

Chapitre 2 : Évolution temporelle d'un système chimique

1. Introduction à la cinétique chimique

La cinétique chimique a pour objet l'étude de l'évolution au cours du temps d'une transformation chimique.

On distingue :

- la cinétique homogène : dans ce cas, le système physico-chimique ne comporte qu'une seule phase (gazeuse ou liquide). La transformation s'effectue en tout point du système (3D)
- la cinétique hétérogène : le système comporte alors plusieurs phases (en général, un système gazeux ou liquide en contact avec un catalyseur solide). La transformation a lieu au niveau de l'interface solide-liquide ou solide-gaz (2D).

Rappel : un catalyseur a pour fonction d'accélérer une réaction sans intervenir dans son bilan.

On appelle facteurs cinétiques les facteurs influant sur la vitesse de la réaction. Parmi eux, on trouvera :

- un paramètre physique : la température
- des paramètres de composition : les concentrations ou les pressions partielles pour une cinétique homogène en phase aqueuse ou gazeuse, des paramètres de surface tels que l'état du catalyseur en cinétique hétérogène.

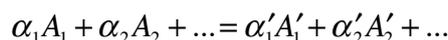
Dans la suite de ce chapitre, on effectuera les hypothèses suivantes :

- l'étude porte sur une cinétique homogène.
- la transformation chimique a lieu dans un réacteur fermé c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échanges de matière avec le milieu extérieur.
- à tout instant, la composition du système physico-chimique est uniforme (utilisation d'un agitateur).
- le plus souvent, l'évolution au sein du réacteur sera isochore (pas de variation du volume) et parfois monobare (pas de variation de la pression extérieure).
- le réacteur est placé dans un thermostat à la température T_e (pas de variation de la température).

2. Vitesse de réaction

2.1. Vitesse de disparition d'un réactif - Vitesse de formation d'un produit

Soit une réaction chimique d'équation bilan



On commence par définir la vitesse de formation d'un produit par la relation :

$$v_{A'_i} = \frac{dn_{A'_i}}{dt}$$

De même, la vitesse de disparition d'un réactif sera donnée par

$$v_{A_i} = -\frac{dn_{A_i}}{dt}$$

Le signe moins correspond à une évolution du système qui tend à faire disparaître les réactifs. Les vitesses s'expriment en $mol \cdot s^{-1}$. Toutefois, ces vitesses dépendent de la quantité totale de matière dans le réacteur. Il est alors compliqué de comparer des systèmes similaires. C'est pourquoi on préfère utiliser les vitesses volumiques :

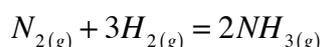
$$v_{A_i} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{et} \quad v_{A'_i} = \frac{1}{V} \frac{dn_{A'_i}}{dt} = \frac{d[A'_i]}{dt}$$

Remarques :

- étant constant, le volume peut être rentré dans la dérivée
- les deux vitesses s'expriment en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

2.2. Vitesse volumique de réaction pour une transformation chimique

On peut remarquer que pour une même transformation chimique, on a plusieurs vitesses. exemple : réaction de formation de l'ammoniac



Pour la disparition d'une mole de $N_{2(g)}$, on a disparition de trois moles de $H_{2(g)}$ et apparition de deux moles de $NH_{3(g)}$. Il s'ensuit que l'on a :

$$v_{N_{2(g)}} = -\frac{1}{2} v_{NH_{3(g)}} \quad \text{et} \quad v_{N_{2(g)}} = \frac{1}{3} v_{H_{2(g)}}$$

On définit ainsi pour chaque constituant du système physico-chimique d'équation bilan

$$\sum_i v_i A_i = 0$$

la grandeur suivante

$$\frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

exemple : si on reprend la réaction de formation de l'ammoniac, on remarque que

$$v_{N_{2(g)}} = -\frac{d[N_{2(g)}]}{dt}; \quad v_{H_{2(g)}} = -\frac{d[H_{2(g)}]}{dt}; \quad v_{NH_{3(g)}} = \frac{d[NH_{3(g)}]}{dt}$$

or

$$\begin{array}{rcccl} & N_{2(g)} & + & 3H_{2(g)} & = & 2NH_{3(g)} \\ t=0 & C_0 & & C'_0 & & \\ t & C_0 - \xi_v & & C'_0 - 3\xi_v & & 2\xi_v \end{array}$$

$$\text{donc} \quad -\frac{d[N_{2(g)}]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_{2(g)}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_{3(g)}]}{dt} = \frac{d\xi_v}{dt}$$

