

Transformation de la matière

Chapitre 2 : Cinétique en réacteur fermé

Savoir	Savoir faire
Vitesse molaire volumique v	Exprimer v en fonction de l'avancement ou d'une concentration
Loi de vitesse : expression de la vitesse v en fonction des concentrations et des ordres partiels	Exprimer une loi de vitesse
Méthode d'Ostwald	Appliquer la méthode d'Ostwald pour simplifier une loi de vitesse
Méthode différentielle pour déterminer un ordre partiel	Appliquer la fonction \ln à la loi de vitesse et déterminer l'ordre partiel
Méthode intégrale pour vérifier un ordre partiel	Supposer un ordre partiel, intégrer l'équation différentielle et vérifier que le tracé obtenu correspond aux données
Temps de demi-réaction	Exprimer et calculer un temps de demi-réaction
Loi d'Arrhénius	Appliquer la loi d'Arrhenius pour calculer la constante de vitesse k ou l'énergie d'activation E_a .

Introduction

Connaître la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est de toute première importance dans toutes les applications de la chimie.

La maîtrise de la vitesse de réaction est fondamentale pour un bon usage des substances chimiques et éviter des catastrophes : emballement des réactions, explosions.

Exemple : $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. On a $v = \frac{A \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{B \cdot [\text{H}_2] + C - D \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]}$



https://youtu.be/RudCaJB_Xx4

I) Vitesse d'une réaction chimique

1) Système étudié

Dans toutes les réactions étudiées :

- le réacteur est **fermé** : il n'y a pas de pertes de matière.
- la composition est **uniforme** : la composition est la même en tout point du réacteur. L'agitation par l'agitateur magnétique permet de s'en assurer en TP.

2) Vitesse molaire volumique

La définition de la vitesse molaire volumique v est : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$

Unité :

Autre expression : La définition de l'avancement molaire ξ permet d'exprimer la vitesse de réaction en fonction des concentrations :

3) Vitesse volumique de consommation et de formation

Soit une réaction modélisée par l'équation-bilan : $a A + b B = c C$.

Les vitesses volumiques s'expriment :

4) Mesures de vitesses volumiques de réaction :

Il faut accéder aux mesures des concentrations en fonction du temps. Il existe pour cela plusieurs méthodes :

- **Méthodes chimiques** : Elle a lieu en deux étapes :
 - Il faut arrêter la réaction à l'aide d'une trempe. Il s'agit d'un refroidissement brutal et une forte dilution du milieu.
 - Il faut doser les espèces présentes à l'aide d'un titrage.
- **Méthodes physiques** : On suit un paramètre physique à l'aide d'une électrode, d'un capteur, d'une sonde etc. en fonction du temps. Le paramètre mesuré doit dépendre des concentrations.

II) Influence des concentrations

1) Quelles sont les concentrations mises en jeu ?

Lors d'une réaction chimique, la vitesse d'une réaction va dépendre des réactifs :

- De leur quantité : plus les réactifs sont présents et plus ils ont de chance de se « rencontrer » pour réagir.
- Du type de collision : les chocs entre molécules doivent être assez impactants pour rompre et créer des liaisons et ainsi former les produits.

2) Loi de vitesse

Soit la réaction : $aA + bB = C$. La vitesse volumique molaire v s'exprime alors en fonction des concentrations des **réactifs** :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad .$$

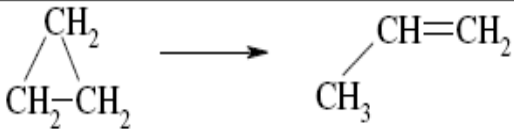
La relation fait apparaître les **ordres partiels** relatifs à chaque réactif : p et q .

On utilise souvent l'**ordre global** n de réaction qui correspond à la somme des ordres partiels.

Exemples : Ecrire les lois de vitesse des réactions suivantes :



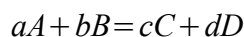
Exemples de lois de vitesses :

Réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	ordre global cour.	ordre global initial
$S_2O_8^{2-} + 2I^- \xrightarrow{\text{solvant } H_2O} 2SO_4^{2-} + I_2$	$v = k_1 [S_2O_8^{2-}] [I^-]$	2	2
$OH^- + C_2H_5Br \xrightarrow{\text{solvant } H_2O} C_2H_5OH + Br^-$	$v = k_2 [OH^-] [C_2H_5Br]$	2	2
	$v = k_3 [C_3H_6]$	1	1
$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + HCHO$	$v = k_4 [CH_3OCH_3]^2$	2	$\frac{3}{2}$
$2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$	$v = k_5 [N_2O_5]$	1	1
$2 NO + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O + N_2$	$v = k_6 [NO]^2 [H_2]$	3	3
$2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	$v = k_7 [NO]^2 [O_2]$	3	3
$2 SO_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2 SO_3$	$v = k_8 [SO_2] [SO_3]^{-\frac{1}{2}}$	Pas d'ordre	Pas d'ordre
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$	$v = \frac{k [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$	Pas d'ordre	$\frac{3}{2}$

3) Méthode de détermination des ordres partiels

Méthode d'Ostwald

Soit la réaction :



Alors la vitesse volumique s'exprime :

$$v = k[A]^p[B]^q \quad .$$

On choisit alors un réactif **en très large excès** par rapport à l'autre. Si $[B] \gg [A]$ initialement, alors au fur et à mesure de la réaction, les deux concentrations vont diminuer, mais celle de $[B]$ va rester quasiment la même qu'au début. On peut alors écrire :

L'intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'influence de la concentration de l'espèce la plus concentrée.

