

## Cinétique

- Présentation 1
- Système et réactions 2
- Quotient réactionnel 3
- Vitesse de réaction 3
- Ordres usuels 4
- Recherche de l'ordre 5

## Système physico-chimique

Ensemble de constituants physico-chimiques susceptibles d'évoluer par :

- des transformations physiques (changements d'états)
- des réactions chimiques (formation / rupture de liaisons)

►

| Qualification   | ouvert | permé | isolé |
|-----------------|--------|-------|-------|
| Echange énergie | ✓      | ✓     | ✗     |
| Echange matière | ✓      | ✗     | ✗     |

► Caractérisé par des paramètres :

- de contraintes (fixés par l'opérateur)  $\neq$  de composition
- extensifs (effets  $\propto$  à  $n$ )  $\neq$  intensifs

► S'il n'existe qu'une phase uniforme (gaz, solutions miscibles, solides purs, ...), le système est dit homogène et les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point. Sinon, il est dit hétérogène.

**Réaction** Evolution dans un état transitoire d'un état initial à un état final.

► dégage de la chaleur  $\Leftrightarrow$  réaction exothermique  
 absorbe de la chaleur  $\Leftrightarrow$  réaction endothermique

## Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Temps nécessaire à la consommation de la moitié des réactifs.



Facteurs cinétiques facteurs influant sur la vitesse de réaction

Catalyseurs accélère une réaction sans figurer dans l'équation bilan. Est dit homogène s'il appartient à la même phase que les produits, et hétérogène si son activité est liée à sa surface (très sélectif).

Equation bilan

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrique est négatif si  $A_i$  est réactif et positif si  $A_i$  produit.

► Proportions stoechiométriques  $\Leftrightarrow \exists \alpha, \forall i: \alpha = \frac{A_i}{\nu_i}$

► À l'équilibre, les réactifs ont été introduits (consommés) en proportions stoechiométriques

Loi des Gaz Parfaits

$$p_a \leftarrow p \quad V \xleftarrow{m^3} = n \xrightarrow{\text{mol}} R \xrightarrow{8,314} T \xrightarrow{K}$$

Pression partielle

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} p_{\text{tot}}$$

## Activité chimique $a_i$ :

- Solvants :  $a_{\text{solvant}} = 1$
- Solides :  $a_{\text{solide}} = 1$
- Solutés :  $a_{\text{solute}} = \frac{[A_i]}{c_0}$  ( $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ )
- Gaz :  $a_{\text{gaz}} = \frac{P_i}{P_0}$  ( $P_0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ )

## Quotient réactionnel $Q_r$

$$Q_r = \prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}$$

## Constante d'équilibre $K_0$ $Q_r$ à l'équilibre

► Depend de la température

►  $Q_r$  évolue vers  $K_0$ . Si, à  $t=0$ :

- $Q_r > K_0 \Leftrightarrow$  réaction dans le sens indirect
- $Q_r < K_0 \Leftrightarrow$  réaction dans le sens direct

- $K_0 \ll 1 \Leftrightarrow$  réaction totale ds sens indirect
- $K_0 \approx 1 \Leftrightarrow$  réaction thermodynamiquement peu favorisée
- $K_0 \gg 1 \Leftrightarrow$  réaction totale ds sens direct



12

## Vitesse de réaction

Avancement  $\xi$ 

$$\frac{n_i \text{ consommé}}{v_i}$$

► Variation d'avancement

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$$

► Rendement

$$\eta = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

$$\xi_{\max} = \min_{\text{réactifs}} \left( -\frac{n_i(0)}{v_i} \right)$$

## Vitesses

| Vitesse        | totale                                      | volumique  |
|----------------|---|--|
| d'apparition   | $V_{p_i} = \frac{dn_i}{dt}$                 | $v_{p_i} = \frac{V_{p_i}}{V} = -\frac{d[A_i]}{dt}$ |
| de disparition | $V_{d_i} = -V_{p_i}$                        | $v_{d_i} = \frac{V_{d_i}}{V} = -\frac{d[A_i]}{dt}$ |
| de réaction    | $v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt}$ | $v = \frac{v}{V} = \frac{d[A_i]}{v_i dt}$          |

## Loi cinétique

Si la réaction admet un ordre.

$$v = k \prod_i [A_i]^{p_i} \quad \begin{array}{l} \text{ordre partiel} \\ \text{ordre global } p = \sum_i p_i \end{array}$$

$\downarrow$   
 cste de vitesse de réaction

► Certaines réactions n'admettent pas d'ordre courant mais admettent un ordre initial.

