

Processus élémentaires

I Activation énergétique

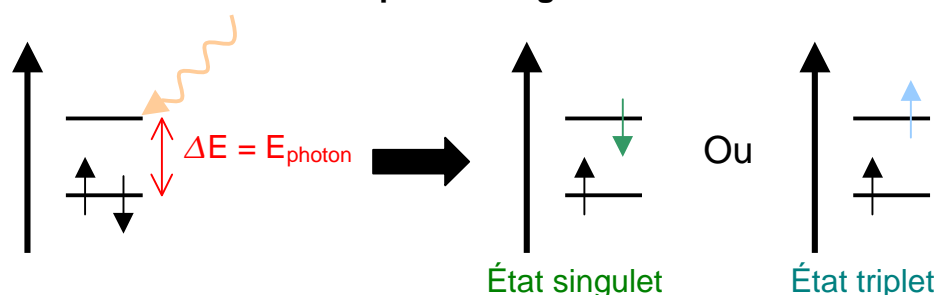
Pour qu'une réaction ait lieu, il faut qu'il y ait assez d'énergie disponible. Elle provient la plupart du temps de la température, de la lumière ou de l'électricité.

A. Activation électrochimique

1) Principe de l'activation

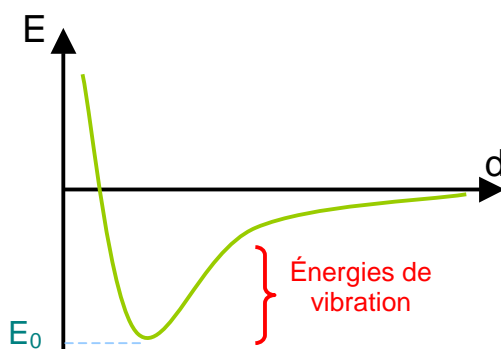
L'énergie apportée de cette manière provient des photons. Elle a une énergie précise, et elle est très sélective ; elle ne touchera qu'une molécule et/ou qu'une liaison précise. Le seul problème de ce type d'activation chimique est qu'elle soit souvent coûteuse.

L'énergie est alors transmise à un électron qui va se déplacer dans une orbitale de plus haute énergie, dont la différence d'énergie correspond à celle du photon. On obtient alors un état **triplet** ou **singulet**.



2) Effet sur une liaison chimique

La distance entre deux atomes dépend de l'énergie des électrons de liaison.



Ainsi en excitant des électrons d'une orbitale moléculaire liante, on peut provoquer une transformation chimique :

- ➔ L'électron passe à un niveau de vibration plus élevé, on a juste excité la molécule
- ➔ L'électron atteint un niveau d'énergie non-liant, on sépare les deux atomes
- ➔ Lorsqu'une énergie de vibration est proche de l'énergie d'une orbitale non-liante, on obtient deux atomes faiblement liés.

3) Vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction de ce type est donnée par :

$$r = \varphi * I_a$$

Où I_a est l'intensité lumineuse absorbée
 φ est la fraction de photons actifs absorbés, c'est le **rendement quantique primaire**

B. Activation thermique

1) Théorie cinétique des gaz

Généralement en augmentant la température, la vitesse de réaction augmente. Ceci est dû à l'**agitation thermique**.

Pour pouvoir quantifier les chocs entre molécules de gaz, on utilise la théorie cinétique des gaz, qui considère les molécules de gaz comme des sphères se cognant entre elles et avec les parois du récipient.

Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne par degré de liberté est donnée par $k_B T/2$, avec k_B la **constante de Boltzmann**. Dans les dimensions de l'espace, on a donc :

$$U = \frac{3}{2} k_B T$$

L'énergie interne est l'énergie au niveau moléculaire. On considère que l'énergie potentielle des molécules est nulle, il ne reste plus que l'énergie cinétique. On prend comme vitesse la **vitesse quadratique moyenne**.

$$U = \frac{m \bar{c}^2}{2}$$

On détermine ainsi cette vitesse en faisant l'égalité :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 RT}{M}}$$

2) Loi de Maxwell-Boltzmann

On peut alors déterminer la **fraction de molécules activées**, c'est-à-dire la fraction de molécules dont l'énergie interne est supérieure à l'énergie fondamentale dans les conditions du milieu. On trouve :

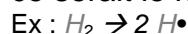
$$\frac{m \bar{l}_{U > U_0}}{m \bar{l}_{\text{totales}}} = e^{-\frac{U_0}{RT}}$$

Ce terme rejoint la loi d'Arrhénius. Le terme exponentiel représente alors en fait la fraction de molécules activées. La vitesse de la réaction dépend du nombre de molécules activées.

II Processus élémentaires

A. Généralités

Un **processus élémentaire** est une réaction qui ne peut pas être décomposée en réactions plus simples au niveau moléculaire. En chimie organique, ce serait le *nombre d'étapes*.



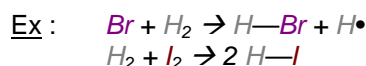
On définit pour un processus la **molécularité**, qui est le nombre de molécules intervenant dans un processus. Dans le cas d'un processus élémentaire, la molécularité est l'ordre de la réaction.

Lorsque l'on considère deux processus élémentaires inverses, le chemin suivi par l'un ou l'autre est le même, quelque soit le sens ; c'est le principe de réversibilité microscopique.

B. Processus bimoléculaires



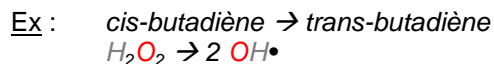
Ce type de processus est le plus fréquent. Il se produit une rupture de liaison, suivie ou non d'une formation de liaison. Deux **processus concertés** entre deux molécules constitue un processus élémentaire (*ex* : Diels-Alder).




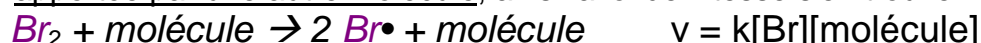
C. Processus unimoléculaires



Ce sont des réactions d'**isomérisation** ou de **décomposition**.



 La décomposition d'une molécule diatomique requiert de l'énergie. Cette énergie doit être apportée par une autre molécule, ainsi la loi de vitesse s'en trouve modifiée.

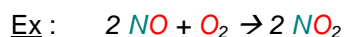


Pour une *grosse molécule*, l'ordre de réaction est de **1** à *haute pression*, car le choc entre molécules de gaz suffit à la réaction, tandis qu'à *faible pression*, les chocs ne sont plus suffisants ; le mécanisme ressemble à celui d'une molécule diatomique, la vitesse est d'ordre **2**.

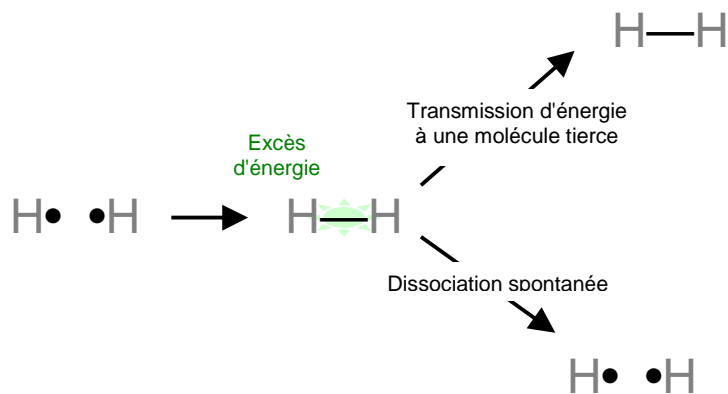
D. Processus trimoléculaires



Ces processus sont plus rares, car ils font intervenir trois molécules en même temps. Dans ce type de processus, l'énergie d'activation est pratiquement égale à 0.



