

1. Vitesse de réaction en réacteur fermé

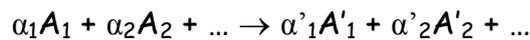
1.1 Généralités sur la cinétique chimique

L'objet de la cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction thermodynamiquement possible.

Différents paramètres influencent la vitesse d'une réaction. Ce sont les facteurs cinétiques comme la température ou la concentration.

1.2 Vitesse volumique de réaction en réacteur fermé et de composition uniforme

Soit la réaction suivante :



La vitesse volumique de réaction v est définie par la relation :

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

V représente le volume du réacteur (éventuellement variable) à l'instant t .

ν_i représente le coefficient stœchiométrique qui est positif s'il s'agit d'un produit et négatif s'il s'agit d'un réactif.

n_i représente la quantité de matière du constituant i .

Exemple :

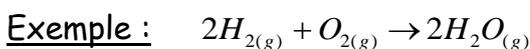
$$v = -\frac{1}{\alpha_1 V} \frac{dn_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\alpha_2 V} \frac{dn_{A_2}}{dt} = \frac{1}{\alpha'_1 V} \frac{dn_{A'_1}}{dt} = \frac{1}{\alpha'_2 V} \frac{dn_{A'_2}}{dt}$$

1.3 Vitesse de disparition et de formation d'un constituant

La vitesse de disparition du constituant A_i ou d'apparition du constituant A'_i s'écrit indépendamment de toute équation-bilan.

Vitesse de disparition de A_i : $v_{A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt}$

Vitesse d'apparition de A'_i : $v_{A'_i} = +\frac{d[A'_i]}{dt}$



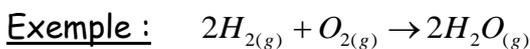
Vitesse de disparition de O_2 : $v_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt}$

Vitesse d'apparition de H_2O : $v_{H_2O} = +\frac{d[H_2O]}{dt}$

1.4 Vitesse globale de réaction

La vitesse globale de réaction v dépend de l'écriture de l'équation-bilan :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$



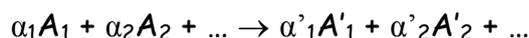
$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt}$$

$$v = \frac{1}{+2} \frac{d[H_2O]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

2. Influence des concentrations. Ordre de réaction

2.1 Définition de l'ordre d'une réaction

Soit la réaction suivante :



Cette réaction admet un ordre si à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k[A_1]^p \times [A_2]^q \times \dots$$

k est la constante de vitesse de la température (elle dépend de la température). Elle possède une dimension (et une unité)

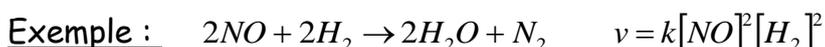
p et q sont les ordres partiels par rapport aux réactifs A_1 et A_2

$p + q + \dots$ est l'ordre global de la réaction

Remarques : La vitesse volumique de la réaction ne fait intervenir que les réactifs.

Très souvent les ordres partiels sont entiers ou demi-entiers.

Il n'existe a priori aucune relation entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques.



Les ordres partiels sont de 2 pour chaque réactif et l'ordre global est de 4.

2.2 Ordre simple

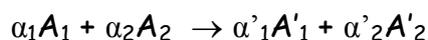
Une réaction est d'ordre simple si les ordres partiels correspondent aux coefficients stœchiométriques.



Cette réaction est d'ordre simple car les ordres partiels correspondent aux coefficients stœchiométriques.

2.3 Dégénérescence de l'ordre

On considère la réaction suivante :



Elle admet un ordre : $v = k[A_1]^p \times [A_2]^q$

Si la réaction est réalisée avec un très grand excès de A_2 alors : $[A_2]_0 \gg [A_1]_0$

On peut alors négliger la consommation de A_2 par rapport à celle de A_1

$$[A_2]_t \sim [A_2]_0 \sim \text{constante}$$

La loi de la vitesse devient :

$$v = k_{app}[A_1]^p \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[A_2]_0^q \quad \text{constante de vitesse apparente}$$

L'ordre global est désormais p au lieu de $p + q$: il y a dégénérescence de l'ordre.

2.4 Influence des concentrations

L'évolution d'un système est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevées.

3. Réactions d'ordre 0, 1 et 2

Dans ce cas, on considère une réaction de type : $A \rightarrow C + D + \dots$

3.1 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la concentration est divisée par deux.

