

Cinétique formelle en réacteur fermé : détermination d'une loi cinétique expérimentale

La cinétique chimique est l'étude temporelle d'une réaction chimique thermodynamiquement favorisée. Elle peut être se faire en milieu homogène, c'est-à-dire quand il n'y a qu'une seule phase liquide ou gazeuse ; ou hétérogène quand la réaction chimique se fait à l'interface d'un milieu liquide ou gazeux avec un solide.

La réaction peut se faire comme en laboratoire, dans un réacteur fermé, de volume fixe ou bien comme en industrie, dans un réacteur ouvert. Dans un premier temps, on étudiera uniquement le cas des réactions en réacteurs fermés.

I-Ecriture de la vitesse de réaction dans le cas d'un réacteur fermé indéformable

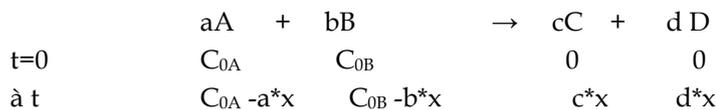
Hypothèses de travail dans le cas d'un système fermé :

1. La transformation est isochore : le volume V du réacteur ne change pas : $V = \text{constante}$
2. Le milieu est uniforme : la composition est la même en tout point du système
3. La température ne varie pas au cours de la transformation : on considère que la réaction se fait dans un bain thermostaté qui permet de maintenir la température du milieu constante et égale à la température du bain.

On rappelle : -l'écriture générale d'une réaction chimique avec les coefficients stœchiométriques algébriques ν_i (« ν_i »):

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

- L'avancement de la réaction s'écrit : $\xi(t) = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{\nu_i}$ ou en concentration : $x = \frac{\xi}{V} = \frac{[A_i] - c_{0i}}{\nu_i}$
- L'écriture d'un tableau d'avancement **que l'on peut écrire en concentration** puisque le volume du milieu est constant :



L'écriture à t_f dépend de l'identification du réactif limitant.

Evolution des concentrations au cours du temps :

1. Définition de la vitesse de réaction, vitesse de disparition d'un réactif, vitesse d'apparition d'un produit

Vitesse de disparition d'un réactif et vitesse d'apparition d'un produit :

La **vitesse de réaction** se définit par l'évolution de l'avancement au cours du temps :



$$v_R = \frac{dx}{dt}$$

Elle se définit donc aussi, à partir des concentrations en réactifs et/ou produits de la réaction

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(C_{0A} - a \cdot x)}{dt} = -a \frac{dx}{dt} \text{ et de même } \frac{d[C]}{dt} = \frac{d(c \cdot x)}{dt} = +c \frac{dx}{dt} \text{ donc}$$

$$v_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$$

2. Définition d'une loi de vitesse

La **loi de vitesse ou loi cinétique** est là pour montrer l'influence des différents paramètres sur la vitesse de réaction.

Quels sont les paramètres pouvant modifier la vitesse d'une réaction ?

1. La concentration des différents composés intervenant dans la réaction : réactifs, produits.
2. La température
3. Le catalyseur qui peut être soit dans la même phase liquide ou gaz, soit dans une phase solide.

Pour une réaction chimique d'équation bilan :



La loi cinétique s'écrit :

$k_{(T)}$ s'appelle **la constante de vitesse** : elle mesure l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

$[A_i]$ représente la **concentration en composés stables** : il y a toujours les réactifs, quelques fois les produits et les catalyseurs.

Si aucune précision n'est donnée, on envisagera d'abord, dans une première hypothèse, que la loi de vitesse ne dépend que des réactifs.

α_i : ordre partiel pour le réactif A_i . C'est lui qui mesure l'influence de la concentration du réactif A_i sur la vitesse de réaction. Cet ordre n'a pas de lien avec le coefficient stœchiométrique : c'est une grandeur expérimentale.

On définit l'ordre global de la réaction comme la somme des ordres partiels : $\alpha = \sum_i \alpha_i$

Exemples : Ecrire la loi de vitesse associée et définir l'ordre global associé dans les deux cas suivants :

- La réaction des ions hydroxyde sur le 2-chloro-2-méthylpropane admet un ordre 1 par rapport au composé organique et un ordre 0 pour les ions hydroxyde.