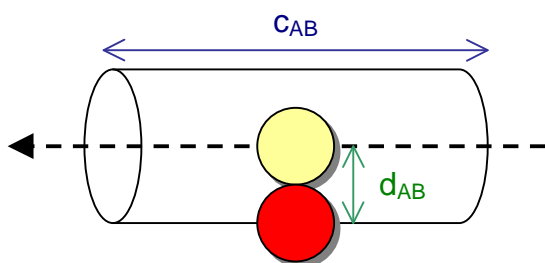
C'est aussi le cas d'une molécule diatomique se recombinant. En effet ce processus libère une quantité d'énergie non négligeable. Si cet excès n'est pas transmis à une troisième molécule, la molécule se dissocie spontanément.



III Théorie des collisions

A. Choc bimoléculaire

Pour un processus bimoléculaire, il faut que deux molécules de gaz A et B entrent en collision pour que la réaction puisse s'effectuer. La **théorie cinétique des gaz** nous permet de déterminer la fréquence des collisions entre A et B.



On imagine une molécule de gaz fixe, tandis que la molécule A se déplace au centre d'un cylindre. On appelle \bar{c}_{AB} sa **vitesse moyenne relative**. La **distance minimale d_{AB}** entre A et B est la somme des rayons atomiques, r_A et r_B , de chaque atome.

On obtient la **fréquence de collision Z_{AB}** , qui dépend aussi de la concentration C_A et C_B des espèces:

$$Z_{AB} = (d_{AB})^2 \times \pi \times \bar{c}_{AB} \times C_A \times C_B$$

La vitesse des molécules dépend de leur masse, exprimée par μ la **masse réduite**. L'expression de la vitesse moyenne relative s'écrit :

$$\bar{c}_{AB} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \quad \text{où} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Dans le cas d'une réaction entre deux molécules, il faut diviser cette équation par deux, car on compterait deux fois la même collision. On trouve :

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \times (d_{AA})^2 \times \pi \times \sqrt{\frac{16 k_B T}{\pi m_A}} \times (C_A)^2$$

B. Énergie d'activation

Pour que la réaction s'effectue, il faut que l'énergie de la collision soit supérieure à l'énergie d'activation, afin que la transformation s'effectue. On dit que le choc doit être **efficace**.

On trouve que la vitesse s'exprime alors, pour un choc entre deux molécules :

$$v = Z_{AB} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} = z \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times C_A C_B$$

En comparant avec la loi d'Arrhénius, on peut rapprocher certains termes. Ainsi généralement on considère que z équivaut au facteur pré-exponentiel.

C. Facteur stérique

La collision est aussi influencée par le facteur stérique. Il faut en effet que l'orientation des molécules soit favorable à la transformation pour que le choc soit favorable.

De manière générale, *plus la molécule est encombrée, moins elle a de chances de réagir*. On définit le **facteur stérique P**, entre 0 et 1, qui s'ajoute à la loi de vitesse.

$$k = P \times z \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

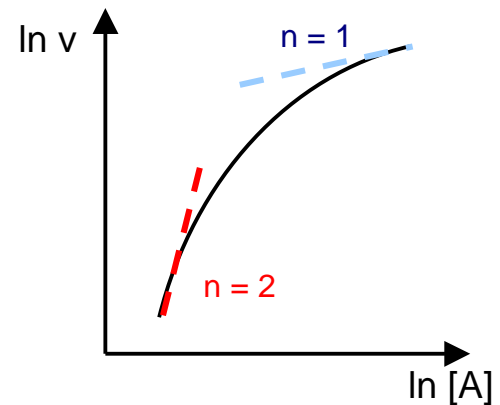
Remarque : Il arrive que malgré l'encombrement, des interactions moléculaires font qu'elles s'attirent quand même. Il est donc possible que P soit supérieur à 1.

D. Théorie de Lindemann

Pour un processus unimoléculaire, on observe que l'ordre apparent dépend de la concentration. À *faible concentration*, l'ordre est de 2, tandis qu'à *forte concentration* l'ordre tend vers 1.

