

Transformation de la matière

Chapitre 2 : Cinétique en réacteur fermé

I) Vitesse d'une réaction chimique

1) Le système

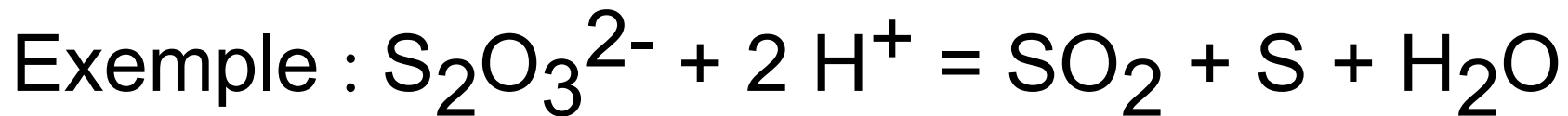
Dans tout le chapitre :

- le réacteur est **fermé** → pas d'échanges de matière avec l'extérieur
- la composition est **uniforme** → mêmes valeurs en tout point du système

2) La vitesse molaire volumique

Elle est définie par :

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



Mesure de v

Il faut mesurer les concentrations/pression en fonction du temps.

Il existe plusieurs méthodes :

- Méthodes chimiques
- Méthodes physiques

II) Influence des concentrations

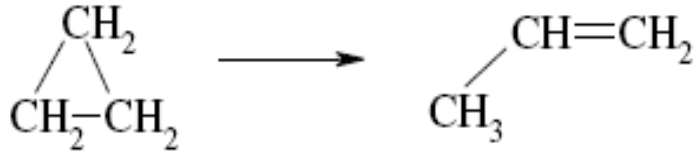
1) Quelles concentrations entrent en jeu ?

2) Loi de vitesse

Soit la réaction : $aA + bB = C$

La vitesse volumique molaire s'exprime alors :

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

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) Méthodes de détermination des ordres partiels

Méthode d'Ostwald

Méthode différentielle

Méthode intégrale

III) Etude de quelques cinétiques d'ordre simple

1) Expressions de la vitesse

Soit la réaction :



On peut exprimer v de 2 manières.

2) Cinétique d'ordre 0

3) Cinétique d'ordre 1

4) Cinétique d'ordre 2

5) Détermination de l'ordre

ordre	0	1	2
tracé	$[A]=f(t)$	$\ln[A]=f(t)$	$1/[A] = f(t)$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2ka}$	$\frac{\ln(2)}{ka}$	$\frac{1}{ka [A]_0}$

