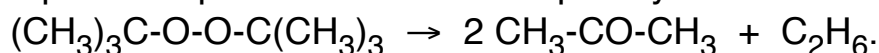


C I - CINÉTIQUE CHIMIQUE - PRINCIPES GÉNÉRAUX

1. Notion(s) de vitesse de réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition

- Considérons par exemple la dissociation du peroxyde de diméthyléthyle :



En notant plus simplement : $\text{A} \rightarrow 2 \text{B} + \text{C}$, les vitesses sont :

$$\mathcal{V}_{\text{dA}} = -\frac{dn_{\text{A}}}{dt} \quad ; \quad \mathcal{V}_{\text{fB}} = \frac{dn_{\text{B}}}{dt} \quad ; \quad \mathcal{V}_{\text{fC}} = \frac{dn_{\text{C}}}{dt}.$$

• Pour une réaction écrite sous la forme générale : $\sum v_i \text{A}_i \rightarrow \sum v'_i \text{A}'_i$

on peut définir une vitesse de disparition d'un réactif A_i par : $\mathcal{V}_{\text{di}} = -\frac{dn_i}{dt}$

et une vitesse de formation d'un produit A'_i par : $\mathcal{V}_{\text{fi}} = \frac{dn'_i}{dt}$.

♦ remarque : on peut généraliser algébriquement, avec des “vitesses de formation” négatives pour les réactifs (et inversement pour les produits).

♦ remarque : en réacteur ouvert il faut tenir compte des débits d'entrée/sortie :

$$n_i^* = n_i^{*}(\text{réaction}) + n_i^{*}(\text{entrée}) + n_i^{*}(\text{sortie}) \quad ; \quad \text{on se limite ici aux réacteurs fermés.}$$

♦ remarque : les quantités des différentes espèces chimiques sont comptés en moles ; précédemment, la mole était définie comme le nombre d'atomes dans 12 g de carbone 12 (nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_{\text{A}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ; depuis mai 2019, elle est définie par le nombre $\mathcal{N}_{\text{A}} = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ considéré comme une valeur exacte.

1.2. Vitesses volumiques

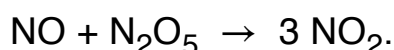
- En solution (ou pour les gaz à volume constant), les quantités des réactifs et des produits sont souvent décrites par leurs concentrations volumiques.

Dans les cas où le volume V est constant, et où les concentrations sont uniformes (réacteur parfaitement agité), on est ainsi conduit à définir des vitesses volumiques telles que : $v_{di} = \frac{\mathcal{V}_{di}}{V} = -[A_i]^*$; $v_{fi} = \frac{\mathcal{V}_{fi}}{V} = [A'_i]^*$.

1.3. Réaction bilan et mécanisme

- L'étude de l'influence des concentrations sur la vitesse de réaction montre que la réaction bilan ne représente généralement pas le mécanisme réel ; en particulier, certains composés n'apparaissent pas dans le bilan alors qu'ils ont un rôle fondamental dans le mécanisme (catalyseurs).
- Les mécanismes ne font intervenir que peu de réactifs à la fois, car la rencontre de plus que trois réactifs est beaucoup trop improbable ; les bilans complexes sont donc forcément des enchaînements d'étapes simples.

Ainsi le bilan : $N_2O_5 \rightarrow 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$ correspond au mécanisme :



♦ remarque : il n'y a malheureusement pas encore de notations normalisées distinguant les réactions bilan et les étapes élémentaires de mécanisme.

1.4. Vitesse et “avancement” de réaction

- Si la durée du mécanisme est négligeable par rapport aux durées d'évolution considérées, alors les variations des quantités des réactifs et des produits formés sont à chaque instant proportionnelles aux coefficients stœchiométriques : $\frac{\Delta n'_j}{v'_j} = -\frac{\Delta n_i}{v_i}$.

Par exemple, pour la réaction $A \rightarrow 2 B + C$: $\frac{\Delta n_B}{2} = \Delta n_C = -\Delta n_A$.