3.2 Réaction d'ordre 0

- Expression de $[A]_t$:

La vitesse de réaction s'écrit : $v = k[A]^0 = k$

Or, par définition :

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{d'où} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k$$

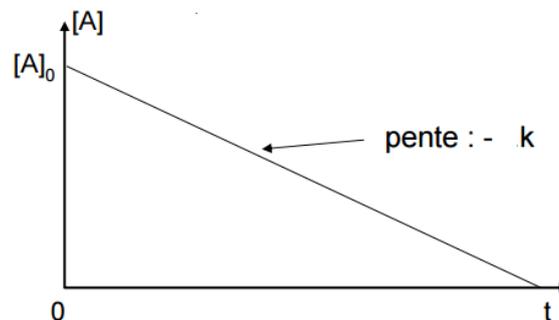
$$d[A] = -k dt$$

L'unité de k est : $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

L'intégration conduit à $[A]_t = [A]_0 - kt$ (1)

- Représentation graphique :

L'étude expérimentale de $[A]_t$ fait apparaître une décroissance linéaire caractéristique d'un ordre nul. La pente de la droite correspond à la constante de vitesse en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.



- Temps de demi-réaction :

À $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ donc (en remplaçant dans (1)) :

$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad \text{donc} \quad \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale.

La décomposition de l'alcool dans le sang s'effectue avec une cinétique d'ordre 0 à la vitesse $v = 0,15 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

3.3 Réaction d'ordre 1

- Expression de $[A]_t$:

La vitesse de réaction s'écrit : $v = k[A]^1 = k[A]$

Or, par définition :

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{d'où} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

L'unité de k est : s^{-1}

L'intégration conduit à :

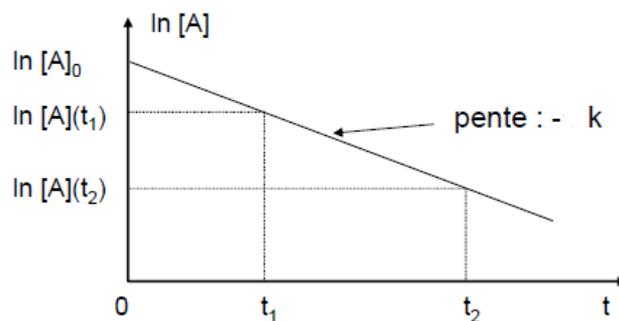
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\text{D'où} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (1)$$

- Représentation graphique :

La représentation graphique de $\ln[A]_t = f(t)$ permet d'obtenir une droite de pente $-k$.



- Temps de demi-réaction :

À $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ donc (en remplaçant dans (1)) :

$$\ln \frac{[A]_{t_{1/2}}}{[A]_0} = -kt_{1/2} \quad \text{donc} \quad \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

3.4 Réaction d'ordre 2

- Expression de $[A]_t$:

La vitesse de réaction s'écrit : $v = k[A]^2$

Or, par définition :

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{d'où} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

L'unité de k est : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

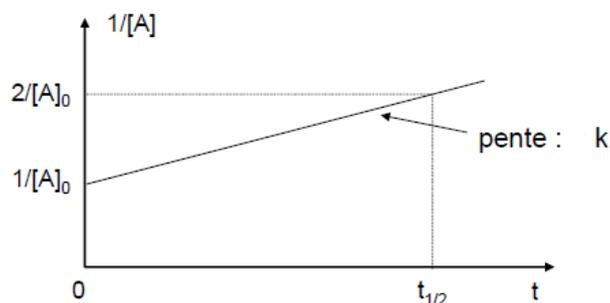
L'intégration conduit à :

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$
$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt$$

$$\text{D'où} \quad \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (1)$$

- Représentation graphique :

La représentation graphique de $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ permet d'obtenir une droite de pente k .



- Temps de demi-réaction :

À $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ donc (en remplaçant dans (1)) :

$$\frac{1}{[A]_{t_{1/2}}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \quad \text{donc} \quad \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

3.5 Récapitulatif

Ordre	0	1	2
$v = -\frac{d[A]}{dt} =$	k	$k[A]$	$v = k[A]^2$
Intégration	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Tracé de droites	$[A]_t = f(t)$	$\ln[A]_t = f(t)$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$
Pente	-k	-k	+k

4. Influence de la température

4.1 Importance

La température est un facteur extrêmement important de la cinétique.

La vitesse d'une réaction est donc en général une fonction croissante de la température.

