Cours V : *Cinétique*

Chapitre I : Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimique

Plan :

****

I- GENERALITES 3

1- Classement des réacteurs chimiques selon le mode d'échange de matière avec l'extérieur 3

2- Classement des réacteurs selon le degré de mélange 3

3- Equation-bilan d'une réaction chimique et notation 3

4- Avancement chimique molaire et volumique 5

II- DEFINITION DE LA VITESSE DE REACTION 7

1- Débit moyen de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P 7

2- Débit instantané de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P 7

3- Vitesse moyenne et instantanée volumique 8

4- Vitesse volumique moyenne et instantanée à volume V constant 8

5- Notion de taux de conversion et fraction de dissociation 9

III- MESURE EXPERIMENTALE DE LA VITESSE 10

1- Méthode générale graphique 10

2- Mesure de la concentration en centre actif par dosage chimique 10

3- Mesure de la concentration en centre actif par suivi d'une grandeur physique 10

IV- MESURE PHYSIQUE DE CONCENTRATION (*ANNEXE*) 16

1- Conductivité d'un électrolyte 16

2- Spectrophotométrie 17

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Cours V : *Cinétique*

Chapitre I : Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimique

L'étude de la ***vitesse*** d'une réaction ou étude ***cinétique*** d'une réaction ***thermodynamiquement possible*** est un problème important en chimie.

Il s'agit en effet d'étudier l'ensemble des ***paramètres physiques*** (température, pression) et ***chimiques*** (concentrations des réactifs, du catalyseur, influence de celles des produits…) qui influent sur la vitesse d'une réaction.

On établit alors expérimentalement une ***loi de vitesse expérimentale***, à savoir une relation entre la ***vitesse*** de réaction et les paramètres :

- ***physiques*** : température et pression (pour des réactions faisant apparaître ou disparaître des constituants gazeux) ;
- ***chimiques*** : concentration en réactifs, en produits ou en catalyseur pour les ***réactions catalysées*** ou ***auto-catalysées***.

Le but d'une étude ***cinétique*** est également de comprendre le déroulement à l'***échelle moléculaire*** de la réaction. Le ***mécanisme réactionnel*** est une suite de ***processus élémentaires*** ou d'***actes élémentaires*** ayant lieu à l'***échelle moléculaire***. Au cours de ces ***processus élémentaires***, il y a un ***minimum de rupture/formation de liaison***.

Le ***mécanisme réactionnel*** permet de comprendre et de prévoir la ***réactivité des molécules***, notamment en chimie organique.

Le ***mécanisme réactionnel*** permet de retrouver la ***loi de vitesse*** établie expérimentalement et d'interpréter, en chimie organique, toutes les observations expérimentales établies pour une réaction étudiée.

Dans la continuité du cours de Terminal, nous allons rappeler dans ce premier chapitre du cours de cinétique :

- la définition de la ***vitesse de réaction*** à partir de ***l'avancement chimique molaire ou volumique*** ;
- la mesure expérimentale d'une ***vitesse de réaction***.

Dans le second chapitre, nous étudierons :

- la ***loi de vitesse***, à savoir la relation qui lie la vitesse de réaction à la température, aux concentrations des réactifs, du catalyseur éventuel, des ***produits*** pour des réactions admettant un ***ordre*** ;

- la cinétique des réactions complexes :
    - simultanées, ou compétitives ou concurrentes ;
    - renversables ou réversibles ;
    - successives

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous aborderons :

- la notion de ***mécanisme réactionnel***
- et les méthodes permettant de retrouver, à partir d'un mécanisme réactionnel, la loi de vitesse en appliquant ***l'Approximation des Etats Quasi-Stationnaires ou A.E.Q.S.*** ou ***Principe de Bodenstein*** aux intermédiaires de réaction.

I- Généralités

1- Classement des réacteurs chimiques selon le mode d'échange de matière avec l'extérieur

a- Réacteur fermé

Lors de la charge d'un réacteur chimique ***fermé***, il y a introduction de réactifs à température T et pression P fixées par l'opérateur.

La réaction chimique a lieu ***sans échange de matière*** avec l'***extérieur*** dans un réacteur fermé.
A la fin de la réaction, le réacteur est vidangé pour éliminer les produits formés et les réactifs n'ayant pas réagi.

