

cinétique chimique

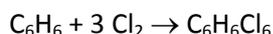
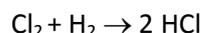
1. notion de vitesse de réaction

La cinétique chimique étudie la vitesse d'une réaction. C'est une grandeur mesurable sur laquelle on peut agir soit pour l'augmenter, soit la ralentir : accélération d'une réaction industrielle, de la cuisson dans un autocuiseur, du développement d'une photo, ralentissement de la corrosion, de la conservation d'un aliment...

La vitesse de réaction peut être très variable : des millions d'années pour la formation de pétrole dans l'écorce terrestre, une fraction de seconde pour une explosion, avec tous les intermédiaires possibles.

Les facteurs déterminants sont :

- la température : normalement, la vitesse de réaction augmente, quand la température augmente. C'est le cas pour toutes les réactions faisant intervenir la diffusion : cémentation, oxydations...
- la concentration des réactifs ou leurs pressions partielles : lorsqu'elles augmentent la vitesse de réaction augmente. C'est le cas pour la combustion dans l'oxygène, plus rapide que dans l'air, pour l'eau de Javel plus active concentrée que diluée...
- le contact entre les réactifs : la poudre de fer s'oxyde plus rapidement que le fer massif. 2 liquides non miscibles agissent plus rapidement lorsqu'ils sont agités.
- la présence d'un catalyseur : un catalyseur accélère une réaction et l'orient. C'est le cas par exemple de la réaction de craquage du méthanol CH_3OH catalysée par le platine.
- la lumière : la présence de lumière accélèrent ou même orientent la réaction.



alors que : $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ en présence de AlCl_3 (réaction de substitution et non d'addition).

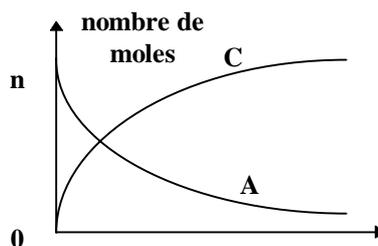
2. définition de la vitesse de réaction

Soit la réaction : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

On peut remplir le tableau :

temps	moles de A	moles de C
0	n	0
t_1	$n - n_1$	n_1
t_2	$n - n_2$	n_2

Ce qui correspond aux courbes :



La vitesse moyenne de formation de C entre t_1 et t_2 est : $V_{moy} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$, sa vitesse instantanée est $v = \frac{dn}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$ en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les vitesses de disparition de A sont opposées.

Soit la réaction : $a A + b B \rightarrow c C + d D$. On écrira la vitesse de réaction :

$$v = \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \text{ en } \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

3. ordre d'une réaction

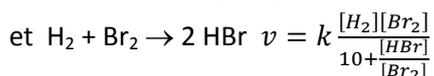
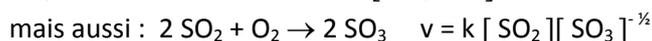
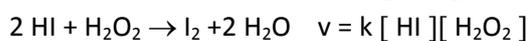
La loi de vitesse d'une réaction ne peut être déterminée qu'expérimentalement. Leurs formes peuvent être très diverses.

Le plus souvent, elle se présente pour la réaction : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

sous la forme : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$.

On note que α et β sont les ordres partiels par rapport à A et B, $\alpha + \beta$ est l'ordre global de la réaction, k est une constante pour la réaction qui ne dépend que de la température.

On a par exemple :

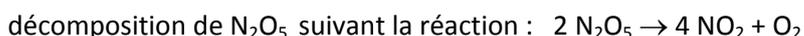


ainsi que bien d'autres possibilités.

