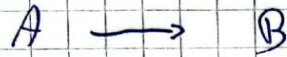

III - Réaction d'ordre 0, 1, 2

1) Réaction d'ordre 0



$t=0 \quad [A]_0$

$t \quad [A]$

bilan
 en []
 constant

t	t=0
[A]	[A] ₀

exp

Réaction d'ordre 0: $v = k [A]^0$

$\Rightarrow v = k$

a) Loi cinétique:

Expression de [A] en fct^o du tps

Def de la vitesse: $v = -\frac{d[A]}{dt}$

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

$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k$ où [A](t)

$\Rightarrow [A] = -kt + c$

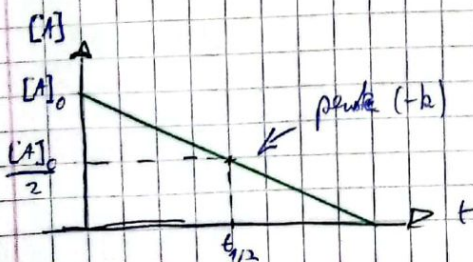
Condition initiales à t=0

$[A](t=0) = [A]_0$

$\Rightarrow [A]_0 = -k \cdot 0 + c \Rightarrow c = [A]_0$

$\Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$ ①

Loi cinétique:



p1

On trace une droite en fonction des données pour vérifier l'hypothèse sur l'ordre de la réaction (ici ordre 0) = Méthode intégrale.

On fait une régression linéaire à la calculatrice ou pour Regressi

$y = ax + b$ a pente
 b ordonnée à l'origine

coefficient de corrélation $r = 1$ droite parfaite.

$r > 0,999$

Rem importante:

unité de k: $[k] = \frac{[A]}{[t]}$

$\Rightarrow k = \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ en L

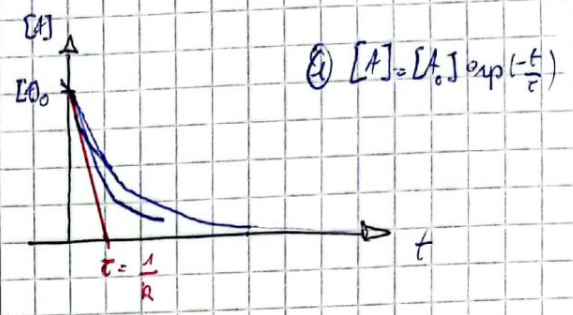
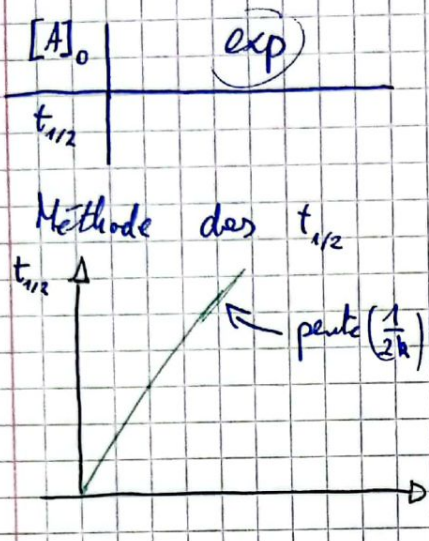
b) Temps de demi-réaction
 temps au bout duquel la moitié des réactif a été consommé.

$t_{1/2} [A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$

① à $t_{1/2} \quad [A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2}$

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

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

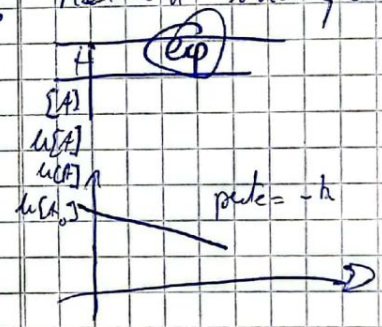


Rem 1: Calcul de la tangente à l'origine (cf SE 2)

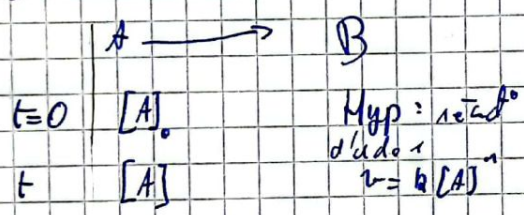
Rem 2: $[kt] = 1 \Rightarrow [k] = \frac{1}{t}$

$\Rightarrow k$ en s^{-1}

Méthode intégrée:



2) Réaction d'ordre 1



a) Loi cinétique

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

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

Pour séparation de variable:

$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t -k dt$

$[\ln [A]]_{[A]_0}^{[A]} = -k [t]_0^t$

$\ln [A] - \ln [A]_0 = -kt$

$[A] = \exp(\ln [A]_0) \exp(-kt)$

$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$ ①
Loi cinétique

$\tau = \frac{1}{k}$

② $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

b) temps de demi réaction $t_{1/2}$

sq $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$

③ $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \exp(-t_{1/2} \cdot k)$

$\Rightarrow \frac{1}{2} = \exp(-kt_{1/2})$

$\Rightarrow \ln \left(\frac{1}{2} \right) = -kt_{1/2}$

$\Rightarrow \frac{-\ln 2}{-k} = t_{1/2}$

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$[A]_0$	(exp)
$t_{1/2}$	

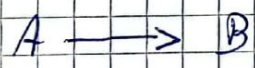
Méthode des $t_{1/2}$:



Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, l'hypothèse est juste :

La réaction est d'ordre 1.

c) Avancement de la réaction $\xi(t)$ (uniquement si demandé).



