

Chapitre I

Cinétique formelle

Mise en garde

La quasi-totalité des exercices portant sur ce chapitre nécessitent une maîtrise de la régression linéaire sur votre calculatrice. Vérifiez donc bien que vous maîtrisez cette technique avant toute chose¹.

1 Rappels et notations

1.1 Ecriture d'une réaction chimique

Une équation-bilan peut s'écrire de manière formelle :

$$\sum_{i \text{ réactif}} a_i R_i = \sum_{i \text{ produit}} b_i P_i$$

avec a_i et b_i les nombres stœchiométriques associés respectivement aux réactifs R_i et aux produits P_i de la réaction chimique. Cette équation-bilan peut se réécrire formellement sous la forme (attention au sens!) :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Où les ν_i sont les **nombre**s stœchiométriques algébriques, tels que :

- $\nu_i = +b_i > 0$ si A_i est un produit
- $\nu_i = -a_i < 0$ si A_i est un réactif


1.2 Avancement d'une réaction chimique

Les variations des quantités de matière étant toutes reliées entre elles, on définit l'**avancement** ξ de la réaction par la relation différentielle suivante :

$$\forall i, d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

1. cf. paragraphe 3.1 de la partie A pour les généralités sur cette méthode. Pour la mise en pratique de celle-ci, nous vous renvoyons au manuel d'utilisateur de votre calculatrice!

Cette relation relie la variation de l'avancement à celle des quantités de matière des constituants participant à la réaction chimique.

<ul style="list-style-type: none"> • ξ a la dimension d'un nombre de moles. • ξ dépend de l'écriture de l'équation-bilan. • $\xi \nearrow$ lorsque la réaction se déroule dans le sens \rightarrow • $\xi \searrow$ lorsque la réaction avance dans le sens \leftarrow 	
--	--

Remarque : L'intégration de la relation différentielle définissant ξ donne, en prenant comme convention $\xi(t = 0) = 0$:

$$n_i(t) = n_i(t = 0) + \nu_i \xi$$

1.3 Vitesse globale de réaction

On définit la vitesse globale (volumique) de réaction, ou vitesse spécifique par :

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

Il s'agit d'une grandeur intensive, toujours positive, qui s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Elle est indépendante du choix du constituant A_i , mais dépend néanmoins de l'équation-bilan choisie.

On se place dans le cadre du programme dans le cas de systèmes fermés, monophasés, homogènes et isochores. On peut alors réécrire :

$$\forall i, v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

V est le volume du système, supposé constant, et $x = \frac{\xi}{V}$ l'avancement volumique de la réaction.

Exemple La vitesse de la réaction : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- = 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ peut s'écrire :

$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}$$

1.4 Vitesse de formation et de disparition d'un constituant physico-chimique

Pour un système fermé homogène et isochores, siège d'une transformation chimique modélisée par une réaction chimique avançant dans le sens \rightarrow , on définit :

la vitesse de disparition d'un réactif :

$$v_{\text{disp}}(R_i) = -\frac{d[R_i]}{dt} > 0$$

la vitesse de formation d'un produit :

$$v_{\text{form}}(P_i) = +\frac{d[P_i]}{dt} > 0$$

Ces vitesses ne dépendent pas de l'équation-bilan retenue. Elles sont reliées à la vitesse spécifique selon :

$$\forall i, v = \frac{v_{\text{form}}(P_i)}{\nu_i} = \frac{v_{\text{disp}}(R_i)}{|\nu_i|}$$

N.B. : Pourquoi définir deux types de vitesses ?

La vitesse globale (ou spécifique) est indépendante du constituant chimique choisi pour l'exprimer, mais dépend de l'équation-bilan retenue. Les vitesses d'apparition/de disparition sont les grandeurs auxquelles on accède expérimentalement et sont, elles, indépendantes de l'équation-bilan retenue.

1.5 Réaction totale admettant un ordre

Définition : Une réaction **totale** (qui ne se déroule donc que dans le sens \rightarrow) admet un ordre si sa vitesse peut se mettre sous la forme d'une **loi de vitesse** :

$$v = k [R_1]^{p_1} [R_2]^{p_2} \dots [R_n]^{p_n} = k \prod_{i=1}^n [R_i]^{p_i} \quad (\text{I.1})$$

- Chaque exposant p_i est l'**ordre partiel** associé au réactif R_i .
- k est la **constante de vitesse** de la réaction. **Son unité dépend des ordres partiels !**

On appelle alors $p = \sum_{i=1}^n p_i$ l'**ordre global** de la réaction.

N.B. : À quoi correspondent les ordres partiels ?

