

On se limite dans ce chapitre à l'étude cinétique de systèmes chimiques, en réacteur fermé de volume constant V et de composition uniforme (1 seule phase), siège d'une unique réaction supposée totale ($\xi \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \xi_{\max}$).

On travaille avec l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$.

I Vitesse de réaction

1 Vitesse de disparition d'un réactif et de formation d'un produit

On considère une réaction de la forme :

	λR	+	...	\longrightarrow	μP	+	...
$t = 0$	$[R]_0$...		$[P]_0$...
t	$[R]_0 - \lambda x$...		$[P]_0 + \mu x$...

On définit la vitesse (volumique¹) de réaction : $v = \frac{dx}{dt}$

La vitesse (volumique) de disparition du réactif R est : $-\frac{d[R]}{dt} = \lambda \frac{dx}{dt}$

La vitesse (volumique) de formation du produit P est : $\frac{d[P]}{dt} = \mu \frac{dx}{dt}$

Pour une réaction de la forme $0 = \sum_k \nu_k E_k$, on a $\frac{d[E_k]}{dt} = \nu_k v$

2 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale, soit

$$x(t_{1/2}) = \frac{1}{2} x_{\infty}$$

Pour le réactif limitant R, $[R](t_{1/2}) = \frac{1}{2} [R]_0$

II Loi de vitesse

1 Ordres de réaction

On considère une réaction de la forme générale : $\sum_i \lambda_i R_i \longrightarrow \dots$

On dit que cette réaction admet un ordre si sa vitesse de réaction se met sous la forme : $v = k \prod_i [R_i]^{p_i}$

Les **ordres partiels** p_i ont généralement des valeurs entières (parfois demi-entières).

$\sum_i p_i$ est appelé **ordre global** de la réaction.

2 Dégénérescence de l'ordre

On considère une réaction de la forme

	$\lambda_1 R_1$	+	$\lambda_2 R_2$	\longrightarrow	...
$t = 0$	$[R_1]_0$		$[R_2]_0$...
t	$[R_1]_0 - \lambda_1 x$		$[R_2]_0 - \lambda_2 x$...

Il y a dégénérescence de l'ordre lorsqu'un réactif R_1 , est largement en excès, c'est-à-dire $[R_1]_0 \gg [R_2]_0$.

Dans ce cas, R_2 est le réactif limitant et $x_{\max} = \frac{[R_2]_0}{\lambda_2} \ll [R_1]_0$, donc $\forall t$, $[R_1] = [R_1]_0 - \lambda_1 x \approx [R_1]_0$.

La loi de vitesse se simplifie alors

$$v \approx \underbrace{k [R_1]_0^{p_1}}_{k_{ap}} [R_2]^{p_2}$$

1. La vitesse de réaction à proprement parlé est $\frac{d\xi}{dt}$. La vitesse volumique de réaction est définie par $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$. A volume constant, on a bien $v = \frac{dx}{dt}$. Les vitesses de disparition de R et formation de P en quantité de matière sont respectivement $-\frac{dn_R}{dt} = \lambda \frac{d\xi}{dt}$ et $\frac{dn_P}{dt} = \mu \frac{d\xi}{dt}$.

Tout se passe comme si la réaction n'admettait un ordre p_2 que par rapport à R_2 avec une constante de vitesse apparente $k_{ap} = k[R_1]_0^{p_1}$.

3 Mélange stœchiométrique

On considère une réaction pour laquelle les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

	$\lambda_1 R_1 + \lambda_2 R_2 \longrightarrow \dots$		
$t = 0$	$\lambda_1 c$	$\lambda_2 c$	\dots
t	$\lambda_1(c - x)$	$\lambda_2(c - x)$	\dots

On a alors : $\forall t, \frac{[R_1]}{\lambda_1} = \frac{[R_2]}{\lambda_2}$

La loi de vitesse se réécrit : $v = k [R_1]^{p_1} [R_2]^{p_2} = k \underbrace{\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{p_2}}_{k_{ap}} [R_1]^{p_1+p_2}$

Tout se passe comme si la réaction admettait un ordre $p_1 + p_2$ par rapport à l'un ou l'autre des réactifs.

