

Chapitre 4 : Théorie de l'acte élémentaire (Théories cinétiques)

Les progrès de la cinétique chimique théorique ont considérablement progressé au cours des dernières décennies. Ils ont été complétés par des techniques expérimentales, en particulier des expériences sur faisceaux moléculaires et des techniques spectroscopiques modernes. Les succès de ces avancées sont les modifications et les développements des théories de base originales.

Soit la réaction élémentaire $A + B \rightarrow \text{---} \rightarrow C$, le processus donnant C ne peut avoir lieu que si A et B sont assez rapprochés pour interagir physiquement et chimiquement. Les deux théories principales, celle des collisions moléculaires et celle du complexe activé, précisent dans quelles conditions le rapprochement de A et B peut aboutir à C.

I.4.1. Théorie des collisions

Cette théorie explique comment se produisent les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse et explique la dépendance de leur vitesse de la concentration. Elle est fondée sur la théorie cinétique des gaz et ne peut être appliquée strictement qu'aux gaz parfaits, son extension à d'autres états de la matière présume d'autres approximations.

Selon cette théorie, deux conditions sont essentielles pour qu'il y ait réaction :

- a) Les particules des réactifs doivent entrer en collision les unes avec les autres pour pouvoir amorcer la réaction.
- b) Ces particules doivent posséder un minimum d'énergie (E_{min}) pour que la réaction puisse se produire. Cette énergie leur sera nécessaire pour briser des liaisons et ainsi amorcer la réaction. Elle correspond à l'énergie d'activation de la réaction (E_a).

Une réaction chimique peut avoir lieu par collision entre les molécules des réactifs. Pour que le choc soit efficace, il faut que ces molécules atteignent un certain niveau d'énergie, autrement dit, les collisions efficaces sont uniquement celles qui mettent en jeu une énergie supérieure à E_a .

Le calcul du nombre de collisions d'une espèce A avec une espèce B, consiste à déterminer le nombre de chocs que reçoit A des autres molécules.

Cette théorie considère les molécules des réactifs comme billes rigides, neutres et sphériques en mouvement. Le nombre de collisions entre A et B par unité de temps est donné par la relation :

$$Z_{AB} = n_A n_B \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} = n_A n_B \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} = \sigma n_A n_B \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}}$$

Avec :

n_A : Nombre de molécules de A par unité de volume.

n_B : Nombre de molécules de B par unité de volume.

r_A : Rayon des molécules A en cm.

r_B : Rayon des molécules B en cm.

k_B : Constante de Boltzmann, $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

T : Température en K.

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

$\sigma = \pi d_{AB}^2$: Section de choc.

$d_{AB} = \left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)$: Diamètre moyen des molécules A et B, d_A et d_B sont les diamètres des molécules supposées sphériques de A et B en cm.

μ_{AB} : Masse réduite $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Remarquons que dans le cas particulier des collisions entre des espèces identiques A, il faut remplacer le produit $n_A n_B$ par le nombre de couples A + A distincts, soit :

$$\frac{n(n-1)}{2} \approx \frac{n^2}{2}$$

Et la masse réduite du système dans ce cas est : $\frac{1}{\mu} = \frac{2}{m}$

L'expression de la fréquence des collisions, Z_{AA} devient :

$$Z_{AA} = n_A n_A (r_A + r_A)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AA}}} = 2\pi d^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m_A}} n_A^2 = 2\sigma \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m_A}} n_A^2$$

L'efficacité d'une collision dépend de :

- L'énergie mise en jeu qui doit être supérieur à E_a ,
- L'orientation des molécules au moment du choc : celle-ci doit être favorable,
- La vitesse théorique de la réaction qui est donnée par : $v = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$

La comparaison de Z_{AB} à la vitesse de réaction, c'est-à-dire si on compare le nombre de collisions au nombre de particules réellement transformées, on constate que Z_{AB} est toujours très grand devant la vitesse de la réaction (v), ($Z_{AB} \gg v$ ($\approx 10^7$ à 10^8 fois)). Cela signifie que parmi tous les chocs théoriques possibles, seule une partie conduit à une transformation chimique.

