

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'évolution d'un système chimique par une approche thermodynamique. (Constante d'équilibre)

Cependant l'approche thermodynamique n'est pas suffisante pour expliquer pourquoi certaines transformations ne se produisent pas. Par exemple d'après la thermodynamique, le carbone diamant devrait se transformer en carbone graphite pour être dans un état d'équilibre à température et pression ambiantes. Pourtant cette transformation n'est pas observée.

Derrière chaque réaction, il y a des molécules qui s'entrechoquent et la cinétique entre en jeu (aspect temporel des transformations chimiques)

D'un point de vue de l'ingénieur, le temps mis par une réaction pour atteindre son équilibre est un paramètre essentiel. Expérimentalement, on constate que la vitesse d'une réaction (défini plus bas) dépend essentiellement de trois paramètres :

- La température joue un rôle prépondérant. (cf. §III : la loi empirique d'Arrhenius)
- La composition du système. (cf. §II : loi cinétique de vitesse)
- La présence d'un catalyseur. (Point qui ne sera pas abordé en classe de PTSI)

I] Suivi temporel d'une réaction

1. Hypothèses

Beaucoup de systèmes chimiques peuvent donner lieu à des études cinétiques, mais nous traiterons en PTSI essentiellement des systèmes qui seront tous considérés comme :

- **Fermés** (Sans échange de matière avec l'extérieur).
- **Isothermes** (Température du milieu réactionnel constante).
- **Homogènes** (Une seule phase).

2. Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$)** d'une réaction chimique est défini comme le temps nécessaire pour **consommer la moitié du réactif limitant** :

$$[R](t = t_{1/2}) = \frac{[R]_0}{2}$$

3. Vitesses molaire et volumique de formation d'un produit, de disparition d'un réactif

La **vitesse molaire de disparition $v_d(R_i)$** du réactif R_i est égale à l'opposée de la dérivée temporelle de sa quantité de matière $n_{R_i}(t)$:

$$v_d(R_i) = - \frac{dn_{R_i}(t)}{dt} \quad (\text{en mol. s}^{-1})$$

La **vitesse molaire de formation $v_f(P_j)$** du produit P_j est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière $n_{P_j}(t)$:

$$v_f(P_j) = \frac{dn_{P_j}(t)}{dt} \quad (\text{en mol. s}^{-1})$$

Cependant, lorsque la transformation est isochore (volume du milieu réactionnel est constant au cours de la réaction, exemple la réaction entre des espèces en solution). Il est utile de travailler en concentration molaire pour les réactifs et des produits à l'image des tableaux d'avancement dans le chapitre précédent. Ainsi, on définit :

La **vitesse volumique de disparition** $v_{vol,d}(R_i)$ du réactif R_i :

$$v_d(R_i) = -\frac{d[R_i](t)}{dt} \quad (\text{en mol.L}^{-1}\text{s}^{-1})$$

La **vitesse volumique de formation** $v_{vol,f}(P_j)$ du produit P_j :

$$v_f(P_j) = \frac{d[P_j](t)}{dt} \quad (\text{en mol.L}^{-1}\text{s}^{-1})$$

4. Vitesse molaire et volumique d'une réaction chimique

On définit la **vitesse molaire de réaction** V_r comme étant la dérivée temporelle de l'avancement :

$$V_r = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{en mol.s}^{-1})$$

La vitesse molaire de réaction V_r peut s'exprimer en fonction des vitesses molaires de disparition des réactifs et de formation des produits et des coefficients stœchiométriques algébriques (positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs) :

$$V_r = \frac{1}{\nu_{R_i}} \times v_d(R_i) = \frac{1}{\nu_{P_j}} \times v_f(P_j) = \frac{1}{\nu_k} \frac{dn_k}{dt}$$

De même, pour une réaction à volume constant, on définit la **vitesse volumique de réaction** :

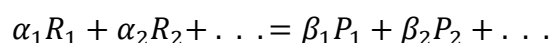
$$V = \frac{1}{V} \times V_r = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_k} \frac{d[X]_k}{dt} \quad (\text{en mol.L}^{-1}\text{s}^{-1})$$

II] Loi cinétique de vitesse

1. Ordre partiel et ordre global d'une réaction

On appelle loi cinétique ou loi de vitesse, la relation qui relie la vitesse volumique V d'une réaction chimique aux concentrations des différents constituants du système.

