Chapitre T3 :
Cinétique homogène en réacteur fermé

Table des matières

I Notion de vitesse de réaction . . . 2
I.1 Notion de réacteur chimique . . . 2
I.2 Coefficients stœchiométriques algébriques . . . 2
I.3 Vitesse de réaction . . . 3
I.4 Vitesse volumique d'apparition et de disparition . . . 3
I.5 Lien entre vitesse de réaction et vitesse d'apparition/disparition . . . 4
I.6 Cas des gaz . . . 5
II Facteurs influençant sur la cinétique . . . 5
II.1 Vision microscopique . . . 5
II.2 Influence de la concentration . . . 5
II.3 Influence de la température . . . 6
III Détermination d'ordre de vitesse . . . 7
III.1 Cas d'une réaction à un seul réactif . . . 7
a) Méthode intégrale . . . 7
b) Méthode différentielle . . . 8
c) Utilisation du temps de demi-réaction . . . 9
III.2 Se ramener à une réaction à un seul réactif . . . 10
a) Méthode des proportions stœchiométriques . . . 10
b) Méthode de dégénérescence de l'ordre . . . 10
c) Autres... . . . 10
III.3 Aspects pratiques . . . 10

Savoirs-faire

- Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de la variation de concentration des produits ou des réactifs
- Déterminer l'expression de la concentration en fonction du temps pour une réaction d'ordre 0, 1 ou 2
- Déterminer l'expression du temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 0, 1 ou 2
- Déterminer l'unité de la constante cinétique en fonction de l'ordre et inversement
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction à partir de la constante cinétique
- Se ramener à une réaction à un seul réactif en fonction du système étudié

Introduction

Pour étudier une réaction chimique, il est nécessaire de considérer deux aspects :

L'aspect thermodynamique : C'est-à-dire considérer l'énergie du système avant et après la transformation afin de savoir si elle se fait ou non. Pour cela, on utilise la constante thermodynamique de réaction K^o. Lorsqu'une réaction ne se fait pas pour une raison thermodynamique, on dit qu'il y a blocage thermodynamique.

L'aspect cinétique : Une fois qu'il est montré que la réaction est favorable d'un point de vue thermodynamique, il reste à savoir à quelle vitesse elle se déroule. Certaines réactions sont tellement lentes qu'elles ne sont pas observées en réalité. On dit qu'elles sont bloquées cinétiquement.

Une réaction chimique ne peut se dérouler que si la thermodynamique et la cinétique sont favorables. Les aspects thermodynamiques ont été étudiés dans le chapitre T2, place à la cinétique.

I Notion de vitesse de réaction

I.1 Notion de réacteur chimique

Définition: Réacteur

Un réacteur est une enceinte siège d'une réaction chimique. Un réacteur peut-être :

- **Homogène** : Le contenu du réacteur est une seule phase homogène.
- **Uniforme** : L'ensemble des grandeurs intensives sont des constantes dans le réacteur.
- **Isochore :** Le réacteur est de volume constant.

Dans toute la suite de ce cours on se place dans le cas d'un réacteur uniforme de volume constant.

I.2 Coefficients stœchiométriques algébriques

Afin de simplifier les écritures dans la suite, une réaction chimique peut-être écrite à l'aide de coefficients stœchiométriques algébriques, c'est à dire avec un signe. On aura alors comme bilan :

$$\sum_i \overline{\nu_i} A_i = 0$$

avec :

- $\overline{\nu_i} < 0$ pour les réactifs
- $\overline{\nu_i} > 0$ pour les produits

Remarques

- Cela permet également de définir plus simplement l'avancement par :

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,o}}{\overline{\nu_i}}$$

- L'avancement tel que défini pourra être négatif lorsque la réaction évolue en sens indirect. Ainsi, dans le cas général où on ne connait pas a priori le signe de l'avancement (cad si la réaction évolue en sens direct ou indirect), on doit alors vérifier que l'avancement est tel que :

$$\xi \in [-\xi_{max,prod}; \xi_{max,react}]$$

où $\xi_{max,prod}$ est l'avancement maximal calculé à partir des quantités de matière des produits (méthode du "produit limitant") et $\xi_{max,react}$ est l'avancement maximal calculé à partir des quantités de matière des réactifs (méthode du "réactif limitant").