Ces chocs sont appelés les chocs efficaces : $(Z_{AB})_{eff} = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$

Toutefois, les résultats expérimentaux sont souvent inférieurs aux résultats théoriques. Cette différence est reliée à l'importance que prend le point d'impact du choc. Ainsi la réaction ne se produit pas même si le choc a une énergie importante s'il ne se produit pas à l'endroit désiré (point sensible). Ce qui conduit à introduire un terme correctif appelé facteur d'efficacité ou facteur stérique ou facteur d'Hinshelwood compris entre 0 et 1.

La vitesse expérimentale de la réaction est donnée par :

$$v_{exp} = P Z_{AB} e^{-E_a/RT} = P v_{thé}$$

Le nombre de collisions Z_{AB} se calcule seulement pour les collisions bimoléculaires ($m = 2$)

Selon la théorie des collisions la vitesse de réaction entre l'ensemble des molécules de A avec l'ensemble des molécules de B, est donnée par :

$$v = \frac{-dn_A}{dt} = N_A \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} [A][B] = k[A][B]$$

Donc :

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} = N_A \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} e^{-E_a/RT} = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

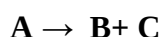
Avec : $k_0 = N_A \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}}$

N_A : nombre d'Avogadro

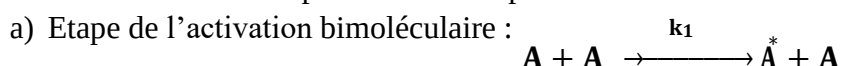
I.4.2. Réaction de pseudo monomoléculaire (Théorie de Lindemann-Hinshelwood)

Cette théorie a été proposée par Frederick Lindemann en 1921, et développée par Cyril Hinshelwood quelques années plus tard. C'est un mécanisme de réaction qui est utilisé pour décrire les réactions de premier ordre dans la phase gazeuse.

Pour certaines réactions en phase gazeuse, il a été observé qu'à fortes pressions elles obéissent à l'ordre 1 et à faibles pressions elles obéissent à l'ordre 2. Afin d'interpréter ces remarques, Lindemann a proposé un mécanisme réactionnel pour une réaction monomoléculaire de type :



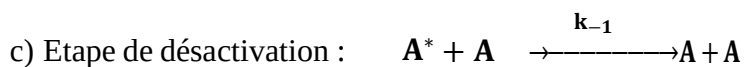
Le mécanisme est composé de trois étapes :



Cette activation se produirait lors d'un choc entre deux molécules **A** avec transfert d'énergie sur l'une d'entre elles qui passe à un état d'énergie plus élevé **A*** (elle représente la molécule **A** dans son état activé).



La molécule **A*** dans son état activé peut perdre son énergie lorsqu'elle rencontre une autre molécule **A** et elle se transforme spontanément pour donner les produits de la réaction **B** et **C**.



La molécule **A*** peut également perdre son énergie lors de la rencontre avec une autre molécule **A** et revenir à son état initial (**A**).

Les équations cinétiques de cette réaction composée s'écrivent :

$$\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] = [A](k_1 [A] - k_{-1} [A^*])$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = v_1 - v_2 - v_{-1} = k_1 [A]^2 - k_2 [A^*] - k_{-1} [A^*][A]$$

La molécule **A*** étant très instable, elle se désactive très rapidement et ne peut donc s'accumuler. Sa concentration reste très faible comparée à la molécule **A** et sa dérivée est également très petite : elle est donc dans un état quasi stationnaire et on peut appliquer l'approximation de (AEQS) :

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \Rightarrow k_1 [A]^2 - k_2 [A^*] - k_{-1} [A^*][A] \approx 0$$

On en tire A^* :

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

Donc on aura :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= [A] \left(k_1 [A] - k_{-1} \frac{k_2 + k_{-1}[A]}{k_2 + k_{-1}[A]} \right) \\ &\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_2 + k_{-1}[A]} \right) \end{aligned}$$

En outre, la vitesse de formation de B et C est donnée par :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 [A^*] = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} = \frac{k_1 [A]^2}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2} [A]}$$

-A forte pression, k_{-1} est beaucoup plus grand que k_2 , la concentration de A est très grande et peut être considérée comme constante. Cela signifie que le processus de désactivation bimoléculaire est plus rapide que la transformation monomoléculaire de la molécule activée A^* .

