

1 Introduction

Par opposition au chapitre suivant, il n'est pas question d'étudier l'équilibre d'un système physico-chimique mais d'étudier son évolution temporelle. La cinétique chimique est très présente dans les procédés de fermentation (formation de sucres, d'alcool, d'acide lactique, etc.) et dans l'industrie en général, qui a tout intérêt à trouver des procédés de fabrication via des réactions rapides (cinétique) et totales (thermodynamique).

Facteur cinétique :

Les réactifs ont besoin de se rencontrer spatialement et temporellement pour pouvoir former des produits. Pour modifier la cinétique d'une réaction on peut jouer sur trois paramètres : la température (modifie la fréquence à laquelle les réactifs se rencontrent), la concentration des réactifs et la durée/ proximité d'interaction (rôle du catalyseur). Nous nous intéresserons aux deux premières méthodes.

Cadre d'étude :

Les systèmes étudiés sont des systèmes fermés à la température T . Les espèces présentes sont notées E_i et l'équation bilan de la réaction des N espèces chimiques est notée : $\sum_{i=1}^N \nu_i E_i = 0$ avec ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques. L'avancement de la réaction, noté ξ , s'exprime en mol. La concentration d'une espèce chimique à l'instant t sera notée $[E_i]_t$ et à l'instant initial $[E_i]_0$.

2 Vitesse de réaction en réacteur fermé

Définition 1 - Avancement volumique

L'avancement volumique d'une réaction est le rapport entre l'avancement de la réaction ξ et le volume V du système fermé considéré. Il est noté :

$$x = \frac{\xi}{V},$$

et s'exprime en mol.L^{-1}

Remarque : On forme une quantité qui est intensive, *a priori* la même dans tout le volume si le mélange d'espèces est homogène : c'est l'hypothèse sous-jacente que l'on fera.

Définition 2 - Vitesse volumique de réaction, de formation et de disparition

★ **Vitesse volumique de réaction :** correspond à la dérivée temporelle de l'avancement volumique, s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et vérifie :

$$v = \frac{dx}{dt}.$$

★ **Vitesse de formation d'un produit :** quantité $\frac{d[E_i]}{dt}$ lorsque E_i est un produit.

★ **Vitesse de disparition d'un réactif :** quantité $-\frac{d[E_i]}{dt}$ lorsque E_i est un réactif.

Propriété 1 - Vitesse de formation et de disparition

La vitesse volumique de réaction s'exprime en fonction des concentrations des espèces chimiques présentes :

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

Pour une réaction dans le sens direct (resp. indirecte), la vitesse volumique de réaction est positive (resp. négative). Cette vitesse est du même signe que la vitesse de formation ou de disparition.

Démonstration : d'après le chapitre précédent, $n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi$. On divise cette expression par le volume du système fermé V pour faire apparaître l'avancement volumique x puis on effectue une variation élémentaire de cette quantité : $d[E_i] = \nu_i dx = |\nu_i| dx$. On retrouve l'expression recherchée si la variation élémentaire est effectuée par rapport au temps. Ensuite le signe de la vitesse de formation pour les produits est celui de $d[E_i] = \nu_i dx$ ($-d[E_i] = -\nu_i dx = |\nu_i| dx$ pour la vitesse de disparition d'un réactif), soit du signe de $+|\nu_i| dx$ pour la vitesse de disparition des réactifs ou de formation des produits : le signe de ces vitesses correspond au signe de dx , c'est-à-dire du signe de la vitesse volumique de réaction v .

Remarque : pour une transformation **isochore**¹ (volume constant au cours du temps), la vitesse volumique de réaction est liée à la dérivée temporelle de l'avancement de réaction par $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.

3 Influence des concentrations et de la température sur la cinétique de la réaction

3.1 La concentration

Les concentrations des réactifs peuvent jouer un rôle dans la cinétique de réaction. Dans certains cas la vitesse de réaction se déduit des concentrations, ce sont les réactions dites avec **ordre**.

Définition 3 - ordre courant

Une réaction chimique admet un **ordre courant** si la vitesse peut se mettre à tout instant sous la forme :

$$v(t) = k \prod_{i \in \text{Réactifs}} [E_i]_t^{q_i},$$

avec $q_i \in \mathcal{Q}$ ordre partiel rationnel et

$$q = \sum_{i \in \text{Réactifs}} q_i,$$

ordre global de la réaction.