A l'instant t , la vitesse volumique de réaction $v_r(t)$ pour une transformation chimique est donc définie par la relation :

$$v_r(t) = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d\xi_v}{dt}$$

3. Influence des concentrations

3.1. Equation empirique de la vitesse - Notion d'ordre

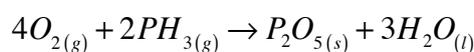
A température fixée, la plupart des transformations chimiques ont une vitesse volumique de réaction dépendant uniquement des concentrations des réactifs et obéissant à une loi du type :

$$v_r(t) = k \times \prod_i [A_i]^{q_i}$$

avec :

- k constante de vitesse de la réaction (grandeur dimensionnée)
- q_i ordre partiel vis à vis du réactif A_i (peut être nul, entier ou fractionnaire)
- $q = \sum_i q_i$ est l'ordre global de la réaction aussi appelé ordre courant

exemple : réaction du dioxygène sur la phosphine



expérimentalement, on obtient que

$$v_r(t) = k \times [O_{2(g)}]^{1/2} \times [PH_{3(g)}]$$

La transformation est d'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport au dioxygène, d'ordre 1 par rapport à la

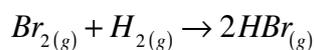
phosphine. L'ordre global est $\frac{3}{2}$ et la constante k s'exprime en $\text{mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$.

Remarque : il ne faut pas confondre l'ordre partiel d'une réaction vis à vis d'un réactif avec le nombre stoechiométrique associé à ce dernier.

3.2. Absence d'ordre et ordre simple

✓ Certaines réactions n'admettent pas une loi de vitesse telle qu'énoncée précédemment. On parle alors de réactions sans ordre courant. Toutefois, elles peuvent admettre un ordre initial q_0 .

exemple : pour l'hydrogénation du dibrome



on a une loi de vitesse du type

$$v_r(t) = \frac{k [Br_{2(g)}]^{1/2} [H_{2(g)}]}{1 + k' \frac{[HBr_{(g)}]}{[Br_{2(g)}]}}$$

Toutefois, à $t = 0$, on a $[HBr_{(g)}] \approx 0$ soit

$$v_r(t=0) = k [Br_{2(g)}]^{1/2} [H_{2(g)}]$$

La réaction admet ainsi un ordre initial $q_0 = \frac{3}{2}$.

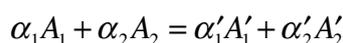
remarque : dans le cas de l'hydrogénation du dibrome, la vitesse de la réaction diminue à mesure que la quantité du produit $HBr_{(g)}$ augmente. On parle de réaction auto-inhibée.

✓ certaines réactions présentent la particularité que, pour tout réactif, l'ordre partiel est égal au nombre stoechiométrique. La réaction est alors dite d'ordre simple.

$$v_r(t) = k \times \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$$

3.3. Ordre apparent

Soit la transformation d'équation



admettant pour loi cinétique

$$v_r(t) = k \times [A_1]^{q_1} [A_2]^{q_2}$$

✓ Dans le cas où l'un des réactifs est en excès, par exemple A_2 , on a :

$$[A_2] \approx [A_2]_0 \approx Cte$$

Il s'ensuit que :

$$v_r(t) = k_{app} \times [A_1]^{q_1}$$

avec $k_{app} = k [A_2]_0^{q_2}$

L'ordre apparent de la réaction est alors q_1 ; on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre.