- L'ordre partiel par rapport au monoxyde de carbone est de 1 et celui du dichlore est de 3/2 pour la réaction de formation du phosgène $\text{COCl}_{2(g)}$ à partir de $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}$

Conclusion : La vitesse de réaction dépend de plusieurs paramètres. Pour pouvoir tous les étudier pour les déterminer, on va devoir en faire varier un seul à la fois.

II-Influence de la température sur la vitesse de réaction

L'influence de la température se mesure à travers la constante de vitesse k .

En général, quand la température augmente, la constante de vitesse augmente.

Expérimentalement, on montre que $\ln k$ est une fonction affine de $1/T$, inverse de la température.

Une loi mise en place en 1889 par Svante August Arrhénius a permis de valider ces résultats expérimentaux. Elle porte le nom de loi d'Arrhénius :



Définition de l'énergie d'activation :

III- Influence de la concentration en réactifs

1. Comment se ramener à l'étude d'un seul paramètre « concentration » ?

1.1. Méthode de la dégénérescence de l'ordre

On peut se ramener à l'étude de l'influence d'un seul réactif noté A en maintenant les autres concentrations quasiment constantes. En fait, on se place dans des conditions expérimentales particulières dans lesquelles le réactif étudié A est le réactif limitant et la variation de concentrations des autres réactifs reste faible et donc négligeable devant l'évolution du réactif limitant.

On appelle α l'ordre par rapport au réactif A et β l'ordre par rapport au réactif B : l'ordre global est donc de $\alpha + \beta$.

Si on se place dans des conditions telles que $[B] \gg [A]$ alors :

- A est le réactif limitant,
- La concentration en B ne varie quasiment plus
- Expression de $v_R =$

On a alors, dégénérescence de l'ordre par rapport à B. L'ordre global de la réaction se simplifie de $(\alpha + \beta)$ à β .

⇒ **On détermine ainsi l'influence du seul corps de composition variable, A, sur v_R .**

En faisant l'étude opposée, $[B] \gg [A]$, on fera une dégénérescence par rapport à B, et on mesurera l'influence du composé A sur v_R .

1.2. Etude de la réaction dans les proportions stœchiométriques

Si on place les réactifs dans les proportions stœchiométriques alors, leurs concentrations s'expriment en fonction d'une seule inconnue : l'avancement de la réaction.

Exemple : Réaction d'oxydation des ions iodures sur les ions peroxodisulfates : Donner l'expression de la loi de vitesse en fonction de x , c_0 , α et β quand la réaction se fait **dans les proportions stœchiométriques**.



expression de la loi de vitesse dans les cond.stoechio. :

CONCLUSION FONDAMENTALE :

Avant de se lancer dans une étude cinétique quelconque, il faut étudier les conditions opératoires de l'étude pour identifier les paramètres qui varient.

Maintenant, on sait se ramener expérimentalement à l'influence d'un seul paramètre concentration sur la loi de vitesse. Aussi, il nous faut déterminer l'influence d'un seul réactif sur la vitesse de réaction v_R .

2. Comment déterminer la valeur d'un ordre partiel ?

2.1. Méthode différentielle : cas d'un tableau de mesures $v_R=f([A])$

Si on est capable de déterminer la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du réactif A alors :

$$\text{Puisque } v = k[A]^\alpha \text{ alors } \ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$$

On a ainsi linéarisé l'expression de la vitesse v, pour trouver l'équation d'une droite $y = ax + b$, avec :

$$y = \ln v ; x = \ln [A] \text{ (les données de l'exercice)}$$
$$a = \alpha ; b = \ln k \text{ (ce que l'on cherche)}$$

Remarque : C'est souvent aux premiers instants de la réaction que cette étude peut être menée, on parle alors de vitesse initiales et d'ordre initial puisque les concentrations mises en jeu sont les concentrations initiales.

2.2. Méthode intégrale (la plus courante)

Quand la donnée étudiée expérimentalement est : l'évolution de la concentration en réactif A au cours du temps.

Alors, il nous faut passer d'une loi cinétique définie par la vitesse en une loi cinétique fonction de la concentration et du temps.

