

CINÉTIQUE CHIMIQUE

1) LES DIFFÉRENTS CHANGEMENTS DE LA MATIÈRE

En **physique quantique**, la structure qui définit tout objet est représentée par une expression mathématique qui est dite l'«**hamiltonien**» de cet objet. On ne parle plus d'ailleurs d'objet, mais de système formé d'objets liés par un champ de force, pour rappeler l'organisation hiérarchique de la réalité:

- le **niveau macroscopique** organise les **molécules**;
- le **niveau des molécules** organise les **atomes**;
- le **niveau des atomes** organise les **noyaux et les électrons**;
- le **niveau des noyaux** organise les **nucléons**;
- le **niveau des nucléons** organise les **quarks**, etc.

En physique, toute interaction implique un échange d'énergie et réciproquement. Considérons un système complètement isolé (système qui n'aurait aucun échange d'énergie avec l'extérieur). Quels seraient les transferts d'énergie dans un tel système?

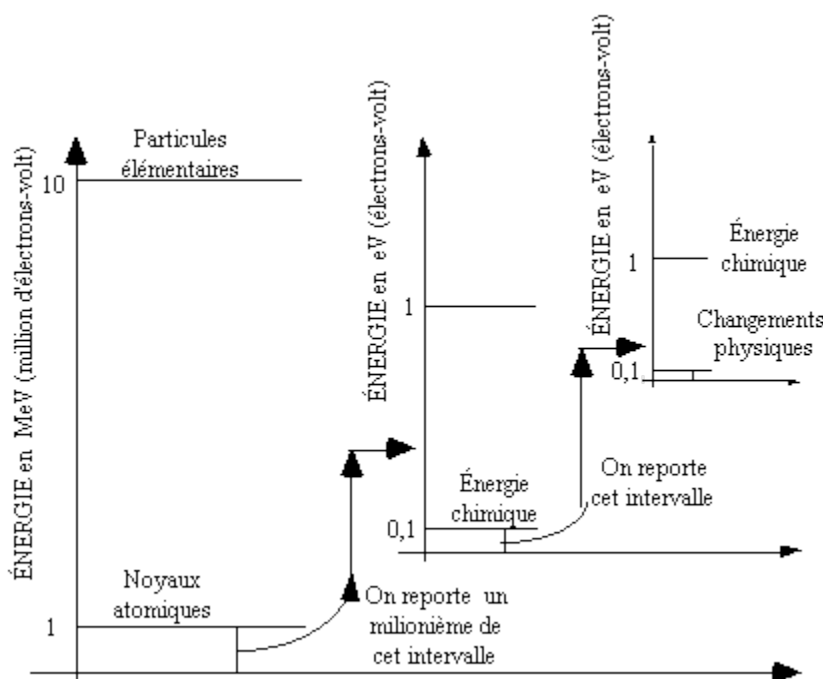
- S'il est à son état fondamental, il restera dans son état fondamental.
- Lorsqu'il est à un niveau d'énergie supérieur à celui de son état fondamental, il sera capable d'émettre de l'énergie pour retourner à son état fondamental.
- S'il est à un niveau d'énergie inférieur à celui de son état fondamental, il pourra absorber de l'énergie pour retourner à son état

Il est important aussi de comprendre que les différents niveaux de la réalité correspondent à des ordres de grandeur différents d'énergie, selon l'échelle quantique mise en jeu:

- **Des dizaines de millions d'électronvolts** au niveau des **particules élémentaires** : **phénomènes particuliers**.
- **Un million d'électronvolts** environ au niveau des noyaux atomiques: **phénomènes nucléaires**.
- **Un dixième d'électronvolts environ** au niveau moléculaire : **phénomènes chimiques**.
- **Quelques centièmes d'électronvolts** au niveau macroscopique: **phénomènes physiques**.

N.B. Dans le système international, l'unité d'énergie est le joule. En physique nucléaire, on exprime l'énergie en électronvolts. L'électronvolt est l'énergie acquise par un électron accéléré sous une différence de potentiel de 1 volt. **Un électronvolt vaut $1,6 \times 10^{-19}$ Joule.**

On a l'habitude de disposer ces différentes énergies sur un même graphique qui constitue une **échelle quantique**. Un tel graphique nous explique parfaitement la stabilité du monde et la permanence relative des objets.



