

Cinétique chimique

- Introduction
- Notion de vitesse – Déf et mesure
- Relation $v / [] / t$ – loi de vitesse
 - Etude des ordres 0, 1 et 2
- Loi d'Arrhénius (signification microscopique)
- Notion de catalyse

Introduction

- **Cinétique = déroulement d'une réaction**

≠

- **Thermodynamique = sens d'évolution spontané**

composition mél éq

- **Réactions** **lentes (pétrole – rouille)**

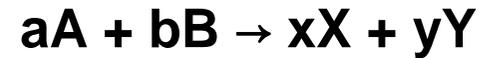
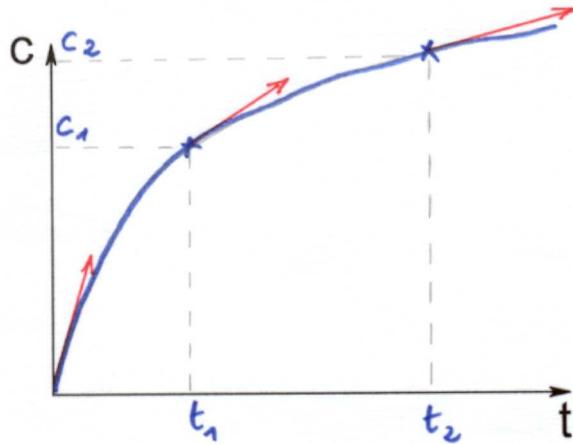
rapides (explosion, ↘ solides insolubles)

Introduction

- **Facteurs déterminants de la vitesse**
 - * **t^{re}** (durcissement de la colle, oxydation du Cu)
 - * **concentration** (eau de javel, comb. ds air / O₂)
 - * **catalyse**
 - * **lumière** (bronzage de la peau), ...
- **Intérêt de l'étude de la cinétique**
 - action sur la vitesse par déf des facteurs
 - information sur le méca

Notion de vitesse

- A t^{re} donnée, v ~ variation [] réactifs et produits



$$v = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \text{ moyenne}$$

$$v \text{ inst } \Delta C_x / \Delta t \rightarrow 0 \rightarrow v = d[X] / dt$$

tgte à la courbe à t

$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{x} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt}$$

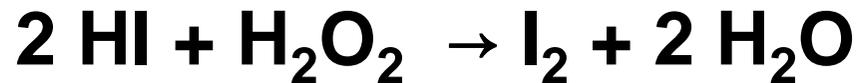
- **Mesure vitesse**
→ dosages acidobasiques, méthodes colorimétriques, spectroscopie

Relation $v / [] / t$ Loi de vitesse

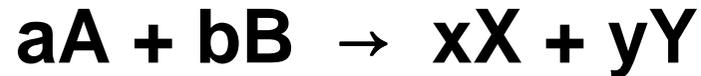
ex



$$v = k [\text{NO}_2]^2$$



$$v = k' [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2]$$



$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n [\text{X}]^p [\text{Y}]^q$$

cte de vitesse (T)