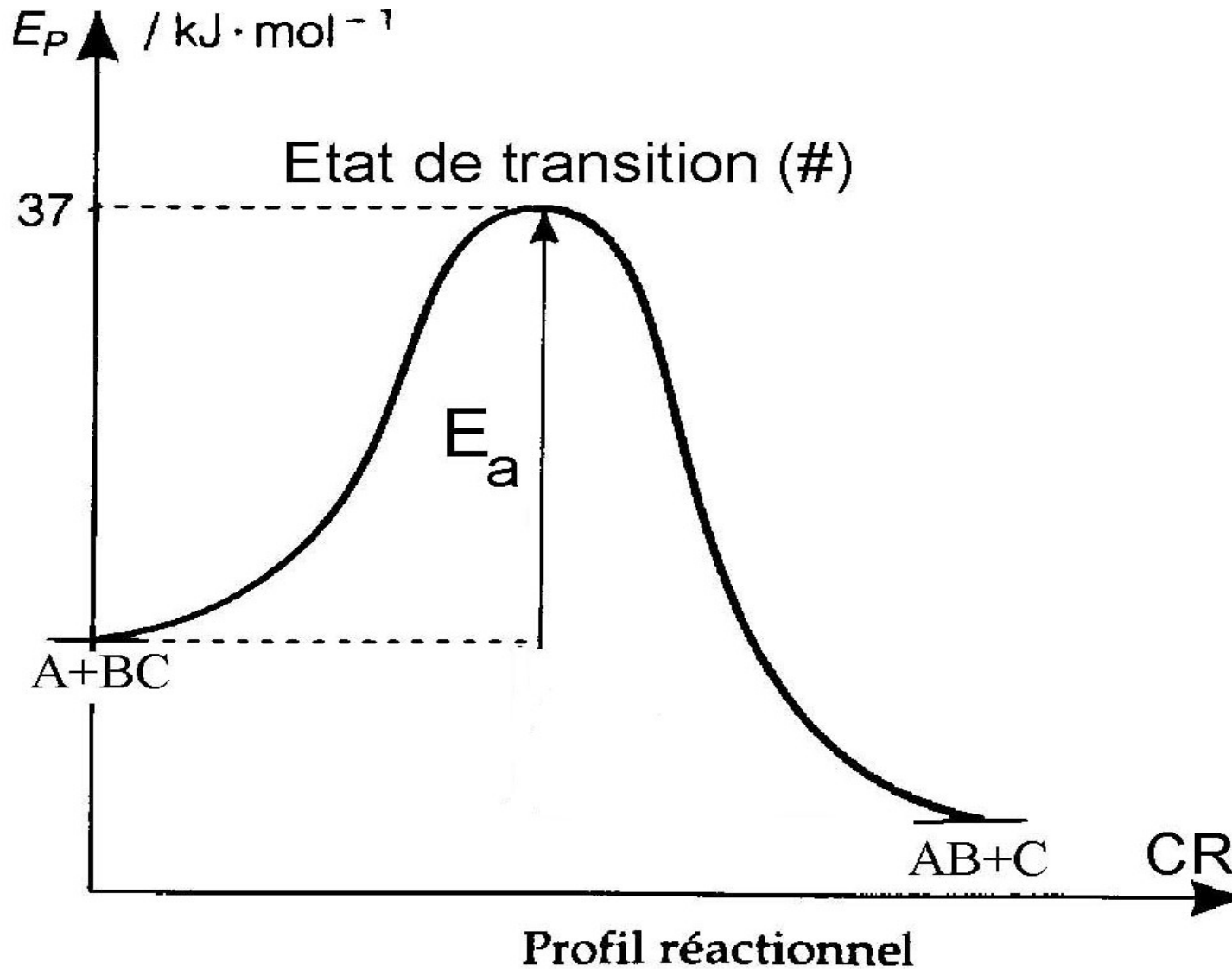
IV) Influence de la température

1) La loi d'Arrhenius

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

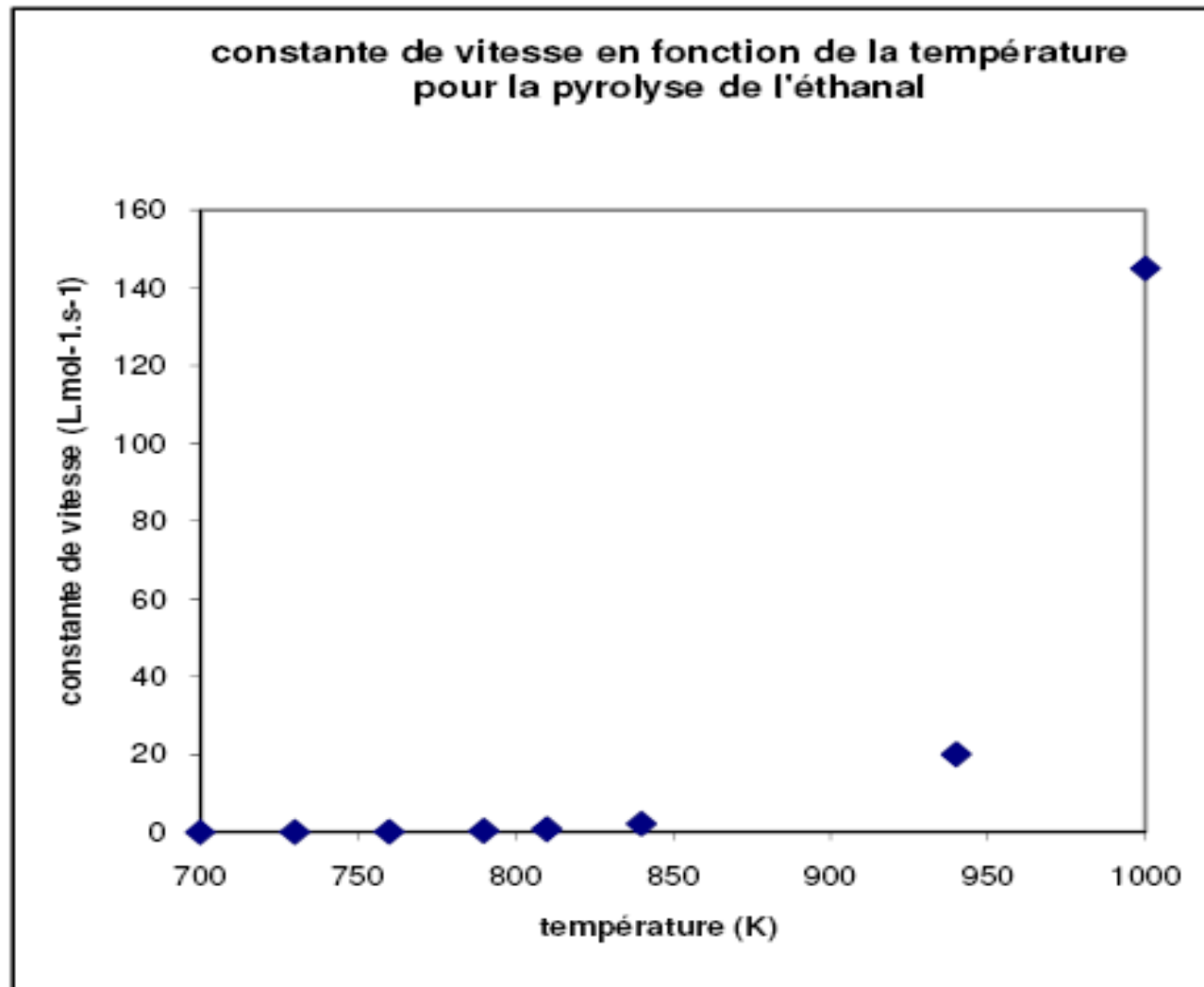
$$k(T) = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

2) Diagramme d'énergie



3) Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

Exemple de la pyrolyse de l'éthanal :



Détermination de E_a à l'aide de 2 mesures

Soit :

- k_1 mesuré à T_1
- k_2 mesuré à T_2

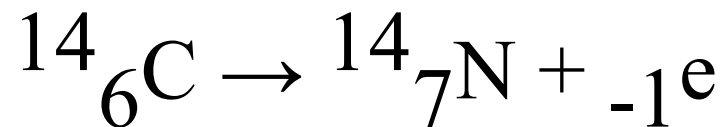
V) Analogies avec les radionucléides

1) Les radionucléides

Il s'agit d'atomes dont le noyau est instable.

→ **transformations nucléaires.**

Exemple :



On utilise le formalisme de la cinétique pour décrire ces transformations.

2) Temps de demi-vie