La notion d'ordre de réaction est empirique, dans des conditions expérimentales fixées, on constate que de nombreuses réactions chimiques écrites sous la forme :



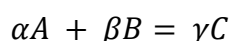
Suivent une loi cinétique de la forme d'une fonction monomiale des concentrations en **réactifs**, la vitesse volumique de réaction V s'écrit :

$$V = k \times [R_1]^{q_1} \times [R_2]^{q_2} \times \dots \text{ avec } q_1, q_2 \in \mathbb{R}$$

- q_i est l'**ordre partiel** par rapport au constituant i . Il n'y a aucune relation a priori avec les coefficients stœchiométriques de la réaction.
- On note $q = \sum_i q_i$ l'**ordre global ou ordre courant** de la réaction.
- k est appelée **constante de vitesse de la réaction** dont la dimension dépend de q .

2. Dégénérescence de l'ordre

Considérons la réaction :



Supposons qu'elle admette un ordre courant. Sa vitesse s'écrit alors :

$$V = k[A]^{q_A}[B]^{q_B}$$

On réalise la réaction avec un **large excès de B**, cela nous conduit au tableau d'avancement :

	αA	βB	γC
Etat initial	C_A	C_B	0
Etat intermédiaire	$C_A - \alpha x$	$C_B - \beta x$	γx

La loi de vitesse est alors approximativement :

$$V = k[A]^{q_A}[B]^{q_B} \simeq kC_B^{q_B}[A]^{q_A} \simeq k_{app}[A]^{q_A}$$

L'ordre global apparent est désormais q_A au lieu de $q_A + q_B$: il y a **dégénérescence de l'ordre**.

Pour déterminer les ordres partiels par rapport à chaque constituant, on utilisera alors la méthode d'Ostwald, qui consiste à se placer dans le cadre de la dégénérescence de l'ordre en répétant l'expérience pour chacun des réactifs.

3. Ordre initial

Application 1 :

La réaction de l'hydrolyse de l'éthanoate de méthyle : $HCOOC_2H_5(aq) + H_2O(aq) = HCOOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$ admet une loi cinétique de la forme :

$$V = k_1[HCOOC_2H_5] + k_2[HCOOC_2H_5][HCOOH]$$

1. La réaction admet-elle un ordre ?
2. Déterminer l'ordre initial de la réaction.

3. Réaction d'ordre 0

Une réaction est d'ordre 0 lorsque la vitesse de réaction **ne dépend pas de la concentration en réactif**, ce cas est rare. Pour une réaction $\alpha R = \beta P$.

La vitesse volumique de réaction s'écrit : $V = k \times [R]^0 = k$, avec k en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Application 2 :

1. Egaliser l'expression de la vitesse volumique de réaction V pour une réaction d'ordre 0 avec sa définition (§1.4.). En déduire une équation différentielle sur la concentration en réactif $[R]$.
2. Résoudre cette équation en considérant la condition initiale : $[R](t = 0) = [R]_0$.
3. En déduire l'expression de $t_{1/2}$ pour une réaction d'ordre 0.

Correction :

1. Par définition, la vitesse de réaction est telle qu'à l'ordre 0 : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[R]}{dt} = k$

Ainsi : $\frac{d[R]}{dt} = -\alpha k$.

2. Par intégration, en notant $[R]_{(t=0)} = [R]_0$, on obtient $[R]_t = -\alpha k t + [R]_0$.

4. Réaction d'ordre 1

Une réaction est d'ordre 1 lorsque la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en réactif. Pour une réaction $\alpha R = \beta P$.

La vitesse volumique de réaction s'écrit : $V = k \times [R]$, avec k en s^{-1}

Application 3 :

1. Egaliser l'expression de la vitesse volumique de réaction V pour une réaction d'ordre 1 avec sa définition (§1.4.). En déduire une équation différentielle sur la concentration en réactif $[R]$.
2. Résoudre cette équation en considérant la condition initiale : $[R](t = 0) = [R]_0$.
3. En déduire l'expression de $t_{1/2}$ pour une réaction d'ordre 1.

Correction :

1. Par définition, la vitesse de réaction est telle qu'à l'ordre 1 : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[R]}{dt} = k[R]$,

d'où : $\frac{d[R]}{dt} = -\alpha k [R]$

2. En séparant les variables, on obtient : $\frac{d[R]}{[R]} = -\alpha k dt$

3. Par intégration, en notant $[R]_{(t=0)} = [R]_0$, on obtient : $\int_{[R]_0}^{[R]_t} \frac{d[R]}{[R]} = -\alpha k \int_0^t dt$

soit : $\ln \frac{[R]_t}{[R]_0} = -\alpha k t$, ou encore : $[R]_t = [R]_0 \exp(-\alpha k t)$.

5. Réaction d'ordre 2

Une réaction est d'ordre 2 lorsque la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration en réactif. Pour une réaction $\alpha R \rightarrow \beta P$.