✓ Dans le cas d'un mélange stoechiométrique, on a à l'état initial :

$$\frac{[A_1]_0}{\alpha_1} = \frac{[A_2]_0}{\alpha_2}$$

A l'instant t , on a alors :

$$\frac{[A_1]}{\alpha_1} = \frac{[A_2]}{\alpha_2}$$

$$v_r(t) = k \times [A_1]^{q_1} [A_2]^{q_2} = \frac{k \alpha_2^{q_2}}{\alpha_1^{q_2}} [A_1]^{q_1+q_2} = k_{app} [A_1]^{q_1+q_2}$$

L'ordre apparent de la réaction est alors $q_1 + q_2$.

3.4. Loi cinétique

Soit une transformation chimique d'ordre q , de constante de vitesse k , pour laquelle on a une vitesse de réaction ne dépendant de la concentration que d'un réactif A , soit

$$v_r(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^q$$

On cherche à établir l'expression de $[A]$ en fonction du temps dans le cas où $q = 0, 1, 2$.

✓ $q = 0$: ce cas est très rare expérimentalement

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \Leftrightarrow [A] = -k \times t + [A]_0$$

✓ $q = 1$: ce cas est assez fréquent

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} = k[A] &\Leftrightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \times dt \\ &\Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k \times dt \\ &\Leftrightarrow \ln([A]_0) - \ln([A]) = k \times t \\ &\Leftrightarrow \ln([A]) = \ln([A]_0) - k \times t \end{aligned}$$

✓ $q = 2$: ce cas est très fréquent

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 &\Leftrightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \times dt \\ &\Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k \times dt \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \times t \\ &\Leftrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k \times t} \end{aligned}$$

3.5. Temps de demi-réaction

On définit le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, comme le temps au bout duquel l'avancement (volumique) est égal à la moitié de l'avancement (volumique) maximal.

Ainsi, pour $t = t_{1/2}$, on a :

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

On obtient après calcul :

- pour une réaction d'ordre 0

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

- pour une réaction d'ordre 1

$$t_{1/2} = \ln(2) / k$$

- pour une réaction d'ordre 2

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

3.6. Cas particulier des réactions nucléaires

Les isotopes instables des éléments chimiques se décomposent en émettant des rayonnements α , β ou γ .

exemple : radioactivité β^- du carbone $^{14}_6\text{C}$



Plutôt que des concentrations, on utilise pour les réaction nucléaires des nombres de particules.

La probabilité par unité de temps de voir un noyau radioactif se désintégrer est appelée constante radioactive du noyau, notée λ . On a alors :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \times N$$

La vitesse $\frac{dN}{dt}$ représente ainsi le nombre de désintégrations par seconde.

Par intégration :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

avec N_0 , nombre de noyaux présents à l'instant initial $t = 0$.

L'analogie peut être faite avec les réactions chimiques d'ordre 1 où λ serait l'analogie de la constante de vitesse k . On aura donc par analogie :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$

Pour chaque durée $t_{1/2}$, la quantité initiale est divisée par deux. En cinétique nucléaire, $t_{1/2}$ n'est plus appelé temps de demi-réaction mais temps de demi-vie ou période radioactive.

On peut également exprimer l'activité radioactive d'un échantillon qui est définie par la relation :

