

Cinétique chimique

1. Concepts fondamentaux de la cinétique chimique

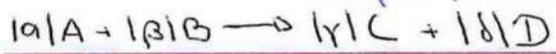
Système considéré

Les systèmes considérés sont considérés **isothermes** et **homogènes**. On considère dans un premier temps un système fermé (sans échange de matière). Les systèmes ouverts seront abordés dans le cas des réacteurs industriels.

⚠ Systèmes biologiques : pas compris

Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif

Soit une réaction chimique pendant laquelle :



La vitesse de réaction de formation d'un produit ou de consommation d'un réactif est donnée par : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$ **vitesse extensive de la réaction.**

Vitesse de réaction

à l'instant initial	n_A^0	n_B^0	n_C^0	n_D^0
à l'instant t	$n_A^0 - \alpha f$	$n_B^0 - \beta f$	$n_C^0 + \gamma f$	$n_D^0 + \delta f$

Définition : Pour une réaction chimique dont la stoechiométrie est indépendante des temps, la **vitesse de la réaction** est donnée par : $v = \frac{1}{V} \frac{df}{dt}$

Remarque : pour les réactions chimiques en solution, la transformation à une T fixée s'effectue à volume pratiquement constant.

ainsi la vitesse s'écrit $r = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$

Equation empirique de vitesse, notion d'ordre

Ordre vis à vis d'un réactif

Définition : Pour certaines réactions chimiques, à température constante, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous forme d'un monôme des concentrations des réactifs :

$$r = k [A]^{m_a} [B]^{m_b}$$

où laquelle k est la **constante de vitesse de la réaction** et ne dépend que de la temp. et des milieux. Lorsque cette relation est vérifiée, la réaction admet des ordres partiels et un ordre global.

Remarque : m_a et m_b sont des coefficients déterminés expérimentalement qui peuvent prendre des valeurs négatives, positives ou nulles, entières ou non. Ils sont appelés ordres partiels par rapport aux réactifs. $m = m_a + m_b$ est l'ordre global de la

Constante de vitesse k

ordre global	0	1	2	n
Unité de k	mol ⁻¹ L s ⁻¹	s ⁻¹	mol ⁻² L s ⁻¹	mol ¹⁻ⁿ L ⁿ⁻¹ s ⁻¹

⚠ Toutes les réactions ne possèdent pas un ordre.

si une espèce chimique (un catalyseur par exemple) n'apparaît pas dans l'équation bilan influe sur la vitesse de réaction alors on a:

$$r = k[A]^{m_a} [B]^{m_b} [E]^{m_e}$$

ordre initial et courant

Il arrive que des réactions sans ordre possèdent un ordre pendant une durée limitée de la transformation. On parle alors d'ordre initial. L'existence d'un ordre courant est une autre situation possible. La réaction obéit une même loi de vitesse différente de celle à t=0.

Types de réactions chimiques

Réaction simple

Réaction composée

Méthodes expérimentales

Méthodes physiques	Méthodes chimiques
<ul style="list-style-type: none"> - mesures de pression - mesures de volume - mesures ultrasoniques - mesures optiques → ne convient pas direct c → erreurs importantes 	<ul style="list-style-type: none"> - dosages (A/B, ox-red, complexation, ...) → pièges de trappes: <ul style="list-style-type: none"> • dilution • refroidissement • description d'un réactif ↳ t ou : off avec l'ordre de la réaction

1. Analyse des résultats expérimentaux

objectif: Déterminer les lois de vitesse, trouver les ordres partiels.

Méthode différentielle

Méthode des vitesses initiales

Méthode d'intégration

hypothèses:

- la réaction possède un ordre
- l'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi-entier

on utilise les formes intégrées des lois de vitesse.

ordre de la réaction	0	1	2	pseudo - 1
<u>Loi de vitesse associée</u>	$- \frac{d[R]}{dt} = k$ $[R] = -kt + [R]_0$	$- \frac{d[R]}{dt} = k[R]$ $\ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) = -kt$	$- \frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$ $\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_0} = kt$	$- \frac{d[R]}{dt} = k[R][A]_0$ $\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_0} = \frac{k[A]_0}{[A]_0 - [R]} t$
				<p>si un des réactifs ont un grand excès par rapport à l'autre → relation d'ordre k → k_p: constante de vitesse apparente → dépendance de l'ordre.</p>

Temps de demi-réaction

Définitions: Temps nécessaire pour consommer la moitié des réactif limitant. Pour le trouver, on remplace $[R]$ par $[R]_0/2$.