☞ remarque : ceci concerne les variations Δn_i ; contrairement aux quantités qui “réagissent”, les quantités présentes n_i ne sont généralement pas proportionnelles aux coefficients stœchiométriques.

- Dans ces conditions, les différentes vitesses ne sont pas indépendantes, et il est pratique de tout exprimer en fonction d'une seule variable.

On définit alors un “avancement de réaction” ξ tel que : $d\xi = -\frac{dn_i}{v_i} = \frac{dn'_j}{v'_j}$

et un avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$ tel que : $dx = -\frac{d[A_i]}{v_i} = \frac{d[A'_j]}{v'_j}$

puis une vitesse de réaction telle que : $v = x^* = -\frac{[A_i]^*}{v_i} = \frac{[A'_j]^*}{v'_j}$.

1.5. Exemple d'application en milieu gazeux

- Pour la dissociation du peroxyde de diméthyléthyle, notée : $A \rightarrow 2 B + C$, la vitesse volumique (à volume constant) est : $v = x^* = -[A]^* = \frac{[B]^*}{2} = [C]^*$.

• L'évolution de cette réaction, en phase gazeuse, à température constante, peut être suivie par des mesures de pression. Ceci peut se préciser par un tableau d'avancement de réaction.

	A	B	C	total
à $t = 0$:	$n_A = n_0$	$n_B = 0$	$n_C = 0$	$n = n_0$
à $t > 0$:	$n_A = n_0 - \xi$	$n_B = 2\xi$	$n_C = \xi$	$n = n_0 + 2\xi$

On peut ainsi exprimer la pression : $p = \frac{nRT}{V}$ (avec $n = \sum n_i$)
à partir des "pressions partielles" : $p = \sum p_i$ avec $p_i = \frac{n_i RT}{V}$.

👉 remarque : ici les pressions sont en Pa et les concentrations en mol.m^{-3} .

On obtient : $\frac{p_A}{n_0 - \xi} = \frac{p_B}{2\xi} = \frac{p_C}{\xi} = \frac{p}{n_0 + 2\xi} = \frac{p_0}{n_0} = \frac{RT}{V}$, donc :

$$p = (n_0 + 2\xi) \frac{RT}{V} \quad \text{et} \quad p^* = 2\xi \cdot \frac{RT}{V} \quad \text{et finalement :} \quad v = x^* = \frac{p^*}{2RT}.$$

2. Influence des concentrations

2.1. Ordre d'une réaction ; loi de Van't Hoff

• Pour un mécanisme en une seule étape, non renversable, la vitesse de réaction peut s'écrire en fonction des concentrations des réactifs :

$$v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{v_i}$$

(loi de Van't Hoff, où k est une "constante de vitesse").

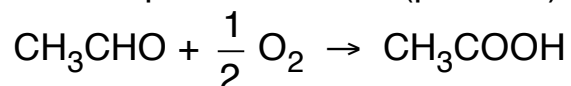
♦ remarque : de façon rigoureuse, la loi est définie avec les "activités chimiques" $a_i = \frac{[A_i]}{C_0}$ où $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est une concentration de référence.

• Dans le cas général, il arrive souvent que la cinétique globale découle principalement d'une ou deux étapes prépondérantes, et on retrouve pour la vitesse d'ensemble une loi de forme analogue : $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$.

Toutefois, les coefficients α_i sont alors généralement différents des coefficients stœchiométriques (en particulier, ils ne sont pas forcément entiers).

• Les exposants α_i sont appelés “ordres partiels” de la réaction par rapport aux réactifs A_i ; la somme $\sum \alpha_i$ est appelée de même “ordre global”.

♦ remarque : la plupart des réactions (en plusieurs étapes) n'ont pas d'ordre, et si le mécanisme a au moins une étape renversible, la cinétique peut dépendre des espèces formées (produits) ; ainsi la réaction :



a une vitesse de la forme : $v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} ([\text{O}_2] + k'[\text{CH}_3\text{COOH}])^{1/2}$.

