VITESSES DE REACTIONS FACTEUR CINETIQUE

I - INTRODUCTION

La **thermodynamique** nous renseigne sur la possibilité où l'impossibilité qu'une réaction puisse se produire dans des conditions données (température, pression etc...). Par exemple la thermodynamique nous dit qu'à 25°C la réaction $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$ doit être totale. Cependant l'expérience nous indique le contraire. Pourquoi ? En réalité cette réaction a bien lieu mais avec une vitesse infiniment lente (on définira de façon précise ce que l'on entend par vitesse pour une réaction chimique).

On se rend compte que la thermodynamique seule n'est pas suffisante pour décrire une réaction chimique. En effet, la thermodynamique ne s'intéresse qu'au point de départ (l'état initial) et qu'au point d'arrivée (l'état final) d'une transformation chimique et ignore ce qui se passe entre ces deux états et le temps nécessaire pour aller du point de départ au point d'arrivée.

La cinétique chimique a pour objet l'étude de la vitesse à laquelle se déroule une transformation chimique. Elle étudie donc ce qui se passe entre l'état initial et l'état final d'un système au cours d'une transformation chimique, état initial et état final qui sont entièrement décrits par les seuls lois de la thermodynamique. Pour résumer :

Objet de la cinétique chimique

Etude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

Il y a deux cas de non évolution d'une réaction chimique au cours du temps :

⇒ La réaction est thermodynamiquement impossible.

⇒ La réaction est thermodynamiquement possible mais la vitesse d'évolution est infiniment lente, on parle de **blocage cinétique**.

La cinétique chimique nous fournit un outil précieux pour l'étude des réactions chimiques aussi bien à **l'échelle macroscopique** qu'à **l'échelle moléculaire**. A l'échelle macroscopique, elle nous apporte des informations sur les processus chimiques complexes tels que ceux qui se déroulent dans le corps humain ou dans l'atmosphère terrestre. La cinétique chimique (en particulier la notion de catalyse) est indispensable dans l'industrie chimique où le contrôle de la vitesse d'une transformation chimique est primordial. La cinétique chimique va nous apporter des informations sur **la nature et le mécanisme**, à l'échelle des molécules, d'une réaction chimique

II - Vitesse de réaction

Le système que nous allons étudier va être le siège de réactions chimiques. Il est d'usage de qualifier, en particulier dans l'industrie chimique ce système de **réacteur**. Le réacteur représente l'enceinte physique où se déroule la réaction chimique. Dans le cadre du programme, nous allons nous placer dans les hypothèses suivantes :

- Le réacteur est **fermé**, il n'échange pas de matière avec l'extérieur.
- Le réacteur est de composition **uniforme**. Grâce à une bonne agitation, la composition du mélange est la même en tout point du réacteur.
- Le plus souvent, le réacteur sera **isochore**, son volume restera constant au cours du temps.
- Le plus souvent, le réacteur sera placé en contact avec un thermostat à la température T (par exemple l'atmosphère) ce qui lui assure une **température quasi constante** T .

2.1 Vitesse de formation et vitesse de disparition d'une espèce

Soit une espèce B_i et n son nombre de moles à un instant donné, on définit :

$$\text{Vitesse de formation de } B_i : v_f(B_i) \equiv + \frac{dn_i}{dt}$$

$$\text{Vitesse de disparition de } B_i : v_d(B_i) \equiv - \frac{dn_i}{dt}$$

Si B_i est un produit alors $v_f > 0$ et $v_d < 0$.

Si B_i est un réactif alors $v_f < 0$ et $v_d > 0$.

Il s'agit de grandeurs algébriques qui sont indépendantes de l'écriture de la réaction chimique (les nombres stœchiométriques n'apparaissent pas) et qui caractérisent chaque espèce. v_f et v_d s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, il s'agit de grandeurs **extensives**.

2.2 Vitesse de réaction

On considère une réaction chimique modélisée par l'équation de réaction $0 = \sum_i \nu_i B_i$. Les

vitesse de formation des espèces ne sont pas indépendantes. En effet $\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = d\xi$

implique que $\frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{dt} = \frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{dt} = \dots = \frac{d\xi}{dt}$ soit $\frac{1}{\nu_1} v_{f1} = \frac{1}{\nu_2} v_{f2} = \dots = \frac{d\xi}{dt}$. On définit:

$$\text{Vitesse de réaction : } v_r \equiv \frac{d\xi}{dt}$$

Il s'agit d'une vitesse caractéristique de la réaction chimique dans son ensemble. Elle s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ et c'est encore une grandeur **extensive**.

Comme $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$, on obtient :

$$\nu_f(B_i) \equiv + \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} = \nu_i \nu_r$$

2.3 Vitesse volumique de réaction

On préfère en général travailler avec des **grandeurs intensives**, Pour un réacteur de volume V (éventuellement variable), on définit :

$$\text{vitesse de réaction volumique : } \nu \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

ν s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.4 Vitesse volumique de réaction en réacteur isochore et monophasé

La plupart du temps, nous allons étudier un système **monophasé** et le réacteur sera **isochore** (V constant). On peut donc utiliser comme variable intensive la concentration molaire définie par

$$[B_i] = \frac{n_i}{V}. \text{ Ainsi } \nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_1} \frac{d[B_1]}{dt} = \frac{1}{\nu_2} \frac{d[B_2]}{dt} = \dots \text{ On retiendra :}$$

$$\text{Vitesse de réaction volumique : } \nu \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}$$

ν s'exprime dans le S.I en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ mais attention, souvent on emploie la $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$.

Lorsque l'on s'intéresse uniquement à une espèce B_i et non à la réaction dans sa globalité comme dans le paragraphe 2-1, on peut définir des vitesses de formation volumique et des vitesses de disparition volumique. Toujours dans le cadre d'un réacteur isochore et monophasé, on aura :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse de formation volumique de } B_i : \nu_f(B_i) &\equiv + \frac{d[B_i]}{dt} \\ \text{Vitesse de disparition volumique de } B_i : \nu_d(B_i) &\equiv - \frac{d[B_i]}{dt} \end{aligned}$$

On a gardé les mêmes notations qu'au paragraphe 2-1, il faudra donc à chaque fois préciser de quel type de vitesse on parle. v_d et v_f s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$, il s'agit de grandeurs intensives. On voit immédiatement que $v = \frac{1}{\nu_i} v_f(B_i) = -\frac{1}{\nu_i} v_d(B_i)$. Il faut bien noter que lorsqu'une vitesse caractérise une réaction chimique dans son ensemble, les coefficients stœchiométriques sont présents, ce n'est plus le cas quand on s'intéresse à la vitesse d'une espèce en particulier.

Les expressions des trois vitesses encadrées et grisées $\left(v \equiv \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}, v_f(B_i) \equiv +\frac{d[B_i]}{dt} \right.$

et $v_d(B_i) \equiv -\frac{d[B_i]}{dt} \left. \right)$ sont celles que nous allons utiliser le plus souvent.