Remarques :

1. On parle d'ordre initial si la réaction admet un ordre mais uniquement proche de l'instant initial (par opposition à l'ordre courant qui est valable pour tout instant).
2. Dans le cas où les ordres partiels se mettent sous la forme $q_i = -\nu_i$, la réaction suit une **loi d'ordre simple** (ou loi de Van't Hoff). Ces réactions se font en une seule étape : il n'y a pas d'espèces produites intermédiaires n'apparaissant pas dans l'équation bilan de la réaction.
3. La constante de réaction notée ici k à une unité qui dépend de l'ordre global de la réaction et s'exprime en $(\text{mol.L}^{-1})^{1-q} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exemple



- La réaction de saponification est du deuxième ordre (ester + hydroxyde donne ion carboxylate (forme basique de l'acide carboxylique) + alcool), la vitesse suit une loi du type $v = k[\text{ester}][\text{hydroxyde}]$.
- La décomposition de l'eau oxygénée en eau + dioxygène suit une loi d'ordre 1 (exemple de réaction qui dépend d'un catalyseur : essayer avec de l'argent). $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$
- La réaction de combustion d'une bougie dans l'air n'admet pas d'ordre.

1. Il faudra considérer la variation temporelle du volume si la transformation physico-chimique ne se fait pas à volume constant. On peut imaginer un mélange de gaz dans un volume contrôlé par un piston mobile.

Dans certaines conditions, les réactions qui admettent un ordre peuvent s'exprimer à l'aide de la concentration d'un seul des réactifs. Dans ce cas, une loi de vitesse peut être déduite :

Propriété 2 - Loi de vitesse

Pour une réaction admettant un ordre et pouvant se mettre sous une forme qui ne font apparaître que la concentration d'un réactif (noté $[E]$) et d'un ordre noté p tel que :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k[E]_t^p,$$

on en déduit des lois de la dépendance de la concentration en fonction du temps selon la valeur de p :

$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$
$[E]_t - [E]_0 = -kt$	$\ln([E]_t/[E]_0) = -kt$	$\frac{1}{[E]_t} - \frac{1}{[E]_0} = kt$
$t_{1/2} = [E]_0/2k$	$t_{1/2} = \ln(2)/k$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[E]_0}$

Pour ne faire apparaître la concentration que d'un seul réactif il existe deux méthodes et elles sont d'ordre expérimentales :

1. Choisir des proportions stoechiométriques : dans ce cas, les concentrations s'écrivent toutes sous la forme $[E_i]_t = -\nu_i(x_0 - x_t)$ et ne fait apparaître qu'une quantité dépendant du temps, à savoir la quantité $-[E_i]_t/\nu_i$ à la puissance de l'ordre global de la réaction. La vitesse de disparition étant liée à la vitesse volumique de réaction, nous obtenons :

$$-\frac{d[E_i]}{dt} = k(-\nu_i)^{1-q} \prod_{j \in \text{Réactifs}} (-\nu_j)^{q_j} [E_i]_t^q = k' [E_i]_t^q.$$

2. Dans le cas où l'un ou plusieurs des réactifs sont en excès, leurs concentrations varient peu au cours du temps et on fait l'hypothèse que $[E_i]_t \simeq [E_i]_0$: c'est la loi d'isolement d'Ostwald. Cette méthode permet de déterminer l'ordre partiel de la réaction vis-à-vis d'un réactif donné E_j :

$$v \simeq k \prod_{i \in \text{Réactifs } j} [E_i]_0^{q_i} [E_j]^{q_j} = k_{\text{app}} [E_j]^{q_j}$$

3.2 La température

Plus les réactifs se rencontrent, plus la réaction est rapide. Empiriquement, cela se traduit par une loi appelée loi d'Arrhénius

Propriété 3 - Loi d'Arrhénius

Pour certaines réactions, la constante de vitesse dépend de la température selon la loi empirique suivante :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right).$$

A , facteur de fréquence, est homogène à k ; \mathcal{E}_a énergie d'activation, s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, R constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T température qui s'exprime en Kelvin ($=T$ en $^\circ\text{C} + 273,15$).

L'énergie d'activation des réactions étudiées est d'environ une centaine de kJ/mol. **Exercice** : Calculer l'énergie d'activation d'une réaction dont la vitesse double en passant la température du réacteur de 300 à 400 K, toutes choses égales par ailleurs.