Nous pouvons considérer la stabilité de l'état stationnaire; même dans les domaines d'énergie les plus élevés, un quantum sera encore nécessaire pour détruire l'état stationnaire. D'autre part, les changements de l'état stationnaire ne pourront se produire que si

les quantités d'énergie qui interviennent sont de l'ordre de celle du niveau d'énergie concerné. Ainsi, avec une énergie de l'ordre du dixième d'électronvolt, une réaction chimique peut se produire; les atomes et à fortiori les particules subatomiques ne seront pas concernés et les systèmes de ces niveaux ne seront pas altérés. Si nous considérons simultanément tous les domaines, la feuille que vous regardez actuellement, vous apparaîtrait comme une véritable tempête de multiples particules, agitées avec des vitesses considérables; heureusement l'échelle quantique ordonne le chaos des particules en un ordre apparent à l'échelle macroscopique. Enfin, chaque niveau à ses lois bien définies:

□ **Phénomènes physiques** (niveau macroscopique): lois des changements d'états, lois de la mécanique, lois de l'hydrostatique ou de l'aérostatique etc.. Au niveau empirique, on ne note pas l'apparition de nouvelles substances et l'on enregistre une petite variation d'énergie. La description théorique nous montre que de tels phénomènes ne font pas intervenir des transformations de molécules, donc ils ne concernent que la rupture et la formation de forces intermoléculaires.

□ **Phénomènes chimiques**(niveau moléculaire): lois de la conservation de la masse, applications de la stœchiométrie aux réactions chimiques etc.. Au niveau empirique, on note l'apparition de nouvelles substances et la permanence de nouvelles propriétés et l'on enregistre une variation d'énergie moyenne. La description théorique nous montre que de tels phénomènes font intervenir des transformations de molécules, donc ils concernent le réarrangement d'atomes ou d'ions, la rupture et la formation des liaisons chimiques.

□ **Phénomènes nucléaires** (niveau atomique): transmutations, fusion thermonucléaire, fission nucléaire. etc.. Au niveau empirique, on note l'émission de radiations et l'on enregistre de grandes variations d'énergie. La description théorique nous montre que de tels phénomènes font intervenir des transformations d'atomes, donc ils concernent la rupture et la formation de liens nucléaires.

□ **Phénomènes particulaires** (niveau des particules subatomiques): théorie des quarks.

Cependant les frontières ne restent pas toujours étanches entre les différents niveaux. La chaleur produite par une réaction chimique peut provoquer des changements d'états. L'explication des phénomènes chimiques se réalise en puisant les concepts dans la théorie atomique. Les rayons X (niveau des particules) tuent des cellules vivantes (niveau macroscopique) en ionisant les atomes (niveau chimique). Il n'en reste pas moins que chaque niveau possède bien des lois qui lui sont propres et que l'échelle quantique des énergies a introduit un ordre d'énergies permises qui nous éloigne quelque peu du second principe de la thermodynamique, nous montrant que l'univers évoluait constamment vers le désordre; les découvertes récentes tendent au contraire à prouver que l'univers est une création successive d'ordre toujours plus accru.

Même si, à certains égards, l'échelle quantique peut sembler éloignée de notre programme, il serait incohérent de s'en affranchir surtout quand on considère qu'elle nous permet de situer les phénomènes étudiés dans ce programme (phénomènes physiques et chimiques) par rapport à ceux qui sont étudiés à d'autres niveaux de connaissances (phénomènes nucléaires et phénomènes particulaires).

