Contrôle de connaissances 8

Cinétique chimique

/1 1 Soit
$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \ldots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \ldots \Leftrightarrow 0 = \sum_i^N \nu_i X_i$$

Donne l'expression de la vitesse de réaction, la vitesse de formation d'un produit et de disparition d'un réactif, et donner le lien entre vitesse de réaction et la concentration d'un constituant quelconque $[X_i]$.

$$\boxed{v = \frac{dx}{dt}} \quad ; \quad \boxed{v_{f,P} = \frac{d[P]}{dt}} \quad \text{et} \quad \boxed{v_{f,R} = -\frac{d[R]}{dt}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{v = \frac{1}{\nu_i}\frac{d[X_i]}{dt}}$$

/2 2 Qu'est-ce qu'une réaction admettant un ordre ? Donne un exemple pour une réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$. Détailler les termes de vocabulaire nécessaires. Définir en une phrase ce qu'est une réaction simple. Que se passe-t-il pour si la réaction précédente est simple ?

Une réaction admet un ordre si sa vitesse peut s'écrire sous la forme

$$\boxed{v = k[A]^p[B]^q}$$

avec k la constante de vitesse, p et q sont les **ordres partiels** de la réaction, $m = p + q$ est **l'ordre global** de la réaction.

Une réaction est simple si elle décrit un unique acte chimique. Dans ce cas, les ordres partiels de la réaction sont les coefficients stœchiométriques arithmétiques :

$$\boxed{v = k[A]^a[B]^b}$$

/5 3 Décrire en une phrase ce qu'est la dégénérescence de l'ordre. Démontrer son intérêt pour l'étude d'une loi de vitesse sur l'exemple $aA + bB \longrightarrow cC + dD$. Démontrer l'intérêt de mettre les réactifs en proportions stœchiométriques.

La dégénérescence de l'ordre consiste à mettre tous les réactifs en excès sauf un. Par exemple, si A est en excès, alors $[A](t) \approx [A]_0$; ainsi

$$\boxed{v = k[A]^p[B]^q = \underbrace{k[A]_0{}^p}_{=\text{cte}}[B]^q = k_{\text{app}}[B]^q}$$

et on peut trouver l'ordre partiel en B. Si les réactifs sont en proportions stœchiométriques, on aura

$$[A]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad [B]_0 = bc_0 \Rightarrow \boxed{[A] = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [B] = b(c_0 - x)}$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$v = k\,(a(c_0 - x))^p\,(b(c_0 - x))^q \Leftrightarrow v = ka^pb^q\,(c_0 - x)^{p+q} \Leftrightarrow \boxed{v = k_{\text{app}}(c_0 - x)^m}$$

avec $m = p + q$ l'ordre global, et $k_{\text{app}} = ka^pb^q$ la constante apparente. On a donc accès à l'ordre global.

/2 4 Donner l'équation différentielle d'une réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ d'ordre 2 par rapport au réactif A. La résoudre sous la forme $1/[A]$.

$$\frac{d[A]}{dt} = -av \Leftrightarrow \boxed{\frac{d[A]}{dt} = -ka[A]^2}$$
$$\Leftrightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = ka\,dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = kat + \frac{1}{[A]_0}$$