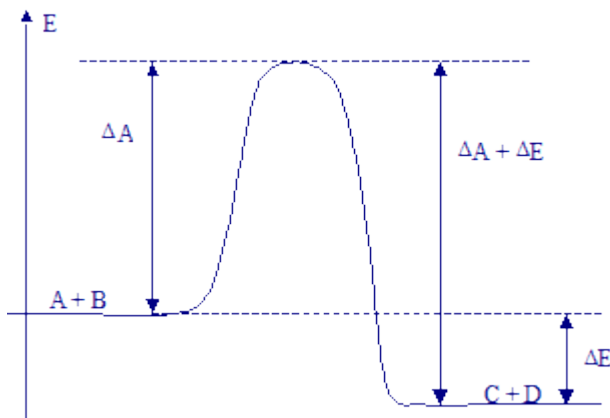


par Gilbert Gastebois

1. Principe de la théorie d'Arrhenius

On considère une réaction simple entre deux espèces chimiques A et B qui se transforment en deux autres espèces C et D. Si la réaction est équilibrée, la réaction inverse existe aussi. Ces réactions se produisent au cours de chocs si l'énergie cinétique dans le repère de leur centre d'inertie dépasse une certaine limite ΔA (énergie d'activation) et si la disposition respective des deux espèces est correcte. L'énergie de réaction entre A et B est ΔE



N nombre de molécules par L

N_A, N_B nombres de molécules A et B par L

N_a nombre d'Avogadro

n_A, n_B nombres de moles A et B par L

σ section efficace des chocs

τ temps moyen entre deux chocs

v_m vitesse moyenne des molécules

$l = 1/(N\sigma) = v_m \tau$ libre parcours moyen

V_s Volume du mélange

x avancement de la réaction

2. Définition de la vitesse

$$v = d(x/V_s)/dt$$

La vitesse de réaction est proportionnelle aux probabilités de réaction entre A et B, probabilité qui dépend des quantités de moles par unité de volume n_A, n_B

$$v = k_1 n_A n_B \quad (k_1 \text{ est la constante de vitesse de la réaction entre A et B})$$

3. Constante de vitesse

La vitesse de réaction entre A et B est égale au nombre de réactions par seconde par unité de volume. Ce nombre est le nombre de chocs multiplié par la probabilité que le choc donne une réaction. Cette probabilité est le produit de la probabilité que le choc se fasse entre A et B et de la probabilité que ce choc donne une réaction. Cette probabilité est elle-même le produit de la probabilité que l'énergie du choc soit supérieure à ΔA et que la disposition des molécules soit correcte.

Nombre de réactions par seconde : N/τ (τ est le temps moyen entre deux chocs et N/τ est donc le nombre de chocs par seconde.)

Probabilité que le choc se fasse entre A et B : $N_A/N \cdot N_B/N$

Probabilité que l'énergie du choc soit supérieure à ΔA : $e^{-\Delta A/kT}$ (formule de Boltzmann)

Probabilité que la disposition des molécules soit correcte : ζ_{AB}

$$N_a v = \zeta_{AB} e^{-\Delta A/kT} N_A/N N_B/N N/\tau = \zeta_{AB} / (N\tau) e^{-\Delta A/kT} N_A N_B$$

$$N_a v = \zeta_{AB} \sigma_{AB} v_m N_a^2 e^{-\Delta A/kT} n_A n_B$$

$$1/2 m v_m^2 = 3/2 kT \text{ donc } v_m = (3 kT/m)^{1/2}$$

(m masse moyenne des deux réactifs (et des deux produits))

$$k_1 = \zeta_{AB} \sigma_{AB} N_a (3 kT/m)^{1/2} e^{-\Delta A/kT}$$

On a de même pour la réaction inverse entre C et D :

$$k_2 = \zeta_{CD} \sigma_{CD} N_a (3 kT/m)^{1/2} e^{-(\Delta A + \Delta E)/kT}$$

4. Constante d'équilibre de la réaction K

$$\text{Pour une réaction équilibrée } v = k_1 n_A n_B - k_2 n_C n_D$$

A l'équilibre, la vitesse est nulle donc $k_1 n_A n_B = k_2 n_C n_D$

Par définition, $K = n_C n_D / n_A n_B$ donc

$$K = k_1/k_2 = \zeta_{AB} \sigma_{AB} (3 kT/m)^{1/2} e^{-\Delta A/kT} / (\zeta_{CD} \sigma_{CD} (3 kT/m)^{1/2} e^{-(\Delta A + \Delta E)/kT})$$

$$K = \zeta_{AB} \sigma_{AB} / (\zeta_{CD} \sigma_{CD}) e^{\Delta E/kT}$$

$$K = \zeta_{AB} \sigma_{AB} / (\zeta_{CD} \sigma_{CD}) e^{\Delta E/kT}$$

On pose $\zeta_{AB} \sigma_{AB} / (\zeta_{CD} \sigma_{CD}) = K_i$ K_i est la constante d'équilibre à T infini

$$K = K_i e^{\Delta E/kT}$$

Dans les tables, les constantes d'équilibres sont données à 25 °C (298 K : température standard)

$$K_{25} = K_i e^{\Delta E/(298k)}$$

$$K = K_{25} e^{(\Delta E/kT - \Delta E/(298k))}$$

$$K = K_{25} e^{\Delta E/k (1/T - 1/298)}$$

Pour une réaction exothermique ($\Delta E > 0$) K diminue si on augmente la température, ce qui favorise la réaction inverse endothermique.

Pour une réaction endothermique ($\Delta E < 0$) K augmente si on augmente la température, ce qui favorise la réaction directe endothermique.