1) Il s'agit d'une **notion expérimentale** : les ordres partiels peuvent être quelconques, bien qu'ils soient très souvent entiers (au pire demi-entiers) dans les exercices.

2) Un cas particulier : loi de Van't Hoff

Lorsque tous les ordres partiels des réactifs sont égaux aux nombres stœchiométriques de l'équation-bilan, on dit que la réaction suit **la loi de Van't Hoff**.

$$\text{Pour } \sum_{i=1}^n a_i R_i \rightarrow \sum_{i \text{ produits}} b_i P_i \text{ alors } v = k [R_1]^{a_1} [R_2]^{a_2} \dots [R_n]^{a_n} = k \prod_{i=1}^n [R_i]^{a_i}$$

Exemple La réaction $2 \text{NO}_g + \text{O}_{2g} = 2 \text{NO}_{2g}$ suit la loi de Van't Hoff : on montre en effet expérimentalement que la loi de vitesse est de la forme : $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

1.6 Influence de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius

a) Loi semi-empirique différentielle

La variation de la constante de vitesse k d'une réaction totale avec la température peut s'exprimer selon la loi semi-empirique d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

E_a est l'**énergie d'activation** de la réaction. Dans 99% des cas, elle est positive (ce qui implique que la constante de vitesse augmente avec la température...). Elle vaut classiquement quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Loi intégrale

Si on suppose l'énergie d'activation constante sur une plage (raisonnable...) de température, on obtient par intégration :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A , le **facteur préexponentiel**, est une constante d'intégration. Il est appelé le **facteur de fréquence** car il est intimement lié à la fréquence des chocs entre les particules du milieu réactionnel.

2 Déterminer des ordres et/ou une constante de vitesse

L'objectif général est de réécrire la loi de vitesse (I.1) en se ramenant à une **équation différentielle à une seule variable** (concentration en un réactif particulier, avancement volumique, ...) **et à un paramètre** (l'ordre recherché).

2.1 Pour une réaction à un seul réactif

Si la réaction $a R \rightarrow \sum_{i \text{ produit}} b_i P_i$ admet un ordre, alors la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k [R]^p = -\frac{1}{a} \frac{d[R]}{dt} \quad (\text{I.2})$$

a) À partir d'un tableau de données $(t, [R](t))$

Méthode : (dite intégrale, en trois temps)

1. On postule une valeur de l'ordre p (commencer par supposer que la loi de Van't Hoff est vérifiée...).
2. On intègre la loi de vitesse (I.2) afin de trouver l'expression théorique que doit vérifier la concentration $[R](t)$ si l'ordre postulé est le bon.
3. On vérifie si la loi obtenue coïncide avec l'expression théorique précédente, et ce grâce à une régression linéaire. Les paramètres de cette régression permettent :
 - de vérifier que l'ordre choisi est le bon : coefficient de corrélation linéaire tel que $0,99 \leq r^2 \leq 1$.
 - d'accéder à la constante de vitesse par l'intermédiaire de la pente de la droite.

Si le coefficient r^2 est trop éloigné de 1, on commence par vérifier que les valeurs entrées dans le tableau sont correctes, puis on modifie l'hypothèse de départ (la valeur de l'ordre), et on recommence (méthode fastidieuse mais incontournable...).

Exemple On considère la réaction $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$. Dans l'état initial, on introduit une mole de dioxyde d'azote dans un réacteur isochore d'un litre. On relève au cours du temps la valeur de la concentration en dioxyde d'azote :

t (s)	0	50	100	200	500	1 000	2 000	5 000	10 000
$[\text{NO}_2]$ (mol.L ⁻¹)	1,00	0,94	0,88	0,80	0,59	0,43	0,27	0,13	0,07

En déduire l'ordre p et la constante de vitesse k de cette réaction.

La loi de vitesse s'écrit : $v = k [\text{NO}_2]^p = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$.

Si l'on suppose que l'ordre vaut $p = 2$ (la loi de Van't Hoff serait alors respectée), alors l'équation différentielle à résoudre est :

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = 2k dt$$

Ce qui s'intègre avec la condition initiale $[\text{NO}_2]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ en :

$$\frac{1}{[\text{NO}_2]} - \frac{1}{[\text{NO}_2]_0} = 2k t$$

On vérifie si les résultats expérimentaux sont en accord avec cette relation en effectuant la régression linéaire $\frac{1}{[\text{NO}_2]} = f(t) = A t + B$. On obtient une valeur du coefficient $r^2 = 0,99997$ qui permet d'affirmer sans ambiguïté que l'ordre de la réaction était bien $p = 2$.