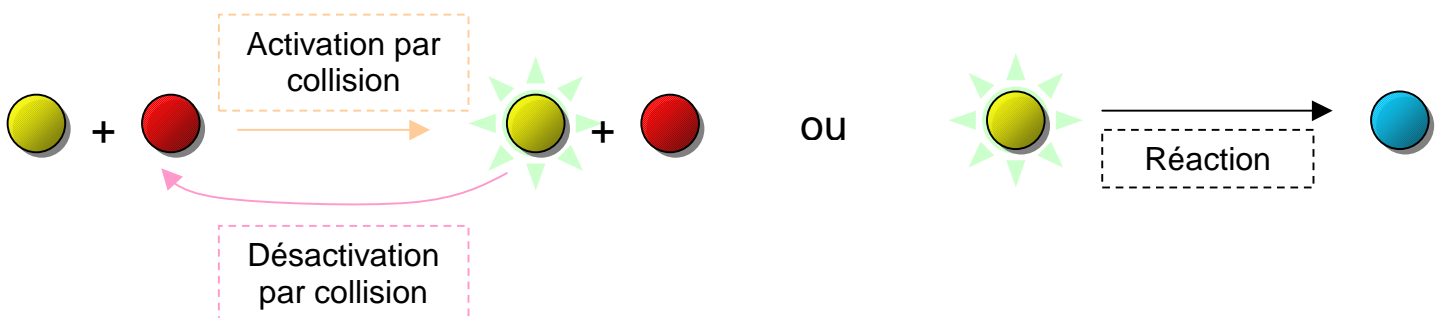
En fait, bien que la réaction ne dépende que d'un réactif, une collision doit tout de même survenir pour que la molécule ait assez d'énergie pour réagir. On parle de **processus quasi-monomoléculaire**.

À très forte concentration, cette condition est presque toujours respectée, les chocs au sein du même gaz sont suffisants.



On explique ces résultats grâce à la **théorie de Lindemann**.

E. Processus quasi-unimoléculaire



Les différentes lois de vitesse sont :

$$v_1 = k_1[A][M]$$

$$v_{-1} = k_{-1}[A^*][M]$$

$$v_2 = k_2[A^*]$$

$$\rightarrow d[A^*]/dt = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, $d[A^*]/dt = 0$; ainsi on trouve que :

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

Alors la loi de vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[A^*] = \frac{k_2 k_1 [M][A]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{\text{uni}} [A]$$

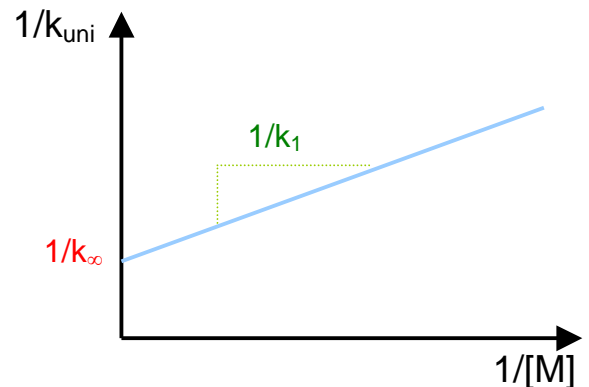
$$\text{avec } k_{\text{uni}} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

La loi de vitesse de la réaction est donc complexe. Elle est **quasi-unimoléculaire**. On considère une pseudo-constante k_{uni} d'ordre 1 qui varie en fonction de la pression du milieu. On a ainsi deux cas limites :

- ➔ À **haute pression** : $k_{-1}[M] \gg k_2$
 - ➔ $k_{\infty} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$ et la réaction est d'ordre 1.
- ➔ À **basse pression** : $k_{-1}[M] \ll k_2$
 - ➔ $k_0 = k_1[M]$ et la réaction est d'ordre 2.

La pseudo-constante peut être exprimée selon les constantes aux cas limites. Ainsi en mesurant la constante de vitesse en fonction de la pression, on trouve ces valeurs limites et on peut exprimer k_{uni} à n'importe quelle pression.