4. étude de réaction

a. réactions d'ordre 1

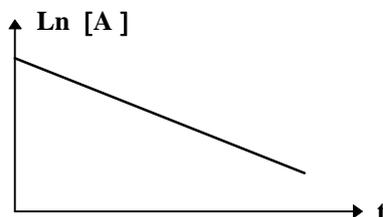
exemples : réactions radioactives



Ces cas correspondent à : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ d'où $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$ donc $\text{Ln} \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$

$$\text{et } [A] = [A_0] e^{-kt}$$

Expérimentalement, on reconnaît ces réactions en traçant la courbe $\text{Ln}[A] = f(t)$ qui est une droite caractéristique :



On peut définir le temps de $\frac{1}{2}$ réaction, tel que $t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k}$

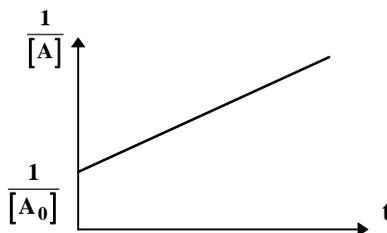
b. réactions d'ordre 2

Il y a plusieurs possibilités : $v = k[A][B]$ ou $v = k[A]^2$

Dans le cas où $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

On a $\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$ d'où $\frac{1}{[A]} = kt + Cte$ donc $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$

Graphiquement, on reconnaît cette loi de vitesse par le tracé de la droite :



5. quelques applications à la métallurgie

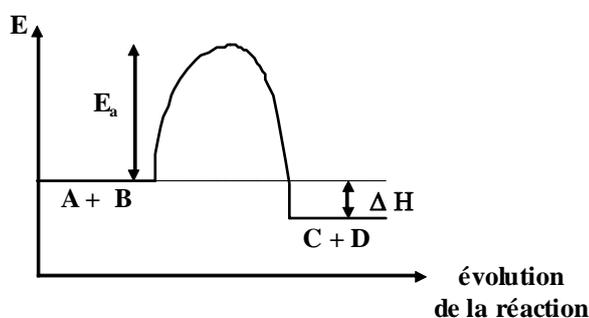
Il s'agit le plus souvent de la loi de vitesse concernant la croissance d'une phase superficielle sur un métal : cémentation, nitruration, chromisation, aluminisation, boruration, oxydation...

- loi de croissance parabolique : $e^2 = k t + Cte$ soit $e = k\sqrt{t} + Cte$ où e est l'épaisseur de couche superficielle, t le temps de réaction et k une constante de réaction. Nous démontrerons cette loi à partir des réactions de diffusion. Cette loi est aussi suivie en particulier lors de l'oxydation du fer à haute température.
- loi de croissance asymptotique : elle est dérivée de la loi de la diffusion, début parabolique mais tend vers une limite par ralentissement de la croissance. La couche superficielle formée est imperméable au transfert de nouveaux atomes. Ces couches très compactes se rencontrent lors du dépôt de Cr_2O_3 sur du chrome, ou de TiO_2 sur du titane.
- loi de croissance logarithmique : $e = k \ln(D t + Cte)$. Les atomes du métal remontent vers la surface et réagissent avec l'atmosphère de traitement. Il y a épuisement du métal en surface. C'est le cas du zinc qui se transforme en ZnO et de façon générale lors de l'oxydation des métaux à basse température.
- loi de croissance linéaire : $e = k t$. Le métal forme avec l'atmosphère un composé de masse volumique inférieure à lui. Le métal est continuellement en contact avec l'atmosphère de traitement par la formation de microvides.

6. interprétation de la cinétique chimique

a. la théorie d'Arrhénius

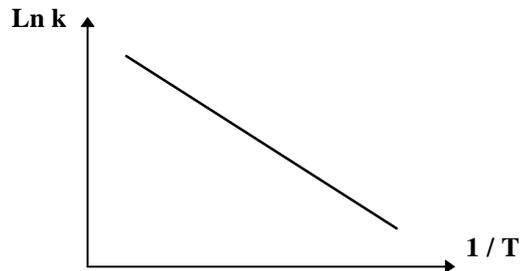
En 1889, Arrhénius émet l'hypothèse que tous les chocs des molécules ne sont pas efficaces. Il ne le sont que si la molécule a une énergie suffisante, notée E_a et appelée énergie d'activation. Typiquement, on obtient le diagramme pour la réaction $A + B \rightarrow C + D$:



Le système passe par un état activé qui nécessite l'énergie E_a et la réaction échange avec le milieu extérieur l'enthalpie de réaction ΔH , qui correspond ici à une réaction exothermique.

