

Cinétique chimique

#chapitre6

#chimie

Soit la réaction $|\alpha|A + |\beta|B = |\gamma|C + |\delta|D$

Réaction

Vitesse de formation/disparition

$$v_C = \frac{dn_C}{dt} \quad v_A = -\frac{dn_A}{dt} \text{ en } mol \cdot s^{-1}$$

Vitesse de réaction

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

Temps de demi-réaction

$$\xi(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{\xi(t_f)}{2} \text{ avec } t_{\frac{1}{2}} \neq \frac{t_f}{2}$$

Facteurs cinétiques

- **Concentration des réactifs**

Augment la probabilité que les réactives se rencontrent.

- **Température**

Augmente la probabilité qu'un choc soit efficace.

- **Présence d'un catalyseur**

Loi de vitesse et ordre de réaction

Loi de vitesse

$$v = f([A], \dots, [D])$$

- $v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B}$

Ordre initial

ordre aux instants proches de le moment initial pour les réaction sans ordre.

Loi d'Arrhenius

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$
$$k(T) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Etude d'ordres simples

Ordre	Loi de vitesse	Loi intégrée	Temps de demi-réaction
0	$\frac{d[A]}{dt} = - \alpha k$	$[A] = [A_0] - \alpha kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A_0]}{2 \alpha k}$
1	$\frac{d[A]}{dt} = - \alpha k[A]$	$[A] = [A_0]e^{- \alpha kt}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{ \alpha k}$
2	$\frac{d[A]}{dt} = - \alpha k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{A_0} + \alpha kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ \alpha k[A]_0}$

Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction

Se ramener à une vitesse de la forme $v = k_{app}[A]^p$ par un choix approprié des conditions expérimentales

Choix des conditions

Mélange stœchiométrique

$$v = k_{app} \times [A]^p \text{ avec } \begin{cases} k_{app} = k \times \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^n \\ p = m + n \end{cases}$$

- Cette méthode permet donc d'accéder à l'ordre global de la réaction.

dégénérescence de l'ordre

Mettre l'un des réactifs en excès.

- $v = k_{app} \times [B]^n$ avec $k_{app} = k[A]_0^m$

- Cette permet de déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif largement limitant par rapport aux autres.
-