

Chapitre TRF 02

Cinétique en réacteur fermé

Sommaire

I. Vitesses en cinétique chimique

I.1. Vitesses de consommation et de formation

I.2. Vitesse de réaction

I.3. Ordre de réaction

II. Lois de vitesse et détermination d'ordre dans le cas d'un réactif unique

II.1. Méthode différentielle

II.2. Méthode intégrale

II.3. Méthode des temps de demi-réaction

III. Lois de vitesse et détermination d'ordre dans le cas de réactifs multiples

III.1. Position du problème

III.2. Cas du mélange stoechiométrique

III.3. Cas de la dégénérescence de l'ordre

IV. Facteurs cinétiques

IV.1. Température

IV.2. Concentrations

Remarque

Dans tout ce chapitre, les réactions se déroulent dans un réacteur fermé (qui n'échange pas de matière avec son environnement), de composition uniforme, et généralement de volume constant.

I. Vitesses en cinétique chimique**I.1. Vitesses de consommation et de formation**

La concentration d'une espèce dans un milieu peut varier au cours du temps. Cette évolution temporelle peut être plus ou moins "rapide". On la quantifie à l'aide de la vitesse volumique de consommation, qui représente la quantité de matière de l'espèce considérée détruite par unité de temps et de volume, ou la vitesse volumique de formation, qui représente la quantité de matière de l'espèce considérée créée par unité de temps et de volume.

Remarque

Pour savoir quelle vitesse choisir, on mesure si la quantité de matière de l'espèce augmente ou diminue, et on choisit la vitesse positive adaptée.

Si l'espèce A en solution est globalement créée, sa vitesse volumique de formation est :

$$v_{\text{form,A}} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{d[A]}{dt} > 0$$

La deuxième expression suppose que le réacteur est de volume constant, ce qui sera toujours supposé être le cas.

Si l'espèce A en solution est globalement détruite, sa vitesse volumique de consommation est :

$$v_{\text{conso,A}} = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} > 0$$

Remarque

La vitesse volumique de consommation est aussi appelée vitesse volumique de disparition. La vitesse volumique de formation est aussi appelée vitesse volumique d'apparition.

I.2. Vitesse de réaction

Dans le cas où l'équation de réaction est connue un lien peut être établi entre les vitesses de consommation des réactifs et les vitesses de formation des produits, grâce à l'avancement.

Exemple : Réaction en solution entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Couples redox $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$.

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$	=	$2 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{I}_{2(\text{aq})}$
Etat initial	$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},i}$		$n_{\text{I}^-,i}$		$n_{\text{SO}_4^{2-},i}$		$n_{\text{I}_2,i}$
Etat quelconque	$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-},i} - \xi$		$n_{\text{I}^-,i} - 2\xi$		$n_{\text{SO}_4^{2-},i} + 2\xi$		$n_{\text{I}_2,i} + \xi$

Exprimons les vitesses volumiques de consommation des réactifs et de formation des produits :

$$\begin{aligned}
 v_{\text{conso}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}} &= -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{dt} && \text{(définition)} \\
 &= -\frac{1}{V} \frac{d(n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, i} - \xi)}{dt} && \text{(tableau d'avancement)} \\
 &= -\frac{1}{V} \left(\frac{d(n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, i})}{dt} - \frac{d\xi}{dt} \right) && \text{(dérivée d'une somme)} \\
 &= \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} && \text{(quantité de matière initiale constante)}
 \end{aligned}$$

Application 1 Exprimer les autres vitesses.

A retenir

On définit la vitesse volumique de réaction v (ou r) par :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse est reliée aux vitesses volumiques de consommation ou de formation par l'intermédiaire des coefficients stoechiométriques :

$$v = \frac{1}{1} v_{\text{conso}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{1}{2} v_{\text{conso}, \text{I}^-} = \frac{1}{2} v_{\text{form}, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{1} v_{\text{form}, \text{I}_2}$$

A retenir

On peut aussi écrire pour une espèce A quelconque intervenant dans l'équation de réaction à l'aide du coefficient stoechiométrique algébrique ν_i (positif pour un produit, négatif pour un réactif) :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{(pour un réacteur de volume constant)}$$

Remarque

La vitesse de réaction est une grandeur positive.

I.3. Ordre de réaction

A retenir

On suppose que la vitesse de réaction peut aussi s'exprimer comme un produit des concentrations des réactifs A_i à une certaine puissance p_i , appelée ordre partiel :

$$v = k[A_i]^{p_i}$$

k est appelée constante de vitesse de la réaction, la somme des ordres partiels p_i est l'ordre global de la réaction.

Les ordres sont généralement entiers, parfois demi-entiers, en pratique on se limitera par la suite aux cas où ils valent 0,1 ou 2.