La théorie des collisions moléculaires nous apprend que pour qu'une réaction chimique se produise, il faut:

□ *Des collisions entre les particules de réactifs avant qu'un nouvel arrangement moléculaire ne se produise (le complexe activé).*

□ *Un minimum d'énergie pour que la réaction se produise: l'énergie d'activation.*

□ *Une certaine orientation dans le mouvement des particules pour qu'il y ait un arrangement efficace des atomes ou des ions.*

En analysant les différentes observations au cours d'une réaction chimique, on peut arriver à une classification empirique de ces phénomènes:

□ *Les réactions de formation d'un composé à partir de ses éléments ou réactions de synthèse; ce sont des réactions exothermiques ($DH < 0$):*



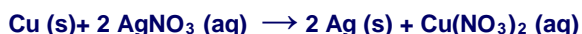
□ *Les réactions de décomposition d'un composé en ses éléments ou réactions d'analyse ce sont des réactions endothermiques ($DH > 0$):*



□ *Les réactions de combustion au cours de laquelle une substance réagit avec le dioxygène pour donner différents oxydes. Ces réactions sont exothermiques.*



□ *Les réactions de déplacement simple au cours de laquelle un élément réagit sur un composé pour donner un nouvel élément et un nouveau composé:*



□ *Les réactions de déplacement double au cours de laquelle deux composés réagissent ensemble pour donner deux nouveaux composés:*



2) DÉFINITION DE LA VITESSE DE RÉACTION ET LOI D'ACTION DES MASSES

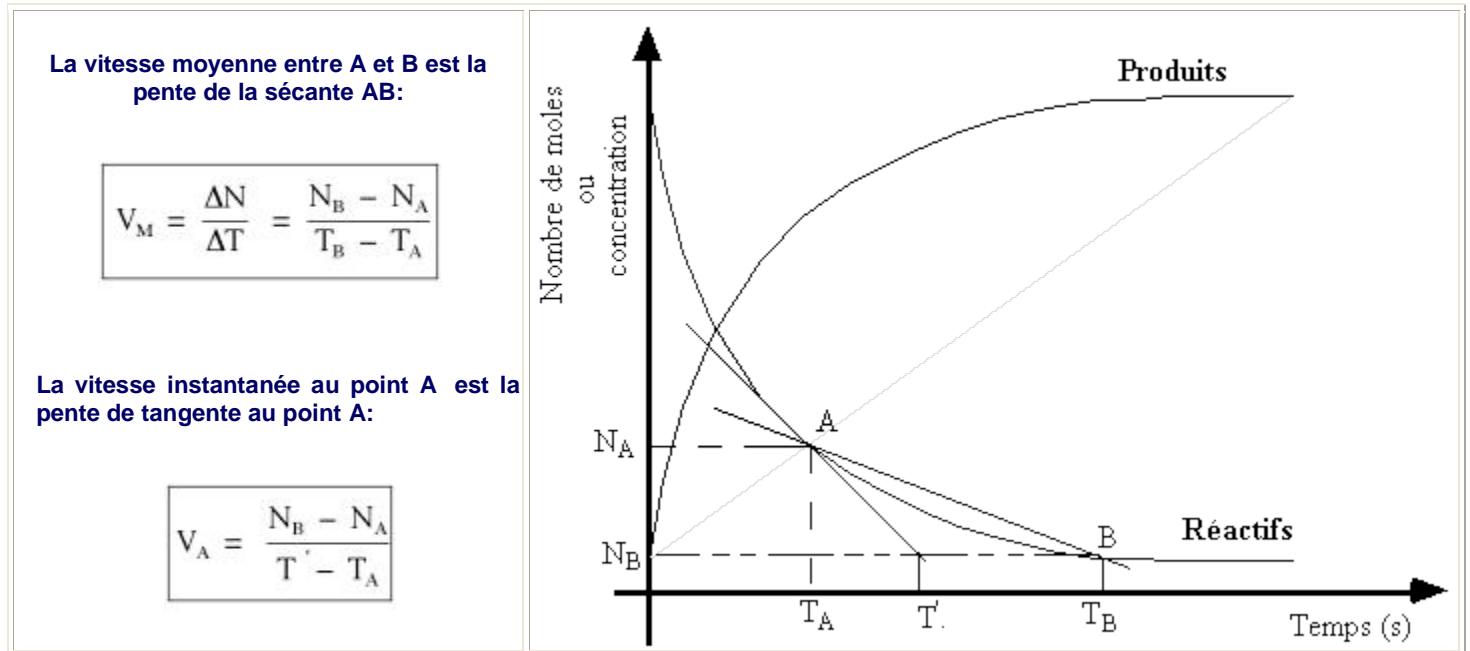
Toutes les réactions peuvent être représentées par l'équation générale suivante qui indique que les molécules de réactifs se transforment en molécules de produits:



Au cours de la réaction, le nombre de molécules de réactifs diminue, alors que celui des produits augmente:

La vitesse moyenne d'une réaction peut se définir comme étant la variation de la quantité de matière (nombre de moles ou concentration) pendant un intervalle de temps donné.