La vitesse volumique de réaction s'écrit : $V = k \times [R]^2$, avec k en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

Application 4 :

1. Egaliser l'expression de la vitesse volumique de réaction V pour une réaction d'ordre 2 avec sa définition (§1.4.). En déduire une équation différentielle sur la concentration en réactif $[R]$.
2. En séparant les variables, montrer que cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d[R]}{[R]^2} = -\alpha \times k \times dt$$

3. Intégrer cette équation entre 0 et t en considérant la condition initiale : $[R](t = 0) = [R]_0$.
4. En déduire l'expression de $t_{1/2}$ pour une réaction d'ordre 2.

Correction :

1. Par définition, la vitesse de réaction est telle qu'à l'ordre 2 : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$,

soit : $\frac{d[R]}{dt} = -\alpha k [R]^2$.

2. En séparant les variables, on obtient : $\frac{d[R]}{[R]^2} = -\alpha k dt$

3. Par intégration, en notant $[R]_{(t=0)} = [R]_0$, on obtient : $\int_{[R]_0}^{[R]_t} \frac{d[R]}{[R]^2} = -\alpha k \int_0^t dt$,

soit : $\frac{1}{[R]_t} - \frac{1}{[R]_0} = \alpha k t$

ordre 0	$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2\alpha k}$	Le temps de demi-réaction est proportionnel à $[R]_0$
ordre 1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$	Le temps de demi-réaction est indépendant de $[R]_0$
ordre 2	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [R]_0}$	Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à $[R]_0$

III] Dépendance de la vitesse avec la température : la loi empirique d'Arrhenius

La température modifie la constante de vitesse de réaction k . La constante de réaction est en général croissante avec la température.

Pour avoir un ordre de grandeur, on considère qu'en augmentant de 10 K, on multiplie la constante de réaction par un facteur généralement compris entre 1,5 et 4.

En 1889, le chimiste Svante Arrhénius propose une loi expérimentale :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

- **A** est appelé **facteur pré-exponentielle** et s'interprète comme un facteur de probabilité de collision entre les molécules.
- E_A est appelé **énergie d'activation** et s'interprète comme l'énergie typique que doivent avoir les molécules (par agitation thermique) pour que la réaction se produise.

Application 5 :

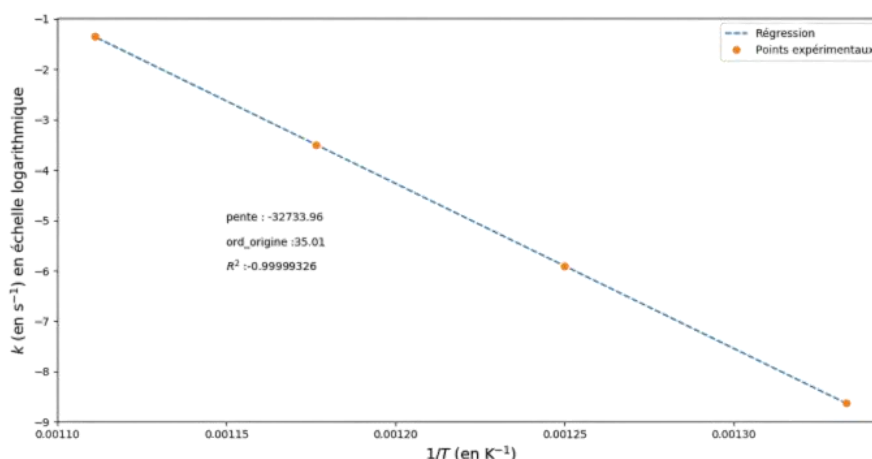
1. En réalisant une régression linéaire sur des grandeurs bien choisies, déterminer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données suivantes :

T (K)	750	800	850	900
k (s ⁻¹)	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	0,26

2. En déduire la valeur de la constante de vitesse k à 500°C.

Correction :

1. On note que $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, donc, en faisant la régression linéaire de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on peut calculer la valeur de l'énergie d'activation.



Une nouvelle fois, les points expérimentaux sont bien alignés avec la droite modèle et le R^2 est très proche de -1. On déduit que de la valeur de la pente que $E_a = -\text{pente} \times R$.

$$\text{A.N : } E_a = 32733 \times 8.314 = 2,710^5 \text{ J.mol}^{-1} = 2,710^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. C'est une application numérique de la formule $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. On peut considérer que A est connue à l'aide de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire : $A = \exp(\text{ord.origine}) = 1,6.10^{15} \text{ s}^{-1}$.

$$\text{Ainsi : } k = 1,6.10^{15} \times \exp\left(-\frac{2,710^5}{8.314 \times 773}\right) = 9,1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$$