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_{\infty}}{k_1[M]}} \rightarrow \frac{1}{k_{\text{uni}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_1} \times \frac{1}{[M]}$$

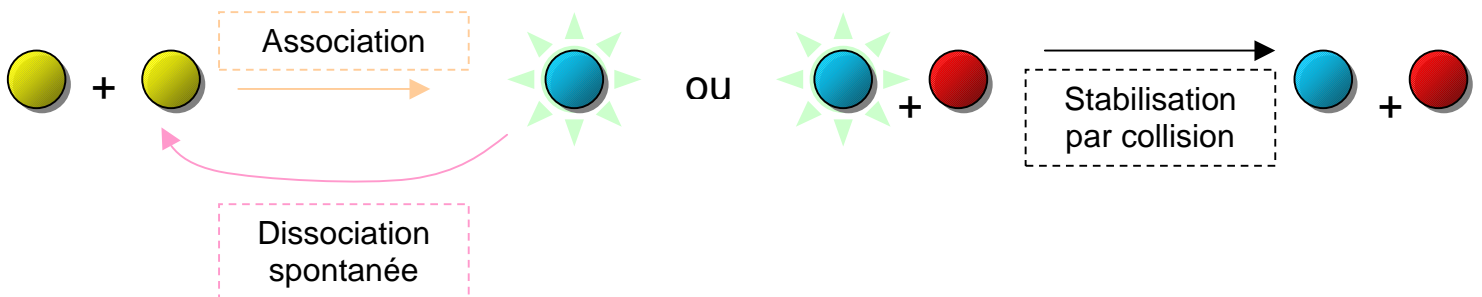


Remarque : pour un gaz pur, $[M]$ correspond à $[A]$

F. Processus quasi-bimoléculaire

D'après la théorie des collisions, la probabilité d'obtenir un choc triple est quasiment nulle. Pour résoudre ce problème, on considère que deux chocs doubles se produisent dans un intervalle de temps court.

Avec la théorie de Lindemann, ces réactions sont en fait l'inverse d'une décomposition quasi-unimoléculaire. La molécule créée doit transmettre de l'énergie pour ne pas se redissocier.



Les différentes lois de vitesse sont :

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1[A]^2 \\
 v_{-1} &= k_{-1}[P^*] \\
 v_2 &= k_2[P^*][M] \\
 \rightarrow d[P^*]/dt &= v_1 - v_{-1} - v_2
 \end{aligned}$$

D'après l'AEQS, $d[P^*]/dt = 0$; ainsi on trouve que :

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

Alors la loi de vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[P^*][M] = \frac{k_1[M][A]^2}{k_{-1} + k_2[M]} = k_{\text{bim}}[A]^2$$

$$\text{avec } k_{\text{bim}} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]}$$

La loi de vitesse de la réaction est donc complexe. Elle est **quasi-bimoléculaire**. On considère une pseudo-constante k_{bim} d'ordre 2 qui varie en fonction de la pression du milieu. On a ainsi deux cas limites :