Application 2 Exprimer la vitesse de réaction pour l'exemple précédent.

Attention !

Les ordres partiels n'ont en général pas de lien avec les coefficients stoechiométriques.

Remarque

Il existe des réactions qui n'admettent pas d'ordre, ou un ordre seulement à l'instant initial.

II. Lois de vitesse et détermination d'ordre dans le cas d'un réactif unique

Dans cette partie on s'intéresse à des réactions de la forme $\alpha A = \text{produits}$, avec un unique réactif A (α est son coefficient stoechiométrique, connu). En supposant l'existence d'un ordre, la vitesse s'écrit alors :

$$v = k[A]^p$$

L'objectif est de déterminer la valeur de l'ordre p , et de la constante de vitesse k .

II.1. Méthode différentielle

On suppose dans ce paragraphe qu'on dispose expérimentalement d'un tableau donnant la concentration $[A]$ et la vitesse v à divers instants.

Pour trouver la valeur de p et la valeur de k on pourrait procéder par tâtonnements en traçant v en fonction de $[A]^0$ (ordre 0), $[A]^1$ (ordre 1) ou $[A]^2$ (ordre 2), de manière à trouver une droite, dont la pente serait la constante de vitesse k .

Remarque

Dans le cas de l'ordre 0, cela signifie que la vitesse de réaction est constante ($[A]^0 = 1$).

Une méthode plus efficace consiste à tracer $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$. En effet :

$$\ln(v) = \ln(k[A]^p) = \ln(k) + \ln([A]^p) = \ln(k) + p \ln([A])$$

C'est une équation de la forme $y = ax + b$ avec $y = \ln(v)$, $a = p$, $x = \ln([A])$ et $b = \ln(k)$.

♥ A retenir

La méthode différentielle consiste à tracer $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$ afin d'obtenir par régression linéaire une estimation de l'ordre p à l'aide du coefficient directeur ($a = p$) et de la constante de vitesse k à partir de l'ordonnée à l'origine ($b = \ln(k)$).

🔍 Remarque

En pratique il s'agit souvent d'une première estimation car la vitesse de réaction de réaction n'est généralement pas mesurée directement mais calculée numériquement à partir de l'évolution temporelle de la concentration (de la même manière que le calcul de vecteur vitesse d'après les positions en mécanique du point), ce qui implique une certaine incertitude.

La régression linéaire est un outil qui permet d'obtenir une équation de fonction qui décrit au mieux un ensemble de points expérimentaux (voir chapitre EXP 03).

⚠ Attention !

Un point d'attention particulier doit être porté à la nature de la grandeur en abscisse et de la grandeur en ordonnée dans les régressions linéaires effectuées dans ce chapitre.

II.2. Méthode intégrale

La méthode intégrale consiste à supposer la valeur de l'ordre p et à intégrer l'équation différentielle obtenue avec les deux expressions de la vitesse :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$$

Cas $p = 0$

1. Equation différentielle :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

2. Résolution par séparation des variables (on sépare les termes en concentration d'un côté, ceux en temps de l'autre) :

$$d[A] = -\alpha k dt \Rightarrow \int_{ini}^{qcq} d[A] = \int_{ini}^{qcq} -\alpha k dt \Rightarrow [A]_t - [A]_0 = -\alpha kt$$

3. Vérification de l'homogénéité :

D'après l'équation différentielle k à la même dimension qu'une concentration divisée par un temps. Le produit kt possède donc la dimension d'une concentration, la relation obtenue est homogène.

4. Vérification du sens de variation et du comportement aux limites :

- L'équation obtenue est cohérente à l'instant initial (permet de détecter l'oubli de la constante d'intégration).
- Le sens de variation est cohérent pour la concentration d'un réactif (permet de détecter une erreur de signe, généralement dans l'expression de la vitesse avec le coefficient stoechiométrique).
- Pour une durée qui tend vers l'infini le comportement est incohérent dans ce cas précis, car la concentration deviendrait négative. Cela provient du fait que la vitesse ne dépend pas de la concentration donc elle conserve la même valeur même quand il reste très peu de réactif. L'ordre 0 ne peut donc pas être un modèle vrai pour toute la durée d'une réaction.

5. Régression linéaire à effectuer :

D'après la résolution précédente, dans le cadre d'un ordre 0, la régression linéaire de $y = [A]_t$ en fonction de $x = t$ fournit une droite de coefficient directeur $a = -\alpha k$ et d'ordonnée à l'origine $b = [A]_0$.