m, n, p, q

ordres partiels

$m + n + p + q$

ordre global

Réaction d'ordre 0

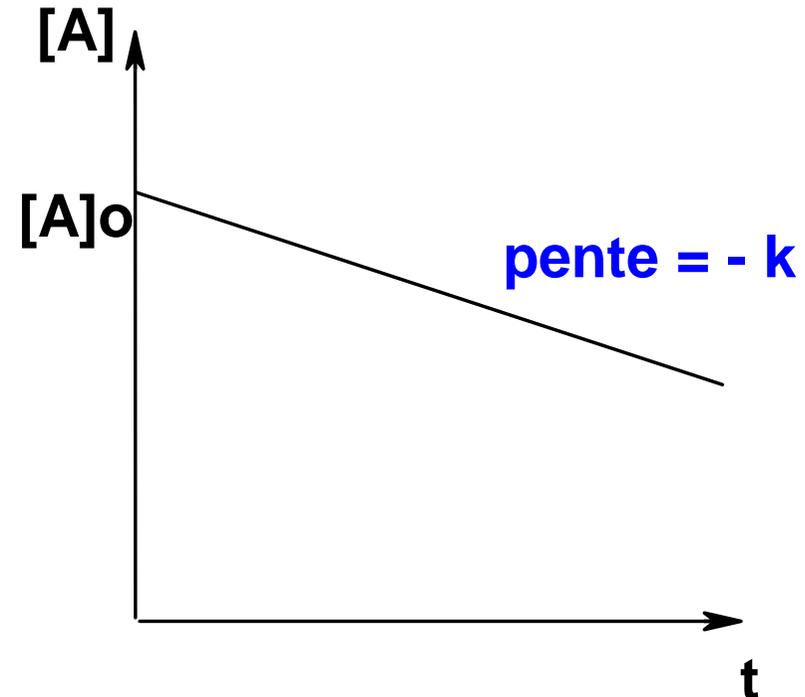
$$v = k$$

ex : libération du principe actif formes pharmaceutiques solides à libération modifiée

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



$$[A] = [A]_0 - kt$$



Réaction d'ordre 1

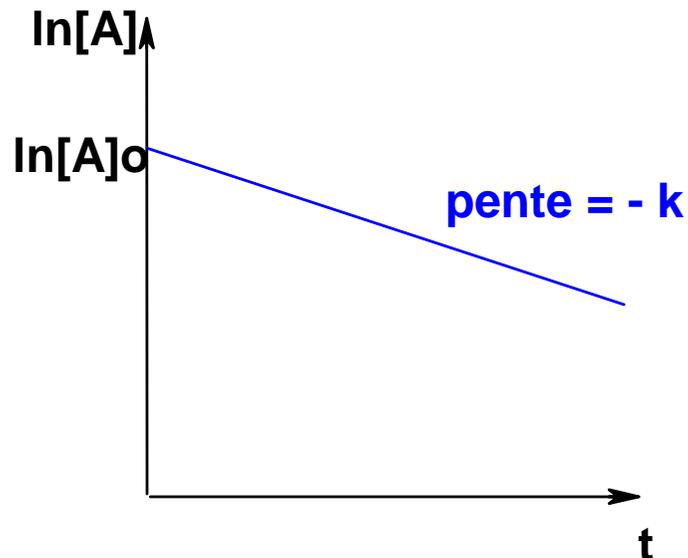
$$v = k [A]$$

$$n, p, q = 0 \text{ ou } [B] \dots \gg [A]$$

ex : décroiss. radioactivité (^{13}C), élim. médicaments

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

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = - k t \quad \rightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$



Réaction d'ordre 1

Temps de demi-vie

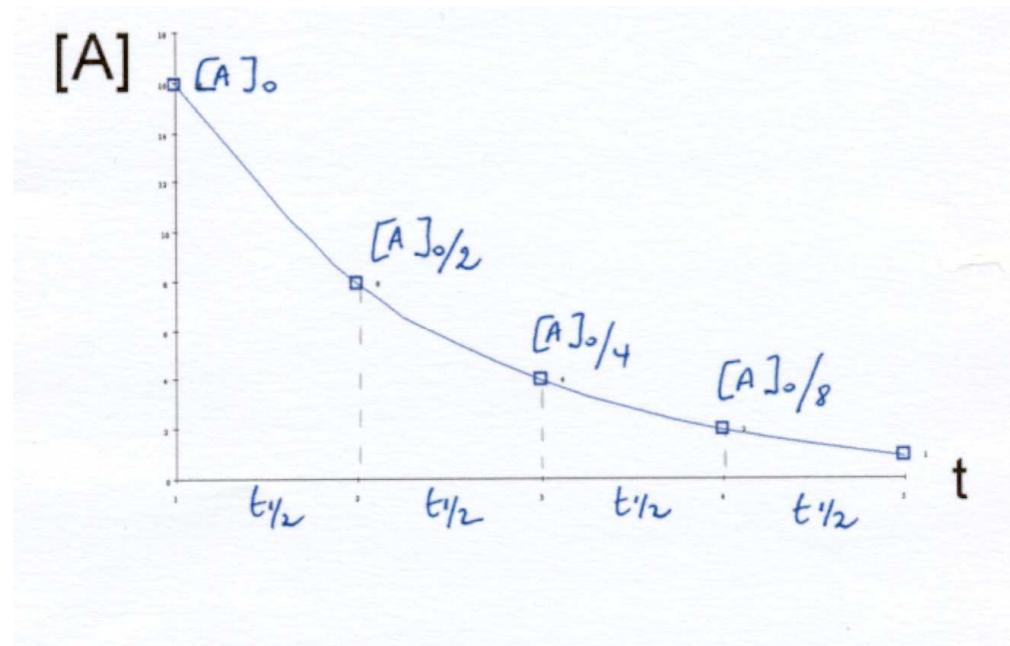
$t_{1/2}$

= temps au bout duquel la conc. est divisée par 2

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -k t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = \ln 2 = k t_{1/2}$$

