
ESSENTIEL CINÉTIQUE PCSI

L'étude cinétique d'une réaction vise à décrire la vitesse à laquelle elle se déroule, et éventuellement de connaître des informations sur son mécanisme.

Sauf mention contraire, on s'intéresse à un réacteur fermé de volume fixe V . Les quantités de matière des différentes espèces intervenant dans la réaction sont reliées par l'avancement, qui sert de base à la définition de la vitesse volumique de réaction, usuellement appelée simplement vitesse de réaction :

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

Lorsque la réaction met en jeu un unique réactif A avec un coefficient stœchiométrique algébrique ν_A , on obtient :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$$

En supposant que la réaction admette un ordre p la vitesse aussi peut s'écrire :

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

On obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$$

La résolution permet d'obtenir l'expression temporelle de la concentration $[A]$ adaptée pour la régression linéaire visant à déterminer l'ordre p (voir fiche « Régression linéaire ») :

$$\begin{aligned} p = 0 & \quad [A] = [A]_0 + \nu_A kt \\ p = 1 & \quad \ln [A] = \ln [A]_0 + \nu_A kt \\ p = 2 & \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} - \nu_A kt \end{aligned}$$

Ces résultats permettent également d'obtenir l'expression du temps de demi-réaction, c'est-à-dire la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif A.

La valeur de la constante de vitesse k dépend de la température, le plus souvent selon la loi empirique d'Arrhénius :

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

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

Lorsque la réaction met en jeu deux réactifs A et B, on obtient une équation différentielle de la forme :

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^p[B]^q$$

Deux situations permettent usuellement de se ramener à la situation précédente :

- les réactifs sont introduits initialement en proportions stœchiométriques. Dans ce cas ils le restent à tout instant, et on peut exprimer l'équation différentielle précédente avec une seule des deux concentrations $[A]$ et $[B]$. On obtient après analyse l'ordre global $p + q$.
- un des réactifs est introduit en large excès par rapport à l'autre. On peut alors négliger la variation de sa concentration au cours de la réaction, et la considérer comme également à la concentration initiale. On obtient après analyse un ordre partiel p ou q (selon la nature du réactif en excès), on parle de dégénérescence de l'ordre.

Il est également possible d'étudier si un mécanisme réactionnel potentiel est cohérent ou non avec les données cinétiques d'une réaction (valeurs des ordres). Pour cela on utilise usuellement deux approximations :

- Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) : la vitesse globale de la réaction est égale à la vitesse d'une des étapes du mécanisme, appelée étape cinétiquement déterminante (ou étape lente) du fait de sa très faible valeur de constante de vitesse.
- Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) : les concentrations de certains intermédiaires réactionnels (souvent ceux formés difficilement [k de l'étape de formation faible] et consommés facilement [k de l'étape de consommation élevée]) sont constantes.

On utilise aussi parfois la notion de pré-équilibre rapide pour des mécanismes de la forme $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$. On suppose alors $k_1[A] = k_{-1}[B]$, ou encore $K_1 = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

Une espèce peut intervenir dans le mécanisme réactionnel sans être un intermédiaire et sans apparaître dans l'équation de réaction, il s'agit d'un catalyseur.

A l'échelle industrielle un grand nombre de réactions s'effectuent dans des réacteurs ouverts, qui fonctionnent en continu. Dans le cas d'un réacteur parfaitement agité continu en régime permanent, un bilan de matière instantané fournit pour le réactif A (*entrée - sortie = réaction*) :

$$F_{A,\text{entrée}} - F_{A,\text{sortie}} = r_A V$$

avec F un débit en quantité de matière de A, r_A la vitesse de disparition de A et V le volume du réacteur. Cette réaction peut se réécrire :

$$r_A = \frac{F_{A,\text{entrée}} - F_{A,\text{sortie}}}{V}$$

Le débit en quantité de matière F est le produit du débit volumique Q et de la concentration C ($F = Q \times C$) donc :

$$r_A = \frac{Q_{\text{entrée}} C_{A,\text{entrée}} - Q_{\text{sortie}} C_{A,\text{sortie}}}{V}$$

soit en considérant $Q_{\text{entrée}} = Q_{\text{sortie}} = Q$ (cas du programme) :

$$r_A = \frac{Q}{V} (C_{A,\text{entrée}} - C_{A,\text{sortie}}) = \frac{C_{A,\text{entrée}} - C_{A,\text{sortie}}}{\tau}$$

avec $\tau = \frac{V}{Q}$ appelé temps de passage.