Elle est donc égale à la variation du nombre de moles ou de la concentration par la variation de temps.



La vitesse d'une réaction chimique est une grandeur qui varie continuellement au cours d'une réaction. Nous distinguerons la **vitesse moyenne et la vitesse instantanée à un instant donné.**

Considérons par exemple la réaction entre une solution aqueuse de brome $[\text{Br}_2(\text{aq})]$ et d'une solution d'acide formique $[\text{HCOOH}(\text{aq})]$ qui produit des ions $\text{Br}^- (\text{aq})$ et $\text{H}^+ (\text{aq})$ qui sont incolores et du dioxyde de carbone $(\text{CO}_2(\text{g}))$:



La solution de brome se caractérise par une coloration brun-rouge. La progression de la réaction est suivie par le changement de couleur qui passe du brun-rouge à l'incolore. Un spectromètre peut facilement traduire les changements de couleur en variation de la concentration en brome. La vitesse moyenne de cette réaction sera donnée par la relation mathématique suivante:

$$V_M = \frac{\Delta[\text{Br}_2(\text{aq})]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{HCOOH}(\text{aq})]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}^-(\text{aq})]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}^+(\text{aq})]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$$

On peut généraliser ce résultat à la réaction:



La **vitesse moyenne** de la réaction est donnée par la relation mathématique:

$$\text{Vitesse moyenne} = \frac{\text{Variation de la concentration}}{\text{Variation du temps}} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

On définit opérationnellement la vitesse moyenne d'une réaction chimique à pression constante, comme étant le nombre de moles d'un des réactifs consommé par unité de temps ou comme le nombre de moles d'un des produits formé par unité de temps. C'est aussi la diminution de concentration d'un des réactifs ou l'augmentation de concentration d'un des produits. En calculant la vitesse moyenne sur des intervalles de temps de plus en plus courts, on arrivera à déterminer la vitesse instantanée à un instant précis. Considérons la réaction chimique générale représentée par l'équation chimique suivante:



Conceptuellement, on peut dire que la vitesse de réactions à un instant donné est proportionnelle au nombre de collisions entre les molécules de A et de B à cet instant précis. Elle est donc directement proportionnelle aux concentrations respectives de ces deux réactifs, ce qui se traduit par la relation mathématique suivante:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Ce résultat fut généralisé par deux norvégiens GULDBERG et WAAGE dans la loi d'action des masses:

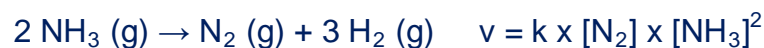
À une température donnée, la vitesse instantanée d'une réaction est DIRECTEMENT PROPORTIONNELLE aux concentrations molaires des substances réagissantes, chacune des concentrations étant affectée d'un exposant égal au nombre de moles dans l'équation équilibrée.



Pour une telle réaction, la vitesse instantanée de la réaction s'exprimerait par la relation mathématique suivante:

$$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

Voici quelques exemples:



Lorsqu'on calcule la vitesse d'une réaction en milieu hétérogène, les concentrations des substances solides ou liquides sont généralement invariables et font donc corps avec la constante de vitesse: seules les espèces sous forme gazeuse et aqueuse doivent être employées.