$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$



Rmq k dim $1/t \rightarrow s^{-1}, \text{min}^{-1}, \text{h}^{-1}$

$t_{1/2}$: utilité clinique pour les adaptations posologiques

Réaction d'ordre 2

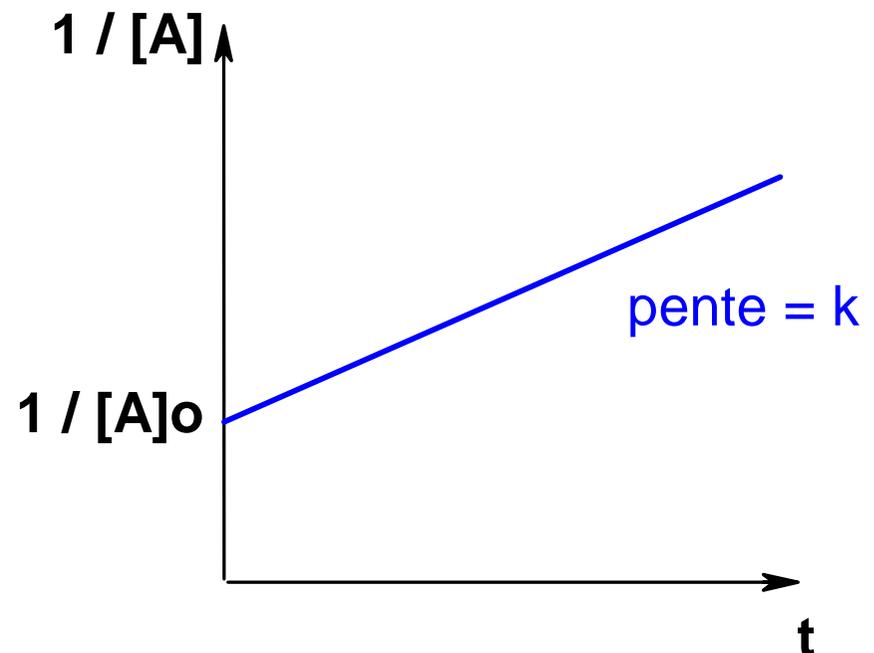
$$v = k [A]^2 \quad \text{ou} \quad v = k [A] [B]$$

ex : réaction estérification (*vide supra*)

$$k [A]^2 = - \frac{d [A]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d [A]}{[A]^2} = - k dt$$

