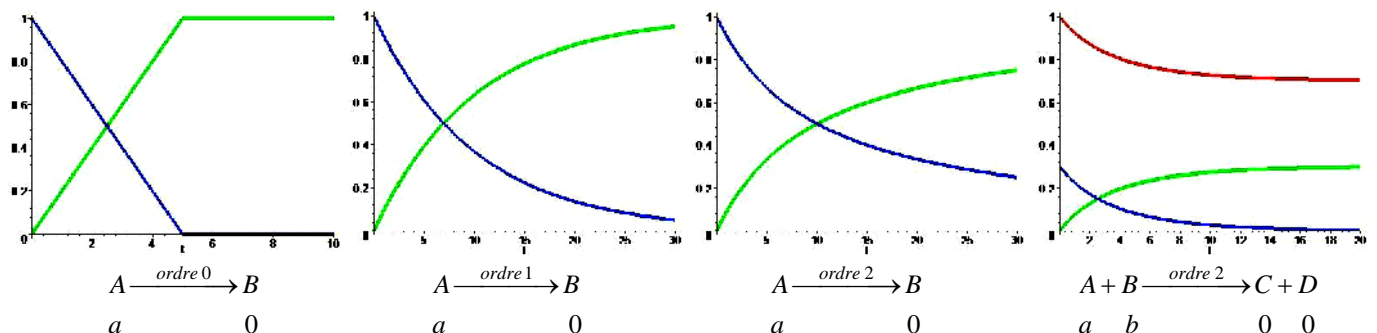


Figure 11 : Quelques schémas cinétiques plus complexes (résultats importants)

Nom du schéma	Schéma réactionnel	Notion importante mise en évidence	Courbes (cas 1)	Courbes (cas 2)
Réactions opposées	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $a \quad 0$ $a-x \quad x$	Equilibre thermodynamique	<p>$a = 3 ; k_1 = 0,5 ; k_2 = 1$</p>	
Réactions successives	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $a \quad 0 \quad 0$ $a-x \quad x-y \quad y$	Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire (AEQS ou principe de Bodenstein)	<p>$a = 1 ; k_1 = 1 ; k_2 = 2$</p>	<p>$a=1; k_1 = 0,1; k_2=2$ (AEQS)</p>
Réactions parallèles	$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} B \\ \xrightarrow{k_3} C \\ \xrightarrow{k_4} C \end{cases}$ $[A]_0=a$ $[B]_0=0$ $[C]_0=0$	Contrôle cinétique / Contrôle thermodynamique d'une réaction	<p>$k_1=1; k_2=0,5; k_3=2; k_4=4$</p>	<p>$k_1=1; k_2=2; k_3=2; k_4=1$</p>

Figure 12 : Quelques schémas cinétiques plus complexes (les équations différentielles)

Nom du schéma	Schéma réactionnel	Equations différentielles	Solution
Réactions opposées	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $a \quad 0$ $a-x \quad x$		
Réactions successives	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $a \quad 0 \quad 0$ $a-x \quad x-y \quad y$		
Réactions parallèles	$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} B \\ \xrightarrow{k_3} C \\ \xrightarrow{k_4} C \end{cases}$		

Figure 13 : Mécanismes réactionnels : définitionsExemple de la réaction (R) : $A + 3 B = C + D$ Bilan réactionnel (rappel)L'écriture de (R) ci-dessus est un simple **bilan de matière** de la réaction.

- contient peu d'information (on se sait pas ce qui se passe au niveau des molécules)
- **bilan réactionnel** = **description macroscopique** de la réaction
- Signification : *une mole de A réagit avec 3 moles de B pour donner ... etc...*

Mécanisme réactionnel

- **mécanisme réactionnel** de (R) = **description microscopique** de la réaction.
- précise ce qui se passe pendant (R) : les chocs entre les molécules, les liaisons cassées/formées, ...

Étape élémentaire

Au niveau microscopique (au niveau des molécules), (R) a peu de chance de se passer comme elle est écrite. Il faudrait ici qu'un choc se produise entre 4 molécules (1 molécule **A** rencontre 3 molécules **B**, il y a choc, etc...), ce qui est quasiment impossible.

En fait, la plupart des réactions bilans sont composées de plusieurs réactions appelées **étapes élémentaires**.