Soit la réaction suivante:

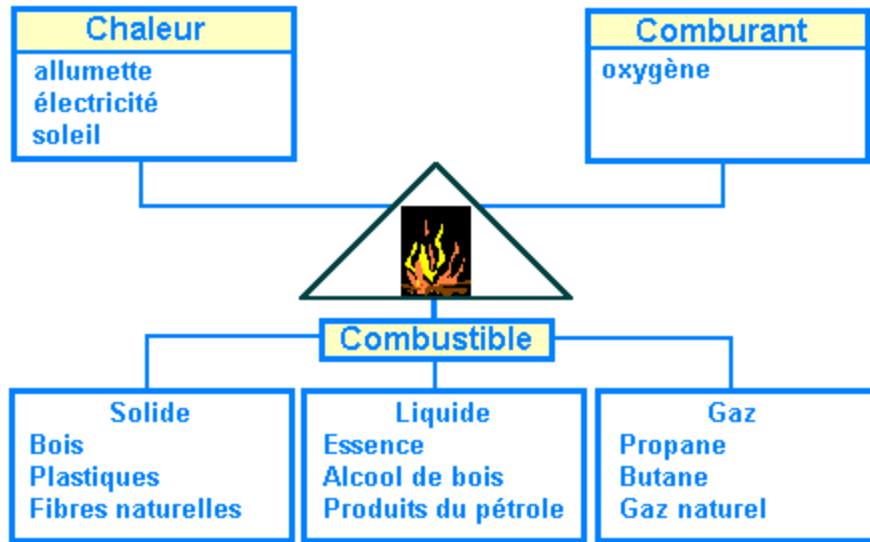


La vitesse instantanée de cette réaction sera donnée par la relation mathématique suivante:

$$v = k' \times [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})]^4 \times [\text{H}_2\text{O} (\text{g})]^2 \times [\text{O}_2 (\text{g})] = k \times [\text{H}_2\text{O} (\text{g})]^2 \times [\text{O}_2 (\text{g})]$$

3) LE TRIANGLE DE FEU

Le triangle de feu illustre la relation existant entre les trois composantes qui servent à produire une combustion:



Le **combustible** est le produit qui réagit avec le dioxygène (**comburant**). Le **point d'ignition** est la température à laquelle la combustion est maintenue sans apport de chaleur. Une combustion peut être lente si elle ne produit ni chaleur ni lumière perceptible, vive si elle produit chaleur et lumière, spontanée quand la température du combustible s'élève instantanément pour atteindre le point d'ignition. Pour mettre fin à une réaction de combustion, il faut supprimer deux des composantes du triangle, à savoir le combustible et le comburant, ou éviter d'atteindre le point d'ignition.

4) FACTEURS QUI INFLUENCENT LA VITESSE D'UNE RÉACTION

En règle générale la vitesse d'une réaction est proportionnelle au nombre de collisions moléculaires. Les facteurs qui font varier la vitesse d'une réaction sont ceux qui modifient le nombre de collisions moléculaires. Nous allons en étudier HUIT :

4.1) NATURE DES RÉACTIFS

Au cours d'une réaction chimique les molécules de réactifs doivent se transformer en molécules de complexe activé (molécules intermédiaires instables) qui se transforment spontanément en molécules stables (les molécules de produits). On peut résumer ce mécanisme de la façon suivante :



Rappelons que **l'énergie d'activation** est l'énergie qu'il faut fournir aux molécules de réactifs, pour qu'elles se transforment en **molécules de complexe activé**. Cette énergie est donc en fait la différence entre l'enthalpie du complexe activé () et celle des molécules de réactifs (HR):

$$E_A = H_{R_1R_2^*} - H_R \text{ et } DH = H_P - H_R$$

L'énergie d'activation est une valeur spécifique à chaque complexe activé; elle sera liée par conséquent à la nature des réactifs. Lorsqu'une réaction implique des réarrangements de liaisons ou des transferts d'électrons, la réaction sera plus lente à cause des énergies de liaison à vaincre. Par contre, lorsqu'il n'y aura aucun transfert d'électrons, la réaction sera beaucoup plus rapide comme avec les solutions contenant des ions de charges opposées: ainsi, l'action du nitrate de plomb sur de l'iodure de sodium pour donner de l'iodure de plomb est presque instantanée. Nous énoncerons quelques principes fondamentaux:

□ Plus l'énergie d'activation des réactifs est faible et plus la réaction est rapide.

□ Plus il y a de liaisons à briser, plus la réaction est lente.

□ Plus les liaisons à briser sont fortes (grande énergie d'atomisation) et plus la réaction est lente. Voici quelques facteurs à considérer au sujet de la force des liaisons:

Une liaison covalente est d'autant plus forte que le recouvrement mutuel des nuages électroniques est plus grand.