Cas $p = 1$

1. Equation différentielle :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

2. Résolution par séparation des variables (on sépare les termes en concentration d'un côté, ceux en temps de l'autre) :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt &\Rightarrow \int_{ini}^{qcq} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{ini}^{qcq} -\alpha k dt \Rightarrow [\ln([A]_t)]_{ini}^{qcq} = [-\alpha kt]_{ini}^{qcq} \\ &\Rightarrow \ln([A]_t) - \ln([A]_0) = -\alpha kt \end{aligned}$$

3. Vérification de l'homogénéité :

D'après l'équation différentielle k à la même dimension que l'inverse d'un temps. Le produit kt est donc sans dimension, la relation obtenue est homogène.

4. Vérification du sens de variation et du comportement aux limites :

- L'équation obtenue est cohérente à l'instant initial (permet de détecter l'oubli de la constante d'intégration).
- Le sens de variation est cohérent pour la concentration d'un réactif (permet de détecter une erreur de signe, généralement dans l'expression de la vitesse avec le coefficient stoechiométrique).

- Pour une durée qui tend vers l'infini le comportement est cohérent, la concentration en réactif tend vers 0.

5. Régression linéaire à effectuer :

D'après la résolution précédente, dans le cadre d'un ordre 1, la régression linéaire de $y = \ln([A]_t)$ en fonction de $x = t$ fournit une droite de coefficient directeur $a = -\alpha k$ et d'ordonnée à l'origine $b = \ln([A]_0)$.

🔍 Remarque

La séparation des variables n'est pas la seule méthode possible pour résoudre cette équation différentielle.

Cas $p = 2$

1. Equation différentielle :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

2. Résolution par séparation des variables (on sépare les termes en concentration d'un côté, ceux en temps de l'autre) :

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \alpha k dt &\Rightarrow \int_{ini}^{qcq} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{ini}^{qcq} \alpha k dt \Rightarrow \left[\frac{1}{[A]_t} \right]_{ini}^{qcq} = [\alpha kt]_{ini}^{qcq} \\ &\Rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt \end{aligned}$$

3. Vérification de l'homogénéité :

D'après l'équation différentielle k à la même dimension que l'inverse du produit d'une durée par une concentration. Le produit kt possède la dimension de l'inverse d'une concentration, la relation obtenue est homogène.

4. Vérification du sens de variation et du comportement aux limites :

- L'équation obtenue est cohérente à l'instant initial (permet de détecter l'oubli de la constante d'intégration).
- Le sens de variation est cohérent pour la concentration d'un réactif (permet de détecter une erreur de signe, généralement dans l'expression de la vitesse avec le coefficient stoechiométrique).

- Pour une durée qui tend vers l'infini le comportement est cohérent, la concentration en réactif tend vers 0.
5. Régression linéaire à effectuer :
- D'après la résolution précédente, dans le cadre d'un ordre 2, la régression linéaire de $y = \frac{1}{[A]_t}$ en fonction de $x = t$ fournit une droite de coefficient directeur $a = \alpha k$ et d'ordonnée à l'origine $b = \frac{1}{[A]_0}$.

A retenir

L'évolution temporelle de la concentration d'un unique réactif A est fournie par :

- $[A]_t = -\alpha kt + [A]_0$ dans le cas d'un ordre 0,
- $\ln([A]_t) = -\alpha kt + \ln([A]_0)$ dans le cas d'un ordre 1,
- $\frac{1}{[A]_t} = \alpha kt + \frac{1}{[A]_0}$ dans le cas d'un ordre 2.

Application 3 Refaire la démonstration pour chaque valeur d'ordre.

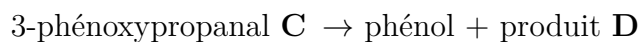
Pour identifier l'ordre d'une réaction il est raisonnable d'effectuer les trois régressions linéaires précédentes et d'analyser graphiquement le résultat en tant compte des incertitudes sur les mesures (cf EXP 03).

Application 4 Faire l'entraînement 2 du TD.

Réponse à la question 2 de l'entraînement 2 du TD à titre d'illustration du cours.

Analyse préliminaire

La réaction étudiée a pour équation :



On peut écrire la vitesse de réaction :

$$v = k[\mathbf{C}]^p = -\frac{d[\mathbf{C}]}{dt}$$

La résolution fournira l'expression temporelle de la concentration $[\mathbf{C}]$. Celle fournie étant la concentration du phénol un tableau d'avancement permet de les relier :

	\mathbf{C}	=	phénol	+	\mathbf{D}
Etat initial	n_1		0		0
Etat quelconque	$n_1 - \xi$		ξ		ξ

Donc :

$$[\mathbf{C}] = \frac{n_1 - \xi}{V_1} = \frac{n_1}{V_1} - \frac{\xi}{V_1} = \frac{m_1}{M_1 V_1} - [\text{phénol}]$$