$$1 / [A] - 1 / [A]_0 = k t$$

$$\rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + k t [A]_0}$$



Réaction d'ordre 2

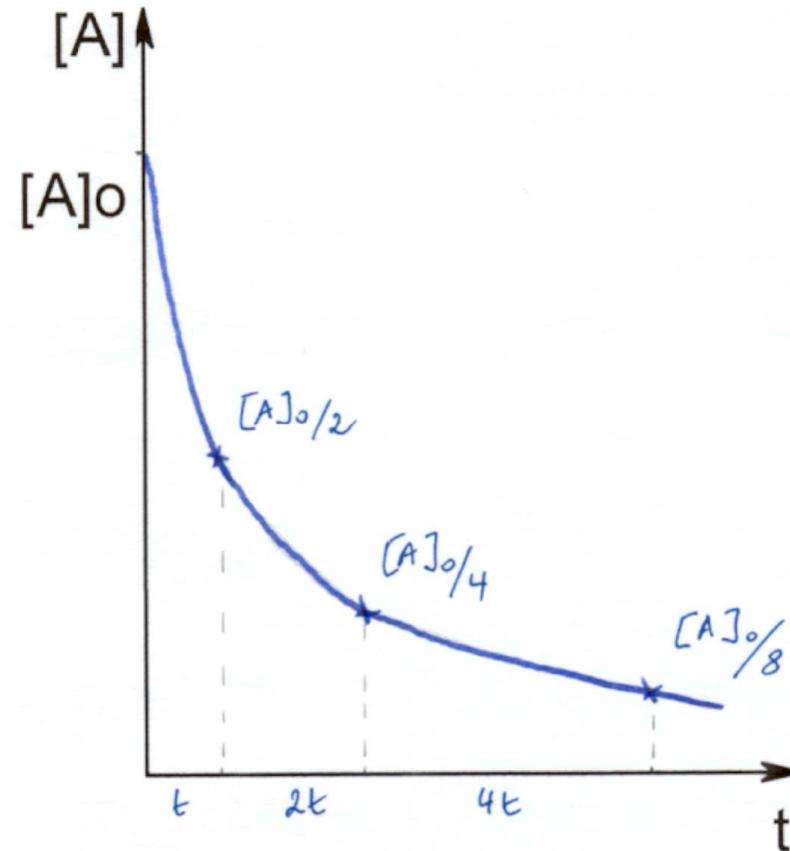
Temps de demi-vie

$t^{1/2}$

$$\frac{[A]_0}{2} = \frac{[A]_0}{1 + k t^{1/2} [A]_0}$$

→ $t^{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$

Rmq $k \rightarrow \text{L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Détermination exp de l'ordre

= Déterminer successivement ordres partiels avec [autres] >>

- Détermination v_0 à plusieurs []
→ pente à $t = 0$

[] → [] x 2	* $v_0 = \text{cte}$	→	ordre 0
	* $v_0 \times 2$	→	ordre 1
	* $v_0 \times 4$	→	ordre 2, ...

Détermination exp de l'ordre

- **Essais successifs**

Mesure $[A]$ en $fn(t)$

* $[A] = f(t)$ droite \rightarrow ordre 0

* $\ln[A] = f(t)$ droite \rightarrow ordre 1

* $1 / [A] = f(t)$ droite \rightarrow ordre 2

- **Méthode de Van't Hoff**

$$v = k [A]^m \rightarrow \ln v = \ln k + m \ln [A]$$

exp $[A] = fn(t) \rightarrow$ détermination graphique de v

puis $\ln v = fn(\ln [A]) \rightarrow$ pente = m

Relation v / T – Loi d'Arrhénius

Exp :

* $\Delta T = 10K \rightarrow v \times \sim 2 (1,5 \rightarrow 5)$

* $\ln k \propto 1/T$

$$k = A \cdot e^{-B/T}$$

A, B ctes caractéristiques de la réaction

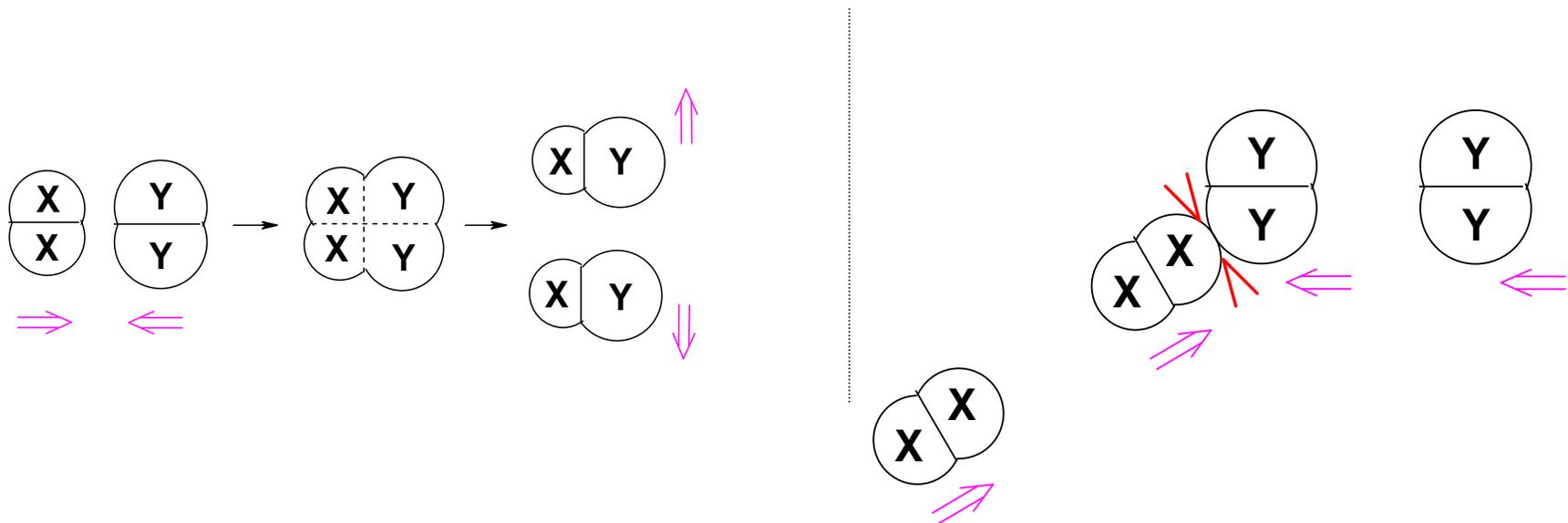
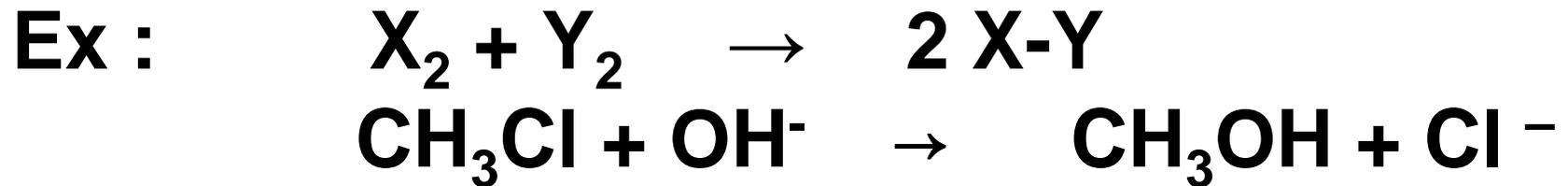
\rightarrow interprétation microscopique de la réaction