Par exemple le mécanisme de (R) pourrait être constitué de 4 étapes élémentaires (exemple théorique)

- 1) $A \rightarrow X + C$ une **molécule** (et non une mole) de A se coupe en 2 **molécules** X et C
- 2) $X + B \rightarrow Y$ choc entre 1 **molécule** X et 1 molécule B qui donne 1 **molécule** Y
- 3) $Y + B \rightarrow Z$ choc entre 1 **molécule** Y et 1 molécule B qui donne 1 **molécule** Z
- 4) $Z + B \rightarrow D$ choc entre 1 **molécule** Z et 1 molécule B qui donne 1 **molécule** D

- **étape élémentaire** d'une réaction = l'une des réactions se passant réellement au niveau microscopique, pendant la réaction bilan
- **mécanisme réactionnel** = ensemble de toutes les étapes élémentaires se produisant pendant le bilan
- au cours du mécanisme peuvent intervenir des espèces (ici X,Y,Z) n'apparaissant pas dans le bilan. Cela peut être des sous produits minoritaires. Lorsque ces espèces sont très réactives, on les appelle des **intermédiaires réactionnels (IR)**. **On peut appliquer l'AEQS à tout IR.**
- le bilan peut se retrouver à partir du mécanisme, en éliminant les **IR** (ici : somme (1)+(2)+(3)+(4))

Particularité des étapes élémentaires

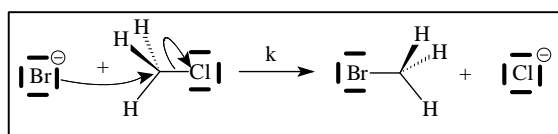
- toute **étape élémentaire** suit la **loi de Van't Hoff** (attention : pas forcément le cas du bilan)
- **molécularité d'une étape élémentaire** = nombre de réactifs de l'étape
- conséquence : **ordre d'une étape** = molécularité de l'étape
- **étape lente** (ou **cinétiquement déterminante**) = étape la plus difficile à faire dans le mécanisme. En général, elle **impose sa vitesse au mécanisme entier**.

Dans le mécanisme précédent :

- La première étape est **monomoléculaire**
sa vitesse est $v_1 = k_1[A]$ (loi de Van't Hoff) . Son ordre est 1. Sa constante de vitesse k_1 est en s^{-1}
- Les 3 étapes suivantes sont **bimoléculaires**
 $v_2 = k_2[X][B]$; $v_3 = k_3[Y][B]$; $v_4 = k_4[Z][B]$. Leur ordre est 2. Leur constante $k_{i=2,3,4}$ sont en $L mol^{-1} s^{-1}$
- L'étape lente est probablement l'étape (1) : cassure d'une liaison interne à **A**.

Une réaction peut avoir lieu selon des mécanismes différents.

Cas de la substitution nucléophile (SN) de bilan : $RX + Y^- \rightarrow RY + X^-$ (avec $R=CH_3$, $X=Cl$, $Y=Br$)

Mécanisme SN₂ (une seule étape élémentaire)

Rappel de notations des mouvements électroniques

* déplacement de 2 électrons

* déplacement d'1 électron

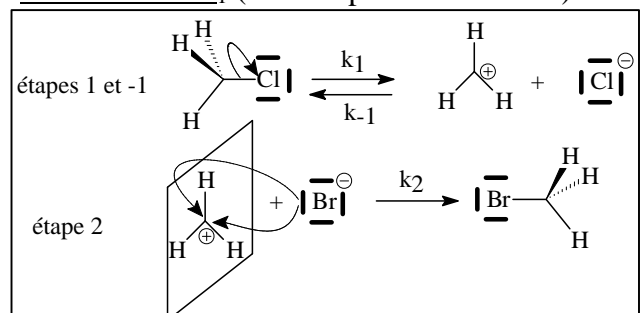
Mécanisme SN₁ (trois étapes élémentaires)

Figure 14 : Profil réactionnel d'une étape élémentaire

Cas de l'étape élémentaire : $H_a + H_b-H_c \rightarrow H_a-H_b + H_c$

L'énergie potentielle E_p du système des 3 atomes dépendant des deux distances d_{ab} et d_{bc} , sa représentation est donc une surface ayant l'allure d'une vallée de potentiel.