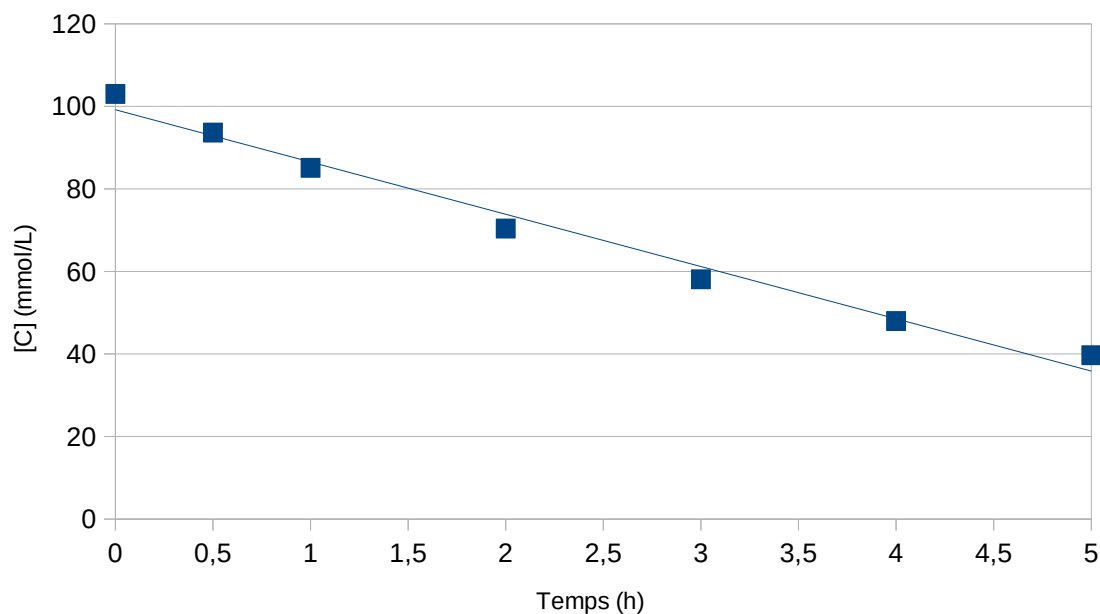
Avec $m_1 = 1,55 \text{ g}$, $M_1 = 150,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_1 = 0,100 \text{ L}$ le tableau de données devient :

Temps (h)	0	0,5	1	2	3	4	5
Concentration en phénol ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	9,36	17,9	32,6	44,9	55,0	63,3
$[\mathbf{C}]$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	103	93,6	85,1	70,4	58,1	48,0	39,7

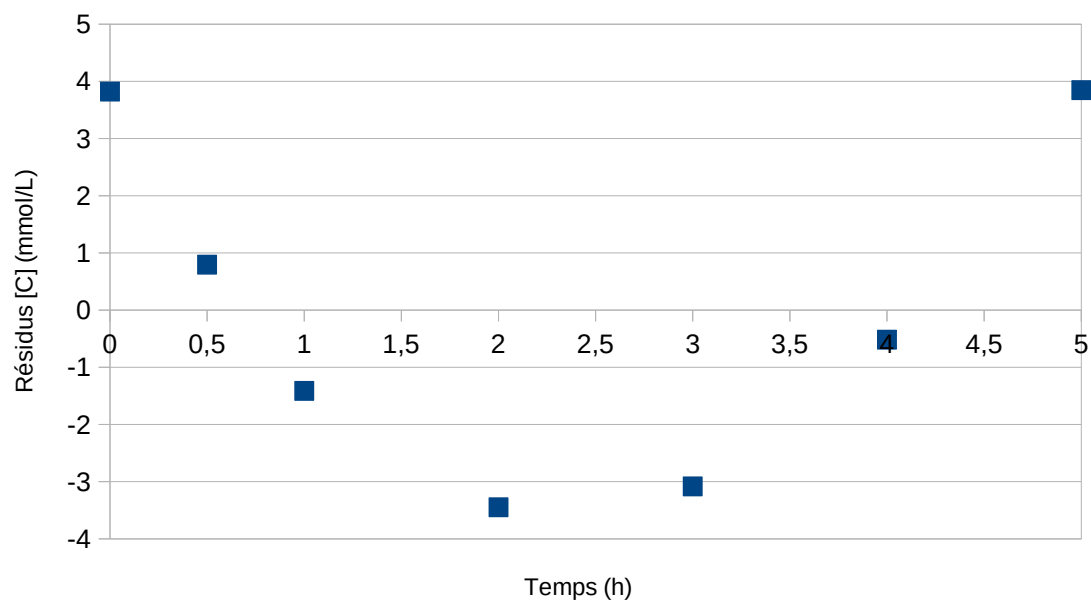
Hypothèse d'un ordre $p = 0$

Dans l'hypothèse d'un ordre $p = 0$, la résolution de l'équation différentielle conduit à :
 $[C]_t = [C]_0 - kt$.