Mise en équation :

Elle correspond à l'égalité :

« Définition de V_R à partir du réactif mis en jeu » = « expression de la loi de vitesse »

$$V_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \text{ ou } \frac{d[A]}{dt} + ak[A]^\alpha = 0$$

avec a = coefficient stœchiométrique du réactif A dans l'équation étudiée : $aA \rightarrow$

Mais la résolution de cette équation différentielle dépend de la valeur de α que nous cherchons...

Il va falloir :

- 1. Poser une hypothèse sur la valeur de α , hypothèse que nous choisissons grâce à une étude théorique menée en parallèle (cf. Chapitre suivant).
- 2. Résoudre ensuite l'équation différentielle et trouver une équation mathématique linéarisée qui nous comment évolue [A] en fonction du temps t.
- 3. Valider cette équation mathématique par les mesures expérimentales.

On regardera à chaque fois :

- L'**unité de la constante de vitesse k**, sachant que l'unité de la vitesse de réaction est en mol.L⁻¹s⁻¹
- L'expression littérale du **temps de demi-réaction** défini par le temps au bout duquel la moitié du réactif a été consommé : ainsi, A $t=t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{C_{0A}}{2}$

On remplacera t par t_{1/2} et [A] par C_{0A}/2 dans l'expression de [A]=f(t) pour avoir une expression littérale de t_{1/2} caractéristique de chaque ordre.

Dans le cas où il n'y pas encore d'étude théorique, il existe **3 hypothèses classiques** à essayer avant toute autre valeur : 0, 1 et 2.

2.2.1. Résolution dans le cas d'un ordre 0

Donc si, [A] est une fonction affine du temps, alors **l'hypothèse α=0 est validée** et la pente de la droite obtenue nous permet de calculer k.

Résolution dans le cas d'un ordre partiel égal à 1

Donc, si $\ln[A]$ est une fonction affine du temps, alors l'hypothèse d'un ordre $\alpha=1$ est validée.
La constante de vitesse k est calculée à partir de la pente m .

Résolution dans le cas d'un ordre 2

Si $\frac{1}{[A]}$ est une fonction affine du temps, alors l'hypothèse de l'ordre 2 est validée et la pente de la droite nous permet de calculer k .

2.3. Suivi de réaction

Le problème est donc bien de suivre l'évolution de la concentration de A au cours du temps.

En effet, **toutes les lois cinétiques s'expriment en fonction de la concentration en réactif** c'est-à-dire $(c_0 - ax)$ avec a , coefficient stœchiométrique de A. Or il n'est pas toujours aisé de déterminer la concentration en réactif au cours du temps. Il faudra donc toujours chercher une **relation de proportionnalité entre la grandeur mesurée et la concentration en réactif intervenant dans la loi cinétique**.

2.3.1. Quelles grandeurs peuvent être mesurées ?

La grandeur mesurée au cours du temps dépend des propriétés physico-chimiques des réactifs et produits :

- S'il y a une ou plusieurs espèces colorées dans le milieu, on choisira de suivre l'absorbance.
- S'il y a modification des porteurs de charges au cours de la réaction (création ou disparition d'ions par exemple), on choisira de suivre la conductance de la solution.
- Si la réaction se fait en milieu gazeux, on peut suivre la pression totale du système.
- Si une espèce est facilement dosée, on fera des prélèvements à des intervalles de temps réguliers, et on déterminera un volume équivalent.
- Si on travaille avec des molécules chirales, ayant une activité optique, on pourra suivre le pouvoir rotatoire de la solution.

Toutes ces grandeurs sont des grandeurs additives : elles s'expriment comme des combinaisons linéaires fonction de la concentration de chaque espèce. Dans tous les cas, on pourra trouver une relation de proportionnalité avec l'avancement de la réaction.

Grandeur mesurée	Expression littérale de la grandeur mesurée
Absorbance	$A = \sum_i \varepsilon_i c_i l$
Conductance	$\gamma = \sum_i \lambda_i c_i l$
Pression totale	$P = \sum_i P_i = \sum_i c_i \frac{RT}{V}$
Pouvoir rotatoire	$\alpha = \sum_i [\alpha]_i c_i l$

2.3.2. Exploitation des mesures

On appelle X la grandeur mesurée : X_0 est son expression littérale à l'instant $t=0$; X_t est son expression littérale à l'instant t et X_f sa valeur finale. Ces expressions seront écrites à côté du tableau d'avancement de manière à faire apparaître l'avancement x .