Théorie des collisions

- Collisions efficaces – inefficaces
- Gaz ν collision \gg
 $10^{29} / \text{s}$ (1ml N_2 , T, p ordinaire)
- Si ttes collisions efficaces
 $\rightarrow \nu \sim 10^9 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Or 1 collision / $10^{10} - 10^{12}$ mène à une réaction

Théorie des collisions

- Facteurs d'orientation



→ **Facteur inclus dans A**

Théorie des collisions

- **Facteur énergétique**

Réaction si collision suffisamment violente

$E_c >$ répulsion n - n, e - e

Gaz, ttes les mol n'ont pas la même E_c

$T^{re} \uparrow$ fraction mol avec E_c suffisante \uparrow

gaz : fraction

$$\propto e^{-E/kT} = e^{-E'/RT}$$

E' mole de molécule $\rightarrow B = E_a$
 $R = Nk$

- On retrouve la loi d'Arrhénus

$$k = A \cdot e^{-E_a/T}$$

E_c mini pour collision eff

$T^{re} \uparrow$ nbre collisions \uparrow

E_c mol \uparrow nbre collisions efficaces \uparrow

Notion de catalyse

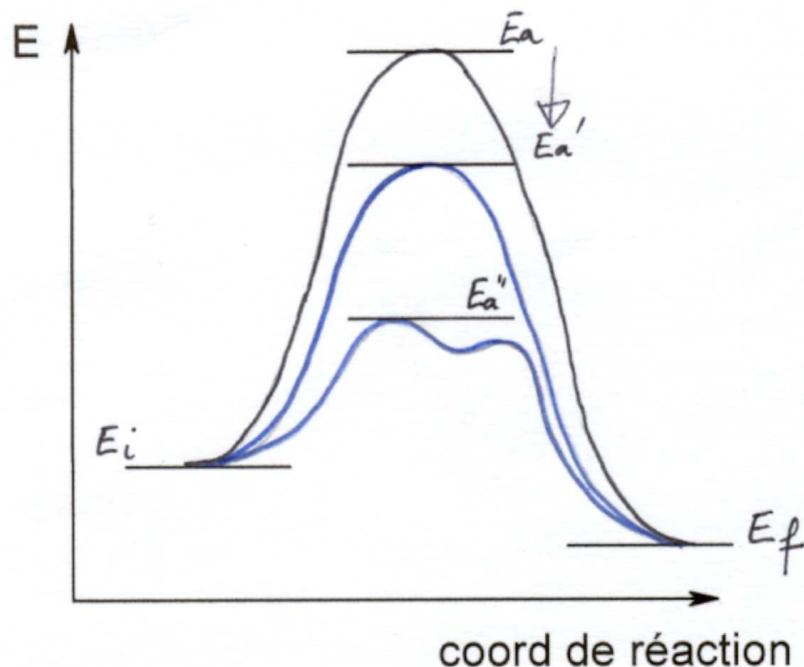
- Augmente la vitesse d'une réaction
- N'est pas consommé au cours de la réaction
- Ne modifie pas les données thermo
- $A + B \xrightarrow{\text{catalyseur}} C + D$