III Intégration de la loi de vitesse

On considère une réaction de la forme $\lambda R + \dots \longrightarrow \dots$, où R est le réactif limitant.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit (mélange stœchiométrique ou dégénérescence de l'ordre) : $v = k [R]^p$

$[R]$ vérifie l'équation différentielle : $\frac{d[R]}{dt} = -\lambda v = -\lambda k [R]^p$

Ordre 0

Dans le cas $p = 0$, l'équation différentielle s'écrit : $\frac{d[R]}{dt} = -\lambda k$

On intègre entre 0 et t : $[R] - [R]_0 = -\lambda k t$.

Ainsi, le graphe de $[R]$ est une droite de coefficient directeur $-\lambda k$ et d'ordonnée à l'origine $[R]_0$.

A $t = t_{1/2}$, on a $[R](t_{1/2}) = \frac{[R]_0}{2}$, d'où $t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2\lambda k}$

Ordre 1

Dans le cas $p = 1$, l'équation différentielle s'écrit : $\frac{d[R]}{dt} = -\lambda k [R]$

On sépare les variables et on intègre entre 0 et t :

$$-\int_{[R]_0}^{[R]} \frac{d[R]}{[R]} = \int_0^t \lambda k dt$$

$$\ln\left(\frac{[R]_0}{[R]}\right) = \lambda k t$$

Ainsi, le graphe de $\ln\left(\frac{[R]_0}{[R]}\right)$ en fonction de t est une droite de coefficient directeur λk .

A $t = t_{1/2}$, on a $[R](t_{1/2}) = \frac{[R]_0}{2}$, d'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda k}$

Ordre 2

Dans le cas $p = 2$, l'équation différentielle s'écrit : $\frac{d[R]}{dt} = -\lambda k [R]^2$

On sépare les variables et on intègre entre 0 et t :

$$-\int_{[R]_0}^{[R]} \frac{d[R]}{[R]^2} = \int_0^t \lambda k dt$$

$$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_0} = \lambda k t$$

Ainsi, le graphe de $\frac{1}{[R]}$ en fonction de t est une droite de coefficient directeur λk et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[R]_0}$.

A $t = t_{1/2}$, on a $[R](t_{1/2}) = \frac{[R]_0}{2}$, d'où $t_{1/2} = \frac{1}{\lambda k [R]_0}$

IV Méthodes physiques de suivi cinétique

Le suivi cinétique consiste à mesurer une grandeur physique liée à l'avancement de la réaction, au cours du temps.

1 Spectrophotométrie

Pour une réaction impliquant une espèce colorée, on peut mesurer l'absorbance au cours du temps.

L'absorbance A est une grandeur sans dimension qui mesure la capacité d'une solution à absorber la lumière.

L'absorbance dépend de la longueur d'onde λ .

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance A d'une solution est proportionnelle, d'une part, à la concentration de l'espèce colorée E et, d'autre part, à la longueur ℓ du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A = \varepsilon_E \ell [E]$$

où $\varepsilon_E(\lambda)$ est le coefficient d'atténuation molaire propre à l'espèce chimique E .

Si il y a plusieurs espèces chimiques colorées E_i , l'absorbance s'écrit : $A = \sum_i \varepsilon_{E_i} \ell [E_i]$

2 Conductimétrie

Pour une réaction impliquant des ions, on peut mesurer la conductance G ou la conductivité σ au cours du temps.

La conductance G est l'inverse de la résistance : $G = \frac{1}{R}$. L'unité SI de la conductance est le **siemens : $S = \Omega^{-1}$** .

La conductance G d'une solution se mesure avec une sonde (ou cellule) conductimétrique, constituée de deux électrodes planes de surface S et distantes de ℓ .