On note Y et Y_0 les combinaisons de X_0 , X_t et X_f telles que : $Y = \lambda^*(c_0 - ax)$ et $Y_0 = \lambda^*c_0$. λ est la constante de proportionnalité.

Partons d'un exemple : suivi spectrophotométrique de l'isomérisation de l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ sachant qu'à la longueur d'onde choisie, les deux diastéréoisomères Z et E absorbent avec respectivement un coefficient d'extinction molaire ε_Z et ε_E .

	$C_6H_5-N=N-C_6H_5 (Z) \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 (E)$	Expression absorbance $A = \sum_i \epsilon_i * c_i * l$
t=0	C_0	0
A t	C_0-x	x
A t _F	0	C_0

On a : $A_f - A_0 = x * l * (\epsilon_E - \epsilon_Z) \Rightarrow$ On s'est ramené à une grandeur proportionnelle à x moyennant le terme multiplicatif $l * (\epsilon_E - \epsilon_Z)$ que l'on ne connaît pas.

On doit pouvoir exprimer ce terme multiplicatif à partir de la grandeur mesurée ici A en utilisant les expressions de A_0 et A_f .

En effet, $A_f - A_0 = C_0 * l * (\epsilon_E - \epsilon_Z)$.

On a ainsi :

Expression de	x	$C_0 = [A]_0$	$C_0 - x = [A]$
En fonction de l'absorbance	$\frac{A_t - A_0}{l * (\epsilon_E - \epsilon_Z)}$	$\frac{A_f - A_0}{l * (\epsilon_E - \epsilon_Z)}$	$\frac{(A_f - A_0) - (A_t - A_0)}{l * (\epsilon_E - \epsilon_Z)} = \frac{A_f - A_t}{l * (\epsilon_E - \epsilon_Z)}$
Relation ordre 1	$\ln([A]) = \ln(C_0 - x) = \ln C_0 - a * k * t$ devient		$\ln(A_f - A_t) = \ln(A_f - A_0) - a * k * t$
Relation ordre 2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[C_0 - x]} = \frac{1}{C_0} + a * k * t$ devient		$\frac{1}{A_f - A_t} = \frac{1}{A_f - A_0} + \frac{a * k}{(l * (\epsilon_E - \epsilon_Z))} * t$

Comment trouver λ ?

- On fait le tableau d'avancement de la réaction.
- On exprime de manière littérale la grandeur mesurée X et ses expressions à t=0, à t et à t_∞.
- **On développe, l'expression de la grandeur mesurée X_t à l'instant t.**
- **On retrouve dans cette expression l'expression de X₀ et on met en facteur l'avancement x.**
- On a alors **X_t - X₀ proportionnel à x**. c'est-à-dire $X_t - X_0 = \lambda * x$
- Maintenant on cherche $X_t - X_0 = \lambda * C_0$.
- Par différence $(X_t - X_0) - (X_t - X_0) = \lambda * (C_0 - x)$ avec (C₀-x), concentration du réaction [A].

IV. Les réactions équilibrées

Bilan matière d'une réaction équilibrée $A \rightleftharpoons B$ avec les deux réactions, directe et inverse, d'ordre 1

$A \rightarrow B$ réaction directe de constante de vitesse k_1 ;