$$A(t) = -\frac{dN}{dt}$$

Soit

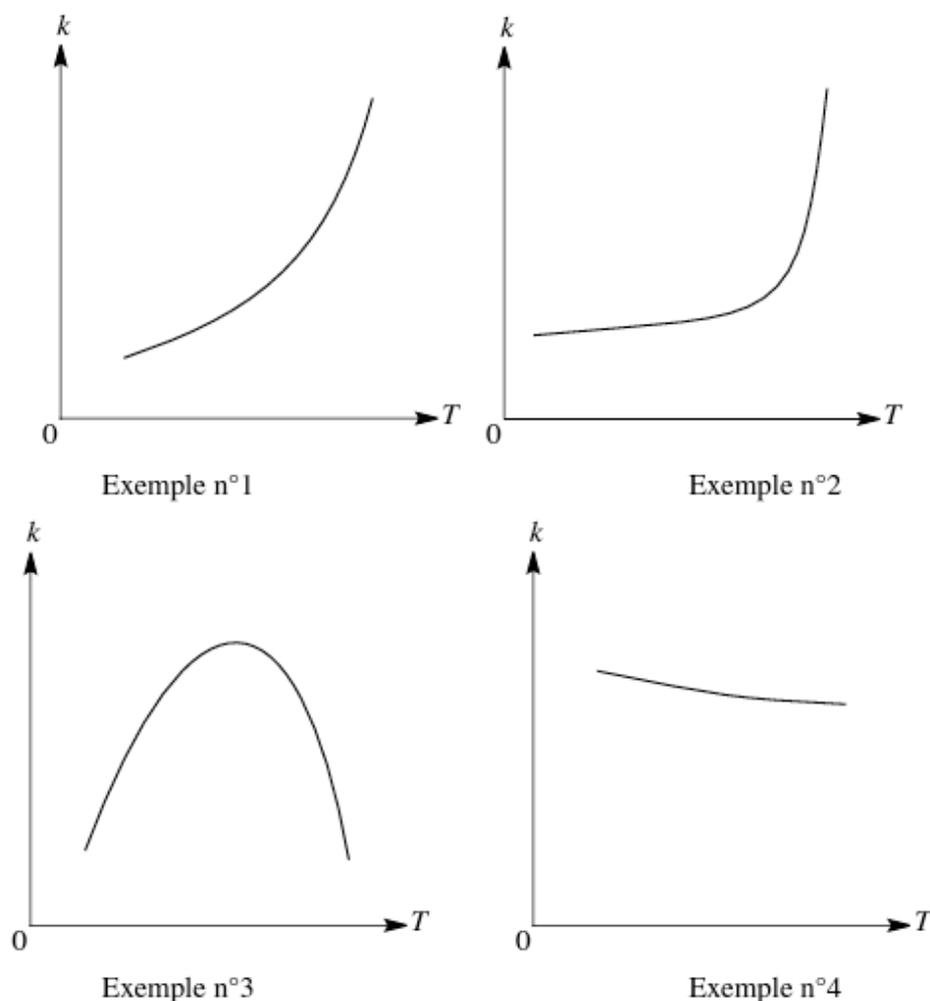
$$A(t) = A(0) e^{-\lambda t}$$

4. Influence de la température

4.1. Résultats expérimentaux

Expérimentalement, on observe que la constante de vitesse est une fonction de la température. On distingue différents cas :

- dans le cas général, k est une fonction croissante de T (exemple 1)
- pour une réaction explosive, k croît subitement à partir d'une valeur seuil de la température (exemple 2)
- lorsque la réaction est catalysée par une enzyme, k croît avec T puis décroît alors que la température continue de croître à cause de l'inactivation de l'enzyme (exemple 3).
- plus rarement, dans le cas de réaction en phase gazeuse, k est une fonction décroissante de T (exemple 4)



4.2. Loi d'Arrhenius

A partir de résultats d'expériences menées à différentes températures, Arrhenius établit la loi empirique suivante :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

où E_A est l'énergie d'activation de la réaction (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et R la constante des gaz parfaits.

E_A pouvant être assimilée à une constante sur un petit domaine de température ($\Delta T \leq 50^\circ$), on obtient par intégration la loi d'Arrhenius donnant la dépendance de la constante de vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température.

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

où A est appelé facteur préexponentiel et a la dimension d'une constante de vitesse ; il traduit la possibilité de collisions stériquement favorable entre les réactifs.

On peut également écrire entre deux températures T_1 et T_2 :

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

À retenir que l'énergie d'activation est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Détermination expérimental d'un ordre

5.1. Préambule

On considère une réaction chimique ayant pour vitesse

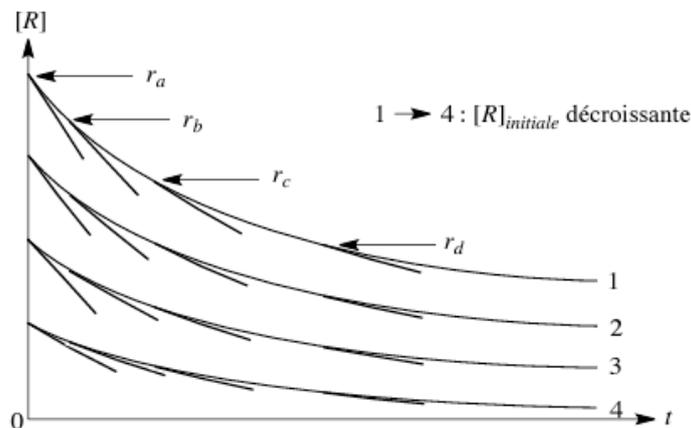
$$v_r(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^q$$