Arrhénius considère que la constante k de la vitesse de réaction est de la forme $k = Ae^{-E_a/RT}$ où R est la constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T est en K et A une constante caractéristique de la réaction.

A et E_a peuvent être déterminés en traçant la droite :



b. théorie des collisions

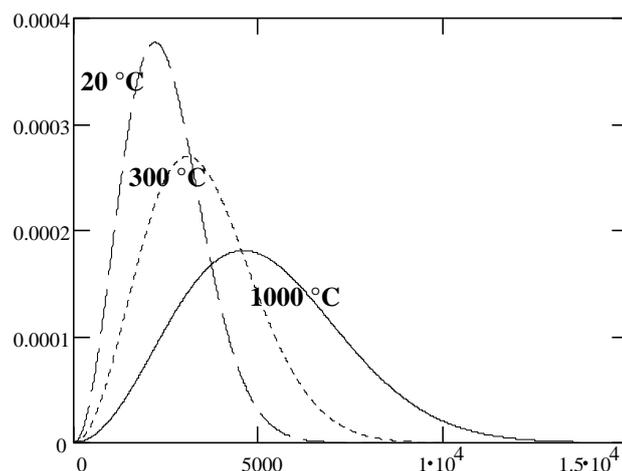
Si nous considérons un gaz parfait, nous pouvons définir son libre parcours moyen correspondant à la distance moyenne parcourue par une molécule entre 2 chocs :

$l = vt = \frac{1}{4\pi r^2 n_V}$ où r est le rayon de la molécule et n_V le nombre de molécules par unité de volume.

Maxwell et Boltzmann ont approfondi cette notion. Toutes les molécules d'un gaz ont des vitesses différentes. Si un gaz comporte N molécules, le nombre de molécules ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$ est $dN = N f(v) dv$ où $f(v)$ est la distribution de Maxwell-Boltzmann telle que :

$f(V) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}}$ avec m la masse de la molécule considérée, T la température en K et la constante de Boltzmann : $k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

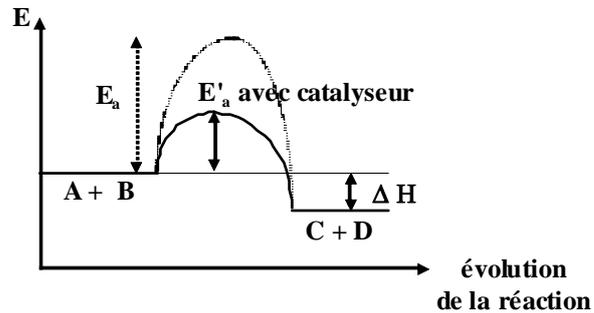
On a tracé ici la courbe $f(v)$ en fonction de v pour l'atome d'hydrogène :



Le choc n'est efficace et conduit à une réaction chimique que pour les molécules ayant une vitesse suffisante d'où aussi une énergie cinétique suffisante, correspondant à l'énergie d'activation E_a . Le nombre de chocs efficaces donné par la distribution de Maxwell-Boltzmann est équivalent à la loi d'Arrhénius.

7. la catalyse

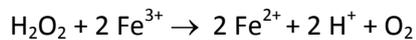
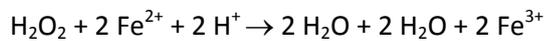
Un catalyseur n'intervient pas dans le bilan de la réaction, il ne fait qu'accélérer la vitesse de réaction et éventuellement l'orienter, en diminuant la valeur de l'énergie d'activation :



- exemple de catalyse homogène



La réaction est lente à la température ambiante. Par contre, elle devient rapide en présence d'ions Fe^{2+} en milieu acide :



- exemple de catalyse hétérogène :