Exemples : ballons, béchers utilisés en TP.

b- Réacteur semi-fermé

Durant la réaction ayant lieu dans un réacteur ***semi-fermé***, il y a échange de matière avec l'extérieur mais il existe un constituant actif (réactif ou produit) qui n'est ni apporté, ni extrait du réacteur.

Exemple : oxydation d'un hydrocarbure dans un moteur à explosion ou une chaudière thermique : le ***dioxygène*** de l'air est introduit au fur et à mesure de la combustion.

c- Réacteur ouvert

Tous les réactifs sont introduits et tous les constituants en sont extraits par un courant total de matière qui s'établit dans le réacteur ouvert.

Exemple : réacteur industriel.

2- Classement des réacteurs selon le degré de mélange

a- Parfaite agitation

La composition (par exemple la concentration) est uniforme à tout instant dans tout le réacteur. Une seule phase est alors présente dans le réacteur.

b- Réacteurs à écoulement piston (cas des réacteurs ouverts)

Ce type de réacteurs met en jeu :

- une progression en tranches successives des réactifs et des produits ;
- aucun échange de matière entre les tranches ;
- une variation continue de la composition.

Il s'agit de deux modèles limites de réacteurs !

3- Equation-bilan d'une réaction chimique et notation

L'équation-bilan ne rend pas compte du déroulement de la réaction à l'***échelle moléculaire*** ; elle permet d'établir un ***bilan de matière*** pour la transformation considérée à l'***échelle macroscopique***.

Il existe plusieurs notations d'une équation-bilan.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Une ***équation-bilan*** fait intervenir des coefficients stœchiométriques (algébriques ou non). Elle est à distinguer d'un ***mécanisme réactionnel*** et des actes élémentaires intervenant dans ce même mécanisme expliquant le déroulement de la transformation chimique à l'échelle moléculaire.

Les ***coefficients stœchiométriques algébriques*** sont comptés :
- ***positivement*** pour les ***produits*** (leurs quantités de matière augmentent au cours du temps),
- n***égativement*** pour les ***réactifs*** (leurs quantités de matière diminuent au cours du temps).

Exemple : Synthèse de l'ammoniac : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2\,NH_{3(g)}$

ou pour la même transformation : $2NH_{3(g)} - N_{2(g)} - 3H_{2(g)} = 0$

Coefficient stœchiométrique +2 pour l'ammoniac (produit), -1 pour le diazote, -3 pour le dihydrogène.

Il est impératif de préciser dans l'équation-bilan
Les états physiques des réactifs et des produits !

Le symbole, $\rightleftarrows$, est utilisé pour les ***réactions renversables*** ou ***réversibles*** (dans les conditions de température, de pression et de composition, les réactifs peuvent être transformés en produits ou vice-versa) qui conduisent au bout d'un certain temps (fonction de la ***cinétique***) à un état d'équilibre dit « ***thermodynamique*** ». Les quantités de matière en réactifs et produits n'évoluent plus au cours du temps.

C'est par exemple le cas de la réaction :
- d'***estérification*** catalysée en milieu acide entre un alcool et un acide carboxylique ;
- certaines réactions ayant lieu dans l'eau :
  - ***acido-basique***, mettant en jeu un transfert de proton H^+ ;
  - ***oxydoréduction***, mettant en jeu un transfert d'électron e^- ;
  - ***complexation*** ou ***précipitation***, mettant en jeu un cation métallique (***acide de Lewis***) et un ligand (***base de Lewis***).

Toutes les réactions ne sont pas forcément ***renversables***. C'est le cas d'un certain nombre de réactions en chimie organique ou des réactions telles que la combustion d'hydrocarbures. Dans ce dernier cas, on utilise une simple flèche $\rightarrow$, dont le sens est important.

En effet, à gauche de la pointe, se trouvent les réactifs, dont le chimiste part, à droite, les produits que le chimiste souhaite obtenir.

Lorsqu'on utilise le symbole = pour les réactions ***renversables***, il convient de définir un coefficient stœchiométrique algébrique, compté positivement pour les produits et négativement pour les des réactifs (apparaissant respectivement à droite et à gauche des flèches de réaction) afin de ne pas perdre de vue le sens d'évolution souhaité d'une réaction.