4 Méthodes expérimentales pour décrire la cinétique d'une réaction

4.1 La mesure

Mesure destructive (trempe) ou mesure non invasive comme la conductimétrie (et pH-métrie), spectrophotométrie, manométrie, etc.

— **Conductimétrie** : loi de Kohlraush.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [E_i] + \sigma',$$

avec $G = 1/R = \sigma S/\ell$, S surface des électrodes, ℓ leur écart et λ_i la conductivité molaire ionique souvent donnée à 25 $^\circ\text{C}$ ($\lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$ conductivité molaire ionique de référence pour une situation fictive où l'espèce E_i est infiniment diluée). σ' correspond à la conductivité des composés n'intervenant pas dans l'équation bilan.

— **Spectrophotométrie** : loi de Beer-Lambert.

$$A_{(\lambda)} = \ell \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} [E_i] + C$$

avec $\varepsilon_{i,\lambda}$, coefficient d'extinction molaire de E_i pour la longueur d'onde λ et C correspond à l'absorbance des composés n'intervenant pas dans l'équation bilan. L'absorbance est définie comme le logarithme du rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise d'une cellule de longueur ℓ contenant divers absorbant.

— **Suivit manométrique** : on suit la pression totale du gaz. Via la loi des gaz parfait et la loi de Dalton, on a

$$P = \sum_i \frac{n_i}{V} RT = x \underbrace{\sum_i \nu_i RT}_{\text{constant}} + \underbrace{\sum_i [E_i]_0 RT}_{\text{constant}}$$

4.2 Le tracé

Première étape : pour toute réaction, on pourra analyser dans un premier temps la fonction

$$\ln \left(-\frac{d[E]_t}{dt} \right) = f(\ln([E]_t)).$$

Dans le cas où l'équation admet un ordre par rapport au réactif, cette fonction forme une droite dont la pente est l'ordre de réaction.

Deuxième étape : si l'ordre de réaction est proche de valeurs entières, le modèle de la concentration en fonction du temps se démontre facilement par la séparation des variables :

1. Pour un ordre 0, on tracera $[E]_t$ en fonction du temps. La pente donne $-k$.
2. Pour un ordre 1, on tracera $\ln([E]_t)$ en fonction du temps. La pente donne $-k$.
3. Pour un ordre 2, on tracera $1/[E]_t$ en fonction du temps. La pente est de $+k$.

Remarque : dans les exercices, on ne donne pas forcément accès à la vitesse volumique de réaction en fonction de la concentration mais plutôt à la concentration à différents instants, ou le temps de demi-réaction pour différentes concentrations. Il faut alors utiliser la deuxième méthode et faire des hypothèses quant à l'ordre de la réaction. Par exemple, supposons qu'une réaction donnée en exercice soit d'ordre 1 : la loi indique que le logarithme de la concentration doit suivre une loi affine en fonction de la concentration et que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale. Si l'hypothèse est validée par les résultats, on conclue que l'ordre est celui supposé, sinon, l'hypothèse est fausse (raisonnement par l'absurde encore une fois).

5 Extension du formalisme à d'autres domaines

5.1 Cinétique d'ordre 1 : désintégration d'un élément radioactif

Les réactions de désintégration nucléaires obéissent à une loi d'ordre un. En général, on s'intéresse au nombre d'atomes du nucléide considéré plutôt qu'à sa concentration.

La loi de vitesse intégrée peut alors s'écrire :

$$\ln \left(\frac{N_0}{N} \right) = kt,$$

dans laquelle N_0 est le nombre d'atomes à l'instant initial et N le nombre d'atomes restants à l'instant t . Le coefficient de vitesse est alors appelé constante de désintégration. La vitesse de réaction (nombre de désintégrations par seconde) est appelée activité de la substance radioactive (unité dans le S.I : le becquerel, symbole Bq).

Le temps de demi-vie (ou période) est une constante caractéristique de la substance radioactive. Les périodes des éléments radioactifs varient de plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, le polonium 212 a une période de $3,0 \cdot 10^{-7}$ s tandis que celle de l'uranium 238 est de $4,5 \cdot 10^9$ ans.

5.2 Modèle proie/prédateur et réactions oscillantes

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \alpha x - \beta xy \\ \dot{y} &= -\gamma y + \delta xy \end{aligned}$$

Lotka-volterra : xy rencontre proie prédateur, γy mort naturelle du prédateur, αx reproduction des proies.