I.3 Vitesse de réaction

Définition: Vitesse de réaction

La vitesse de la réaction est définie par :

$$\mathscr{v} = \frac{d\xi}{dt}$$

Remarque

Il s'agit d'une grandeur extensive car ξ est extensif. Autrement dit, cette vitesse dépend de la taille du système. Elle n'est donc pas adaptée aux comparaisons. On préférera quasi systématiquement utiliser vitesse volumique de réaction, définie ci-après.

Définition: Vitesse volumique de réaction

La vitesse volumique de la réaction est définie par :

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$$

Remarques

- L'unité habituelle de la vitesse volumique de réaction est le $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Cette grandeur est alors intensive et donc plus pratique à manier. C'est elle que l'on considérera et que l'on utilisera dans ce cours. Bien souvent on désigne (à tort car c'est un abus) la vitesse de volumique de réaction par *vitesse de réaction*.

I.4 Vitesse volumique d'apparition et de disparition

Définition: Vitesse volumique d'apparition d'un produit

On définit la vitesse volumique d'apparition d'un produit par :

$$v_i^{app} = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}$$

Dans le cas d'un réacteur isochore, on a donc :

$$v_i^{app} = \frac{d[A_i]}{dt}$$

Remarque

Comme il s'agit d'un produit, cette vitesse est positive. En effet, la concentration du produit augmente au cours du temps donc la dérivée $\frac{d[A_i]}{dt}$ est positive.

Définition: Vitesse de disparition d'un réactif

On définit la vitesse volumique de disparition d'un réactif par :

$$v_i^{disp} = -\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}$$

Dans le cas d'un réacteur isochore, on a donc :

$$v_i^{disp} = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

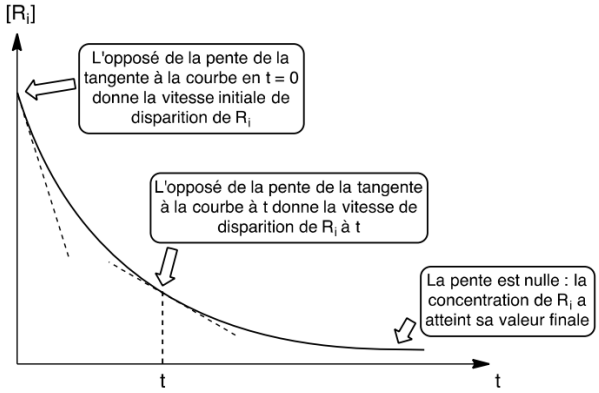
Remarques

— Même remarque, comme il s'agit d'un réactif, sa concentration diminue au cours du temps. Ainsi la dérivée $\frac{d[A_i]}{dt}$ est négative. Ceci est compensé par le signe - et la vitesse de disparition est alors positive.

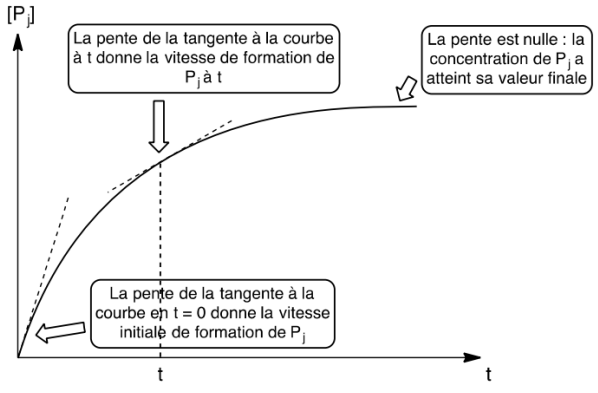
— Pour la vitesse d'apparition et de disparition, on pourrait définir les vitesses extensives par :

$$\mathscr{V}_i = \pm \frac{dn_i}{dt}$$

On peut illustrer ceci graphiquement. On sait en effet que les dérivées exprimées sont les pentes des tangentes sur la courbe C= f(t).



(a) Vitesse de disparition d'un réactif



(b) Vitesse d'apparition d'un produit

I.5 Lien entre vitesse de réaction et vitesse d'apparition/disparition

Notons que dans le cas d'un réacteur de volume constant et homogène, on a, en notant x l'avancement volumique (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\frac{\xi}{V}}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Rappelons le lien entre avancement volumique et concentrations pour toute espèce réactionnelle :

$$x = \frac{[A_i] - [A_i]_o}{\nu_i}$$

D'où :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{d[A_i]}{dt}$$

On obtient donc la relation suivante pour toute espèce réactionnelle :

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{d[A_i]}{dt}$$

Formule

On en déduit pour tout réactif i :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \times v_i^{disp}$$

Et pour tout produit j :

$$v = \frac{1}{\nu_j} \times v_j^{app}$$

Remarque

Les coefficients stœchiométriques utilisés dans la formule précédente ne sont pas algébriques car leur signe a déjà été pris en compte avec la définition de la vitesse d'apparition ou de disparition.

