

Première partie de cinétique chimique

I) Généralités sur les réactions.

Paramètres influençant les vitesses de réactions: - T, P

- c

- catalyseur, solvant

- etc

Vitesse de réaction = débit de transformation chimique.

Unité: mol. s⁻¹.

= grandeur locale instantanée.

⇒ déf de la réac^o chimiq + =^o stoechiométrie.

r = vitesse globale de réac^o

r^b: vitesse de forma^o

r^c: vitesse de consomma^o

r ≥ 0 !!!

La stoechiométrie définit le rapport des vitesses: $S_2O_8^{2-} + 2I^- = I_2 + 2SO_4^{2-}$

En pratq les r mesurées sont indépendantes de la stoechiométrie!

$$\downarrow$$
$$r_{S_2O_8^{2-}}^c = \frac{r_{I_2}^b}{2} = r_{I_2}^b + \frac{r_{SO_4^{2-}}^c}{2}$$

Modes d'activation: thermique, électrique, photo/radiochimique, catalyseur/inducteur

Réac^o hétérogènes et homogènes: m^o déf qu'en thermo!

II) Types de réacteurs et mode de fonctionnement.

Def: réacteur = appareils où les réactions sont conduites.

Types: - fermé: Ø de matière échangée avec l'ext.

- semi-fermé: échange de matière avec l'extérieur mais un constituant reste tel quel

- ouvert: courant total de matière (extra^o + intro^o continues).

Régimes: - transitoires: au moins un paramètre dépend de t.

- permanent: Ø paramètre ne dépend de t.

Rmq: fermé ou semi-fermé ⇔ transitoires

Ouvert ⇔ permanents

RPA ou réacteur homogène: compos^o uniforme (indépendant du type de réacteur).
 Réacteur piston: réactifs et produits progressent en bloc $\rightarrow$ $\emptyset$ d'échange de matière les blocs.

Systèmes isothermes: T cste + uniforme.

II) Détermination de la vitesse.

Bilan de matière: ce qui Entre + ce qui se forme = ce qui Sort + ce qui s'accumule + ce qui est consommé

MM: Entrée + Forma^o = SAC.

Entrée = $F_{A,e} = Q_e \times C_{A,e}$

Forma^o = 0 (car consommé).

$S = F_{A,s} = Q_s \times C_{A,s}$

$A = \frac{dn_A}{dt} \int_V r_A dV$

} réactif.
 $\Rightarrow r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \text{ (RFA)}$

Entrée = $F_{B,e} = Q_e \times C_{B,e}$

Forma^o = $\int_V r_B dV$

$S = F_{B,s} = Q_s \times C_{B,s}$

$A = \frac{dn_B}{dt}$

} produit
 $\Rightarrow r_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \text{ (RFA)}$

Régime permanent: $\frac{dn_A}{dt} = 0$. RPA: C ou forma^o = $r_{\text{moy}} V$.

RFPA.

Taux de conversion: - vrai: $X'_A = \frac{n_A^0 - n_A(t)}{n_A^0}$
 - symétrique: $X_A = -\frac{1}{V_A} X'_A$. } $A = \text{réactif limitant}$

donc $n_A = n_A^0 (1 + V_A X_A)$ $V = \text{coeff stoechiométrique}$.

Pour une espèce y on a:

$n_y = n_y^0 + \nu_y n_A^0 X_A$

RFPA avec $V = \text{cste}$ $n_A = n_A^0 (1 - X_A)$ d'où $r = C_A^0 \frac{dX_A}{dt}$

Mesure expérimentale de la vitesse = pente de la courbe C en fct de t .

ROPA: $r_A^C = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{V}$ $A = \text{réactif.}$

$r_B^C = \frac{F_{B,s}}{V} = \frac{Q_0 \times C_{A,0}}{V}$ $B = \text{produit.}$

Avec $A = \text{réactif limitant}$

Pour une espèce y quelconque:

$$F_{A,s} = F_{A,e} (1 + \nu_A X_{A,s})$$

$$E_{y,s} = E_{y,e} + \nu_y F_{A,e} X_{A,s}$$

Exemple $A \rightarrow B$.

$$F_{A,s} = F_{A,e} (1 - X_{A,s}) \quad (\Rightarrow) \quad X_{A,s} = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{F_{A,e}}$$

$$\text{On a } r_A = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{V} = \frac{F_{A,e} X_{A,s}}{V} = \frac{Q_0}{V} C_{A,e} X_{A,s}$$