ordre	Expression de $t_{1/2}$	dépendance en $[R]_0$
0	$\frac{[R]_0}{2} = kt_{1/2}$ d'où $t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$	✓ (prop)
1	$\ln\left(\frac{[R]_0}{2[R]_0}\right) = -kt_{1/2}$ d'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	✗
2	$\frac{2}{[R]_0} - \frac{1}{[R]_0} = kt_{1/2}$ d'où $t_{1/2} = \frac{1}{[R]_0 k}$	✓ (inv. prop)

→ Cf radioactivité: substance radioactive λ

Cinétique en réacteur ouvert

Les réacteurs chimiques

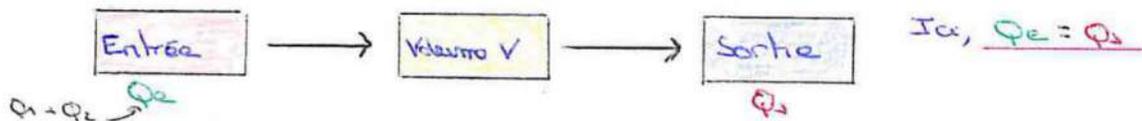
Dans l'industrie, on préfère utiliser des réacteurs ouverts: un système ouvert.

l'analyse d'un réacteur nécessite la connaissance de trois bibis distincts.

- un bibi de matière
- un bibi de quantité de mouvement
- un bibi d'énergie

Les réacteurs ouverts aux cas des réacteurs ouverts parfaitement agités continus. Le réacteur échange de la matière avec l'extérieur avec un flux d'entrée et un flux de sortie: il est le siège d'une réaction chimique et idéalement agité, c'est à dire que sa composition est homogène et reste constante au cours des temps et il fonctionne en continu. (RAC ou RPM)

Grandeurs d'équilibre



On définit le flux molaire comme: $F_i = Q C_{i0}$ $\frac{\text{mol}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \cdot \text{m}^3$ et débit volumique Q dans ce cas de réacteur est: $Q = \Omega \mu^{\text{ml}} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Réacteur agité continu (RAC)

Dans le modèle des réacteurs agités continus, la concentration de sortie est considérée égale à la concentration dans le réacteur.

Bibi de matière

$$\begin{aligned} \text{débit entré} + \text{débit de production} &= \text{débit sortant} + \text{accumulation} \\ F_{AE} + r_A V &= F_{AS} + \frac{d(n_A)}{dt} \end{aligned}$$

ou en régime stationnaire

on remplace:

$$\begin{aligned} Q_{VE} C_{AE} + r_A V &= Q_{VS} C_{AS} \\ \Leftrightarrow C_{AE} + r_A \tau &= C_{AS} \end{aligned}$$

○ temps de séjour dans le réacteur

$$\tau = \frac{V}{Q_V}$$

on a ensuite: $r_A = -r = k C_A^n$

○ ordre de la réaction

Association de réacteurs

Association //

permet d'augmenter la capacité de production mais conversion constante. Le fonctionnement optimal est pour des temps de séjour égaux.

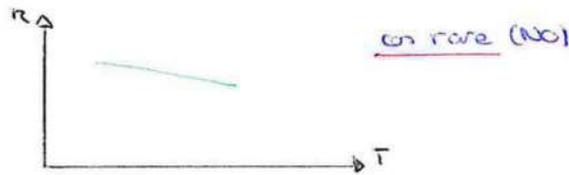
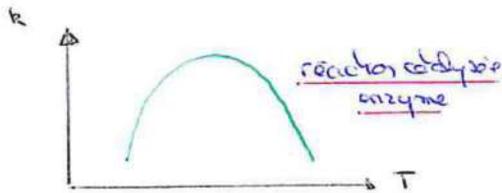
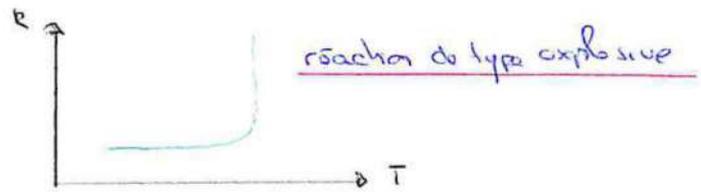
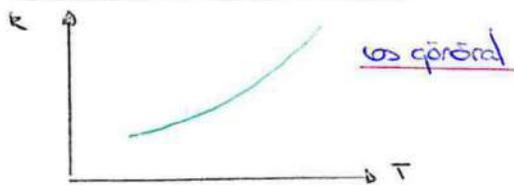
Association en série

la concentration en sortie des systèmes est: $C_{A,n} = \frac{C_{A,0}}{(1+K_1\tau_1)(1+K_2\tau_2) \times \dots \times (1+K_n\tau_n)}$

→ Quand $n \rightarrow \infty$ tend vers le réacteur à piston.