✍ *Pour s'entrainer: Exercices 2,3 et 4*

I.6 Cas des gaz

Dans le cas où des réactifs sont gazeux, pas de panique ! On revient à la définition :

$$v_i^{disp} = -\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt}$$

Et également :

$$\mathscr{V} = \frac{d\xi}{dt}$$

Il y a deux possibilités pour avancer :

— On pose par extrapolation :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

Il s'agit de la concentration d'un gaz, grandeur peu habituelle mais qui néanmoins fonctionne bien *dans la mesure où le volume est constant.* Le reste des calculs est donc inchangé. C'est souvent ce qui est fait naturellement.

— On peut de plus utiliser la loi des gaz parfaits :

$$v_i^{disp} = -\frac{1}{RT}\frac{dP_i}{dt}$$

Cela suppose de travailler à volume et température constantes. L'étude portera alors soit sur la pression partielle soit sur la quantité de matière du gaz considéré.

II Facteurs influençant sur la cinétique

II.1 Vision microscopique

Un réaction chimique est le résultat de chocs entre les molécules qui peuvent conduire à la création et la destruction des liaisons mises en jeu. Lorsque le choc aboutit, il est dit efficace. Un tel choc signifie simplement que les molécules mises en jeu étaient les bonnes, que la géométrie d'approche était la bonne... En bref que tous les voyants étaient au vert. On admet que pour chaque choc, il existe une probabilité non nulle qu'il soit efficace. Et il se déroule de nombreux chocs par seconde en phase fluide. Donc il se produits un certain nombre de chocs efficaces par seconde. Plus cette fréquence est grande, plus la réaction est rapide. Pour accélérer une réaction, on peut donc :

— Augmenter la fréquence totale des chocs, ce qui augmentera donc également la fréquence des chocs efficaces et donc la cinétique de la réaction.

— Augmenter la probabilité qu'un choc soit efficace et donc augmenter la fréquence des chocs efficaces.

On décompose donc les facteurs influant sur la cinétique selon les deux parties suivantes.

II.2 Influence de la concentration

On constate expérimentalement qu'augmenter la concentration des réactifs augmente la vitesse de la réaction. C'est logique : si on augmente la proportion des réactifs, on augmente la chance d'avoir des chocs efficaces car on augmente les probabilités que les *bonnes* molécules se rencontrent. La concentration des réactifs est donc généralement un facteur cinétique important.

Définition: Loi de vitesse

Une réaction admet un ordre si sa vitesse vérifie :

$$v = k \prod_{i=reactifs} [A_i]^{m_i}$$

où :

— k est appelée **constante cinétique de réaction**.

— m_i est **l'ordre partiel** associé au réactif A_i .

On admettra que la plupart des réactions chimiques admettent un ordre qu'il faudra déterminer.

Définition: Ordre global

On appelle **ordre global de réaction** la somme des ordres partiels :

$$m = \sum_i m_i$$

Remarques

— Selon la valeur de l'ordre global, la constante cinétique de réaction prend des unités différentes. Dans les cas m= 0,1 ou 2 on a respectivement $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, s^{-1} ou $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

— Les différents ordres partiels peuvent prendre des valeurs entières ou fractionnaires ; comprises entre 0 et 3 en général.

— Un ordre peut évoluer lors de la réaction. Il se peut qu'une réaction présente un ordre initial mais pas d'ordre courant. Cela reste rare et traduit une évolution mécanistique au cours de la réaction.

✍ *Pour s'entrainer: Exercice 1*

II.3 Influence de la température

La température est un reflet de l'agitation thermique, c'est-à-dire de la fréquence des chocs entre molécules. Ainsi, on comprend qu'augmenter la température augmente la vitesse de la réaction. La relation entre la constante cinétique de réaction et la température est appelée **relation d'Arrhénius**.

Propriété: Loi d'Arrhénius

La constante cinétique de la réaction s'exprime selon :

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

avec :

E_a **:** est l'énergie d'activation d'une réaction, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, c'est-à-dire l'énergie minimale nécessaire pour réaliser une mole de chocs efficaces.

A : est appelé facteur de fréquence ou facteur préexponentiel.

Remarques

— A et E_a ne dépendent pas de la température.

— L'énergie d'activation est toujours positive.