La figure suivante montre le tracé de $[C]$ en fonction du temps.



Les points expérimentaux ne sont visiblement pas alignés. Le tracé de la droite de régression linéaire, qui représente la meilleure droite affine possible, le confirme visuellement. La figure suivante montre les résidus, c'est-à-dire pour chaque point la différence entre la valeur expérimentale et la valeur pour la droite de régression linéaire à la même abscisse.

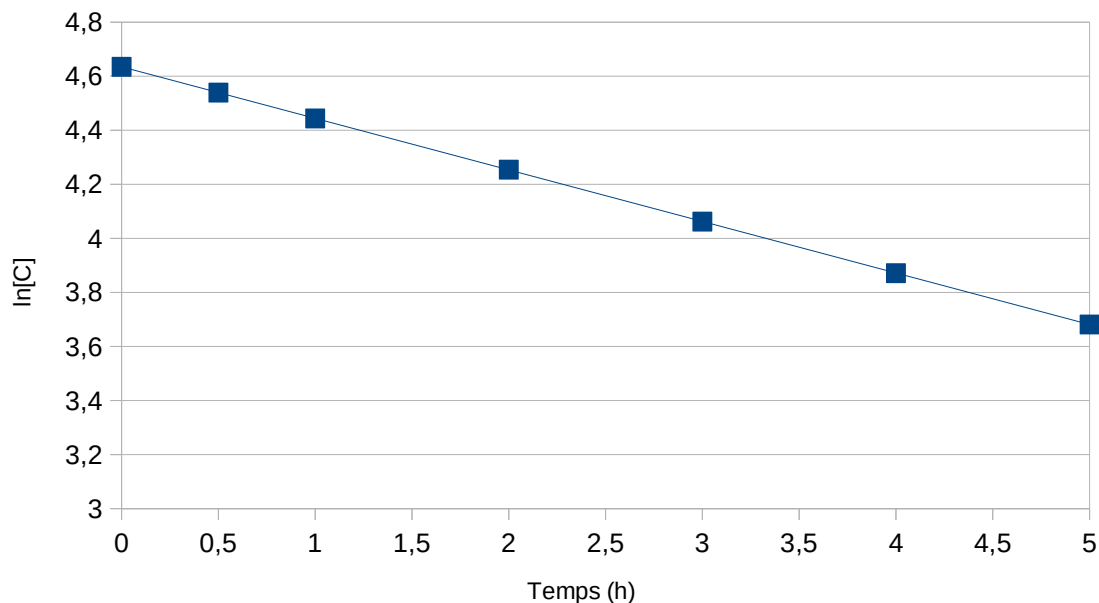


Les résidus ne sont pas aléatoirement dispersés, une tendance se dégage, ce qui montre que le modèle affine n'est pas pertinent.