Dès lors qu'une transformation admet un ordre, on peut toujours se ramener à une telle expression :

- par dégénérescence de l'ordre
- en effectuant un mélange stoechiométrique

5.2. Méthode différentielle de Van't Hoff

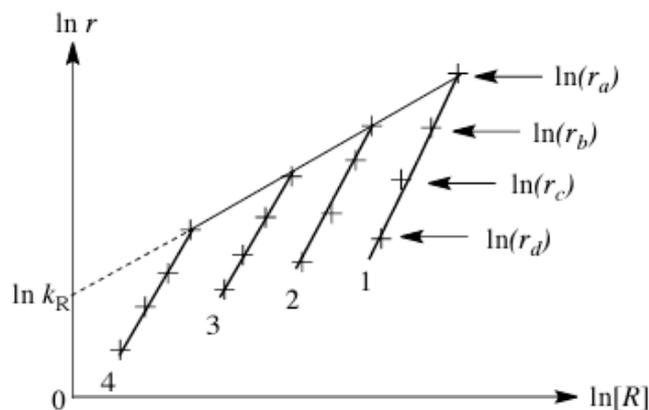
✓ on mesure à différents instants la concentration en réactif A puis on trace $[A] = f(t)$



✓ en plusieurs points de la courbe, on trace la tangente et on mesure la pente ; on a alors

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = -\text{pente}$$

✓ on trace la courbe $\ln(v) = g(\ln([A]))$



✓ comme on a :

$$\ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$$

l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln(k)$ et la pente à q .

5.3. Méthode intégrale

Il s'agit d'utiliser les résultats issus des lois cinétiques dans les cas particuliers des réactions d'ordre 0,1,2.

- ✓ on mesure à différents instants la concentration en réactif A
- ✓ on commence par effectuer l'hypothèse d'une réaction d'ordre 0 puis on trace $[A] = f(t)$. S'il s'agit d'une droite alors l'hypothèse d'un ordre 0 est validée.
- ✓ dans le cas où l'hypothèse précédente n'est pas validée, on effectue l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 puis on trace $\ln([A]) = f(t)$. S'il s'agit d'une droite alors l'hypothèse d'un ordre 1 est validée.
- ✓ dans le cas où l'hypothèse précédente n'est pas validée, on effectue l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 puis on trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$. S'il s'agit d'une droite alors l'hypothèse d'un ordre 2 est validée.

5.4. Méthode du temps de demi-réaction

Il s'agit d'utiliser les résultats issus des lois cinétiques dans les cas particuliers des réactions d'ordre 0,1,2.

- ✓ on mesure à différents instants la concentration en réactif A puis on trace $[A] = f(t)$
- ✓ pour différentes concentrations $[A]_{t_1}$, on lit graphiquement le temps t_2 pour lequel on a

$$[A]_{t_2} = \frac{[A]_{t_1}}{2}$$

Cela revient à considérer différentes concentrations initiales $[A]_0$ (ici égale à $[A]_{t_1}$) et à lire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (ici égal à $t_2 - t_1$)

- ✓ on commence par effectuer l'hypothèse d'une réaction d'ordre 0 puis on trace $t_{1/2} = f([A]_0)$. S'il s'agit d'une droite alors l'hypothèse d'un ordre 0 est validée.
- ✓ dans le cas où le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration $[A]_0$, alors il s'agit d'une réaction d'ordre 1.
- ✓ dans le cas où l'hypothèse précédente n'est pas validée, on effectue l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 puis on trace $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[A]_0}\right)$. S'il s'agit d'une droite alors l'hypothèse d'un ordre 2 est validée.