

Transformation de la matière TM2 Evolution temporelle d'une réaction chimique

I Définition : 1
 1.) Réacteur: 1
 2.) Vitesses de disparition et de formation 2
 3.) Vitesse de réaction 3
 II Ordre d'une réaction 4
 1.) Loi expérimentale de vitesse: 4
 2.) Loi de Van't Hoff: 4
 III Réactions d'ordre simple 0, 1, 2 4
 IV Détermination de l'ordre d'une réaction 5
 1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps 5
 2.) Résumé des méthodes étudiées 6
 V Facteurs cinétiques 7
 1.) Influence de la température : Loi d'Arrhenius 7
 2.) Autres facteurs cinétiques 7
 VI Exemple : 8



La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps ; Elle comprend deux domaines d'étude : l'étude des vitesses de réaction et celle des mécanismes réactionnels, qui n'est pas au programme

I Définition :

1.) Réacteur:

Le réacteur est le lieu de la réaction. Il est de volume V variable.

Il est supposé :

fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur. *mais échange d'E*

de composition uniforme : la quantité de matière de chaque constituant par unité de volume est la même en tout point du réacteur à l'instant t. *→ on mélange en continu*

<u>Réaction chimique</u> :	$\alpha_1 A_1 + \dots$	$\alpha_i A_i$	=	$\alpha_1' A_1' + \dots$	$\alpha_i' A_i'$
A t=0 :	n_{i0}	n_{i0}		n'_{i0}	n'_{i0}
A t. :	$n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$	$n_i = n_{i0} - \alpha_i \xi$		$n'_i = n'_{i0} + \alpha_i' \xi$	$n'_i = n'_{i0} + \alpha_i' \xi$

Avancement de la réaction

$$\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

md

2.) Vitesses de disparition et de formation

Vitesse (instantanée) volumique de disparition du réactif A_i $v_i(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

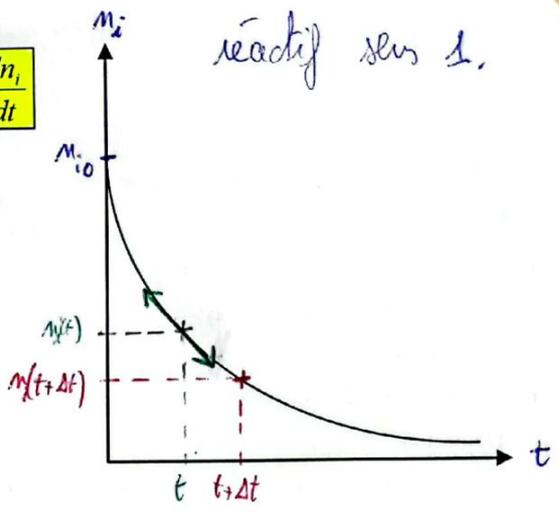
réaction sens directe (1)

mol.s⁻¹.m⁻³ (en SI)
mol.s⁻¹.L⁻³ (en X)

$\frac{dn_i}{dt} < 0$ ($n_i \searrow$)

signe $\ominus \Rightarrow v_i > 0$

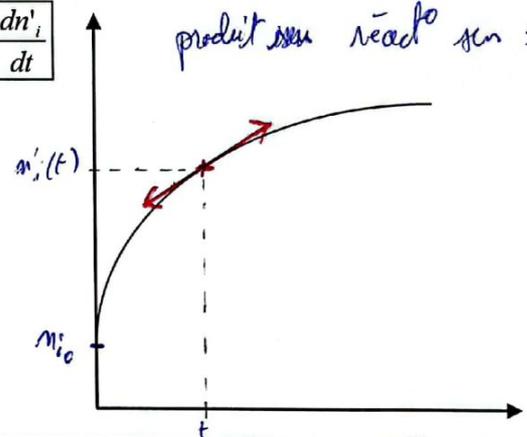
Rq: $\left(\frac{dn_i}{dt}\right)(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{n_i(t+\Delta t) - n_i(t)}{\Delta t} \right]$



Vitesse instantanée volumique de formation du produit A'_i $v'_i(t) = +\frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$

mol.s⁻¹.m⁻³ (en SI)
mol.s⁻¹.L⁻³ (en X)

produit sens réaction sens 1



Hypothèses : On suppose la réaction **isochore** : Réacteur de volume V constant, et le système **monophasé** : Un seul état physique liquide (ou gazeux) pour pouvoir définir des moles par litre de gaz ou de liquide.

Vitesse de disparition du réactif A_i

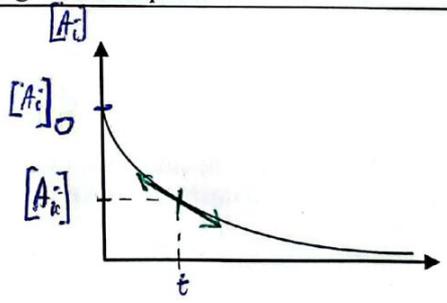
$v_i(t) = -\frac{d[A_i]}{dt}$

$[A_i] = \frac{n_i}{V}$ réactif

$\Rightarrow \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$ si $V = cte$

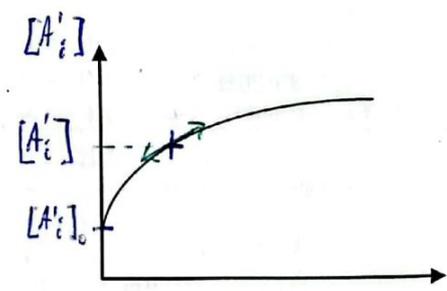
mol.s⁻¹.m⁻³ ou mol.s⁻¹.L⁻³ (en X) $v_i(t) = -\frac{d[A_i]}{dt}$ mol.l⁻¹ (en X) = mol.m⁻³ (en SI)