2.2. Détermination de l'ordre d'une réaction

• Pour déterminer l'ordre partiel d'un réactif, il est pratique d'imposer une valeur constante aux quantités des autres réactifs ; par exemple :

♦ on impose le pH (pour fixer $[\text{H}_3\text{O}^+]$) à l'aide d'une solution tampon ;

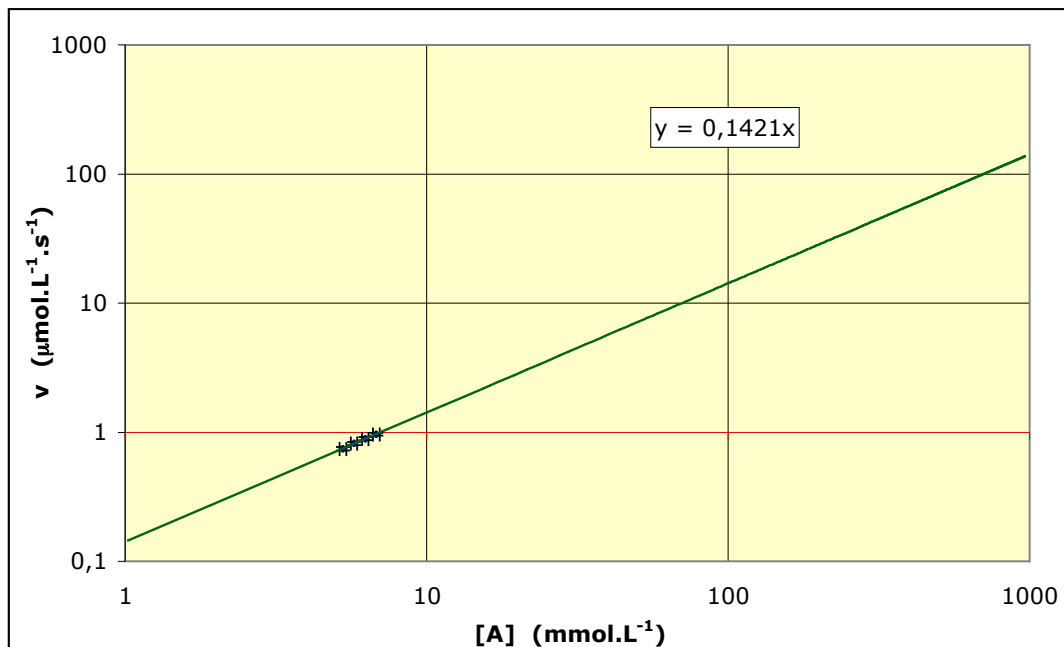
♦ on utilise certains réactifs en très large excès pour pouvoir négliger les quantités consommées (dégénérescence d'ordre).

Sinon, on ne mesure que la vitesse initiale, et on refait l'expérience avec diverses valeurs de ces concentrations initiales.

• Si tous les $[A_{i \neq i_1}]$ sont fixés, on peut poser : $k_{i_1} = k \prod_{i \neq i_1} [A_i]^{\alpha_i}$ puis écrire :

$v = k_{i_1} [A_{i_1}]^{\alpha_{i_1}}$ et donc : $\log(v) = \log(k_{i_1}) + \alpha_{i_1} \log([A_{i_1}])$. La pente de la droite donne l'ordre ; l'ordonnée à l'origine donne la constante de vitesse relative k_{i_1} (mais il faut calculer tous les ordres partiels pour connaître k).

- Par exemple, pour : $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ étudiée précédemment (à 147 °C), les mesures de pression correspondent à :



Ceci donne un ordre $\alpha = 1,02 \pm 0,02 \approx 1$; donc : $\log(v) = \log(k) + \log([A])$ avec une constante de vitesse $k = 142 \pm 3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (même unité que v).