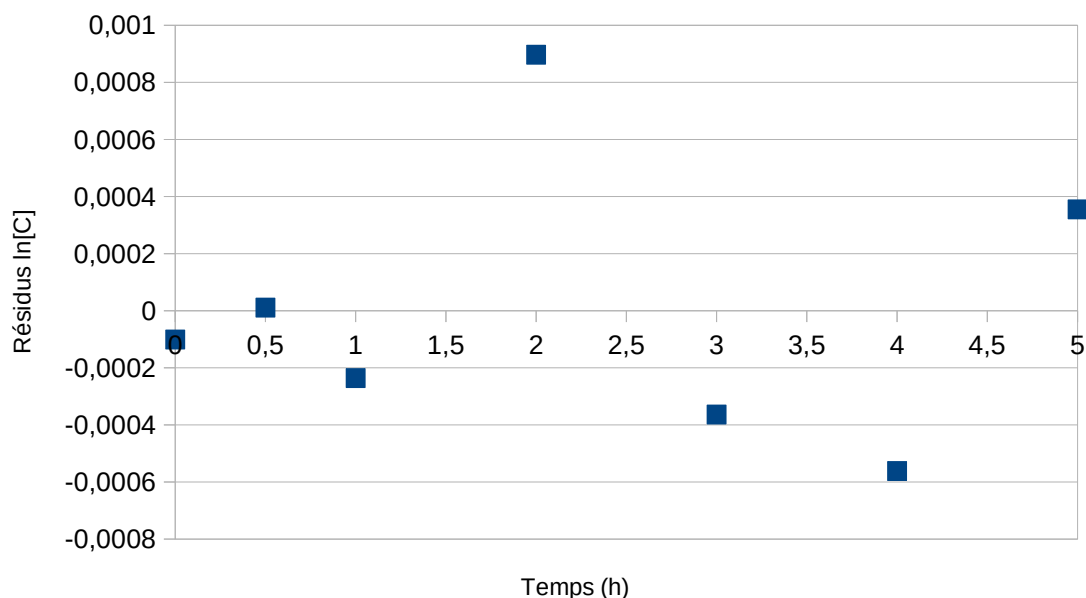
Hypothèse d'un ordre $p = 1$

Dans l'hypothèse d'un ordre $p = 1$, la résolution de l'équation différentielle conduit à :
 $\ln ([C]_t) = \ln ([C]_0) - kt$.

La figure suivante montre le tracé de $\ln ([C])$ en fonction du temps.



Les points expérimentaux sont visiblement alignés. Le tracé de la droite de régression linéaire, qui représente la meilleure droite affine possible, le confirme visuellement. La figure suivante montre les résidus.



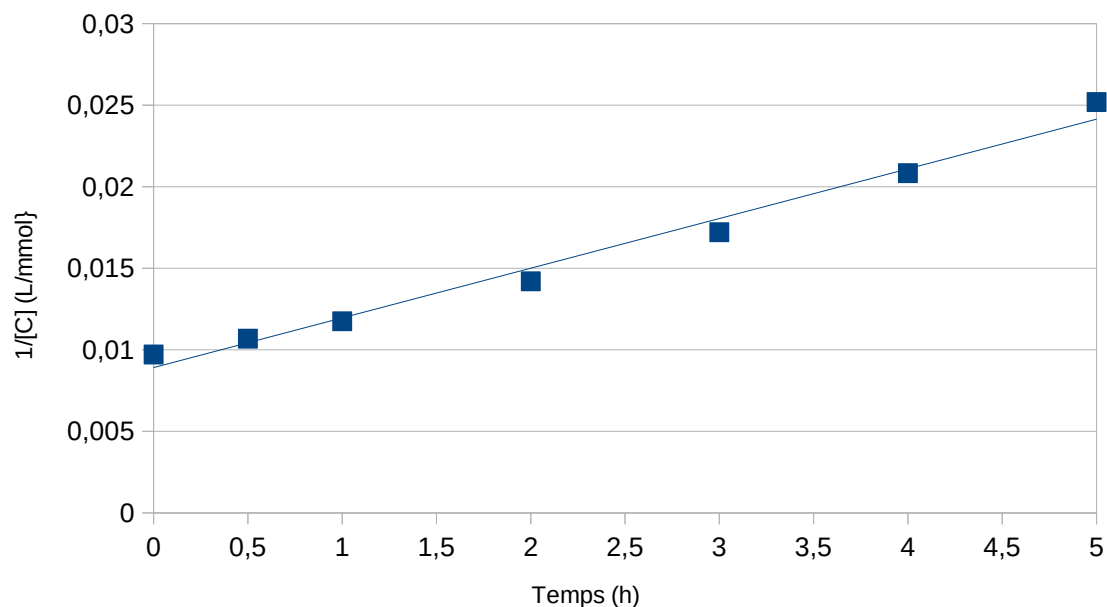
Les résidus semblent aléatoirement dispersés, ce qui valide le modèle affine choisi.

L'équation de la droite obtenue par régression linéaire est : $\ln ([C]_t) = -0,19t + 4,63$. L'ordonnée à l'origine est cohérente avec $\ln ([C]_0) = \ln (103) = 4,63$.