Temps de passage: $\tau = \frac{V}{Q_0} \quad (\rightarrow) \quad r_A = \frac{C_{A,e} X_{A,s}}{\tau}$

$\neq$

Temps de séjour: $t_s = \int_0^V \frac{dV}{Q}$

$t_s \in [0; +\infty[$ en ROPA

$t_s!$ en réacteur piston ouvert en régime permanent

Cas des gaz où $Q_s \neq Q_0$

$$F_{A,s} = F_{A,e} (1 - X_{A,s}) \quad \text{mais} \quad C_{A,s} \neq C_{A,e} (1 - X_{A,s}).$$

Si $Q_s = Q_0 \rightarrow \text{réact}^\circ \text{ en phase liquide ou phase gazeuse avec gaz diluant inerte.}$

Mesure expérimentale de la vitesse

ROPA $\rightarrow$ réacteur différentiel

RF $\rightarrow$ réacteur intégral

Réacteur à écoulement piston $\rightarrow$ régime permanent

progression du fluide par tranches. d'épaisseur dx et de $V = dV' = S dx$.

comparaison ordre courant / ordre initial

! réactif A.

$$r_0 = k_0 [A]_0^{n_0} \quad (\text{LdVI}).$$

À un avancement $\neq 0$, il y a deux cas : -

Ø d'influence cinétique des produits

Influence cinétique d'un ou plusieurs produits

→ LdVI = LdVC. → $r = k_0 [A]_0^{n_0}$

→ la trace $\log r = f\left(\log \frac{[A]}{[A]_0}\right)$ s'écarte de I.

→ si on trace $\log r = f\left(\log \frac{[A]}{[A]_0}\right)$
on a une droite de pente n_0 .

→ Si les pts sont en dessous de I, il y a auto-inhibi^o

→ ordre courant $n = n_0$.

→ Si les pts sont au dessus de I, il y a auto-accélera^o.

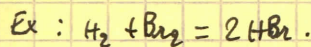
⇒ Ø d'ordre courant.

Confronta^o avec l'expérience.

Ordre initial : généralement simple pour un grd nbre de réac^o ($n_0 = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2} \dots$).
réac^o complexes peuvent avoir un ordre initial au non.

Ordre courant : Si Ø d'ordre initial → Ø d'ordre courant.
S'il y a un OI, il peut y avoir OC

En général : OC $\neq$ OI. → Ø OC.



$$r_0 = k_0 [H_2]_0^1 [Br_2]_0^{0.5}$$

↳ LdVI

r fictive.

$$r = k_0 [H_2]^1 [Br_2]^{1/2}$$

= φ réactive

facteur d'autoinhibition φ .

$$\frac{1}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Influence de la température

Rela° d'Arrhénius : $k = A e^{\frac{-E}{RT}}$

E = énergie d'activation°

A = facteur préexponentiel (en unité qk)

$$\left(\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \right)$$

On cherche E : on détermine plusieurs valeurs de k .

On trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ Si la pente de la droite vaut $\frac{-E}{R} \rightarrow$ Arrhénius vrai

Deuxième partie de cinétique chimique.

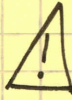
I) Lois de vitesse.

Déf: loi de vitesse = expression mathématique reliant vitesse et paramètres influents.

Loi de vitesse initiale

$$r_0 = k_0 [A_1]_0^{m_1^0} [A_2]_0^{m_2^0} \dots$$

k_0 : constante de vitesse init.
 m_i^0 : ordre partiel init par $\div$ à A_i .



m_i ne correspond pas à des qts de m! ce sont des entiers ou $\frac{1}{2}$ entiers.

$$m^0 = m_1^0 + m_2^0 + \dots = \text{ordre global.}$$



k a une unité.

Détermina° des ordres initiaux.

Un! réactif.

Méthode différentielle : $r_0 = k_0 [A]_0^{m_0}$

$$\log r_0 = \log k_0 + m_0 \log [A]_0$$

Traçar $\log r_0 = f(\log [A]_0)$

Si droite alors ordre initial = pente

Si $\neq$ droite alors $\neq$ ordre initial

Plusieurs réactifs

Idem : $r_0 = k_0 [A_1]_0^{m_1^0} [A_2]_0^{m_2^0} \dots$

On maintient ttes les c initiales sauf 1 que l'on fait varier.