Donc : $\frac{k_{-1}}{k_2} [A] \gg 1$ et on peut négliger 1 devant $\frac{k_{-1}}{k_2} [A]$.

La loi de vitesse se simplifie pour prendre la forme d'une loi du premier ordre :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]}{k_{-1}} = k'[A] \text{ avec } k' = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

-A faible pression, k_2 est beaucoup plus grand que k_{-1} , la concentration de A est très faible.

Dans ce cas la transformation monomoléculaire de la molécule activée A^* est plus rapide que sa désactivation bimoléculaire.

Donc : $\frac{k_{-1}}{k_2} [A] \ll 1$ et $\frac{k_{-1}}{k_2} [A]$ peut-être négligé devant 1.

La loi de vitesse se simplifie pour prendre la forme d'une loi du second ordre :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1 [A]^2$$

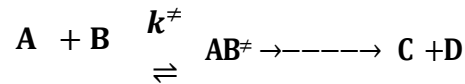
I.4.3. Théorie du complexe activé

Cette théorie est appelée également théorie d'énergie ou théorie de l'état de transition, elle se place dans le même cadre conceptuel que la théorie des collisions, mais elle entre dans le détail des interactions entre les espèces réagissantes pour décrire la formation d'un complexe intermédiaire d'énergie élevée appelé "complexe activé" qui se décomposerait pour donner les produits de réaction.

Soit la réaction : $A + B \rightarrow \text{---} \rightarrow C + D$

Les molécules A et B doivent établir entre elles des liaisons très instables, mais permettant toutefois leurs rapprochements pendant un temps suffisamment long pour que la configuration électronique de

C et D puisse s'établir. Il se forme alors une espèce transitoire par l'ensemble A et B, qu'on appelle complexe activé ou état de transition entre le système initial et final et qu'on note $AB^\ddagger$.



D'après l'équilibre thermodynamique, on a :

$$k^\ddagger = \frac{[\text{Complexe activé}]}{[\text{réactifs}]} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k^\ddagger \Rightarrow k^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \Rightarrow \ln k^\ddagger = \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\ln k^\ddagger = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Avec :

$k^\ddagger$: Constante d'équilibre

$\Delta G^\ddagger$: Enthalpie libre standard d'activation

$\Delta H^\ddagger$: Enthalpie standard d'activation

$\Delta S^\ddagger$: Entropie standard d'activation

La vitesse de la réaction représente la vitesse de décomposition de $AB^\ddagger$ à la température T, elle est donnée par :

$$v = [AB^\ddagger] \cdot s$$

$[AB^\ddagger]$: Concentration du complexe activé

s : fréquence de transformation de $[AB^\ddagger]$ en C et D. La fréquence est donnée par la relation de Planck :

$$s = h \nu = \frac{k_B T}{h}$$

ϵ : quantum d'énergie

h : Constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J. s)

k_B : Constante de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹

T : Température absolue en K

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v = \frac{k_B T}{h} [AB^\ddagger]$$

Par ailleurs : $[AB^\ddagger] = k^\ddagger [A][B]$

Donc :

$$v = \frac{k_B T}{h} k^\ddagger [A][B]$$

En utilisant les conditions d'équilibre $\Delta G^\ddagger + RT \ln k^\ddagger = 0$

On déduit l'expression de la vitesse de la réaction appelée équation d'Eyring :

$$v = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} [A][B]$$

$$v = \kappa [A][B]$$

Avec : $\kappa = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$

Pour déterminer $k^\ddagger$, il suffit de calculer $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$.

Evaluation de $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$:

Soit $A + B \longrightarrow C + D$

$v = [A][B]$ qui représente la vitesse expérimentale.