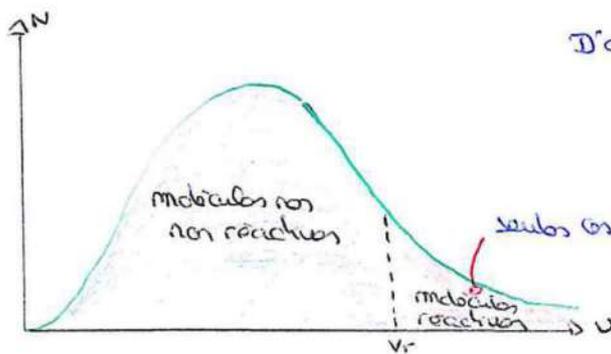
Influence de la température sur la vitesse

Résultats expérimentaux



Equation d'Arrhenius

obtenue en 1889. Cette relation est issue d'une représentation simple de la réaction chimique basée sur la théorie cinétique des gaz.



D'après Boltzmann: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

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

Energie d'activation en $J \cdot mol^{-1}$
 $E_a = -20 + RT \cdot mol^{-1}$

A: facteur d'Arrhenius (constante de v).

Autres facteurs influencent v

• catalyseur

• le solvant: peut exercer un effet très important en raison de ses pouvoirs solvant, dissociant et des interactions non covalentes possibles avec les réactifs.

Mécanismes réactionnels

1. Acte élémentaire, molécularité

Acte élémentaire chimique

Il existe de nombreuses réactions chimiques pour lesquelles l'équation-bilan et la réaction rend également compte de bilan d'un événement microscopique conduisant des réactifs vers les produits: c'est le cas par exemple de la réaction de substitution nucléophile de deuxième ordre (S_N2)

Definition: un **acte élémentaire** est un événement microscopique simple qui rend compte de la transformation de la matière; durant cet événement, les réactifs sont directement transformés en produits. Macroscopiquement, une réaction chimique est le résultat d'un ensemble d'actes élémentaires microscopiques

Remarque: un acte élémentaire ne fait intervenir en règle générale que très peu de molécules, atomes ou ions (trois). ⊕ pas d'intermédiaire

Definition: Toute équation-bilan d'une réaction mettant en jeu plus de trois espèces chimiques, peut-être considérée comme le résultat d'une succession d'étapes appelée **mécanisme réactionnel**, chaque étape étant un acte élémentaire

Molécularité

Definition: La **molécularité** d'un acte élémentaire est le nombre de particules de réactifs participant à ce processus. Cette notion ne s'applique qu'aux étapes élémentaires et relève d'un niveau de description microscopique du système étudié. Un acte élémentaire suit la loi de **Van't Hoff** et son ordre global est égal à sa molécularité.

Loi de Van't Hoff: Pour une étape élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux nombres stœchiométriques.

⚠ Une réaction de grande constante de vitesse sera qualifiée de **facile**.
Une réaction de vitesse élevée sera qualifiée de **rapide**.

	Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)	Approximation de l'étape cinétiquement déterminante	Approximation des prééquilibres
Contexte	Il n'existe pas de \neq significative entre les vitesses des différents actes élémentaires	Il existe un acte beaucoup plus lent que les précédents.	Pour deux réac opposés $v_{direct} = v_{inverse}$ $\Rightarrow v_a = v_r$ Si Van't Hoff vérif. é alors $\frac{K_{direct}}{K_{inverse}} = K^0$
Conditions nécessaires à son utilisation	<ul style="list-style-type: none"> l'espèce I à laquelle l'AEQS est appliquée doit être un intermédiaire réactionnel. I disparaît beaucoup plus facilement qu'il n'est formé : c'est un intermédiaire très réactif. l'AEQS n'est applicable qu'après une durée en générale très courte 	<ul style="list-style-type: none"> L'étape n° i est très lente par rapport aux actes élémentaires j précédant i. $v_i \ll v_{j,i}$ Les étapes suivant l'étape lente n° i ont une vitesse quasiment égale à celle de l'étape n° i 	Deux actes élémentaires inverses l'un de l'autre précèdent l'ECED et ont lieu en équilibre.
Signification	Si I est très réactif au moins une de ses étapes de disparition est beaucoup plus facile que l'étape de sa formation : I ne s'accumule pas dans le milieu. \rightarrow concentration en I faible. Elle n'écoule pas après la période d'injection.	Si un acte élémentaire d'un mécanisme est beaucoup plus lent que les préc. alors il impose sa vitesse à la réaction globale.	Dans le cas de deux actes élémentaires opposés (i) et (-i) intervenant avant l'ECED d'un mécanisme cette approximation permet d'écrire: $v_i \approx v_{-i}$
Formulation	$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow v_{dét} \approx v_{fct}$	$v_{globale} \approx v_{ECED}$	$v_i \approx v_{-i}$ Or, loi de Van't Hoff d'où $\frac{R_i}{R_{-i}} = \dots$