

Cinétique chimique MPSI

I Vitesses : définitions

1 Vitesse de réaction

On note ξ l'avancement d'une réaction ayant lieu dans un volume V . La définition la plus directe de la vitesse de la réaction, serait la dérivée par rapport au temps de ξ . Ceci est malcommode car cette dérivée dépend de la taille du système étudié (grandeur extensive). On préfère donc définir la *vitesse de la réaction* par :

$$v_{\text{réaction}} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse ne dépend alors que des paramètres intensifs du système (pression, température, fractions molaires ou concentrations).

2 Vitesse d'apparition d'un constituant

i est un indice permettant de repérer les constituants. On note $\{\nu_i\}$ les coefficients stœchiométriques ($d n_i / dt \Delta n_{\text{réaction}} = \nu_i d\xi$). La vitesse d'apparition de i est :

$$v_u(i) = \frac{1}{V} \frac{d n_i}{dt} \Big|_{dt \Delta n_{\text{réaction}}} = \nu_i v_{\text{réaction}}$$

3 Cas d'un système de volume constant

Il est alors commode de décrire le système par les concentrations des différents constituants notées $[i]$. En solution aqueuse, on exprimera ces concentrations en mol.L^{-1} . En phase vapeur, on choisira plutôt mol.m^{-3} avec, pour un mélange idéal de gaz parfaits, $P_i = x_i P = [i] R T$. Alors

$$\frac{d[i]}{dt} \Big|_{dt \Delta n_{\text{réaction}}} = \frac{d \left(\frac{n_i}{V} \right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d n_i}{dt} = \nu_i v_{\text{réaction}}$$

II Lois de vitesse

La vitesse de réaction est fonction de la température et des concentrations des constituants présents dans le réacteur.

1 Catalyseur, inhibiteur

Un constituant qui n'est pas un des réactifs et dont la concentration influence la vitesse de réaction est nommé *catalyseur* ou *inhibiteur*, suivant que la vitesse est fonction croissante ou décroissante de cette concentration.

2 Ordre par rapport à un constituant

Parfois la vitesse s'exprime comme un simple monôme par rapport à un des constituants :

$$v = [i]^\alpha, f(\{[j]_{j \neq i}\}, T)$$

On dit alors que la réaction possède un *ordre partiel* α_i par rapport au constituant i .

3 Ordre global

Si la réaction possède un ordre par rapport à tous les constituants, la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k(T) \prod_i [i]^{\alpha_i}$$

on dit qu'elle possède un *ordre global* $\alpha = \sum \alpha_i$. k est la *constante de vitesse de la réaction*.

4 Dégénérescence de l'ordre

Parfois, la concentration de certains constituants est pratiquement constante (constituant en large excès ou bien maintenu en quantité constante par une autre réaction). On peut alors considérer que la vitesse de réaction ne dépend plus de ce constituant, ce qui revient à lui attribuer un ordre (apparent) 0.

5 Loi d'Arrhenius

$$k(T) \text{ est souvent approximativement de la forme : } k(T) = K \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

Lorsque c'est le cas, on dit que la réaction suit la loi d'Arrhenius et E_A est nommée *énergie d'activation*. Les ordres de grandeur usuels des énergies d'activation sont tels que la vitesse d'une réaction double souvent lorsque la température augmente d'environ 10°C.

III Cinétique formelle

1 Étude générale

On suppose ici que la réaction se déroule dans un réacteur fermé, de volume constant, à température constante et possède un ordre par rapport à tous les constituants. Les quantités de matière et donc les concentrations s'expriment en fonction de l'avancement donc $v = f(\xi)$. L'équation d'évolution de ξ s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = Vv = Vf(\xi) \quad \text{qui s'intègre en } \int \frac{d\xi}{f(\xi)} = Vt$$

2 Exemples, temps de demi-réaction

a) Cinétique d'ordre un par rapport à un réactif

La vitesse ne dépend que d'un seul constituant (réactif de coefficient stœchiométrique -1) de quantité de matière initiale n^0 :

$$v = k \frac{(n^0 - \xi)}{V}$$

Alors $\frac{d\xi}{dt} = k(n^0 - \xi)$ d'où

$$\xi = n^0(1 - \exp(-kt))$$

Le temps de demi-réaction, tel que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur maximale, vaut :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Il ne dépend que de la température.

La désintégration d'un nucléide radioactif est un processus d'ordre 1

b) Désintégration d'un nucléide radioactif

La réaction de désintégration du nucléide : $N \rightarrow$ produits est toujours d'ordre 1. Elle est donc régie par la loi ci-dessus et, si aucune autre réaction ne produit ou consomme N , la quantité de matière du nucléide à la date t est $n = n^0 \exp(-kt)$. Le

temps de demi-réaction $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ est nommé alors demi-vie (ou période radioactive) de N .

c) Cinétique d'ordre global différent de 1

Si on suppose que la loi de vitesse ne fait intervenir que les réactifs et que ces derniers sont en proportions stœchiométriques, la vitesse peut s'écrire :

$$v = k \left(\frac{n^0 - \xi}{V} \right)^\alpha$$

On pose $x = \frac{\xi}{n^0}$. L'équation d'évolution de x est alors :

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{n^0}{V} \right)^{\alpha-1} (1-x)^\alpha$$

qui s'intègre en :

$$\frac{1}{\alpha-1} \left[\frac{1}{(1-x)^{\alpha-1}} - 1 \right] = k \left(\frac{n^0}{V} \right)^{\alpha-1} t$$

Le temps de demi-réaction (obtenu pour $x = 1/2$) vaut :

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha-1)} \left(\frac{n^0}{V} \right)^{1-\alpha}$$

La dépendance de ce temps par rapport à la concentration des réactifs est une des méthodes d'étude de l'ordre d'une réaction.

IV Mécanismes réactionnels

L'équation bilan de la réaction indique seulement dans quelles proportions les constituants interviennent. Elle ne donne aucune indication sur le comportement des molécules à l'échelle microscopique. Ce comportement est l'objet de l'étude des *mécanismes réactionnels* qui n'est pas au programme de MPSI.

Néanmoins, une approche documentaire (à revoir) a été faite en MPSI sur ce sujet.