

# Cinétique Chimique 11

Ce qu'il faut savoir et retenir

①

## 1- Gaz Parfait, Pression totale et Partielle,

Equation des gaz parfaits

$$PV = nRT \quad \text{--- K} \quad (T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15)$$

$P$  : Pa     $V$  : m<sup>3</sup>     $n$  : mol     $R$  : J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Loi de Dalton :  $P_{\text{totale}} = \sum_i P_i$  avec  $P_i$  la pression partielle de l'élément (a molécule)  $i$

Pression Partielle :  $\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} = x_i$  avec  $x_i$  la fraction molaire du composé  $i$

Remarque :  $\sum_i P_i = (\sum_i x_i) P_{\text{tot}} = P_{\text{tot}}$  car  $\sum_i x_i = 1$  (par définition)

## 2- Vitesse de réaction

### 1) Vitesse de formation et de disparition.

On considère formellement la réaction  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  avec  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique  
tg  $\nu_i > 0$  pour les produits  
 $\nu_i < 0$  pour les réactifs

On aura ainsi : - la vitesse globale de formation :  $v_{A_i, g}^f = \frac{d n_{A_i}}{dt}$

- la vitesse globale de disparition :  $v_{A_i, g}^d = - v_{A_i}^f$

- la vitesse volumique de formation :  $v_{A_i}^f = \frac{1}{V} \frac{d n_{A_i}}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$

- la vitesse volumique de disparition :  $v_{A_i}^d = - v_{A_i}^f$  à volume constant

Remarque ① Les définitions sont très formelles mais tâchez de définir une vitesse de formation pour les produits et de disparition pour les réactifs. Ce n'est pas obligatoire aux vues des définitions mais beaucoup plus parlant.

② Les vitesses de formation et de disparition ne font pas apparaître les coefficients stoechiométriques et sont indépendants de la réaction !!

## 2) Vitesse de réaction

(2)

Pour la même réaction ie  $0 = \sum \nu_i A_i$

• La vitesse globale de réaction est

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{avec} \quad \xi \text{ l'avancement de la réaction en mol.}$$

• La vitesse volumique de la réaction est:

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

Là, vous devez vous dire: "je ne comprends plus rien..." car vous avez dans votre cours:  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ . En fait, heureusement c'est la même chose.

Demo  $v_A^p = \frac{1}{V} \frac{d n_{A_i}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(n_{A_i}(0) + \nu_i \xi(t))}{dt}$

$$= \underbrace{\frac{1}{V} \frac{d n_{A_i}(0)}{dt}}_{=0 \text{ car } n_{A_i}(0) = \text{cte}} + \frac{\nu_i}{V} \frac{d\xi}{dt} = \nu_i \times \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \nu_i \times v$$

On obtient donc:  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d n_{A_i}}{dt} \times \frac{1}{V}$

$$\boxed{v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}}$$

à volume constant

On est salagé parce qu'on trouve la même chose!

## 3- Petits Compléments avant d'attaquer la vraie cinétique expérimentale:

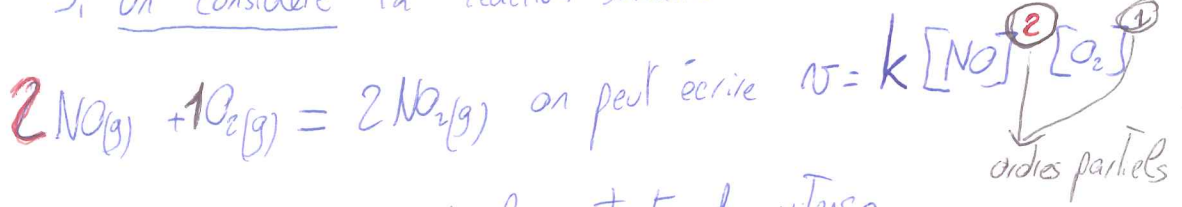
### 1- Définitions

Acte élémentaire: (ou processus élémentaire) C'est une réaction qui décrit les collisions qui se produisent entre les espèces au niveau moléculaire.

## 2- Loi de Van't Hoff (Pour la cinétique)

Par un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques. ③

Exemple: Si on considère la réaction suivante comme un acte élémentaire:



Avec  $k$  la constante de vitesse.

On dira également que l'ordre global de la réaction  $\beta$  est égal à la somme des ordres partiels.

$$\beta = \sum \text{ordre partiel}$$

## 3- Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius s'écrit

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

avec

$k(T)$  la constante de vitesse de la réaction.  
 $A$  le facteur préexponentiel (pour le sens c'est un peu compliqué).  
 $E_a$  énergie d'activation

Rq: La constante de vitesse ne dépend que de la Température!!

