

Cinétique
chimique

Dynamique microscopique

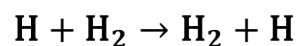
Chapitre 2

Dans le chapitre précédent, on a déterminé la loi de vitesse *en concentration* et la loi de vitesse *en température* (loi d'Arrhenius) de certaines réactions par une approche purement empirique, c'est-à-dire par l'analyse de résultats expérimentaux.

Il existe différentes approches théoriques pour tenter de comprendre l'origine de ces lois cinétiques. Le but de ce chapitre est d'adopter une approche **microscopique** basée sur une version simplifiée de la *théorie de l'état de transition* en phase gazeuse.

I - Profil énergétique d'un processus à l'échelle microscopique

I.1 Présentation des concepts sur le choc colinéaire :



On utilise dans tout ce paragraphe le document 3.

a) Présentation de la situation : il s'agit d'un modèle microscopique d'un choc. Avec les contraintes imposées (déplacement sur un axe), deux variables sont nécessaires et suffisantes pour décrire la position des trois particules.

Dessiner la situation et introduire d_1 et d_2 :

b) Molécule $H^2 - H^3$ seule (H^1 à l'infini) :
Que peut-on dire de d_1 dans cette situation ?

Sans la particule incidente, d_2 est donc la seule variable.

Reproduire la courbe d'énergie potentielle $E_p = f(\infty, d_2)$

Cette courbe est appelée la **courbe de Morse** d'une liaison.

- quelle est la référence choisie ici pour l'énergie potentielle ?

- que traduit le fait que la courbe soit croissante ?

- que traduit le fait que la courbe soit décroissante ?

- à quoi correspond le minimum de la courbe ?

Définir l'énergie de liaison et la longueur de liaison, et les visualiser sur la courbe.

Énergie de liaison :

Longueur de liaison :

c) Représentation de $E_p = f(d_1, d_2)$ (fonction de deux variables) :
*Analogies avec un relief et des courbes de niveaux en géographie :
L'altitude, donc l'énergie potentielle de pesanteur, est une fonction de deux coordonnées d'espace.*

*On peut représenter la courbe en 3D avec l'aide d'un ordinateur.
Repérer les vallées, les montagnes, le col...*

*Que sont les « courbes de niveau » en géographie ?
Voir le deuxième graphe on l'on présente seulement les courbes de niveau.*

Ici, la situation est similaire.

On représente l'énergie potentielle en fonction de deux variables (d_1 et d_2), on obtient donc là aussi des surfaces, avec des montagnes (zones d' E_p élevée = zones de moindre stabilité) et des vallées (zones d' E_p basse = zones de stabilité élevée).

N.B. Ces courbes sont simulées à partir de calculs théoriques basées sur les propriétés des liaisons.

Muni de cet outil, on va s'intéresser à des processus microscopiques et à la façon dont l'énergie potentielle varie pendant qu'ils se déroulent.

d) Description du choc selon le chemin : d_1 diminue jusqu'à d_E à d_2 constante... puis d_2 s'allonge jusqu'à l'infini à d_1 constante

Dessiner le chemin sur la carte des contours du document 3, et décrire ce qui se passe quand le système parcourt ce chemin.

Tracer la courbe $E_p = f(\ell_1)$ où ℓ_1 est l'abscisse curviligne du chemin 1.

Que peut-on dire de la situation à mi-chemin du processus ?

e) Description du choc selon le chemin en pointillés :

Pour réaliser le passage du même état initial au même état final, on peut prendre un autre chemin... le chemin dessiné en pointillés sur la carte des contours.

Décrire ce qui se passe quand on parcourt ce chemin.

Tracer la courbe $E_p = f(\ell_2)$ où ℓ_2 est l'abscisse curviligne de ce chemin.
Cette courbe s'appelle le **profil énergétique** du processus.

Que peut-on dire de la situation à mi-chemin du processus ? Comparer avec le chemin de la partie d)...