Lorsque deux atomes (C ou N par exemple) peuvent donner des liaisons simples doubles ou triples, la force de la liaison augmente quand on va de la liaison simple à la liaison triple: la liaison C-C est moins forte que la liaison C=C.

Lorsque les deux atomes liés n'ont pas la même électronégativité, la liaison entre les deux atomes est d'autant plus grande que la différence d'électronégativité entre les deux éléments liés est plus grande, ainsi la liaison H-O que la liaison C-O.

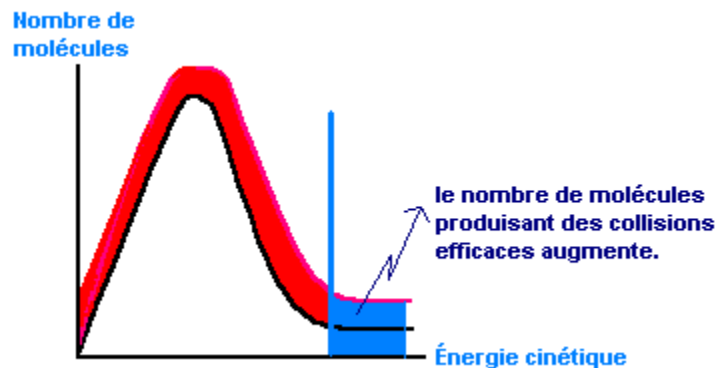
□ L'orientation des molécules au cours d'une collision est très importante. Une mauvaise orientation rend inefficace toutes collisions.

□ La vitesse de réaction augmente quand on passe de l'état solide à l'état gazeux; elle est plus grande entre ions aqueux qu'entre molécules gazeuses.

$$V_{\text{Solide}} < V_{\text{Liquide}} < V_{\text{Gaz}} < V_{\text{Ions aqueux}}$$

4.2) CONCENTRATIONS INITIALES

Plus les concentrations initiales des réactifs seront élevées, et plus le nombre de collisions moléculaires sera élevé: **une augmentation des concentrations initiales des réactifs entraîne un accroissement de la vitesse de réaction.**



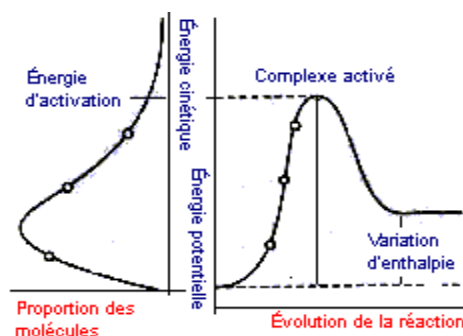
4.3) TEMPÉRATURES

Comme nous l'avons appris dans la théorie cinétique des gaz, l'énergie cinétique moyenne des molécules est directement proportionnelle à la température absolue.

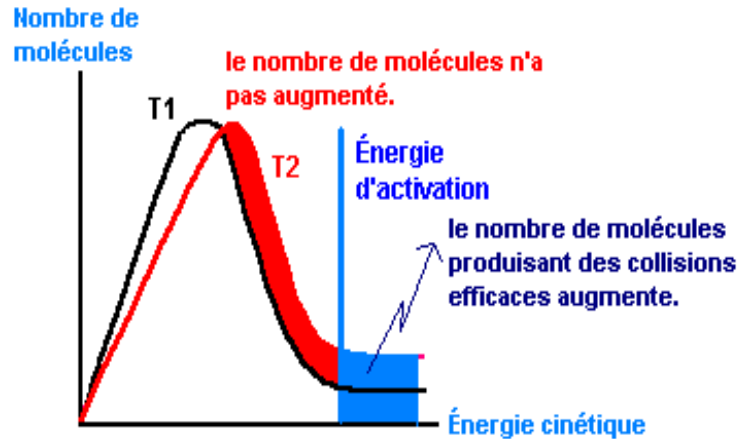
$$E_c = \frac{1}{2} mV^2 = kT$$

E_c : Énergie cinétique des molécules
 k : Constante de Boltzman
 m : Masse des molécules
 v : Vitesse des molécules
 T : Température absolue (°K)