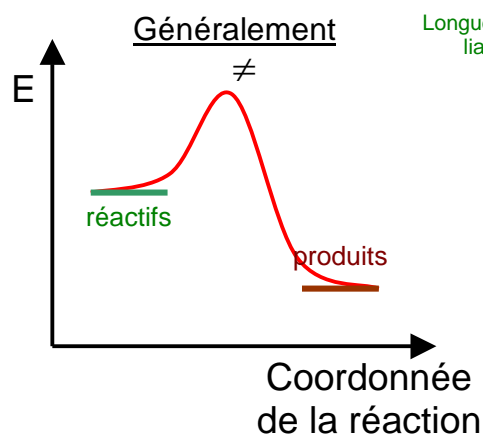
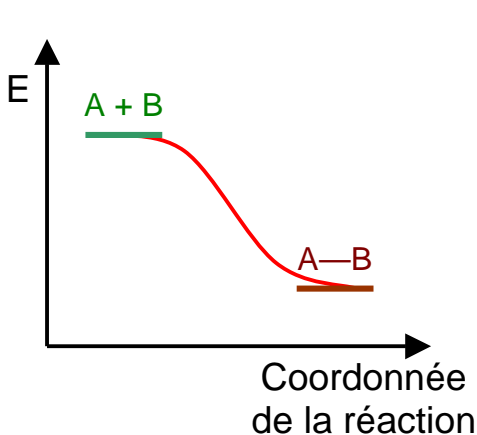
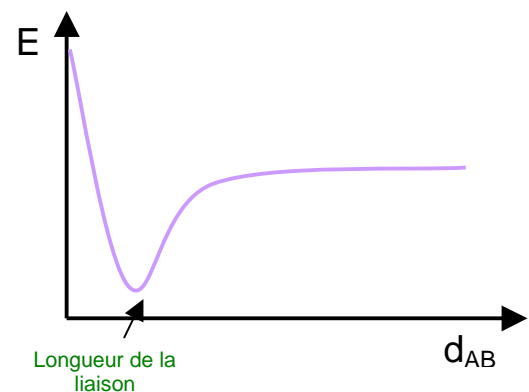
- ➔ À *haute pression* : $k_2[M] \gg k_{-1}$
 - ➔ $k_{\infty} = k_1$ et la réaction est d'ordre 2.
- ➔ À *basse pression* : $k_2[M] \ll k_{-1}$
 - ➔ $k_0 = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1}}$ et la réaction est d'ordre 3.

IV Théorie de l'état de transition ou complexe activé

A. Formation d'une molécule diatomique

L'énergie de deux atomes dépend de leur distance. À une certaine distance ces deux atomes sont les plus stables, ils forment une liaison.

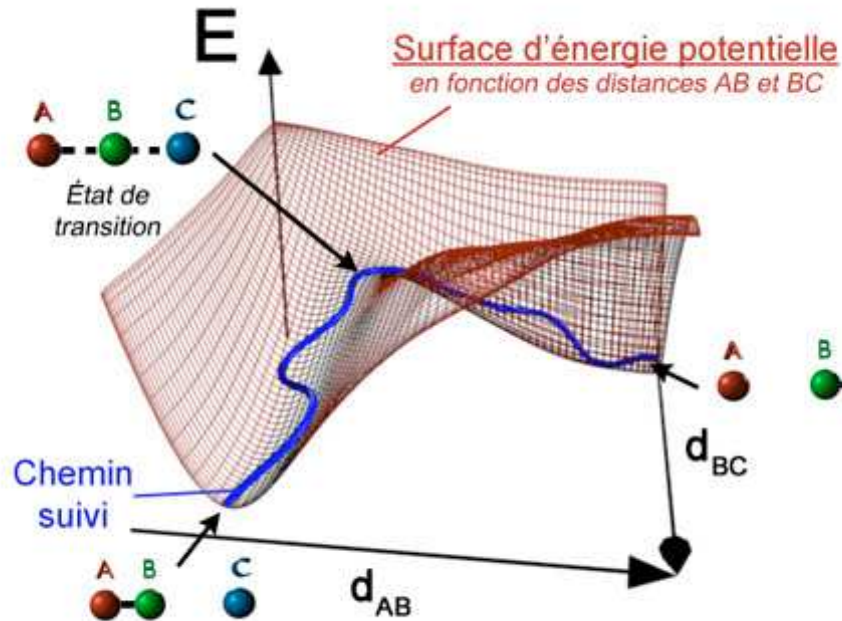
On observe ainsi que la variation d'énergie de cette réaction est toujours décroissante ; c'est en fait un *cas particulier*. Pour la plupart des réactions, on observe un état de transition d'énergie plus élevée.