Pour une réaction athermique ($\Delta E = 0$) l'équilibre est indépendant de la température. C'est le cas de l'estérification.

Cela vérifie les lois de limitation de Vant'Hoff-Le Chatellier.

5. Équation différentielle

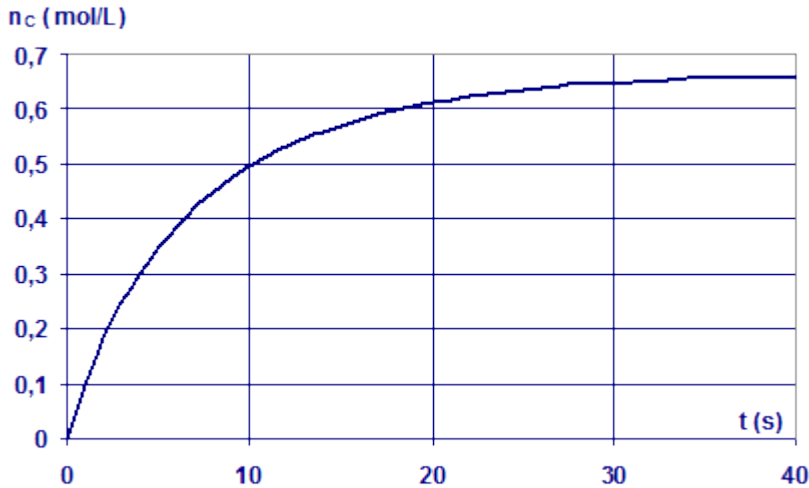
date	A	B	C	D
0	n_{0A}	n_{0B}	0	0
t	$n_{0A} - n_C$	$n_{0B} - n_C$	n_C	n_C

$$v = d n_C/dt = k_1 n_A n_B - k_2 n_C n_D = k_1 (n_{0A} - n_C) (n_{0B} - n_C) - k_2 n_C^2$$

$$v = k_1 n_{0A} n_{0B} - k_1 (n_{0A} + n_{0B}) n_C + (k_1 - k_2) n_C^2$$

$$d n_C/dt + k_1 (n_{0A} + n_{0B}) n_C - (k_1 - k_2) n_C^2 = k_1 n_{0A} n_{0B}$$

Solution numérique :



$$n_{0A} = 1 \text{ mol/L}$$

$$n_{0B} = 1 \text{ mol/L}$$

$$k_1 = 0,1 \text{ L/mol/s}$$

$$k_2 = 0,025 \text{ L/mol/s}$$

$$K = k_1/k_2 = 4$$

$$n_{C\max} = K^{1/2}/(K^{1/2} + 1) n_{0B}$$

$$n_{C\max} = 0,667 \text{ mol/L}$$

Cas particulier : $n_{0A} \gg n_{0B}$ donc $k_1 (n_{0A} + n_{0B}) n_C \gg (k_1 - k_2) n_C^2$

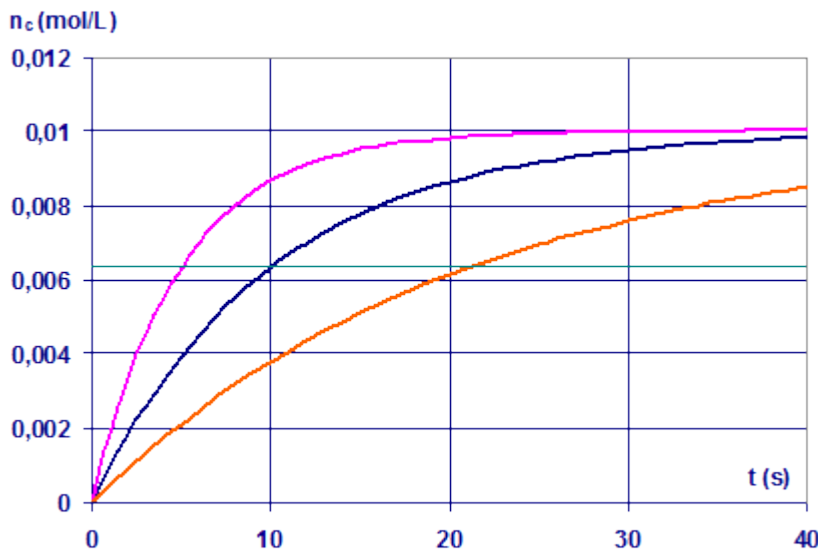
$$dn_C/dt + k_1 (n_{0A} + n_{0B}) n_C - (k_1 - k_2) n_C^2 = k_1 n_{0A} n_{0B} \text{ devient :}$$

$$dn_C/dt + k_1 n_{0A} n_C = k_1 n_{0A} n_{0B}$$

La solution est :

$$n_C = n_{0B} (1 - \exp(-k_1 n_{0A} t)) \text{ La constante de temps } \tau = 1/(k_1 n_{0A})$$

$$(\text{ A } t = \tau, n_C = 63\% \text{ de } n_{C\max})$$



$$n_{0A} = 1 \text{ mol/L}$$

$$n_{0B} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$\Delta A = 52 \text{ kJ/mol}$$

$$n_{C\max} = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad k_1 = 0,1 \text{ L/mol/s}$$

$$\tau = 1/(k_1 n_{0A}) = 10 \text{ s}$$

$$(\text{ A } t = 0 \text{ s, } n_C = 0,0063 \text{ mol/L})$$

$$\text{A } 15^\circ\text{C} \quad k_1 = 0,0474$$

$$\text{L/mol/s} \quad \tau = 21 \text{ s}$$

$$\text{A } 35^\circ\text{C} \quad k_1 = 0,201 \text{ L/mol/s}$$

$$\tau = 5 \text{ s}$$