$B \rightarrow A$ réaction inverse de constante de vitesse k_{-1}

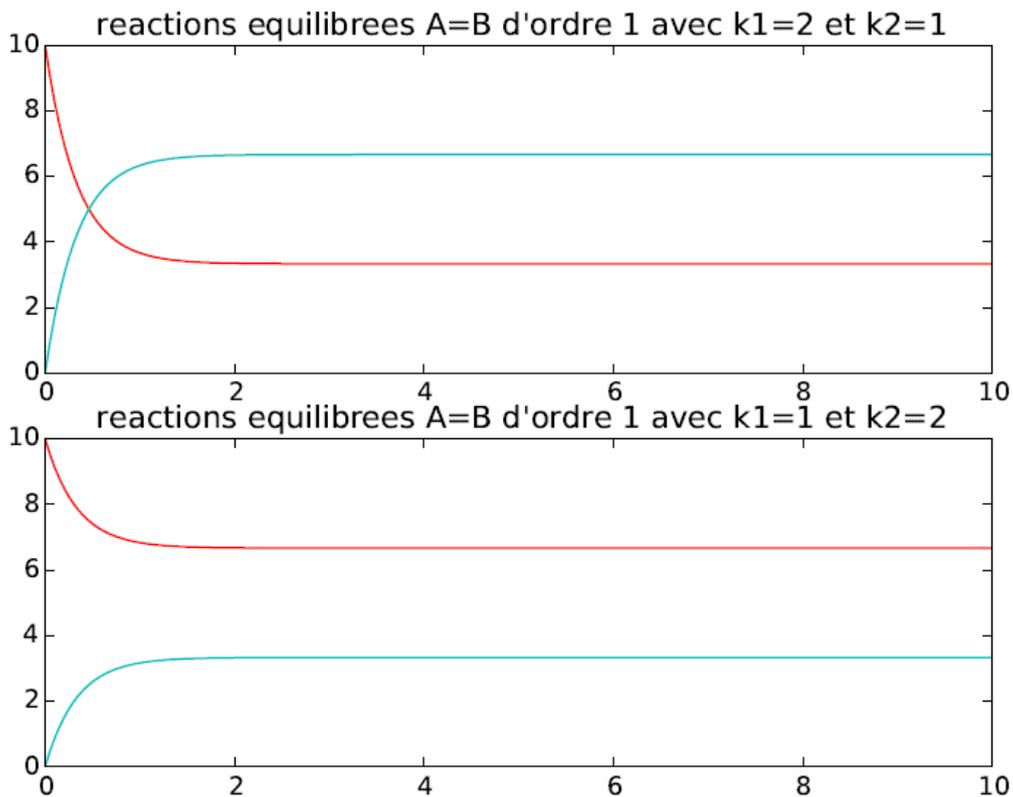


Définition de v_1 , la vitesse de la réaction directe :

Définition de v_{-1} , la vitesse de la réaction inverse :

Expression de $\frac{d[B]}{dt} =$

Utilisation du temps t_∞ où l'équilibre est atteint :



V. Les réactions successives : cas de deux réactions d'ordre 1

Schéma réactionnel : $A \longrightarrow B \longrightarrow C$

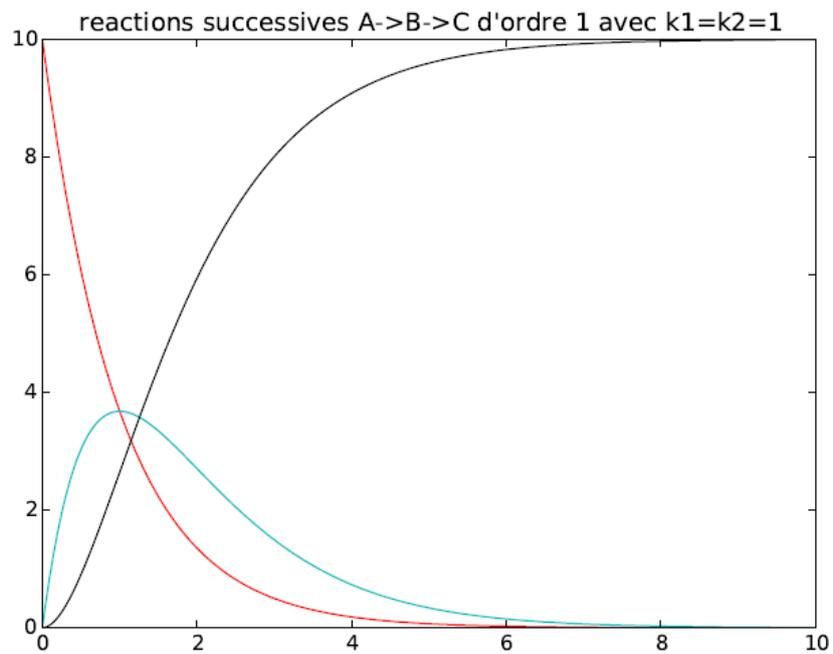
A $t=0$

A t

A $t\infty$

Expression des vitesses :