De manière générale, l'équation-bilan d'une réaction chimique est alors notée :

$$\sum_i \upsilon_{A_i} \cdot \mathbf{A_i} = 0$$

avec υ_{A_i} ***coefficient stœchiométrique algébrique***,

positif pour les produits
et ***négatifs pour les réactifs***
A_i constituant actif réactif ou produit

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Cette écriture permet de montrer la linéarité des équations-bilans. Elle se traduit, à l'équilibre, par un système d'équations linéaires reliant, les quantités de matière des réactifs et produits à l'équilibre, (à travers la notion d'activité introduite dans le cours de thermodynamique) à la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction chimique, K°(T).

4- Avancement chimique molaire et volumique

a- Avancement chimique molaire ξ

Au cours d'une réaction chimique, il y a variation des quantités de matière en réactifs et produits. Les quantités de matière, exprimées en nombre de moles de réactifs, diminuent alors que celles en produits augmentent lorsque la réaction a lieu dans le sens de transformation des réactifs en produits, soit dans le sens dit « ***direct*** ».

L'***avancement chimique molaire***, noté ξ, est une grandeur qui caractérise l'état d'avancement de la réaction étudiée.
C'est une grandeur positive, lorsque la réaction a lieu dans le sens ***direct*** de transformation des réactifs en produits.
Elle devient négative, dans le cas contraire (cf. Cours de spécial : ***déplacement d'équilibre*** !)

Considérons la synthèse de l'ammoniac. Réalisons, pour cette réaction, le bilan de la variation de quantités de matière exprimées en moles, entre l'instant initial t=0 et l'instant t à l'aide de ξ, correspondant au nombre de moles en diazote ayant réagi à l'instant t :

	$N_{2(g)}$	+	$3H_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2NH_{3(g)}$
nombre de moles initial	$n^0_{N_2}$		$n^0_{H_2}$		$n^0_{NH_3}$
nombre de moles à t	$n^0_{N_2} - \xi$		$n^0_{H_2} - 3\xi$		$n^0_{NH_3} + 2\xi$

On peut donc définir l'***avancement chimique molaire***, noté ξ, par :

$$\xi = \frac{1}{-1}\Delta n_{N_2} = \frac{1}{-3}\Delta n_{H_2} = \frac{1}{2}\Delta n_{NH_3}$$

avec (-1), (-3) et (2) coefficients stœchiométriques algébriques
respectivement du diazote, du dihydrogène, réactifs donc négatif
et de l'ammoniac, produit donc positif

Remarque :

$\Delta n_{N_2} = n^{(t)}_{N_2} - n^{(0)}_{N_2}$ représente la variation de la quantité de matière de matière, exprimée en mole, de diazote entre l'instant t et l'instant initial t=0.

De manière générale, lorsqu'une réaction est d'équation-bilan :

$$\sum_i \upsilon_{A_i} \cdot A_i = 0$$

avec υ_{A_i} coefficient stœchiométrique algébrique,
positif pour les produits et négatif pour les réactifs

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

L'***avancement chimique molaire*** ξ est défini comme la ***variation de quantité de matière*** d'un réactif ou d'un produit exprimée en ***mole*** et ramenée à son coefficient stœchiométrique. Il s'agit d'une grandeur qui caractérise l'état d'avancement de la réaction, en s'affranchissant de l'influence des coefficients stœchiométriques de la réaction :

$$d\xi = \frac{dn_{A_i}}{\nu_{A_i}}$$

avec n_{A_i} nombre de moles du constituant A_i et ν_{A_i} coefficient stœchiométrique algébrique

Remarque :

$d\xi$ représente une variation élémentaire (entre deux instants très proches, *t* et *t*+d*t*).