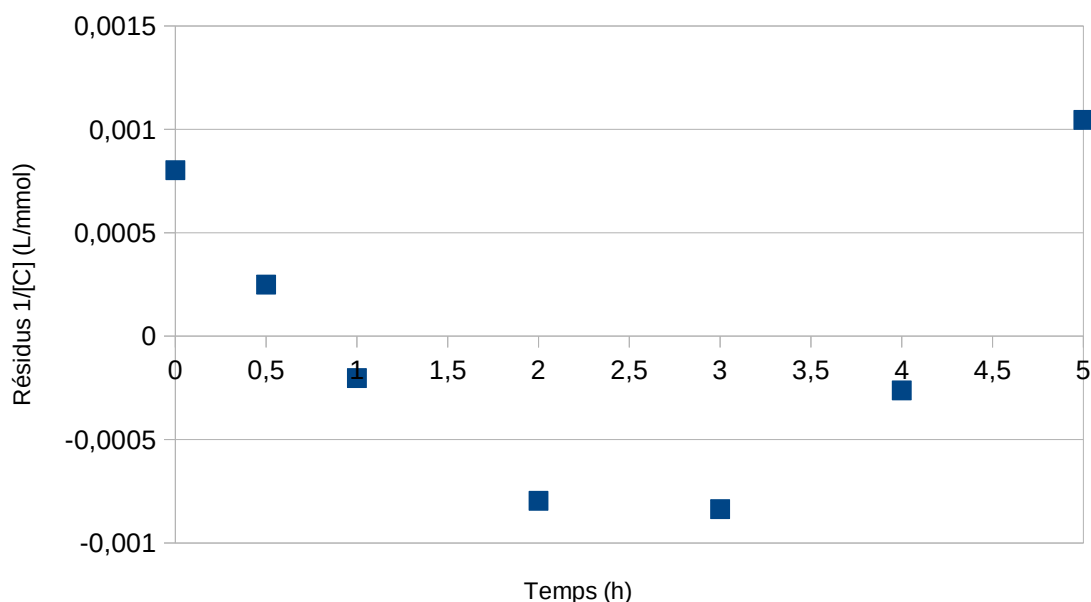
Hypothèse d'un ordre $p = 2$

Dans l'hypothèse d'un ordre $p = 2$, la résolution de l'équation différentielle conduit à :
$$\frac{1}{[C]_t} = \frac{1}{[C]_0} + kt.$$

La figure suivante montre le tracé de $\frac{1}{[C]}$ en fonction du temps.



Les points expérimentaux ne sont visiblement pas alignés. Le tracé de la droite de régression linéaire, qui représente la meilleure droite affine possible, le confirme visuellement. La figure suivante montre les résidus.



Les résidus ne sont pas aléatoirement dispersés, une tendance se dégage, ce qui montre que le modèle affine n'est pas pertinent.

Conclusion

L'analyse des données expérimentales montre qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 1. La constante de vitesse est l'opposée de la pente obtenue par la régression linéaire : $k = 0,19 \text{ h}^{-1}$.

II.3. Méthode des temps de demi-réaction

♥ A retenir

Le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

Dans le cadre d'une réaction avec un unique réactif A on peut donc écrire $[A](t_{\frac{1}{2}}) = \frac{[A]_0}{2}$. Les expressions précédentes pour l'évolution temporelle de la concentration $[A]$ permettent d'obtenir l'expression du temps de demi-réaction pour chaque ordre.

Application 5 Déterminer l'expression du temps de demi-réaction pour chaque ordre.

♥ A retenir

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2\alpha k} \quad \text{pour une réaction d'ordre 0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{\alpha k} \quad \text{pour une réaction d'ordre 1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 \alpha k} \quad \text{pour une réaction d'ordre 2}$$

La dépendance du temps de demi-réaction par rapport à la concentration initiale permet d'obtenir l'ordre de la réaction. En particulier dans le cas d'un ordre 1 le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration.

Application 6 Vérifier l'homogénéité des relations précédentes.

III. Lois de vitesse et détermination d'ordre dans le cas de réactifs multiples

III.1. Position du problème

Dans le cas d'une équation de réaction de la forme $\alpha A + \beta B = \text{produits}$, l'équation différentielle à intégrer est :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^p[B]^q$$

Application 7 Redémontrer que $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt}$.

Afin de simplifier la résolution de cette équation différentielle on choisit expérimentalement de se placer dans une des deux situations suivantes :

- les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques,
- un des réactifs est bien plus concentré que l'autre.

III.2. Cas du mélange stoechiométrique

♥ A retenir

Un mélange de réactifs initialement stoechiométrique le reste à tout instant.

Démonstration :

	α A	+	β B	=	Produits
Etat initial	$n_{A,i}$		$n_{B,i}$...
Etat quelconque	$n_{A,i} - \alpha\xi$		$n_{B,i} - \beta\xi$...

$$\text{Mélange initial stoechiométrique} \iff \frac{n_{A,i}}{\alpha} = \frac{n_{B,i}}{\beta}$$

Donc :

$$\frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_{A,i} - \alpha\xi}{\alpha} = \frac{n_{A,i}}{\alpha} - \xi = \frac{n_{B,i}}{\beta} - \xi = \frac{n_{B,i} - \beta\xi}{\beta} = \frac{n_B}{\beta}$$

Application 8 Proposer une simplification de l'équation différentielle à intégrer.

Dans le cas du mélange stoechiométrique l'équation différentielle devient :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p \left(\frac{\beta}{\alpha} [A] \right)^q = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q [A]^{p+q}$$

Du point de vue du calcul on obtient donc une expression analogue à celle d'un unique réactif, avec $k' = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q$ et $p' = p + q$. En mettant en place les méthodes précédentes on obtient donc l'ordre global $p + q$ et la constante de vitesse k .