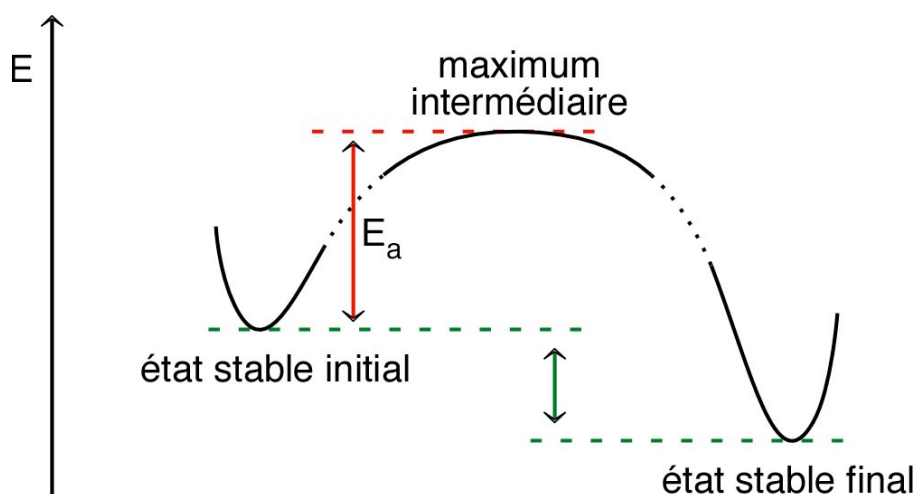
3. Influence de la température

- En général, les vitesses de réaction augmentent avec la température.

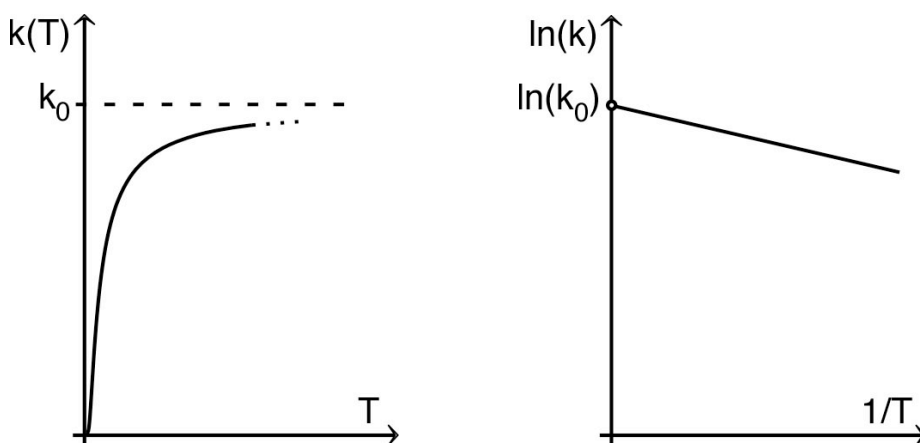
• Lorsque la cinétique admet un ordre, la constante de vitesse suit généralement la loi d'Arrhenius : $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ où E_a est appelée "énergie d'activation" (énergie nécessaire pour "franchir" le saut d'énergie séparant deux états stables).

Ceci peut être schématisé par un "profil énergétique de réaction", comme représenté ci-après.

♦ remarque : le coefficient k_0 (appelé "facteur de fréquence") dépend de la disposition spatiale des réactifs du mécanisme élémentaire prépondérant.



- Ceci donne une variation affine en fonction de $\frac{1}{T}$: $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$:



♦ remarque : l'exponentielle impose ici d'utiliser le logarithme népérien.

- Si on ne dispose que des données à deux températures, on ne peut pas prouver que la loi d'Arrhenius est vérifiée, mais on peut calculer k_0 et E_a en supposant qu'elle l'est.


Pour $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$, on obtient :

$$k_1 = 142 \pm 3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ à } T_1 = 147^\circ\text{C} ;$$

$$k_2 = 320 \pm 6 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ à } T_2 = 155^\circ\text{C} ;$$

on en déduit ainsi : $E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \approx 152 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

♦ remarque : on considère généralement (en première approximation) que E_a et k_0 sont constants (indépendants de la température) ; ils peuvent toutefois dépendre de T et les variations de $k(T)$ sont alors plus complexes.

 *exercices n° I, II, III, IV et V.*