Conclusion: Ce chapitre est assez formel mais il est nécessaire pour la suite.

Le plus intéressant va-t-être de se servir de ces outils pour déterminer des mécanismes, On le voit tout de suite avec le second chapitre!

PS: Ce qu'il faut absolument retenir est souligné ou encadré en VERT!

# Étude Chimique 2/

(1)

Le qu'il faut savoir et retenir

Bon fini avec les définitions et les lois maintenant, on va passer à de la "vraie" cinétique. Je vais faire les ordres 0, 1, 2 et plus.

## 1- Ordre 0

Imaginons la réaction  $A \xrightarrow{k} B$

On a, grâce au cours précédent, deux moyens d'exprimer la vitesse:

$$v = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \quad \text{on suppose un ordre 0}$$

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

En intégrant entre  $[A]_0$  et  $[A](t)$  et 0 et  $t$  on a:

$$-\int_{[A]_0}^{[A](t)} d[A] = \int_0^t k dt \quad (\text{on a séparé les variables ici } [A](t) \text{ et } t)$$

$$\Rightarrow [A](t) = [A]_0 - kt$$

Remarques ① Cette fois ci, on a une relation linéaire ! Uniquement pour l'ordre 0

② Analyse dimensionnelle  $k$  est en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

③ On note  $\tau_{1/2}$  le temps de demi-vie:

À  $t = \tau_{1/2}$   $[A](t) = \frac{[A]_0}{2}$  par définition d'où en remplaçant:



$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kT_{1/2} \Leftrightarrow kT_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

(2)

$\Leftrightarrow$

$$T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

On vérifie effectivement l'homogénéité de la relation

→ Si dans un exercice on vous donne  $T_{1/2}$  et des  $[A]_0$

Vous pouvez - vérifier un ordre 0

- Calculer la constante de vitesse

Bon par contre, il faut avoir que les ordres 0, ce n'est pas courant! Regardons ce que l'on a pour un ordre 1.

## 2- Ordre 1-

On considère la réaction:  $A \xrightarrow{k} B$

Même démarche, on écrit la loi de vitesse

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

On sépare les variables:  $-\frac{d[A]}{[A]} = +k dt$

On intègre

$$-\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]} = + \int_0^t k dt$$

parallèle mathématique pour l'intégration

$$-\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{y_0}^{y(t)} \frac{1}{y} dy$$

$$\text{et } + \int_0^t k dt = \int_0^t a dx \text{ avec } a \text{ une constante}$$

$$\ln([A](t)) - \ln([A]_0) = -k(t-0) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -k(t-0)$$

On prend l'exponentielle  $\Rightarrow$

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

C'est ce que l'on appelle souvent la loi horaire

Remarques 1- Ici c'est une loi exponentielle

(3)

2- k est l'inverse d'un temps ( $s^{-1}$ ,  $h^{-1}$ , ...)

3- Trouvons une relation entre k et  $\tau_{1/2}$

À  $t = \tau_{1/2}$ ,  $[A](t) = \frac{[A]_0}{2}$  (Définition) donc en remplaçant dans la

loi horaire :  $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}}$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2} = e^{-k\tau_{1/2}}$$

On prend le logarithme  $\Leftrightarrow \ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -k\tau_{1/2}$

$$\Leftrightarrow \boxed{k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}}$$

→ Si l'on vous donne dans un problème une série de  $[A]_0$  et  $\tau_{1/2}$ , vous savez que c'est un ordre 1 si  $\tau_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale.

En effet pour un ordre 1  $\tau_{1/2}$  ne dépend que de k et donc uniquement de la température !!

4- Pour une désintégration on aura un ordre 1 !

En réalité c'est un cas simple (courant dans les exercices) mais également rare en réalité. Voyons les ordres supérieurs.

### 3- Ordre 2 et n avec $n > 2$

Ici je me permet de mettre tout ensemble car le travail est toujours le même !

On aura la loi de vitesse :

(4)

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

(Attention au chiffre stœchiométrique, ici je prends arbitrairement 1 pour que ça ne soit pas trop indigeste.)

Séparation des variables

$$- \frac{d[A]}{[A]^n} = k dt$$

On intègre :

$$- \int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t k dt$$

pour un ordre 2 :

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = k(t-0) \quad \left| \quad \frac{1}{[A]_t^1} - \frac{1}{[A]_0^1} = kt \right.$$

J'ai pris des libertés en ne mettant pas toutes les étapes mais j'espère que vous suivrez.