Mécanisme de la catalyse

- Vitesse réaction = fn (ν collisions eff)

↘ Facteur stérique, E_a , E_c

- Abaisser E_a



Remplace réaction par une autre, m E_i , m E_f , mais avec $E_a <$

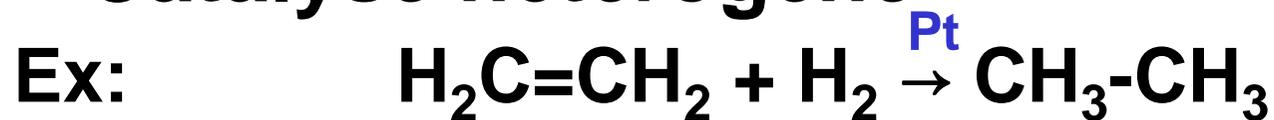
Mécanisme de la catalyse

- **Catalyse homogène**

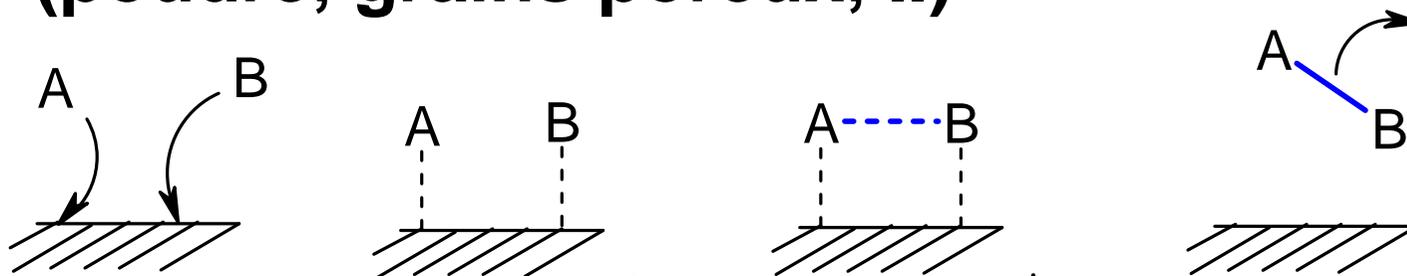
Catalyseur présent dans la même phase que réactifs



- **Catalyse hétérogène**



Effet lié à l'importance de la surface de contact (poudre, grains poreux, ..)

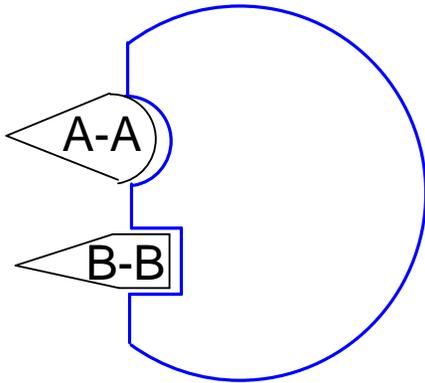


Catalyse enzymatique

- **Plupart réactions milieu vivant : cat enzyme**
- **Enzyme : protéine (parfois associée à coenzyme), MM >> (qqs 10^4 à qqs 10^6)**
- **Très grande sélectivité :**
 - * **un seul type de réaction (oxyd, hydrolyse,..)
cf classification enzymes**
 - * **un seul type de composé (hydrolyse des protides
par chymotrypsine)**
 - * **un seul composé (uréase catalyse hydrolyse urée)**

Catalyse enzymatique

- Mécanisme voisin catalyse hétérogène



Fixation des réactifs à proximité
sur l'enzyme

Maintien d'une orientation favorable
à la réaction

Catalyse enzymatique

- Remarquable efficacité : $v \times 10^{10}$ parfois



sans cat $E_a = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pt colloïdal $E_a = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$

catalase $E_a = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$

→ $V_{\text{exp}} \gg$

1 mol. catalase (hématies) décompose $5 \cdot 10^6$ mol. H_2O_2 / min

→ Bulles O_2 sur blessure traitée par eau oxygénée