## Loi empirique d'Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \begin{array}{l} \text{facteur de fréquence} \\ \text{Energie d'activation} \end{array}$$

► Passer au ln avant RL :  $\ln(k) = \alpha + \frac{\beta}{T}$   
 avec  $\alpha = \ln(A)$ ,  $\beta = -\frac{E_a}{R}$

## Méthode générale

Etude de la concentration d'un réactif. Ecrire:

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

Ordre 0  $v = k = - \frac{1}{|v_A|} \frac{d[A]}{dt}$

- $[A](t) = [A]_0 - k |v_A| t$

- $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 k |v_A|}$

Ordre 1  $v = k [A] = - \frac{1}{|v_A|} \frac{d[A]}{dt}$

- $\frac{d[A]}{[A]} = -k |v_A| dt$  i.e.  $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - k |v_A| t$

$$[A](t) = [A]_0 e^{-k |v_A| t}$$

- $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k |v_A|}$

Ordre 2  $v = k [A]^2 = - \frac{1}{|v_A|} \frac{d[A]}{dt}$

- $-\frac{d[A]}{[A]^2} = k |v_A| dt$  i.e.  $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k |v_A| t$

$$[A](t) = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + k |v_A| t}$$

- $t_{1/2} = \frac{1}{k |v_A| [A]_0}$



Ordre 2 sur A et B  $v = k[A][B]$

① Mélange stoechiométrique:  $\frac{[A]}{v_A} = \frac{[B]}{v_B}$  donc  $v = \left(k \frac{v_B}{v_A}\right) [A]^2$

Puis étude sur A d'ordre 2.

② 1. Établir un tableau d'avancement

2. Exprimer  $\frac{d[X]}{dt}$  en fonction de l'avancement

3. Résoudre l'équation

## Récapitulatif

| Ordre | $[A](t)$                              | affine avec t   | $t_{1/2}$                                       |
|-------|---------------------------------------|-----------------|---|
| 0     | $[A]_0 - k v_A t$                     | $[A]$           | $\frac{[A]_0}{2k v_A } \propto [A]_0$           |
| 1     | $[A]_0 e^{-k v_A t}$                  | $\ln([A])$      | $\frac{\ln(2)}{k v_A } \propto 1$               |
| 2     | $\frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + k v_A t}$ | $\frac{1}{[A]}$ | $\frac{1}{k v_A [A]_0} \propto \frac{1}{[A]_0}$ |

► Colonne "affine avec t" utile pour formuler des RL après hypothèse sur l'ordre.  
Voir Recherche de l'ordre

## Méthode intégrale

1. Hypothèse sur l'ordre
2. Séparation des variables puis intégration
3. Vérification par RL (voir "affine avec  $t^n$ ")

## Méthode des $t_{1/2}$

1. Mesure de  $t_{1/2}$  pour différents  $[A]_0$
2. Eventuellement démonstration des formules de  $t_{1/2}$
3. Conclure

## Méthode différentielle

$$v = -\frac{1}{V_0} \frac{d[A]}{dt} \propto \frac{d[A]}{dt} \quad \text{ie} \quad \ln(v) = \ln\left(\frac{d[A]}{dt}\right) + \text{cste}$$

1. Mesures de  $[A]$  au cours du temps
2. Tracé de  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln([A])$
3.  $v = k[A]^p$  ie RL donne  $\ln(v) = \ln(k) + p \ln([A])$

## Méthodes des vitesses initiales

Méthode différentielle mais relevé de  $[A]$  au cours du temps remplacé par relevé de  $v_0$  pour différentes valeurs de  $[A]_0$ .



Avec des ordres partiels :

## Dégénérescence de l'ordre (Ostwald)

Faire en sorte que seul un ordre compte :

- mettre les autres réactifs en excès
- se placer dans une solution tampon

## Méthode des vitesses initiales

1. Mesure de vitesse initiale  $v_0$  pour  $[A]_0$  et  $[B]_0$
2. Mesure de vitesse initiale  $v_0'$  pour  $[A]_0$  et  $a[B]_0$
3. 
$$\left. \begin{aligned} v_0 &= k [A]_0^{p_A} [B]_0^{p_B} \\ v_0' &= k [A]_0^{p_A} [B]_0^{p_B} a^{p_B} \end{aligned} \right\} a^{p_B} = \frac{v_0'}{v_0}$$

Rare 
$$p_B = \frac{\ln(v_0') - \ln(v_0)}{\ln(a)}$$