Remarques : ① Pour un ordre 2  $\frac{1}{[A](t)}$  est une fonction linéaire du Temps

②  $k$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

③ C'est reparti pour la demi-vie et  $k$  :

$$t = T_{1/2}, \quad [A](t) = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \cdot 2^{n-1} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = k T_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow \left[ \frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} = k T_{1/2} \right] \text{ Pas obligé de savoir ça par cœur ... }$$

Pour un ordre 2  $\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]_0} = k T_{1/2}}$  Ça oui!!

Conclusion: Tout ça c'est super simple si on sait intégrer  
et si on connaît bien le premier chapitre.

(5)

Ce que je vous ai fait est un peu théorique mais c'est pour avoir un autre point de vue et peut être quelques précisions.

Pour les applications en exo, vous verrez ça dans les corrigés mais on utilise quasiment que ce que je viens de faire.

Aussi (rien avoir mais bon), tâchez de Toujours vérifier l'homogénéité de vos relations (c'est pour ça qu'il est important de connaître les unités des constantes de vitesse par exemple), ça vous évitera beaucoup d'erreurs.



## I - Rappel : Loi d'Arrhenius.

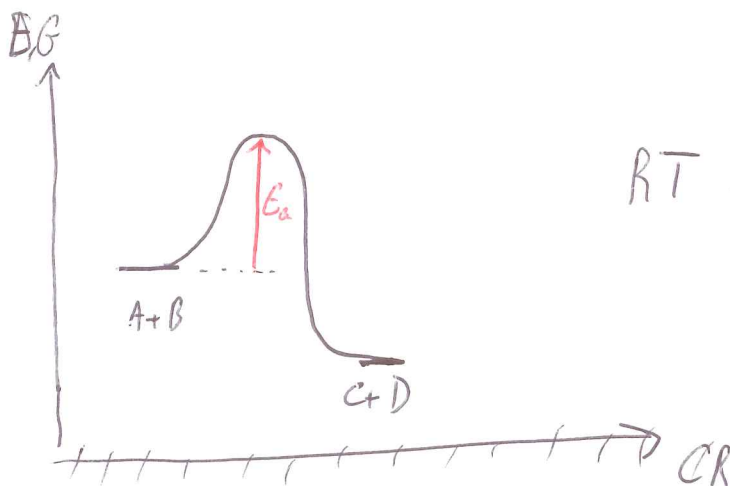
$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$E_a$  : énergie d'activation  $\text{kJ.mol}^{-1}$

$A$  : facteur préexponentiel

$k(T)$  : constante de vitesse.

Interprétation.



$RT$  est une énergie.  $T^{-1}$

### Méthode en exercice :

$$(1) \Leftrightarrow \begin{cases} k(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} & (1) \leftarrow \text{souvent trouvée par régression linéaire.} \\ k(T_2) = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} & (2) \leftarrow \text{souvent elle sera donnée.} \end{cases}$$

But : Trouver  $E_a$  et  $A$  : C'est des math... mais c'est parti !!

$$(1) \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{A}{A} e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} & \textcircled{1} \\ k(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right)} & \textcircled{2} \end{cases}$$

2/

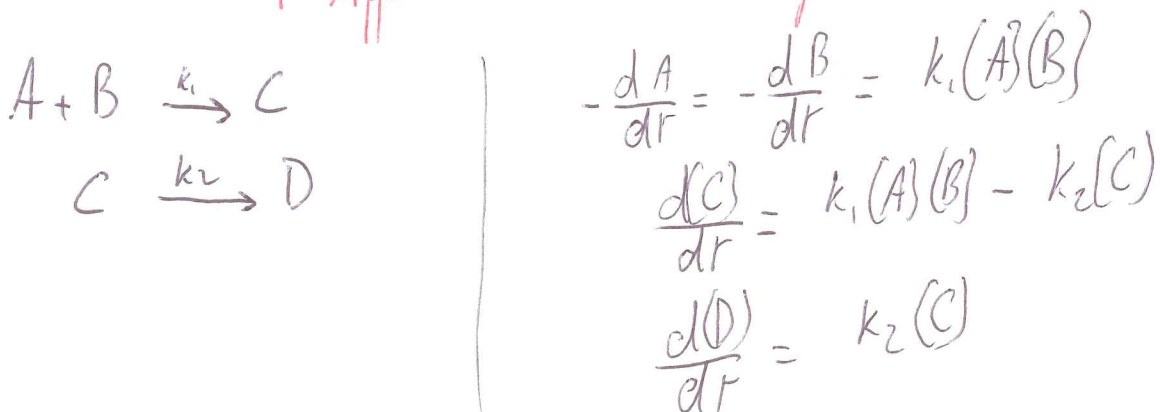
$$\Leftrightarrow \begin{cases} -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \left( \frac{k(T_1)}{k(T_2)} \right) \\ A = k(T_1) e^{\frac{E_a}{RT_1}} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} E_a = \frac{R \ln \left( \frac{k(T_1)}{k(T_2)} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \\ A = k(T_1) e^{\frac{E_a}{RT_1}} \end{cases}$$

Vous avez tout ce qu'il faut Mais attention aux unités pour les applications numériques!  $T$  en K!  
 $E_a$  en  $J \cdot mol^{-1}$ !