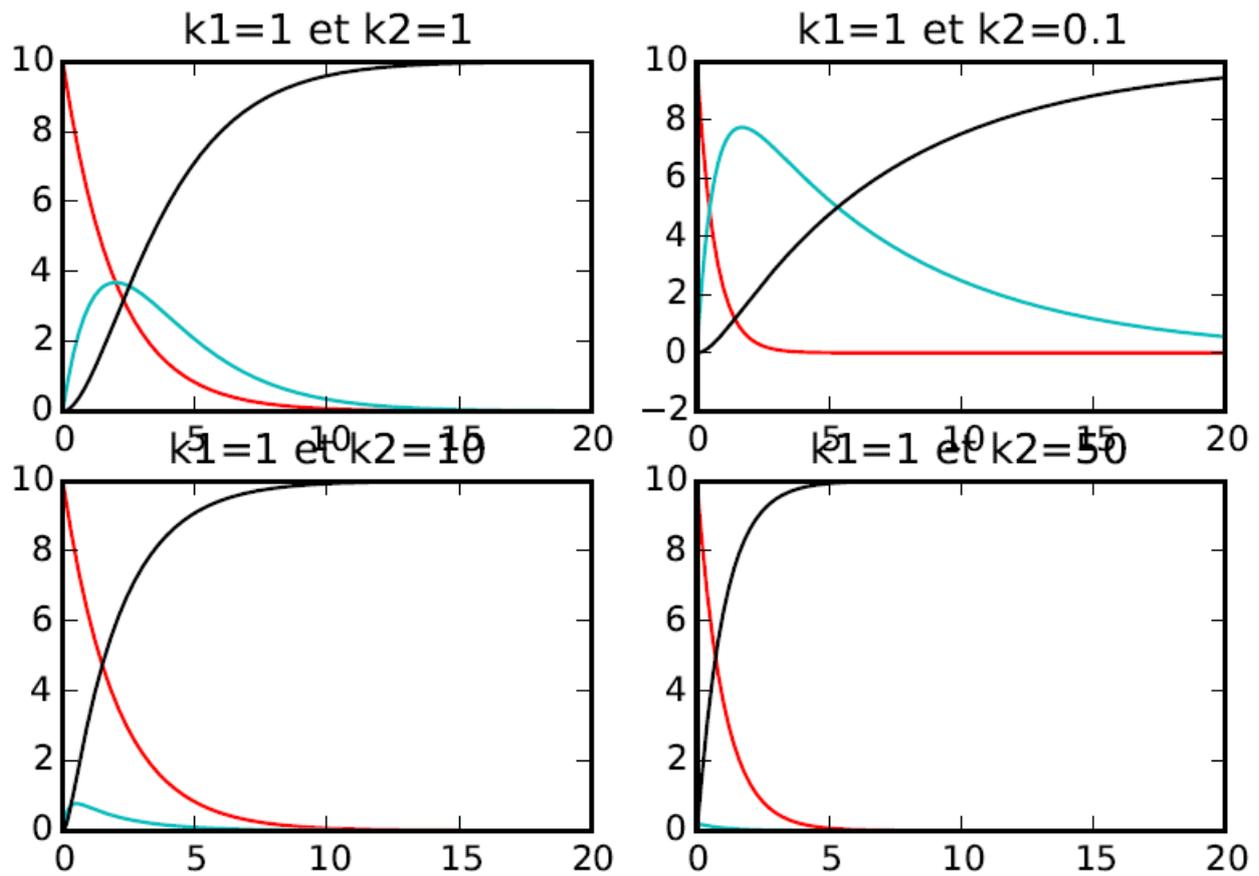
Cas général : $k_1=k_2=1$



Analyse :

Cas où $k_1 \neq k_2$

Plusieurs cas possibles



Analyse et conclusion :

Définition de l'AEQS : Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire :

Définition : Réaction cinétiquement déterminante :