- **chemin réactionnel** = fond de la vallée de potentiel = courbe en 3D des minimum de E_p
C'est le chemin suivi par le système, qui cherche à chaque instant, à être le plus stable possible
- **état de transition (ou complexe activé)** = col de la vallée. Notation : **ET ou CA ou #**
- **choc efficace** = choc ayant suffisamment d'énergie cinétique initiale (point I) due à l'agitation thermique.
- **choc inefficace** : s'il n'y a pas assez d'énergie au départ, le système ne peut pas atteindre ET, la réaction ne se fait pas.
- **profil réactionnel** = courbe donnant l'évolution de E_p le long du chemin réactionnel (courbe à 2D)
- **coordonnée réactionnelle CR (abscisse du profil réactionnel)** = position du système sur le chemin réactionnel
- **Energie d'activation** = écart d'énergie entre l'état initial et l'état de transition

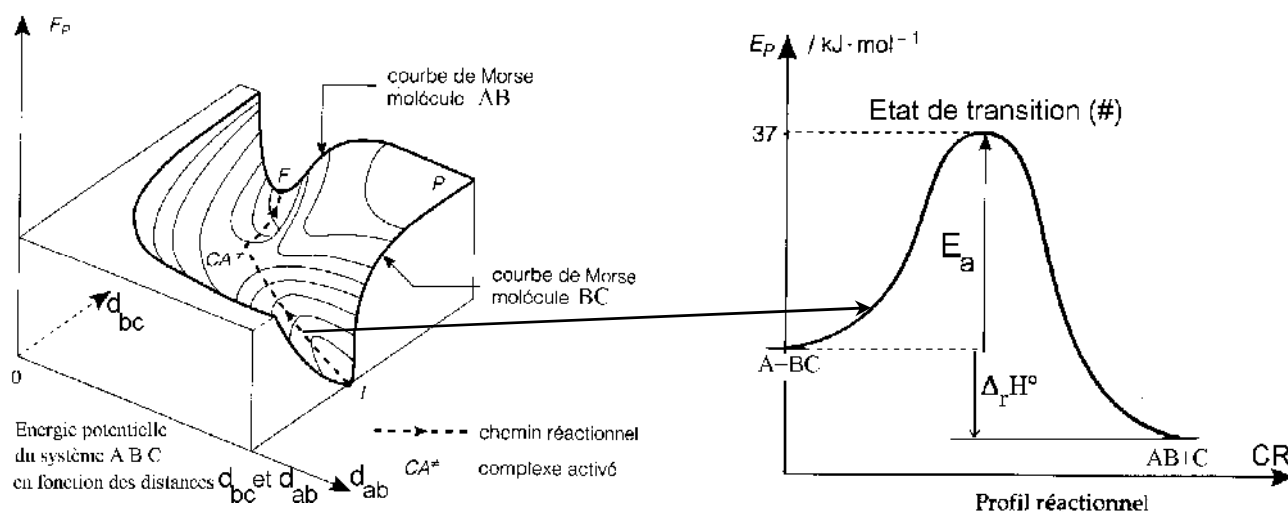
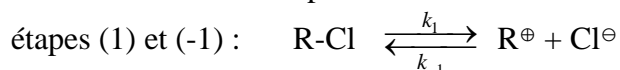


Figure 15 : Profil réactionnel d'un mécanisme complet

Exemple du mécanisme S_N1 :

- Bilan : $RCl + Br^- \rightarrow RBr + Cl^-$
- Mécanisme en trois étapes :



- Le profil du mécanisme est la représentation du profil de chaque étape.
On peut y voir les différentes énergies d'activation. La plus grande est celle de l'étape lente (1).

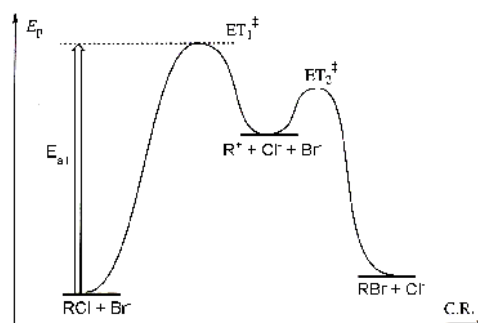


Figure 16 : Interprétation du principe de la catalyse

En présence du catalyseur, le mécanisme réactionnel est profondément modifié, avec abaissement de l'énergie d'activation, et donc augmentation de la vitesse.

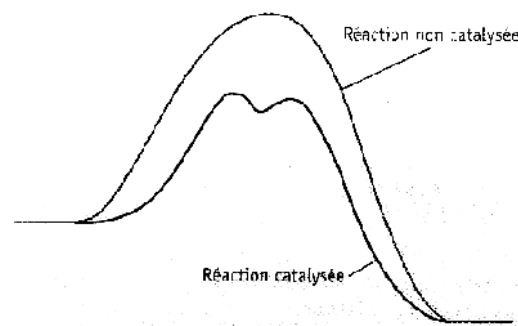
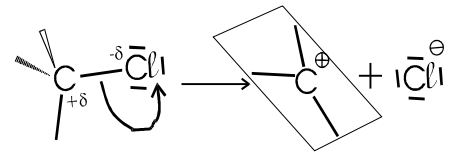