B. Réaction entre trois atomes

► $AB + C = A + BC$

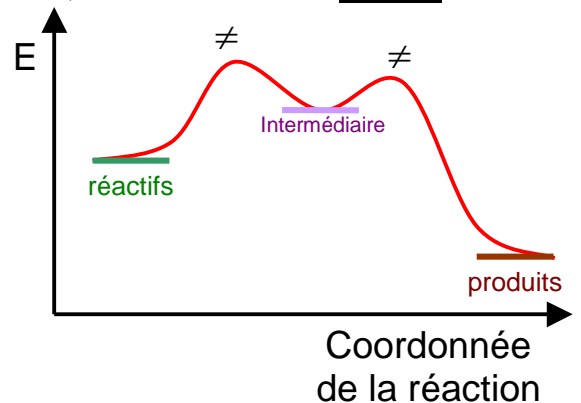
Cette réaction dépend cette fois-ci de trois facteurs : la distance entre chaque paire d'atomes d_{AB} et d_{BC} , et l'angle d'approche θ . En gardant l'angle d'approche constant, on peut calculer l'énergie potentielle de ces atomes en fonction des distances entre chaque paire d'atome.



Le chemin suivi est celui qui demande le moins d'énergie, soit la "vallée". On observe qu'une **barrière énergétique** doit être franchie, c'est le "col". Son point le plus haut correspond à l'état de transition.

► $AB + C = ABC = A + BC$

Dans ce type de réaction, on observe que la surface possède deux "cols", donc deux états de transition, avec une "gorge" qui correspond à un **intermédiaire**.



C. Postulat

On considère que dans les réactions, un équilibre entre les réactifs et l'état de transition se produit, avec la particularité qu'une fois l'état de transition atteint, la molécule forme le produit.



Pour cette réaction, on peut écrire la constante d'équilibre et la loi de vitesse.

$$K^\ddagger = \frac{[X]}{[A][B]} \times (C_0)^{-\Delta n^\ddagger} \quad v = k[X] = kK^\ddagger (C_0)^{\Delta n^\ddagger} \times [A][B] = k_{\text{réel}} [A][B]$$

Avec Δn^\ddagger la variation en moles de la réaction, et k la fréquence de vibration d'une molécule très détendue, c'est-à-dire l'état de transition, telle que :

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

De plus on a :

$$\Delta_{\neq} G^0 = -RT \times \ln(K^{\neq}) = \Delta_{\neq} H^0 - T \Delta_{\neq} S^0 \Rightarrow \frac{\Delta_{\neq} H^0}{RT} = \ln\left(\frac{1}{K^{\neq}}\right) + \frac{\Delta_{\neq} S^0}{R}$$

► Phase gazeuse parfaite

L'énergie d'activation peut être exprimée en fonction des données thermodynamiques de la réaction, et de la constante de vitesse de la réaction.

$$E_a = \Delta_{\neq} U^0 + RT = \Delta_{\neq} H^0 - PV + RT = \Delta_{\neq} H^0 + RT(1 - \Delta n_{\neq})$$

Ainsi à partir de la loi d'Arrhénius, on calcule la valeur du facteur pré-exponentiel :

$$A = k_{\text{réel}} e^{\frac{E_a}{RT}} = k_{\text{réel}} e^{1 - \Delta n_{\neq}} e^{\frac{\Delta_{\neq} H^0}{RT}} = \frac{k_{\text{réel}}}{K^{\neq}} e^{1 - \Delta n_{\neq}} e^{\frac{\Delta_{\neq} S^0}{R}} = k e^{1 - \Delta n_{\neq}} e^{\frac{\Delta_{\neq} S^0}{R}} (C_0)^{\Delta n_{\neq}} = \frac{k_B T}{h} e^{1 - \Delta n_{\neq}} e^{\frac{\Delta_{\neq} S^0}{R}} (C_0)^{\Delta n_{\neq}}$$

On rapporte cette expression à des coordonnées standards, on obtient :

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{1 - \Delta n_{\neq}} e^{\frac{\Delta_{\neq} S^0}{R}} (C_0)^{\Delta n_{\neq}} \times \frac{R_1 T C_0}{P^0}$$