— En TP, afin de ralentir fortement, voire de stopper, une réaction, on peut refroidir. Souvent on ajoute du solvant froid. C'est la trempe chimique (dilution + refroidissement).

— A l'inverse, on chauffe à reflux pour accélérer des réactions.

✍ *Pour s'entrainer: Exercice 4*

III Détermination d'ordre de vitesse

III.1 Cas d'une réaction à un seul réactif

On étudie une réaction avec un seul réactif du type :

$$\nu A \xrightarrow{k} ...$$

On peut alors proposer trois grandes méthodes pour déterminer l'ordre partiel associé au réactif.

a) Méthode intégrale

On peut alors écrire la vitesse de deux façons différentes :

$$v = k[A]^m$$

Et :

$$v = -\frac{1}{\nu}\frac{d[A]}{dt}$$

On peut donc égaliser pour obtenir une équation ne faisant intervenir comme variables que [A] et t :

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m$$

On réalise ensuite la *séparation des variables* :

$$\frac{d[A]}{[A]^m} = -\nu k dt$$

Pour pouvoir continuer la résolution il faut maintenant supposer un ordre. Les hypothèses les plus probables sont 0, 1 ou 2.

Ordre 0 : L'équation se réécrit :

$$d[A] = -\nu k dt$$

On intègre ainsi entre t=0 et t quelconques correspondants aux concentrations respectives $[A]_o$ et $[A]_t$:

$$\int_{[A]_o}^{[A]_t} d[A] = -\nu k \int_o^t d\tilde{t}$$

On obtient finalement :

$$[A]_t = [A]_o - \nu k t$$

Ordre 1 : L'équation se réécrit :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -\nu k dt$$

On intègre ainsi entre t=0 et t quelconques correspondants aux concentrations respectives $[A]_o$ et $[A]_t$:

$$\int_{[A]_o}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\nu k \int_o^t d\tilde{t}$$

On obtient finalement :

$$ln([A]_t) = ln([A]_o) - \nu k t$$

Ordre 2 : L'équation se réécrit :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\nu k dt$$

On intègre ainsi entre t=0 et t quelconques correspondants aux concentrations respectives $[A]_o$ et $[A]_t$:

$$\int_{[A]_o}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\nu k \int_o^t d\tilde{t}$$

On obtient finalement :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_o} + \nu k t$$

Méthode: Méthode intégrale

On utilisera cette méthode dans le cas où l'énoncé fournit un tableau de valeurs de **[A]** en fonction du **temps**. Remarquons que la donnée de toute grandeur reflétant directement [A], telle que l'absorbance par exemple, est satisfaisante.

1) Supposer un ordre (0,1 ou 2)
2) Mener le calcul associé (voir ci-dessus)
3) Effectuer la régression linéaire associée :

	Ordre 0	**Ordre 1**	**Ordre 2**
Régression linéaire	$[A] = f(t)$	$ln([A]) = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$
Ligne à calculer en plus	Aucune	Nouvelle ligne $ln([A])$	Nouvelle ligne $\frac{1}{[A]}$

4) Valider ou non la régression linéaire
5) Si la régression linéaire n'est pas validée, recommencer avec un autre ordre.
6) Exploiter la régression linéaire

✍ *Pour s'entrainer: Exercice 7*

b) Méthode différentielle

Pour cette méthode on s'appuie exclusivement sur la relation :

$$v = k[A]^m$$

On utilise la fonction ln :

$$ln(v) = ln(k) + m \times ln([A])$$

Méthode: Méthode différentielle

On utilisera cette méthode dans le cas où l'énoncé fournit un tableau de valeurs de **v** en fonction du **[A]**. Remarquons que la donnée de toute grandeur reflétant directement [A], telle que l'absorbance par exemple, est satisfaisante.

1) Faire la régression linéaire $ln(v) = f(ln([A])$
2) Valider la régression linéaire
3) Exploiter la régression linéaire y=ax +b
   - $k = e^b$, donc on peut obtenir la constante cinétique
   - m est l'ordre partiel associé à A.