Lorsque la température augmente, la vitesse des molécules croît, ce qui fait augmenter le nombre de collisions moléculaires. Par ailleurs, lorsque la température augmente, **il y a un plus grand nombre de particules qui atteignent l'énergie d'activation en produisant des collisions efficaces: les molécules ne rebondissent pas les unes sur les autres (chocs élastiques) pour donner de nouvelles molécules.** C'est en comparant la courbe de distribution d'énergie cinétique et le diagramme d'énergie de la réaction qu'il est possible de trouver la proportion des particules ayant une énergie supérieure à l'énergie d'activation, comme le montre le schéma ci-dessous.



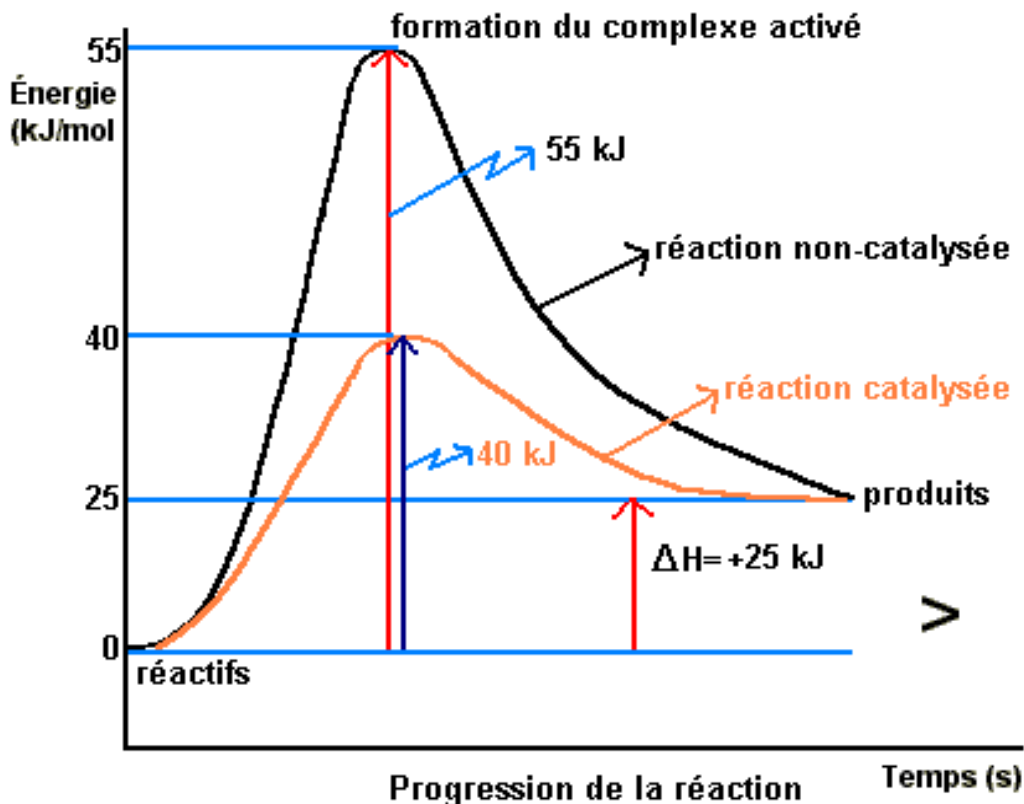
Le physicien MAXWELL a proposé la courbe ci-dessous pour rendre compte de cette dernière conclusion. Lorsqu'on élève la température de T_1 à T_2 , un plus grand nombre de molécules possèdent l'énergie d'activation nécessaire pour réagir: la vitesse de réactions sera plus grande à T_2 .