Réaction sens 1: $[A_i] \searrow \Rightarrow \frac{d[A_i]}{dt} < 0 \Rightarrow v_i > 0$



Vitesse de formation du produit A'_i

$v'_i(t) = +\frac{d[A'_i]}{dt}$



3.) Vitesse de réaction

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

$v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$ (réactifs)

$v = +\frac{1}{\alpha'_i} \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$ (produits)

Pour un système isochore monophasé

$v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ (réactifs)

$v = +\frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$ (produits)

Démonstration :

① $\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = -\frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$

$\Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt} = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt}$

car $\alpha_i, \alpha'_i, n_{i0}$ et n'_{i0} sont const.

Produit :

① $\Rightarrow \frac{dn'_i}{dt} = \alpha'_i \frac{d\xi}{dt}$

Or $v'_i = \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt} = \frac{\alpha'_i}{V} \frac{d\xi}{dt}$

Réactif :

① $\Rightarrow \frac{dn_i}{dt} = -\alpha_i \frac{d\xi}{dt}$ Or $v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

$\Rightarrow v_i = +\frac{\alpha_i}{V} \frac{d\xi}{dt}$

Vitesse de réaction

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

② $v = \frac{v_i}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_i} \left(-\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \right)$ ②

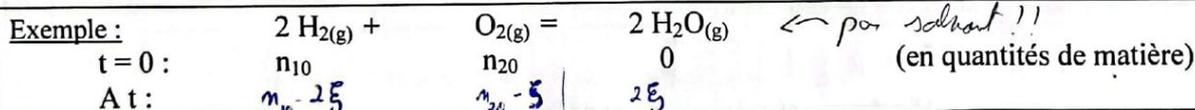
③ $v = \frac{v'_i}{\alpha'_i} = \frac{1}{\alpha'_i} \left(\frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt} \right)$

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

④ $v = \frac{v_i}{\alpha_i} = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ réactif

$v = \frac{v'_i}{\alpha'_i} = +\frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$ produit

Pour toute la suite du cours, on ne s'intéresse qu'à des systèmes isochores monophasés.



Vitesse de réaction :

$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ réactifs

$v = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$ produits

Vitesse de disparition réactifs

$v_{\text{H}_2} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} \quad v_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$

Vitesse de formation produits

$v_{\text{H}_2\text{O}} = +\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

Vitesse de réaction en fct de ξ

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

II Ordre d'une réaction

Hypothèse : Système fermé Réaction totale à température constante

1.) Loi expérimentale de vitesse:

Une réaction admet un ordre si sa loi expérimentale de vitesse peut se mettre sous la forme : $v = k \prod [A_i]^{p_i}$

$k(T)$: constante de vitesse, ne dépend que de la température T.

p_i : ordre partiel par rapport au constituant A_i . Entier ou rationnel ≥ 0

$p = \sum p_i$: ordre global de la réaction.

2.) Loi de Van't Hoff:

Une réaction suit la loi de Van't Hoff lorsque les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques dans l'expression de la vitesse. La réaction est dite aussi d'ordre simple. $v = k \prod [A_i]^{a_i}$

Exemples :

Unité de k dépend de p ex: 0, 1, 2, 1/2, 3/2, 5/2

① Synthèse du phosgène $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow COCl_{2(g)}$ Loi expérimentale de vitesse : $v = k[CO][Cl_2]^{3/2}$

Vitesse de réaction
 def $v = -\frac{d[CO]}{dt} = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt}$

La réaction admet un ordre :
 ordre partiel $1/CO$ et de $3/2/Cl_2$
 ordre global $p = 1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$
 cette réaction ne suit pas la loi de Van't Hoff
 car ordre partiel \neq coeff stœchiométrique

② $2 NO_{2(g)} \rightarrow 2 NO_{(g)} + O_{2(g)}$ suit la loi de Van't Hoff

Van't Hoff : $v = k [NO_2]^2$
 Def $v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = +\frac{d[O_2]}{dt}$

③ $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$ suit la loi de Van't Hoff

Van't Hoff : $v = k [H_2] [I_2]$
 Def : $v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$

Remarques :

1) Toutes les réactions n'admettent pas nécessairement un ordre au cours du temps.

Exemple : $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2 HBr_{(g)}$ admet comme loi expérimentale de vitesse : $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$

$[HBr]$ intervient dans v si le produit intervient
 \Rightarrow la réaction n'admet pas d'ordre
 Si $[HBr](t=0) = 0$ dans $v(t=0) = k[H_2](t=0)[Br_2]^{1/2}(t=0)$

2) Dégénérescence de l'ordre : $A + B \rightarrow AB$ admet comme loi expérimentale de vitesse : $v = k[A]^a[B]^b$

Réaction qui admet un ordre $a//A, b//B$
 ordre global $p = a + b$
 (exp) $[A] \gg [B]$
 \Rightarrow au cours de l'exp, $[A]$ semble de $[A] = [A](t=0)$
 $\Rightarrow v = k [A]^a [B]^b$
 $k_{app} = k [A]^a$ cste apparente de vitesse
 $\Rightarrow v = k_{app} [B]^b$
 l'ordre global apparent est b .
 on dit qu'elle est dégénérée.

III Réactions d'ordre simple 0, 1, 2