♥ A retenir

La méthode du mélange initial stoechiométrique permet d'accéder à l'ordre global d'une réaction admettant plusieurs réactifs.

III.3. Cas de la dégénérescence de l'ordre

Une autre stratégie utilisée dans le cas d'une réaction à plusieurs réactifs consiste à en introduire un en bien plus faible quantité que les autres. Considérons par exemple $n_{B,i} = 100n_{A,i}$ pour une réaction dont les coefficients stoechiométriques α et β sont égaux à 1.

	A	+	B	=	Produits
Etat initial	$n_{A,i}$		$n_{B,i} = 100n_{A,i}$...
Etat quelconque	$n_{A,i} - \xi$		$100n_{A,i} - \xi$...

Ainsi au maximum $\xi = n_{A,i}$ et dans ce cas $n_{B,f} = 99n_{A,i}$. On peut alors considérer que la variation de la quantité de matière du réactif introduit en excès est négligeable : $n_{B,f} \approx n_{B,i}$.

⚠ Attention !

Attention à la nature de ce qui est négligeable, ce n'est PAS la quantité de matière (ou la concentration) du réactif en excès, mais sa variation. On ne peut négliger un terme que dans une SOMME, pas un produit.

Application 9 Proposer une simplification de l'équation différentielle à intégrer.

Alors :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^p[B]^q \approx k[A]^p[B]_0^q$$

On note $k_{app} = k[B]_0^q$, appelée constante de vitesse apparente.

⚠ Attention !

Ne pas oublier la puissance et l'indice 0 dans la définition de la constante de vitesse apparente.

Ainsi :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{app}[A]^p$$

Avec cette stratégie on se ramène à une équation de la forme de celles à un réactif uniquement. L'ordre déterminé expérimentalement est l'ordre partiel p , même si l'équation donne l'impression qu'il s'agit de l'ordre global. On parle alors de dégénérescence de l'ordre (dégénérescence = égalité de valeurs).

♥ A retenir

La méthode de dégénérescence de l'ordre permet d'accéder à l'ordre partiel vis-à-vis du réactif en défaut pour une réaction admettant plusieurs réactifs.

IV. Facteurs cinétiques

IV.1. Température

La cinétique des réactions dépend de la température. Dans le cadre du modèle des réactions avec ordre, cette dépendance se traduit généralement par une variation de la constante de vitesse k par rapport à la température.

♥ A retenir

La relation empirique d'Arrhénius traduit l'influence de la température sur la cinétique chimique :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

avec A le facteur pré-exponentiel qui possède la même unité que k (dépend de l'ordre), E_a l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante d'état des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et T la température en Kelvin.

Application 10 Proposer une méthode de détermination expérimentale de l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction se déroule, elle est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cette influence de la température a plusieurs conséquences expérimentales :

- En chimie organique on chauffe le milieu réactionnel pour accélérer la réaction. Comme cela provoque son ébullition, il est alors nécessaire d'utiliser un réfrigérant pour ne pas perdre de matière, c'est le principe du montage à reflux.
- Au contraire lorsqu'on souhaite arrêter rapidement une réaction qui s'emballe (gestion de l'exothermicité de la synthèse organomagnésienne par exemple) on plonge le ballon dans un bain d'eau glacée.
- Dans la vie quotidienne il s'agit aussi en partie de l'utilisation des réfrigérateurs pour la conservation des aliments.

IV.2. Concentrations

D'après l'expression de la vitesse avec les ordres il est clair que les concentrations des réactifs jouent un rôle majeur dans la cinétique de réaction. Ainsi une technique pour stopper net une réaction est de diluer fortement le milieu avec du solvant (froid de préférence), c'est l'opération appelée trempe.

Corrections

Application 1 $v_{\text{conso},\text{I}^-} = 2\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$; $v_{\text{form},\text{SO}_4^{2-}} = 2\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$; $v_{\text{form},\text{I}_2} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$

Application 2 $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^p[\text{I}^-]^q$

Application 7

$$-\frac{1}{\alpha}\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{\alpha}\frac{1}{V}\frac{dn_{\text{A}}}{dt} = -\frac{1}{\alpha}\frac{1}{V}\frac{d(n_{\text{A},i} - \alpha\xi)}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$$

$$-\frac{1}{\beta}\frac{d[\text{B}]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{1}{V}\frac{dn_{\text{B}}}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{1}{V}\frac{d(n_{\text{B},i} - \beta\xi)}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$$

Application 10 Effectuer la régression linéaire de $\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.