Méthode différentielle

Une fois que la vitesse ne dépend plus que d'une concentration (celle de A), il reste à déterminer l'ordre partiel p. Par définition :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_{app}[A]^p \quad .$$

On utilise souvent le tracé suivant :

Méthode intégrale

Cette méthode est beaucoup moins général que la méthode différentielle et va permettre de **vérifier** un ordre partiel.

Soit :

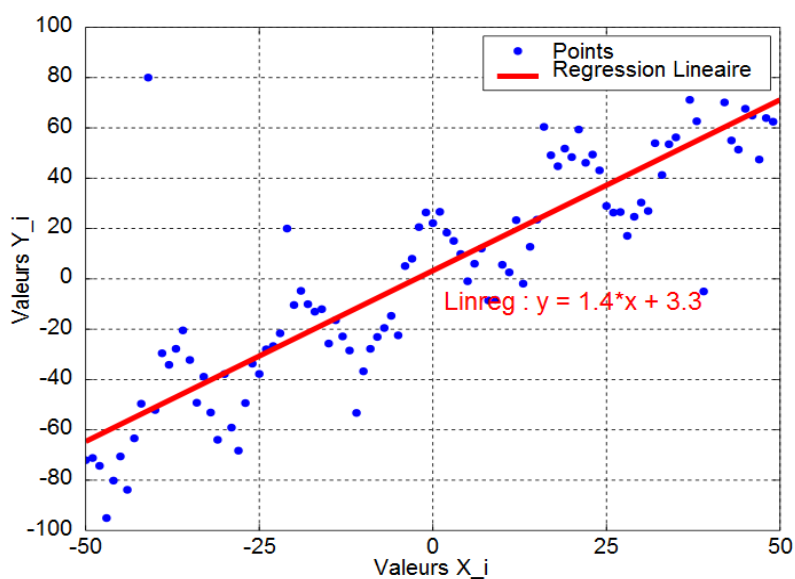
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_{app} [A]^p$$

On fixe une ordre à p et on intègre la loi ensuite. Un tracé suivi d'une régression linéaire permet de vérifier si l'ordre p est valide.

Exemple : $p = 0$

Méthode : Régression linéaire

Le but d'une régression linéaire est de **trouver l'ajustement d'une droite** à une nuage de points. Sur cet exemple de tracé de $Y_i = f(X_i)$:



Le traitement des valeurs expérimentales (les différents points), par régression linéaire donne une droite qui essaie de passer au plus près de chaque point.

Plus les points sont rapprochés de la droite et meilleure est la régression linéaire.

Outils :

- Calculatrices
- Tableur : excel, libre office...
- Python

III) Etude de quelques cinétiques d'ordre simple

1) Expressions de la vitesse

Soit la réaction : $aA = \text{produits}$

On peut exprimer v de 2 manières différentes :

2) Cinétique d'ordre 0

Pour cette cinétique, on se ramène à la résolution de l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_{app}$$

En intégrant par rapport au temps, on obtient la relation suivante :

$$[A] = -a \cdot k_{app} \cdot t + Cste$$

On utilise la condition initiale suivante pour déterminer la Cste :

$$[A](t=0) = [A]_0$$

On en déduit :

$$\boxed{[A] = [A]_0 - a \cdot k_{app} \cdot t}$$

Tracé :

3) Cinétique d'ordre 1

Pour cette cinétique, on se ramène à la résolution de l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_{app} \cdot [A]$$

Résolution :

Tracé :

4) Cinétique d'ordre 2

Pour cette cinétique, on se ramène à la résolution de l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_{app} \cdot [A]^2$$

Il s'agit d'une équation différentielle **non linéaire** du premier ordre à coefficient constant. La résolution est donc plus compliquée !

Méthode : Séparation des variables

On sépare les variables temps et concentrations de chaque côté de l'égalité.

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot [c]^n$$

On applique cette méthode à la résolution de l'équation différentielle :

Tracé :

5) Détermination de l'ordre

Un tracé d'une grandeur dépendant de la concentration en fonction du temps permet de vérifier l'ordre.

Ordre	0	1	2
Tracé			

6) Temps de demi-réaction

Par définition, le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la consommation de la moitié d'un réactif donné.

Cinétique d'ordre 0 :

Cinétique d'ordre 1 :

Cinétique d'ordre 2 :

IV) Influence de la température

1) Loi d'Arrhenius

Il s'agit d'une loi **empirique** (basée sur l'expérience) qui donne l'influence de la température sur l'expression de la constante de vitesse k.

Expression de la loi d'Arrhenius :

Facteur de fréquence A(ou pré exponentiel)

Ce facteur est lié à la **fréquence des collisions et à la force des chocs**.

Plus le facteur de fréquence est élevé et plus la cinétique de réaction augmente.

Energie d'activation Ea

L'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour pouvoir effectuer la réaction.

Exemples :

Réaction	E _a (kJ/mol)
$\text{NO} + \text{Cl}_2 = \text{NOCl} + \text{Cl}$	85
$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_6\text{H}_{10}$	115
$\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$	9,3

2) Diagramme d'énergie

Dans un diagramme d'énergie , on va représenter l'énergie potentielle des différentes molécules présentes dans le milieu en fonction des **coordonnées réactionnelles (CR)** : ensemble des longueurs et angles de liaisons qui vont varier au cours de la réaction chimique.

3) Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

On détermine expérimentalement la valeur de la constante de vitesse k à différentes températures T . L'utilisation de la loi d'Arrhenius permet d'en déduire la valeur de l'énergie d'activation.

Exemple : pyrolyse de l'éthanal

T (K)	k ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
700	0,011
730	0,035
760	0,105
790	0,343
810	0,789
840	2,17
940	20,0
1000	145