## II - Cinétique des réactions complexes

### 1. Approximation de l'étape déterminante



1<sup>er</sup> cas  $k_1 \gg k_2$

$\Rightarrow$  étape 2 limitante

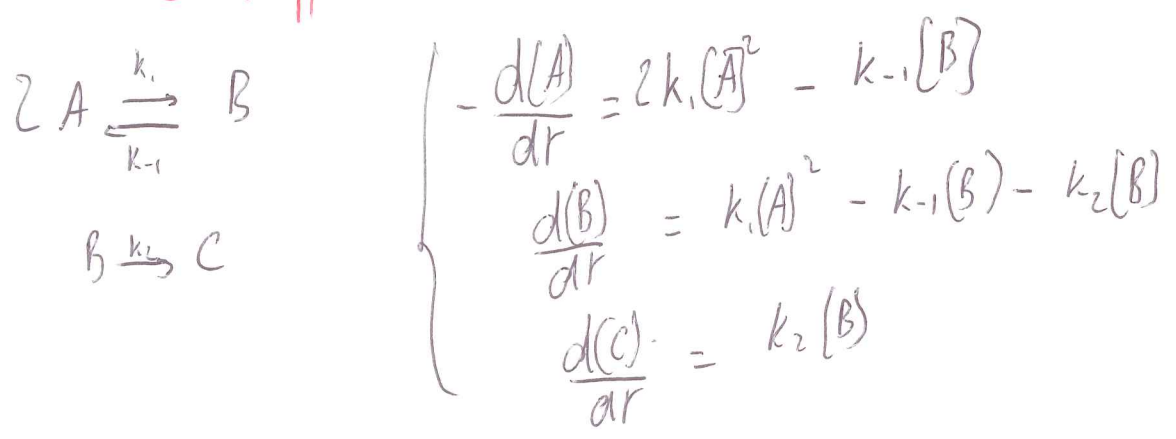
2<sup>ème</sup> cas  $k_1 \approx k_2$

$\Rightarrow$  pas d'étape cinétiquement déterminante  
 $\rightarrow$  équ. dif

3<sup>ème</sup> cas  $k_1 \ll k_2$

$\Rightarrow$  étape 1 limitante.

## 2 - Approximation de l'équilibre rapide.



•  $k_1$  et  $k_{-1} \gg k_2$  l'équilibre s'établit rapidement

$$\Rightarrow k = \frac{C_B}{C_A^2} \Rightarrow C_B = K C_A^2$$

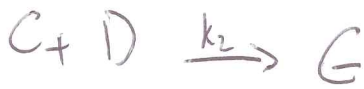
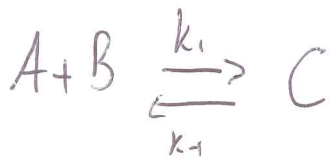
•  $\omega$  équilibre rapide

$$\begin{array}{l} \boxed{v_1 = v_{-1}} \\ \Rightarrow \boxed{k_1[A]^2 = k_{-1}[B]} \end{array}$$

$$\Rightarrow v = \frac{dC}{dt} = k_2[B] = \underbrace{k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}}_{\text{constante de vitesse}} (A)^2 \text{ ordre global}$$

### 3- Approximation des états quasi-stationnaire

4



Loi de vitesse

$$\frac{d(A)}{dt} = -k_{-1}(C) + k_1(A)(B)$$

$$\frac{d(C)}{dt} = -k_{-1}(C) + k_1(A)(B) - k_2(C)(D)$$

$$\frac{d(E)}{dt} = k_2(C)(D)$$

Intermédiaire qui ne s'accumule pas !

AECQS  $\frac{d(C)}{dt} \approx 0 \Rightarrow (C) = \frac{k_1(A)(B)}{k_{-1} + k_2(D)}$

$$\Rightarrow \frac{d(E)}{dt} = k_2 \cdot k_1 \frac{(A)(B)(D)}{k_{-1} + k_2(D)}$$