Si on suppose que :

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

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln k^\ddagger$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln k^\ddagger}{dT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{E^\ddagger}{RT^2}$$

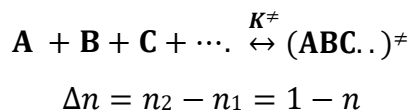
$E^\ddagger$: Représente l'énergie totale échangée pour passer de (A+B) à (AB)*. Elle représente l'énergie molaire d'activation qui est différente de l'énergie d'activation d'ARRHENIUS.

$$\frac{E_a - E^\ddagger}{RT^2} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow E^\ddagger = E_a - RT$$

$$E^\ddagger = \Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - P\Delta V^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta n RT = E_a - RT$$

• En phase gazeuse à pression constante



Avec n = nombre de molécules constituant un complexe activé, donc :

$$E^\ddagger = \Delta H^\ddagger - (1 - n) RT$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT$$

et

$$\Delta H^\ddagger = E_a - n RT$$

$\Delta S^\ddagger$ est calculé à partir de l'expression :

$$\mathcal{K} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-E_a}{RT}} e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\mathcal{K} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

D'où :

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = A \text{ (facteur de fréquence)}$$

On tire :

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = -n + \ln \frac{k_0 h}{k_B T}$$

• En phase liquide

$E^\ddagger = \Delta H^\ddagger$ puisque $P\Delta V^\ddagger = 0$ (variation nulle de volume), donc :

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

Et

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \ln \frac{k_0 h}{k_B T} - 1 = \ln \frac{A h}{k_B T} - 1 \Rightarrow \Delta S^\ddagger = R \left(\ln \frac{A h}{k_B T} - 1 \right)$$

I.4.4. Modes d'activation

Dans une gamme de température donnée, la thermodynamique nous permet de savoir si une réaction est possible, impossible ou équilibrée. Pour que la réaction soit possible, il est nécessaire que les molécules possèdent une énergie suffisante, appelée énergie d'activation. Le mode d'activation représente la manière d'apporter cette énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition. Cette énergie peut être fournie de différentes manières :

I.4.4.1. Activation thermique

Le mode d'activation le plus classique et le plus usuel est l'activation thermique, dont l'énergie est apportée par chauffage (agitation moléculaire). Certainement, une augmentation de la température accroît l'énergie cinétique des molécules et provoque ainsi, généralement une augmentation de la vitesse de réaction. L'équation d'Arrhenius citée dans le premier chapitre (I.1.7.), est une équation empirique qui fait apparaître l'énergie d'activation et traduit la dépendance du coefficient de la vitesse avec la température. Toutefois, il faut noter que ce mode d'activation n'est pas sélectif, car d'éventuelles réactions parasites sont elles aussi favorisées par un accroissement de la température.

I.1.7.2. Activation photochimique

Contrairement à l'activation thermique, l'activation photochimique se fait à température ambiante sous irradiation d'un rayonnement électromagnétique. Il s'agit généralement d'un rayonnement U.V. ou de la lumière visible, dépendamment du composé en solution.

Lors de l'activation photochimique, les atomes ou les molécules absorbent le rayonnement et atteignent ainsi un état activé plus riche. Pour assurer un déroulement efficace de la réaction, il est important que le spectre d'émission (plage de longueurs d'onde) de la source de lumière utilisée se rapproche le plus possible des spectres d'absorption des matières qui réagissent.

Lors de l'activation photochimique, la molécule A qui se trouve initialement dans son état fondamental, passe dans un état excité A* après absorption d'énergie. $A \xrightarrow{h\nu} A^*$

L'avantage de l'activation photochimique est la possibilité d'exciter de manière ciblée des liaisons chimiques spécifiques en sélectionnant un spectre d'émission adapté. Comme elle nous permet d'influer facilement sur la vitesse de réaction en allumant ou en éteignant les sources de lumière.

Il faut noter qu'il existe d'autres moyens d'activation, tels que l'activation par un catalyseur homogène, un indicateur, activation électrique et radiochimique.