On se ramène à : $r_0 = k_0' [A_i]_0^{m_i^0}$

On trace $\log r_0 = f(\log [A_i]_0)$

Comme pour un réactif!

Loi de vitesse courante : on veut trouver une rela° simple les r à avancement $\neq 0$ et c des réactifs à avancement

$$r = k [A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} \dots$$

Si r n'a pas cette forme, il n'y a pas d'ordre.

Détermina° des ordres courants comme pour la loi de vitesse initiale.

Méthode intégrale : permet de vérifier la valeur de n et de calculer k .

Applicable en RFL (ou piston) car mesure de vitesse = dérivée.

But : mesure de vitesse = loi de vitesse supposée.

$$\rightarrow \int \mid \downarrow \quad r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad \hookrightarrow r = k[A]^n \quad a = \text{coeff stoechiométrique.}$$

Rmq : n est à fixer ou à déterminer par méthode diff.

⚠ k change d'unité en fct de l'ordre global.

Ex: Ordre 0 : $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \quad -\int_0^t d[A] = a \int_0^t k dt \Leftrightarrow [A] = [A]_0 - akt$

Ordre 1: $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \dots \dots$

Temps de demi-réaction : Intervalle de temps pour que $\frac{[A]_0}{2} = [A]$.

→ Méthode rapide pour calculer k si $n=1$.

Pour plusieurs réactifs

On cherche une loi du type $r = k[A_1]^{m_1}[A_2]^{m_2} \dots$

Méthode pour trouver n : - On bloque une concentra°.

→ On se retrouve donc ds le cas d'un ! réactif avec ordre courant global = $\sum m_i \mid n_{\text{bloque}}$

V) Théories de vitesse

But : étude du mécanisme d'une réaction complexe après mesure de la vitesse et $\Delta G^\ddagger$.
Il faut d'abord définir un processus élémentaire et faire des théories sur k.

Une réaction complexe peut être "divisée" en processus élémentaires selon le mécanisme. Chaque processus élémentaire possède son k.

Def : processus élémentaire : acte irréductible à l'échelle moléculaire ($\neq$ $\neq$ stœchiométrie)

PCS : Acte élémentaire : - rupture ou forma^o d'une liaison
- rupture et forma^o simultanées d'une liaison.

Si rupture de 2 liaisons au moins ou forma^o simultanée de 2 liaisons au moins
→ suspect en tant q processus élémentaire.

Molécularité : nbre de particules de réactifs participant au processus.

⚠ On confond ordre et molécularité. Molécularité → processus élémentaire.

⇒ Théories de vitesse : permettent d'évaluer k d'un processus élémentaire.

3 types de processus élémentaires :

- unimoléculaires : une particule subit une isomérisa^o ou une décomposi^o.
$$A \rightarrow B \qquad A \rightarrow B_1 + B_2$$

→ molécularité = 1 et $r = k[A]$ → vérifica^o d'Arrhénius.
- bimoléculaires (les plus fréquents) : collision entre 2 particules (ion, radical, molécules) identiques ou non.
$$A + B \rightarrow \text{produits.}$$

→ molécularité = 2 et $r = k[A][B]$ → vérifica^o d'Arrhénius.
- trimoléculaires : choc de trois molécules (peu probable)
$$A + B + M \rightarrow \text{produits.}$$

→ molécularité = 3 et $r = k[A][B][M]$ → vérifica^o d'Arrhénius.

Théorie des collisions : Réac° entre A et B. → Phase gazeuse.

$$Z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2}$$

avec $\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)$ et $\mu = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)$
↳ diamètre moléculaire moyen ↳ masse réduite

$$Z_{AA} = 2 n_A^2 \sigma_A^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2}$$

Il faut que l'énergie développée lors des collisions soit $> E$. Seule la fraction $e^{-\frac{E}{RT}}$ est efficace.

On a alors $r = Z_{AB} e^{-\frac{E}{RT}}$
 $r = k n_A n_B$

avec $k = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

Petit souci : on a des molécules comme unité → pas cool.

On utilise des unités molaires ! Donc $k = Z_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ Avec $Z_0 = N_A Z_0$.

$$\text{et } Z_0 = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2}$$

Analogie avec Arrhénius :

D'une part $k = Z_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ et d'autre part $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

On doit avoir $A = Z_0$ si la théorie est correcte.

Problème : $A \neq Z_0$ en pratique. On utilise majoritairement la théorie du complexe activé.