Figure 17 : Quelques types d'intermédiaires réactionnels (IR)

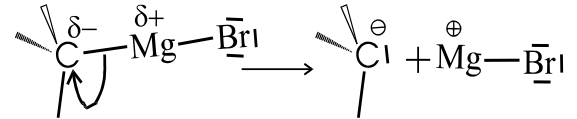
Il existe deux types d'intermédiaires réactionnels

- Les **IR ioniques** obtenus par **rupture hétérolytique** de liaison

Exemple 1 Formation d'un **carbocation** (il est plan)



Exemple 2 Formation d'un **carbanion** (il reste tétraédrique)



- Les **IR neutres** dont un ou plusieurs atomes possèdent un électron célibataire.

Ils sont formés par **rupture homolytique** de liaison

Exemple

Formation d'un **carboradical** (il reste tétraédrique)

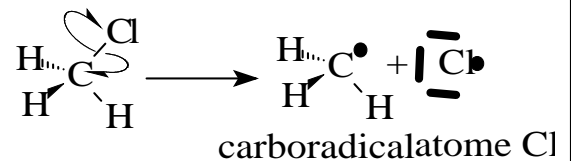


Figure 18 : Les deux types de mécanismes

On distingue 2 types de mécanismes

Mécanisme de réaction par stades

- Les intermédiaires réactionnels apparaissent lors d'une suite d'étapes élémentaires (éventuellement renversables)

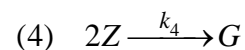
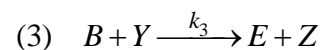
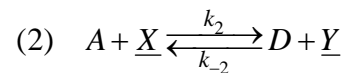
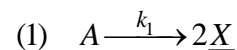
- Bilan d'une réaction par stades :

Il s'obtient en **éliminant les I.R. de toutes les étapes.**

Dans l'exemple, il s'agit d'une réaction par stades, les IR sont soulignés.

Il y a 5 étapes dont deux sont opposées l'une par rapport à l'autre

Le bilan est obtenu par : (1) + 2*(2) + 2*(3) + (4). Cela donne, en simplifiant : **3 A + 2 B = 2 D + 2 E + G**



Mécanisme de réaction en chaîne (non ramifiées)

Ces mécanismes ressemblent aux réactions par stade, mais ont en plus les particularités suivantes :

- Les étapes sont organisées selon la structure **IPR = Initiation, Propagation, Rupture**
Initiation = étapes au cours de laquelle le nombre d'IR augmente (tend à démarrer de la réaction)
Propagation = étapes au cours de laquelle le nombre d'IR ne change pas (cœur de la réaction)
Rupture (ou terminaison) = étapes au cours de laquelle le nombre d'IR diminue (tend à arrêter la réaction)

- Présence d'un ou plusieurs **maillons** = ensemble d'au moins 2 réactions de **propagation** dans lesquelles les **IR** doivent apparaître et disparaître. Le bilan en IR d'un maillon est nul.

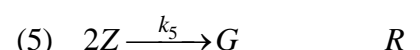
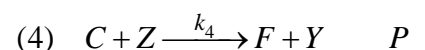
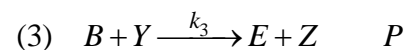
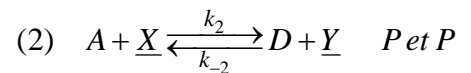
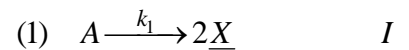
Les **IR** du maillon sont appelés **porteurs de chaîne**

- Bilan principal d'une réaction en chaîne :

Il s'obtient en **éliminant les I.R. du ou des maillons seulement.**

- Longueur de chaîne** = nombre moyen de maillons effectué pour un porteur formé par initiation :

$$L = \frac{\text{vitesse disparition réactifs dans propagation}}{\text{vitesse formation porteur dans initiation}}$$



L'exemple suivant est similaire à la réaction par stades plus haut.

La grosse différence est la présence de l'étape (4), qui le fait devenir une réaction en chaîne, car :

- Il y a bien une structure **IPR** (1 **I** ; 4 **P** ; 1 **R**)

- Les étapes (3) et (4) forment un maillon. Les porteurs de chaîne sont les **IR** Y et Z. Ils se simplifient dans le maillon.

Le bilan principal du mécanisme ne tient compte que du maillon : (3) + (4) : **B + C = E + F**

Il existe aussi des bilans plus complets, tenant compte des espèces minoritaires (A, D, G)