Remarque

Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'expérience des vitesses initiales. Dans cette expérience, on mesure la vitesse initiale de la réaction pour différentes valeurs de concentration initiale. On admettra ensuite que la loi de vitesse n'évolue pas au cours de la réaction.

c) Utilisation du temps de demi-réaction

Définition: Temps de demi-réaction

On appelle **temps de demi-réaction** la durée au bout de laquelle la moitié de l'avancement final a été atteint :

$$\xi_{t_{1/2}} = \frac{\xi_f}{2}$$

On a donc dans le cas d'une réaction quantitative pour le réactif limitant :

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_o}{2}$$

Calculons le temps de demi-vie pour les différents ordres entiers :

— **Ordre 0** :

$$[A]_t = [A]_o - \nu k t$$

Donc pour $t = t_{1/2}$:

$$\frac{[A]_o}{2} = [A]_o - \nu k t_{1/2}$$

Donc :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2\nu k}$$

— **Ordre 1** :

$$ln([A]_t) = ln([A]_o) - \nu k t$$

Donc pour $t = t_{1/2}$:

$$ln(\frac{[A]_o}{2}) = ln([A]_o) - \nu k t_{1/2}$$

Donc :

$$t_{1/2} = \frac{ln(2)}{\nu k}$$

— **Ordre 2** :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_o} + \nu k t$$

Donc pour $t = t_{1/2}$:

$$\frac{2}{[A]_o} = \frac{1}{[A]_o} + \nu k t_{1/2}$$

Donc :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\nu k [A]_o}$$

Méthode: Méthode du temps de demi-réaction

Pour déterminer l'ordre à partir des temps de demi-réaction, on peut regarder si le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale ou non et s'il varie dans le même sens ou non.

	Ordre 0	**Ordre 1**	**Ordre 2**
Formule	$\frac{[A]_o}{2\nu k}$	$\frac{ln(2)}{\nu k}$	$\frac{1}{\nu k [A]_o}$
Sens de variation par rapport à $[A]_o$	Croissant	Indépendant	Décroissant

✍ *Pour s'entrainer: Exercice 8*

III.2 Se ramener à une réaction à un seul réactif

Comme on a vu précédemment, on possède trois méthodes pour déterminer des ordres mais celles-ci ne s'appliquent qu'à un nombre restreint de réactions, celles à un seul réactif. On va voir comment ramener toute réaction à ce cas précis. Le choix de la méthode sera suggéré par les données expérimentales dans l'énoncé. Considérons une réaction à deux réactifs :

$$aA + bB \xrightarrow{k} ...$$

La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B}$$

a) Méthode des proportions stœchiométriques

Cette méthode consiste à introduire tous les réactifs en proportion stœchiométrique. On peut donc ensuite déterminer l'ordre global de la réaction.

On a lorsque les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique :

$$\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$$

On a donc :

$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} = k[A]^{m_A+m_B}\left(\frac{b}{a}\right)^{m_B} = k_{app}[A]^{m_A+m_B}$$

On peut ainsi appliquer les méthodes de détermination d'ordre pour une réaction à un réactif. On détermine alors l'ordre global.

b) Méthode de dégénérescence de l'ordre

Cette méthode consiste à introduire un réactif en large excès. On considère alors que la variation de concentration de ce réactif est négligeable. On peut ensuite déterminer l'ordre partiel de l'autre réactif.

$$v = k[A]^{m_A}\underbrace{[B]^{m_B}}_{Constante} \simeq k_{app}[A]^{m_A}$$

On peut alors appliquer une des méthodes précédentes pour finalement en déduire k_{app} et m_A.

c) Autres...

Bien sur toutes les méthodes ne sont pas recensées ici. Il faut rester attentif à l'énoncé et exploiter toute méthode qui permettrait de garder la concentration d'une espèce constante.

III.3 Aspects pratiques

Pour réussir à déterminer expérimentalement une constante cinétique et les ordres partiels des réactifs de manière expérimentale, il faut se placer dans un cadre qui permette d'exprimer la loi de vitesse en fonction d'une seule concentration uniquement. Une fois que c'est fait, on peut procéder de différentes manières :

- On peut mesurer la concentration du réactif en fonction du temps. Pour cela, soit un réalise un suivi cinétique en temps réel par une méthode permettant de faire des mesures rapides (spectrophotométrie, conductimétrie ou pH-métrie) soit on peut procéder par titrages successifs. Pour cette dernière méthode, il faut prélever un petit volume du milieu réactionnel à différent temps avant de les titrer chacun. Comme un titrage est long il faut stopper la réaction dans chaque échantillon avec une trempe chimique.
- On peut déterminer la vitesse en fonction de la concentration. Souvent, on mesure alors les concentration en fonction du temps par la méthode précédente et ensuite on détermine la vitesse en calculant les pentes des tangentes à la courbe C=f(t).

Remarque

On s'interrogera sur le sens du mot *rapide* dans le contexte expérimental.