Lorsqu'on est dans cet état, on dit qu'on se trouve à **l'état de transition** du processus. Cet état est noté par le symbole suivant : ‡ (symbole nommé la *double obèle*)

Définir et dessiner le **complexe activé** :

f) Déroulement d'un choc :

On « lance » l'atome H^1 sur la molécule $H^2 - H^3$ initialement à sa distance d'équilibre.

En utilisant le profil énergétique de la réaction, on souhaite décrire ce qui va se passer en fonction de l'énergie cinétique que possède H^1 au début du processus.

Définir l'énergie potentielle d'activation E_{p_a} :

Hypothèse 1 : $E_c < E_{p_a}$

Comment qualifie-t-on le choc ?..

Hypothèse 2 : $E_c > E_{p_a}$

Comment qualifie-t-on le choc ?..

Conclusion :

Pour qu'un choc soit réactif, il faut que le système possède initialement assez d'énergie cinétique pour dépasser la « barrière » de potentiel.

L'énergie potentielle d'activation, qui mesure la « hauteur de cette barrière » est donc un paramètre essentiel à connaître pour prévoir si une réaction est facile ou non.

I.2 Généralisation à un événement microscopique quelconque, acte élémentaire

Dans ce paragraphe, on consulte le document 4.

Dans le paragraphe précédent, le processus étudié était purement symétrique (réactifs équivalents aux produits)... c'est un cas d'école, sans intérêt pratique.

Les « chocs » intéressants sont bien entendus ceux où les réactifs et les produits sont différents ! (voir le choc de l'exercice 9...)

Dans ce cas, le profil énergétique n'est plus symétrique, et il se présentera comme on le voit dans l'une ou l'autre des situations en haut du document 4.

Des profils énergétiques ayant cette allure (*passage par un maximum unique, aucun extremum local*) correspondent à des événements microscopiques simples appelés des **actes élémentaires** (le plus souvent, c'est un choc entre deux entités, qui conduisent à la rupture d'une liaison et/ou la formation d'une autre simultanément).

On reviendra sur la notion d'acte élémentaire dans la partie II.

Les deux paramètres les plus importants que l'on tire du profil énergétique d'un acte élémentaire sont :

a) L'écart $\Delta E = E_p(P) - E_p(R)$, qui contient une information

thermodynamique sur cet acte élémentaire ;

b) L'énergie potentielle d'activation E_{p_a} , qui contient une information

cinétique.

a) Aspect thermodynamique = position relative des réactifs et produits = critère de stabilité énergétique

Si $E_p(P) < E_p(R)$, cela signifie que est plus stable que

(ce qui peut être dû au fait que les liaisons sont plus fortes dans les entités de P que dans celles de R, ou que P est mieux solvaté etc...)

Si ce processus se produit un très grand nombre de fois dans le système, on lui associe une réaction (macroscopique), que l'on qualifie d' « **exothermique** ».

Expliquer pourquoi :

Si $E_p(P) > E_p(R)$, cela signifie que est plus stable que

... et dans ce cas, cela conduit à une réaction « **endothermique** ».

b) Aspect cinétique = l'énergie potentielle d'activation

Quelques définitions :

N.B. A priori, pour un acte élémentaire quelconque, il y a un très grand nombre de paramètres, longueurs et angles, pour décrire la position de tous les atomes impliqués : $E_p = f(d_1, d_2, d_3, \alpha, \beta, \dots)$. On ne peut pas faire une représentation d'un graphe avec autant de dimensions ! Mais le principe est le même : entre les états « Réactif » et « Produit », il existe un chemin passant par un minimum d' E_p , c'est à ce chemin dont on s'intéresse et on dessine alors le profil énergétique correspondant.

Les définitions suivantes doivent être connues par cœur :

- On appelle **coordonnée de réaction** la projection de toutes les coordonnées d'espace en une seule abscisse curviligne, qui représente le déroulement de la réaction passant par le col d'énergie potentielle.
- On appelle **profil énergétique** la courbe $E_p = f(\text{C.R.})$
- On appelle **état de transition** (noté \ddagger) l'état du système lorsqu'il se trouve au col de potentiel (au sommet de la barrière de potentiel).
- L'association des atomes à l'état de transition s'appelle le **complexe activé** : le complexe activé n'a pas de durée de vie mesurable, et n'est donc pas détectable expérimentalement.
- **L'énergie d'activation microscopique** est la hauteur de la barrière de potentiel ($E_{pa} = E_{\ddagger} - E_R$). C'est l'énergie cinétique initiale minimale que doivent avoir les molécules qui se rencontrent pour donner lieu à un choc réactif.