► Phase liquide

En phase liquide, la pression a peu d'influence, on a alors :

$$E_a = \Delta_{\neq} U^0 + RT = \Delta_{\neq} H^0 - PV + RT \approx \Delta_{\neq} H^0 + RT$$

Et on obtient :

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{1 + \frac{\Delta_{\neq} S^0}{R}} (C_0)^{\Delta n_{\neq}}$$

► Solution réelle

Dans une solution réelle, on considère cette fois-ci les activités des molécules.

$$K^{\neq} = \frac{a_X}{a_A a_B} = \frac{\gamma_X}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{[X]}{[A][B]} \times (C_0)^{-\Delta n_{\neq}} \quad v = k[X] = k \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X} K^{\neq} (C_0)^{\Delta n_{\neq}} \times [A][B] = k_{\text{réel}} [A][B]$$

$$\Rightarrow k_{\text{réel}} = k \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X} K^{\neq} (C_0)^{\Delta n_{\neq}}$$

III relations entre grandeurs thermodynamiques et cinétiques

A. Constante d'équilibre

Soit un processus élémentaire : $A + B = C$

L'équation de la constante d'équilibre est donnée par :

$$K_{1,C} = \frac{[C]^{\text{eq}}}{[A]^{\text{eq}} [B]^{\text{eq}}} \times \frac{1}{(C_0)^{\Delta v}}$$

À l'équilibre, les vitesses de réaction dans les deux sens sont égales. On écrit alors :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[A]^{\text{eq}}[B]^{\text{eq}} = k_{-1}[C]^{\text{eq}} \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^{\text{eq}}}{[A]^{\text{eq}}[B]^{\text{eq}}} = K_{1,C} \times (C_0)^{\Delta v}$$

► En phase gazeuse

En phase gazeuse, on utilise plutôt les pressions partielles :

$$K_1 = \frac{P_C}{P_B P_A} \times \frac{1}{(P_0)^{\Delta v}}$$

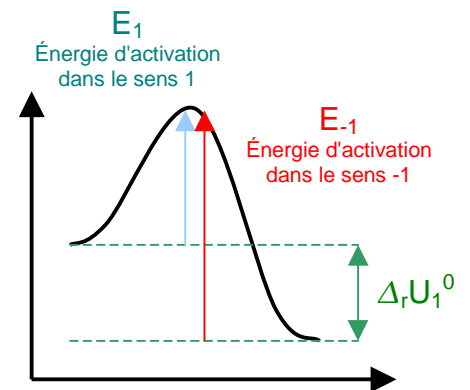
En utilisant la loi des gaz parfaits, on trouve que $P = C \times RT$. Il faut alors ramener la constante R en bar, en moles et en litres pour respecter les unités de C_0 et P_0 . On forme alors la constante R_1 , et on trouve :

$$K_1 = K_{1,C} \times \left(\frac{R_1 T C_0}{P_0} \right)^{\Delta v}$$

B. Facteur pré-exponentiel

La variation d'énergie interne de la réaction est donnée par les énergies d'activation des processus opposés. Ainsi on a :

$$E_1 - E_{-1} = \Delta_r U_1^0 = \Delta_r H_1^0 - RT \Delta v$$



En couplant cette équation à celle trouvée pour le facteur pré-exponentiel dans la théorie du complexe activé, on trouve :

$$\ln \left[\frac{A_1}{A_{-1}} \times \left(\frac{R_1 T}{P_0} \right)^{\Delta v} \right] = \frac{\Delta S_1^0}{R} \times \Delta v$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{A_1}{A_{-1}} \right) = \frac{\Delta S_1^0}{R} \times \Delta v \left[1 + \ln \left(\frac{R_1 T}{P_0} \right) \right]$$

En phase liquide, on peut simplifier par :

$$E_1 - E_{-1} = \Delta_r U_{1,C} \approx \Delta_r H_{1,C}$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{A_1}{A_{-1}} \right) = \frac{\Delta S_{1,C}}{R}$$