L'***avancement chimique molaire*** ξ s'exprime, après intégration, l'avancement chimique initial étant nul, de la manière suivante :

$$\xi = \frac{n^t_{A_i} - n^0_{A_i}}{\nu_{A_i}}$$

L'***avancement chimique molaire*** ξ, d'unité est la ***mole***, est donc défini de manière générale par :

$$\xi = \frac{\Delta n_{A_i}}{\upsilon_{A_i}}$$

Soit

$$\xi = \frac{1}{\upsilon_{A_i}} \cdot \left(n^t_{A_i} - n^\circ_{A_i} \right)$$

pour une réaction est d'équation-bilan :

$$\sum_i \upsilon_{A_i} \cdot A_i = 0$$

b- avancement chimique volumique x

Lorsqu'une réaction a lieu à volume constant, cas par exemple d'une réaction ayant lieu en solution aqueuse (le volume de la solution reste constant tant que cette solution est infiniment diluée, le volume de la solution étant alors peu différent de celui du solvant), il est intéressant d'introduire l'***avancement chimique volumique, x***.

L'***avancement chimique volumique, x***, est défini comme le rapport de l'***avancement chimique molaire*** ξ sur le volume V.

L'***avancement chimique volumique, x***, s'exprime comme une variation de concentration en une espèce ramenée au coefficient stoechiométrique algébrique de cette espèce :

$$dx = \frac{d\xi}{V} \text{ ou } x = \frac{\xi}{V} = \frac{[A_i]_{(t)} - [A_i]_{(0)}}{\nu_{A_i}}$$

avec $[A_i]_{(t)}$, concentration molaire en constituant A_i

et ν_{A_i} coefficient stœchiométrique algébrique

Le bilan de matière peut donc se faire en concentration !

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

II- Définition de la vitesse de réaction

1- Débit moyen de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P

Soit la réaction :

$$R \rightarrow P$$

où R est un réactif et P un produit

On définit les débits moyens de consommation de R, noté D_R^{moy}, et d'apparition de P, noté D_P^{moy}, respectivement par :

$$D_R^{moy} = -\frac{\Delta n_R}{\Delta t} \qquad \text{et} \qquad D_P^{moy} = \frac{\Delta n_P}{\Delta t}$$

grandeurs comptées positivement, d'unité ***mol/unité de temps***

2- Débit instantané de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P

Soit la réaction :

$$R \rightarrow P$$

où R est un réactif et P un produit

On définit les débits instantanés de consommation de R, noté D_R, et d'apparition de P, noté D_P, respectivement par :

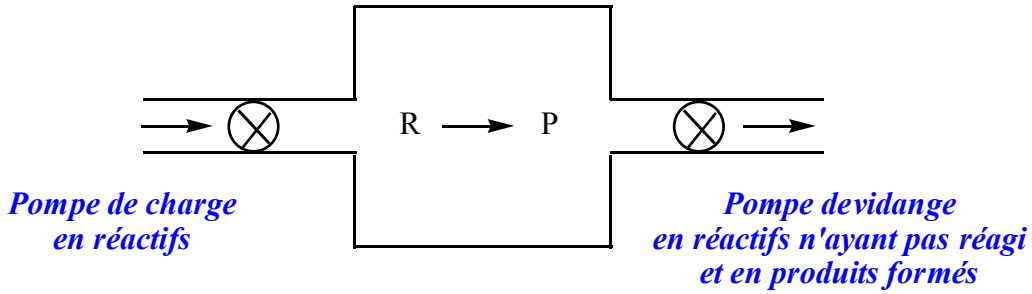
$$D_R = -\frac{dn_R}{dt} \qquad \text{et} \qquad D_P = \frac{dn_P}{dt}$$

ces deux grandeurs étant obtenues à partir de la définition précédente lorsque $\Delta t \rightarrow 0$.

Remarque :

Ces définitions du débit dépendent de la quantité de matière engagée et des coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits. Il convient de définir une grandeur propre à la vitesse de déroulement de la réaction.

Exemple de bilan pour un réacteur ouvert :



Bilan de matière pour les réactifs R :

- le nombre de moles de réactifs entrant par unité de temps, $F_{R\,entrant}$ ou flux entrant, est égale au nombre de moles de réactifs sortant, $F_{R\,sortant}$ ou flux sortant car n'ayant pas réagi dans le réacteur, additionné du nombre de moles de réactif consommées, D_R, ainsi que du nombre de moles de réactifs qui s'accumulent dans le réacteur, $\frac{dn_R}{dt}$ soit :

$$F_{R\,entrant} = F_{R\,sortant} + D_R + \frac{dn_R}{dt}$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.