Si on la convertit en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'énergie potentielle d'activation E_{pa} est voisine de l'énergie d'activation E_a de la loi d'Arrhenius. C'est donc une énergie mesurable (on a appris à déterminer E_a dans le chapitre précédent).

On peut donc connaître l'énergie du complexe activé... bien que ce complexe activé ne soit pas détectable ni isolable puisqu'il n'a pas de durée de vie.

Pourquoi une réaction accélère-t-elle quand la température augmente ?

quelques éléments de théorie cinétique des gaz...

On s'intéresse à une réaction qui se déroule en un seul acte élémentaire.

Rappel : E_{pa} est une constante pour un processus donné. Un acte élémentaire « facile » a une E_{pa} basse, et un « difficile » une E_{pa} élevée.

- **À très basse température**, la vitesse de la réaction tend à s'annuler : pour quelle raison ?

- **Que se passe-t-il quand la température augmente ?**

Regarder l'animation des molécules sur le fichier suivant, représentant le mouvement d'entités dans une phase gazeuse :

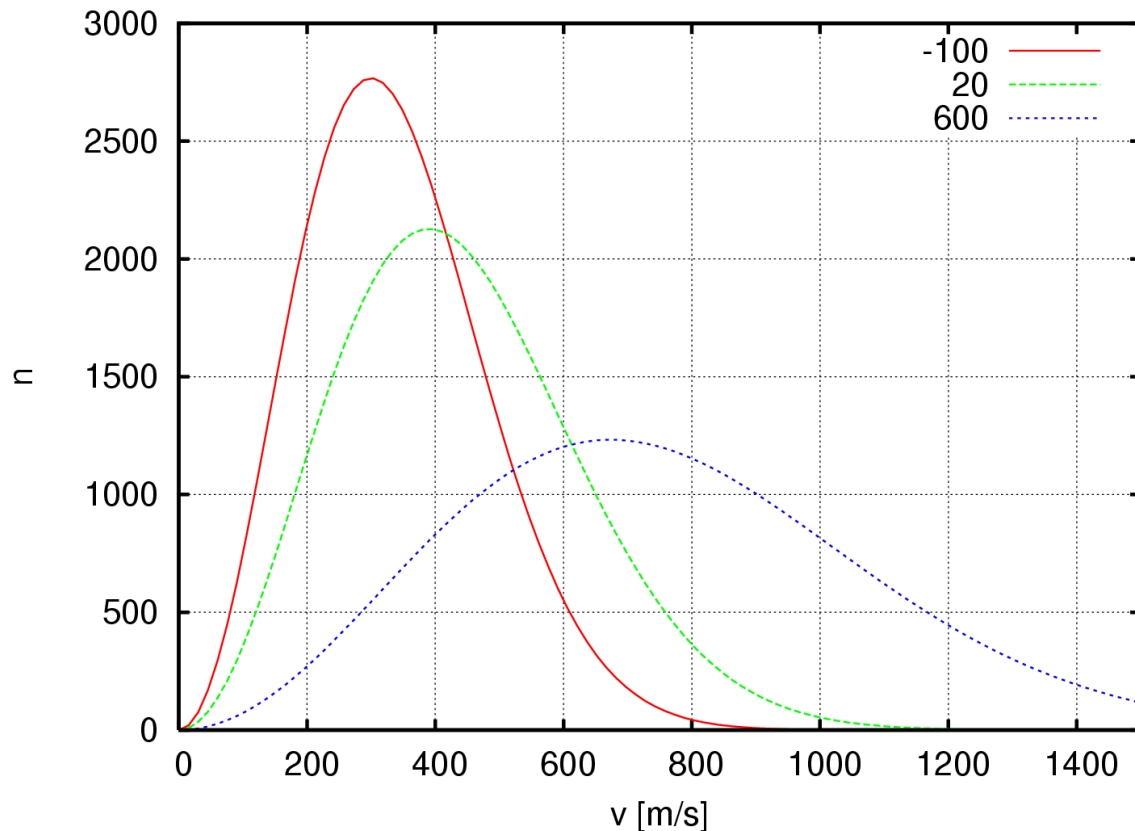
https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_cin%C3%A9tique_des_gaz#/media/Fichier:Translational_motion.gif