La valeur de la constante de vitesse correspond à la moitié de la pente obtenue :

$$k = \frac{A}{2} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

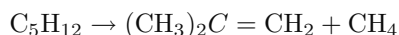
b) À partir d'un tableau de données ($[R]_0, v_0$)

Lorsque l'énoncé donne la valeur de la **vitesse initiale** v_0 de la réaction en fonction de la **concentration initiale en réactif** $[R]_0$, on penchera pour la méthode suivante :

Méthode : (dite de la vitesse initiale)
Effectuer une régression linéaire pour : $\ln v_0 = f(\ln[R]_0)$.
La pente vaut alors l'ordre (initial) p et l'ordonnée à l'origine a pour valeur $\ln k$.

Par définition : $v_0 = k ([R]_0)^p$. Ainsi, en prenant le logarithme de cette expression, on aboutit à : $\ln v_0 = \ln k + p \ln[R]_0$

Exemple On suit dans une enceinte de volume V fixé la pyrolyse du néopentane gazeux à 547°C :



Déterminer l'ordre initial de la réaction ainsi que la constante de vitesse à partir des mesures de pressions initiales et des vitesses initiales correspondantes suivantes :

P_0 (mmHg)		76		153		302		457
v_0 (mmHg.min ⁻¹)		1,5		4,0		12		22

Rappelons tout d'abord que la concentration d'un gaz (supposé parfait...) est reliée à sa pression par le facteur² RT puisque : $P = \frac{n}{V} RT = c RT$

Par homogénéité, la vitesse qui est donnée dans l'énoncé correspond à :

$$v = -\frac{dP}{dt} = -RT \frac{dc}{dt} = RT v_{\text{molaire}}$$

Si l'on suppose que la réaction admet un ordre, alors :

$$v_{\text{molaire}} = k [\text{C}_5\text{H}_{12}]^p = \frac{k}{(RT)^p} P^p$$

On en déduit l'expression de la vitesse initiale donnée par l'énoncé :



$$v_0 = RT v_{\text{molaire}0} = \frac{k}{(RT)^{p-1}} (P_0)^p$$

Si l'on effectue la régression linéaire $\ln v_0 = f(P_0)$, on obtient une pente correspondant à l'ordre : $p = 1,5$.

L'ordonnée à l'origine vaut par ailleurs :

$$\ln \frac{k}{(RT)^{0,5}} = -6,1 \Leftrightarrow k = \exp(-6,1) \times (8,314 \times (547 + 273))^{0,5}$$

Soit : $k = 0,18 \text{ L}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min}^{-1}$

 Attention à l'unité de k ET à la conversion de la température :
 θ (°C) \rightarrow T (K)! 

N.B. : La valeur de $r^2 = 0,9993$ conforte le fait que la réaction admette un ordre.

c) À partir de données relatives au temps de demi-réaction

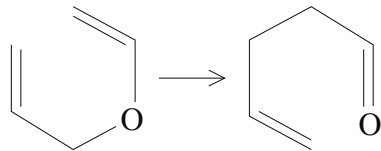
Dans le cadre d'une réaction totale $a R \rightarrow P$, on définit le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ comme le temps pour lequel la moitié du réactif R initialement introduit a réagi : $[R](t = \tau_{1/2}) = [R]_0/2$.

Méthode : On utilise directement les résultats du cours :

- Si $\tau_{1/2}$ est proportionnel à $[R]_0$, c'est que l'ordre est nul.
- Si $\tau_{1/2}$ est indépendant de $[R]_0$, c'est que l'ordre vaut 1
 et alors $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.
- Si $\tau_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[R]_0$, c'est que l'ordre vaut 2.

2. Ce facteur est généralement maintenu constant au cours du suivi cinétique d'une réaction.

Exemple On étudie une réaction d'isomérisation thermique, en phase gazeuse :



Une série d'expériences, dans un réacteur de volume constant, maintenu à la température de 451 K, a permis de déterminer le temps de demi-réaction τ pour différentes concentrations initiales en réactif :

$[R]_0$ (mol.L ⁻¹)	2,66	3,24	4,03	4,87
τ (s)	877	876	878	877

En déduire l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'isomérisation.

Le temps de demi-réaction mesuré ne dépend clairement pas de la concentration initiale en réactif. On peut immédiatement en conclure que l'ordre vaut 1 et que la constante de vitesse de cette réaction vaut $k = \frac{\ln 2}{\tau}$. La valeur du temps de demi-réaction à prendre en compte est bien sûr la **moyenne des différentes mesures**, à savoir $\tau = 877$ s. Et donc :

$$k = \frac{\ln 2}{877} = 7,90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$