Ces deux effets (augmentation de la vitesse des molécules et augmentation du nombre de particules atteignant l'énergie d'activation) contribuent à augmenter la vitesse des réactions. Des observations empiriques nous montrent que pour toute augmentation de $10\text{ }^\circ\text{C}$ de la température des réactifs, la vitesse double approximativement. **Une augmentation de la température accroît la vitesse de la réaction**

4.4) LA SURFACE DE CONTACT DES RÉACTIFS

Plus la surface extérieure des particules de réactifs est grande et plus le nombre de collisions moléculaires sera élevé. La vitesse de réaction augmente avec la surface extérieure. Une fragmentation du réactifs en grains plus petits, augmente la surface de contact, et par suite élève la vitesse de la réaction. **La vitesse de réaction augmente avec la pression pour des réactifs gazeux.**



4.5) LE CATALYSEUR

Sa Définition : Un catalyseur est une substance qui modifie la vitesse de la réaction. Il se retrouve toujours intact à la fin de la réaction.

Son rôle : Il abaisse l'énergie d'activation donc augmente le nombre de collisions efficaces.

Un catalyseur est une substance qui modifie la vitesse de réaction. Le rôle d'un catalyseur est de diminuer l'énergie d'activation; sur le diagramme ci-contre, la courbe B représente le diagramme de la réaction avec catalyseur. Il faut bien noter que la variation d'enthalpie reste la même avec ou sans catalyseur. Le graphique ci-dessus représente les diagrammes des réactions avec (Énergie d'activation de 40 kJ) ou sans catalyseur (Énergie d'activation de 55 kJ).

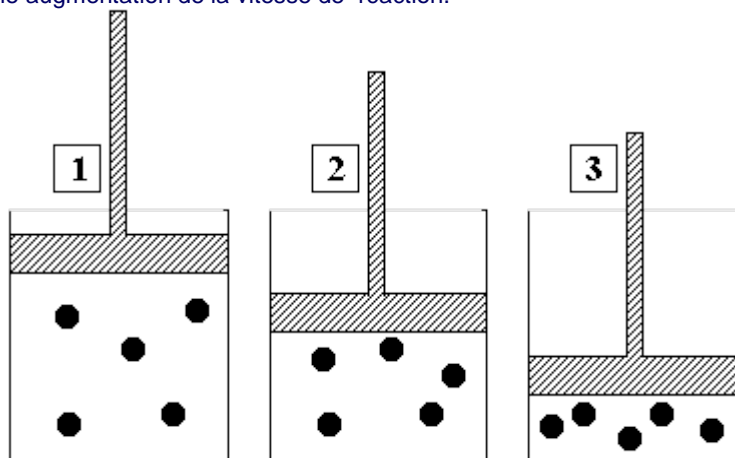
En résumé, nous comprenons que les catalyseurs possèdent plusieurs caractéristiques:

- Ils diminuent l'énergie d'activation pour permettre à un plus grand nombre de particules de réagir.
- Ils modifient autant la vitesse de la réaction directe que celle de la réaction inverse.
- Ils ne changent pas la valeur de la chaleur de la réaction.
- Ils n'entrent pas dans la formation des molécules de produits; en d'autres termes, ils sont inchangés après une réaction chimique.

Il existe aussi des inhibiteurs (catalyseurs négatifs). Le rôle d'un catalyseur négatif est d'augmenter la barrière énergétique donc de ralentir la réaction chimique.

4.6) LA PRESSION

La loi de BOYLE & MARIOTTE nous a appris qu'à température constante, le volume diminue lorsque la pression augmente. C'est dans l'état 3, que le nombre de collisions moléculaires sera le plus grand. Lorsque les réactifs sont gazeux une augmentation de pression entraîne en général une augmentation de la vitesse de réaction.



4.7) INFLUENCE DU SOLVANT

Lorsque les réactions ont lieu en solution, on constate que dans certains solvants la vitesse peut être jusqu'à dix millions de fois plus grande que dans d'autres solvants. Les solvants interviennent à cause de leur constante diélectrique (plus elle est élevée et plus la dissociation ionique est facilitée) et de leur capacité de solvatation des ions (plus elle est grande et plus la réaction est favorisée; ainsi les composés ioniques se dissolvent mieux dans les solvants ioniques comme l'eau, alors que les composés moléculaires se dissolvent mieux dans les solvants moléculaires comme l'alcool).

4.8) LA LUMIÈRE

Certaines réactions, comme le bronzage de la peau, ne se produisent avec une vitesse appréciable qu'en présence de lumière.