(tiré de la page Wikipedia « Théorie cinétique des gaz ».)

Retenir : dans un gaz les particules ont un mouvement apparemment aléatoire et désordonné, appelé « **mouvement Brownien** ».

Cependant, la distribution des vitesses obéit à des lois statistiques.

Exemple : distribution des vitesses des molécules O_2 en phase gazeuse à différentes températures.



À retenir : lorsque la température augmente, la vitesse donc l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules augmente.

Ceci est lié à la définition même de la notion de température.

Ordre de grandeur : **L'énergie cinétique moyenne** de translation des molécules dans un gaz vaut $\frac{3}{2}RT$, soit **environ $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à température ambiante.**

Prenons maintenant l'exemple d'une réaction se déroulant en un choc qui a une énergie potentielle d'activation de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tracer le profil énergétique de ce choc et discuter de l'effet de l'augmentation de la température, faire le lien avec la loi d'Arrhenius.

Conclusion :

E_{p_a} est le critère cinétique fondamental pour savoir si une réaction est « facile » ou « difficile ».

Ainsi, pour une réaction menée au voisinage de la température ambiante :

- Si E_{p_a} est de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou moins :

- Si E_{p_a} est de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou plus :

- et entre les deux... :

II - Mécanismes réactionnels

Position du problème :

On a vu au chapitre précédent qu'une réaction macroscopique $A+2B=C+3D$ pouvait être écrite de différentes façons, et que certaines avait un ordre, d'autres non, et que cela se déterminait par des mesures expérimentales.

On voudrait maintenant comprendre, interpréter, ces ordres. Pour cela, il faut se placer au niveau microscopique et reconstituer le puzzle ... Comment les **entités** A et B deviennent-elles C et D ???

II.1 Intermédiaires réactionnels

La première étape pour répondre à cette question est de rechercher dans le milieu réactionnel s'il apparaît, au moins transitoirement, d'autres entités que celles qui constituent les produits et les réactifs.

Définition : un intermédiaire réactionnel est une entité qui ne fait pas partie des réactifs ni des produits d'une réaction mais qui apparaît dans le milieu lorsque la réaction se déroule.

En général, les intermédiaires sont instables, très réactifs et ont une durée de vie courte ; leur concentration reste alors faible devant celle des réactifs et produits, mais **ils sont détectables**.

(par des méthodes spectroscopiques notamment, ou on peut déduire leur présence de manière indirecte : étude cinétique, marquage isotopique, etc...)

Exemple d'intermédiaires : les radicaux libres.

On prend l'exemple de la réaction d'équation : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Pourquoi est-il peu plausible que cette réaction puisse se dérouler en un seul acte élémentaire, sans faire apparaître d'intermédiaire réactionnel ?

Cette intuition se confirme ! Lorsque la réaction se déroule, on détecte, en faibles concentrations :

Ces entités sont appelées des radicaux (libres) car :

Aspect énergétique : lorsqu'il existe des intermédiaires, il y a forcément plusieurs actes élémentaires qui prennent place, certains où ils se forment, d'autres où ils sont détruits...

Il y a donc en réalité plusieurs réactions qui sont en train de se dérouler dans le milieu !

Le profil énergétique complet de la réaction a donc l'allure suivante (montrer plusieurs étapes avec I_1 et I_2) :

On peut alors donner une définition énergétique d'un intermédiaire :

Un intermédiaire réactionnel est une entité située à un minimal local d'énergie potentielle, et possédant par conséquent une durée de vie. C'est pourquoi il est détectable.