4.2 Loi d'Arrhenius

Si on étudie la réaction sur un faible intervalle de température, alors la constante de vitesse a pour expression (loi d'Arrhenius) :

$$k_{(T)} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \text{ ou } \ln k_{(T)} = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

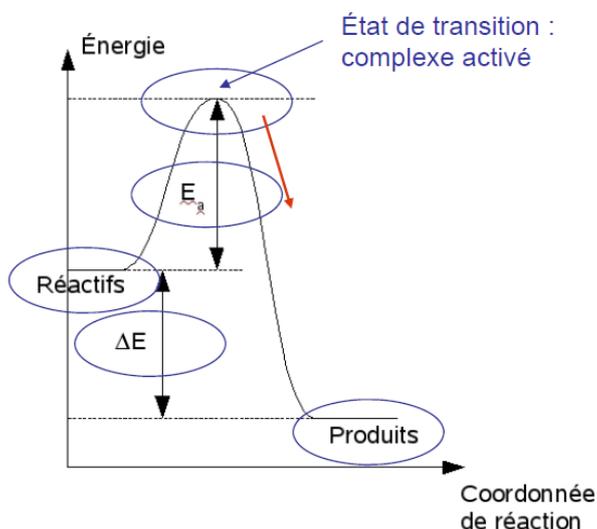
A est le facteur de fréquence ou facteur préexponentiel (lié à la probabilité d'un choc stériquement favorable entre les réactifs). Il a la même unité que k.

E_A correspond à l'énergie d'activation et s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

4.3 Energie d'activation

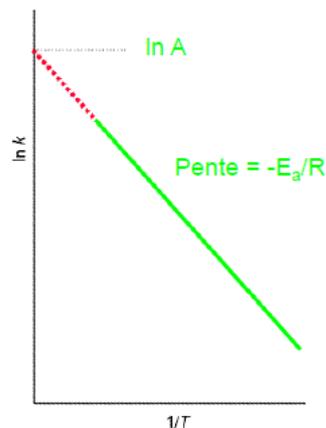
L'énergie d'activation E_A est l'énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

Profil de l'énergie potentielle d'une réaction élémentaire :



Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques.

On peut déterminer graphiquement E_A , dans un intervalle restreint de température, en traçant $\ln k(T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On obtient une droite de pente $-\frac{E_A}{R}$.



5. Catalyse

5.1 Caractères généraux

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve non transformée chimiquement en fin de réaction.

Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse.

L'action d'un catalyseur sur une réaction s'appelle une catalyse de cette réaction.

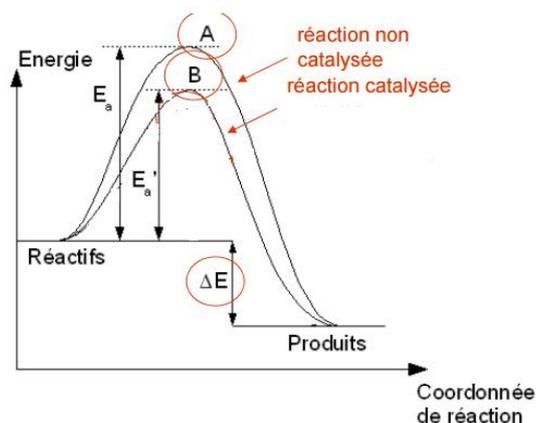
a) Caractéristiques d'un catalyseur

- il n'est pas consommé dans la réaction
- il peut être recyclé, il agit en quantité très faible
- il ne modifie pas les conditions thermodynamiques mais seulement cinétiques

- la catalyse est sélective : on peut accélérer sélectivement une réaction quand plusieurs réactions sont possibles

b) Mécanisme de la catalyse

Le catalyseur permet de diminuer la valeur de l'énergie d'activation. Cela permet d'accélérer la vitesse de réaction.



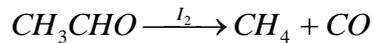
Il existe différents types de catalyse : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique.

5.2 Catalyse homogène

Dans la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs constituent une seule phase.

Exemples :

- En phase gazeuse : décomposition de l'éthanal en présence de diiode (vapeur)



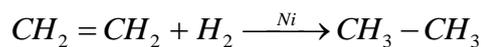
- En solution : catalyse acido-basique

5.3 Catalyse hétérogène

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs.

Le système le plus classique est celui d'une réaction entre fluides au contact d'un catalyseur solide. Dans ce cas, la réaction a lieu à la surface du catalyseur solide. La réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande.

Exemple : Hydrogénation de l'éthylène



5.4 Catalyse enzymatique

La catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une enzyme. Les enzymes sont des molécules organiques comme les protéines ou les acides nucléiques qui contiennent un site actif où se fixe le substrat (réactif) et où s'opère sa transformation en produit. Elles catalysent les processus biologiques.

Le site actif retrouve son état initial après libération des produits et est spécifique de la réaction qu'il catalyse.