La conductance G est proportionnelle à la constante de cellule $\frac{S}{\ell}$, c'est-à-dire $G = \frac{S}{\ell} \sigma$

où σ est la conductivité de la solution. L'unité SI de la conductivité σ est le $S \cdot m^{-1}$, mais σ est souvent exprimée en mS/cm .

La conductivité d'une solution est donnée par la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_{ions} \lambda_{ion} [ion]$

où λ_{ion} désigne la conductivité molaire ionique de chaque ion en solution.

3 Manométrie

Pour une réaction en phase gazeuse (dont la quantité totale de gaz varie), on peut relever la pression totale P au cours du temps.

V Méthodes de détermination de l'ordre

1 Méthode différentielle

On dispose des valeurs de $[R]$ (ou d'une grandeur g reliée à $[R]$) à différents instants t .

On calcule les valeurs de $v = -\frac{1}{\lambda} \frac{d[R]}{dt}$

$$v = k[R]^p \Leftrightarrow \ln v = p \ln[R] + \ln k$$

On trace le graphe de $\ln v$ en fonction $\ln[R]$. On modélise par une fonction affine : $\ln v = a \ln[R] + b$.

- Le coefficient directeur a donne une estimation de l'ordre p .
- L'ordonnée à l'origine b donne une estimation de $\ln k$.

Cette méthode est peu précise et ne permet généralement que d'estimer l'ordre.

2 Méthode intégrale

On dispose des valeurs de $[R]$ (ou d'une grandeur g reliée à $[R]$) à différents instants t . On fait une hypothèse sur l'ordre ($p = 1$ ou 2 en général). On intègre la loi de vitesse dans cette hypothèse et on cherche une fonction de $[R]$ (ou de g) dont le graphe en fonction de t est supposé être une droite.

Ordre	0	1	2
Loi de vitesse intégrée	$[R]_0 - [R] = \lambda kt$	$\ln\left(\frac{[R]_0}{[R]}\right) = \lambda kt$	$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_0} = \lambda kt$
Graphe à tracer	$[R]_0 - [R]$ en fonction de t	$\ln\left(\frac{[R]_0}{[R]}\right)$ en fonction de t	$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_0}$ en fonction de t

Si on obtient une droite, l'hypothèse sur l'ordre est validée. On détermine la constante de vitesse k à partir du coefficient directeur.

3 Méthode des temps de demi-réaction

On dispose des valeurs du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales $[R]_0$. On a établi l'expression du temps de réaction pour les ordres simples :

Ordre	0	1	2
$t_{1/2}$	$\frac{[R]_0}{2\lambda k}$	$\frac{\ln(2)}{\lambda k}$	$\frac{1}{\lambda k [R]_0}$

- Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[R]_0$, alors la réaction est d'ordre 1.
- Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[R]_0$, alors la réaction est d'ordre 0.
- Si $t_{1/2}$ diminue avec $[R]_0$, alors la réaction est d'ordre $p > 1$.
On peut tracer le graphe de $t_{1/2}$ en fonction de $\frac{1}{[R]_0}$; si on obtient une droite la réaction est d'ordre 2.

VI Influence de la température

La constante de vitesse k dépend de la température selon la **loi d'Arrhenius** :

$$\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

où T est la température (en Kelvin), $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et E_a l'**énergie** (molaire) **d'activation** de la réaction.

On peut considérer que E_a ne dépend pratiquement pas de la température, sur les intervalles de température accessibles expérimentalement. En prenant une primitive, on obtient alors :

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + C$$

où C est une constante, d'où

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

RT représente l'énergie (molaire) d'agitation thermique des entités chimiques. La loi d'Arrhenius montre que lorsque $RT \ll E_a$, k et donc v tendent vers 0 : il y a un blocage cinétique de la réaction.

Exemple : on conserve les aliments au frais, ce qui permet de considérablement ralentir les réactions chimiques qui les détériorent.

Pour vérifier la loi d'Arrhenius, on peut tracer le graphe de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Si E_a est bien constante sur l'intervalle de température considéré, on obtient une droite dont le coefficient directeur est $-\frac{E_a}{R}$.