Attention : ne pas confondre un intermédiaire réactionnel (IR) avec un complexe activé (CA) qui, lui, n'est pas détectable !

II.2 Acte élémentaire

Quand on a détecté tous les intermédiaires réactionnels, on essaie de reconstituer les différentes étapes microscopiques qui permettent, dans l'ordre de passer des réactifs aux produits en faisant apparaître tour à tour ces intermédiaires.

Exemple pour la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$:

On obtient alors un certain nombre d'étapes, qui correspondent à des processus microscopiquement très simples et réalistes, et qui ne sont plus décomposables : ces différents processus sont appelés des actes élémentaires.

a) Définition d'un acte élémentaire

On peut donner deux définitions d'un acte élémentaire :

Un acte élémentaire est un processus microscopique simple (*par exemple une liaison formée et une liaison rompue*) et **irréductible** (*non décomposable en processus plus simples, c'est-à-dire qu'un acte élémentaire ne fait pas apparaître d'intermédiaire réactionnel*).

... ou une définition énergétique :

Un acte élémentaire est une étape du chemin réactionnel entre deux minima locaux d'énergie (il possède un unique maximum local d' E_p , correspondant à son passage à l'état de transition).

b) Mécanisme réactionnel

Définition : le mécanisme réactionnel est la décomposition en actes élémentaires d'une réaction chimique.

Exemple d'un mécanisme avec apparition de deux intermédiaires I_1 et I_2

Équation des actes élémentaires :

Profil énergétique :

N.B. Pour écrire l'équation d'un acte élémentaire, on utilise un formalisme similaire à celui qu'on a utilisé pour écrire l'équation d'une réaction macroscopique, mais il y a deux différences notables :

- utilisation exclusive de la flèche simple :

- unicité des nombres stœchiométriques, qui représentent la molécularité de chaque entité dans l'acte élémentaire (voir paragraphe suivant).

c) Molécularité d'un acte élémentaire

Définition :

La molécularité est le nombre d'entités qui se rencontrent lors d'un processus élémentaire.

Molécularité partielle (pour une entité donnée) / molécularité globale (pour l'acte élémentaire)

Exemple :

La molécularité est nécessairement un entier, et elle ne peut prendre que trois valeurs :

$m = 1$: décomposition spontanée (c'est en fait souvent sous l'effet du « tiraillement » du solvant ; ou alors une décomposition radioactive,)

$m = 2$: cas le plus fréquent, c'est un choc

$m = 3$: choc de trois entités en même temps (ce qui est a priori rare car très peu probable !)

À retenir : La constitution d'une molécule X_2 à partir d'une rencontre de deux atomes X (molécularité 2) est impossible. Il y a en effet nécessité de dissiper l'énergie par un partenaire de choc (sans partenaire de choc pour emporter de l'énergie, la redissociation de X_2 est immédiate).

Remarque : ce partenaire de choc n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit de rassembler des fragments, car l'énergie peut se dissiper dans les autres liaisons.
Exemple :

II.3 Lien entre le mécanisme réactionnel et la loi de vitesse observée

a) Loi de vitesse d'une réaction se déroulant en un unique acte élémentaire

Raisonnement sur :

- une décomposition $A \rightarrow \dots$:

- un choc bimoléculaire $A + B \rightarrow \dots$:

... et si $A=B$, l'acte élémentaire est $2A \rightarrow \dots$:

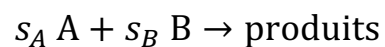
Généralisation :

Loi de van't Hoff :

Pour un acte élémentaire, l'ordre est égal à la moléularité.

(c'est-à-dire : ordres partiels égaux aux moléularités partielles ; ordre global égal à la moléularité globale)

Autrement dit, **pour un acte élémentaire** d'équation :



La loi de vitesse de cette réaction considérée macroscopiquement est :

$$v =$$

b) Loi de vitesse d'une réaction ayant un mécanisme en plusieurs actes élémentaires