$t=0$	$n_0 = [A]_0 V$
t	$n = n_0 - \xi$

$$\begin{cases} v = k[A] = k \frac{(n_0 - \xi)}{V} \\ v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \end{cases}$$

\Rightarrow On peut trouver $\xi(t)$.

Rq: Si on a obtenu $[A](t)$, on peut obtenir directement

$$\xi(t) \\ n = n_0 - \xi \Rightarrow \xi = n_0 - n$$

$$\text{ie } \xi = [A]_0 V - [A] V$$

$$\Rightarrow \xi = [A]_0 V \left[1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right]$$

$$\Rightarrow \xi = n_0 \left[1 - \frac{[A]}{[A]_0} \right] \text{ or } [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$\Rightarrow \xi = n_0 (1 - \exp(-kt))$$

Remarques importantes: ~~XXXX~~



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

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A] = 0$$

Ds tous les calculs précédents, k est remplacé par (αk)

3) Réaction d'ordre 2 :

	$\alpha A \longrightarrow \beta B$
$t=0$	$[A]_0$
t	$[A]$

$$v = k[A]^2$$

a) Loi cinétique

$$\text{Def } v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + \alpha k [A]^2 = 0 \quad \text{forme } y' + ay^2 = 0$$

Par séparation de variables :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^t -\alpha k dt$$

$$\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} + c$$

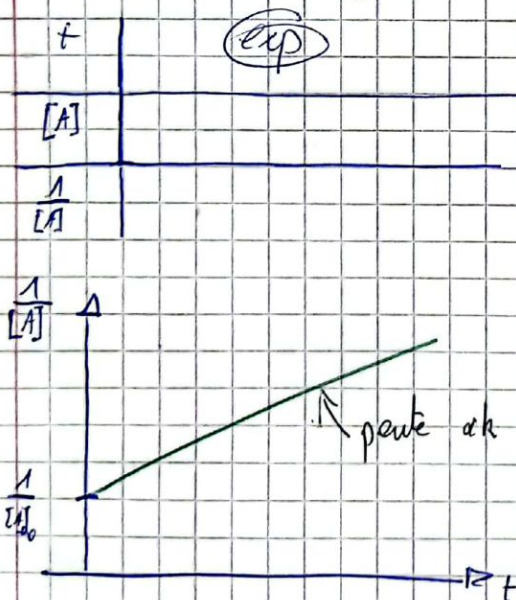
$$\int dt = t$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -\alpha k [t]_{t=0}^t$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -\alpha k t$$

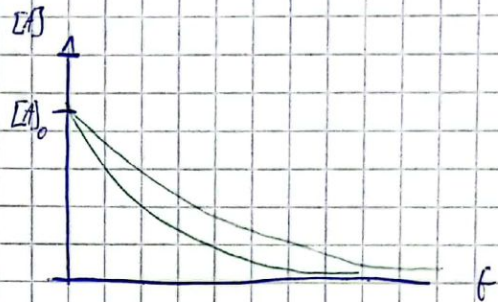
$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t}$$

Méthode Intégrale :



$$\Rightarrow [A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + \alpha k t}$$

$$\textcircled{1} [A] = \frac{[A]_0}{1 + \alpha k t [A]_0}$$



Rq : unité de k :

$$[\alpha k t [A]_0] = 1$$

$$[k] = \frac{1}{L \cdot [A]_0 t}$$

$$k = L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) temps de demi réaction $t_{1/2}$

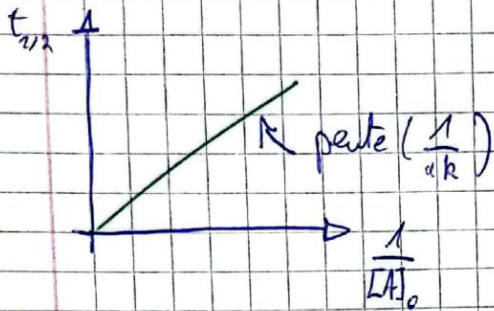
$$tq: [A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\textcircled{2} \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}}$$

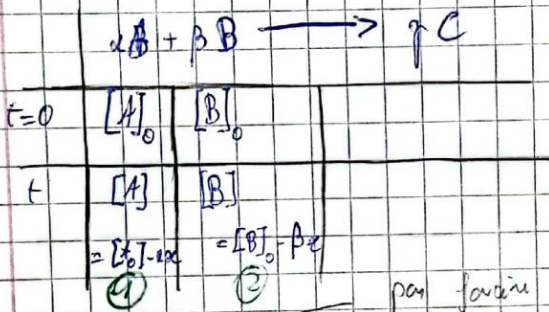
[A]_0	(exp)
t_{1/2}	



4) Réactions à 2 réactifs :

donc en []

$$\alpha = \frac{\xi}{\nu}$$



$$v = k[A]^a[B]^b$$

parfois (ν, β)
si on ne le
sait pas

1^{ère} méthode :

Dégénérescence de l'ordre

exp 1 A est mis en excès / exp 2 B

on sup

$$[A]_0 \gg [B]_0$$

$$\Rightarrow \forall t [A] \gg [B]$$

$$\Rightarrow [A] \approx \text{cte}$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0$$

$$v = k[A]_0^a [B]^b$$

On pose $k_{app1} = k[A]_0^a$

$$\Rightarrow v = k_{app1} [B]^b$$

On essaye de trouver b :

(0, 1 ou 2)

indépend.

exp 2: B est mis en excès

$$[B]_0 \gg [A]_0$$

$$\Rightarrow [B] \approx \text{cte} = [B]_0$$

$$v = k_{app2} [A]^a$$

ou $k_{app2} = k[B]^b$

On essaye de trouver a

2^e méthode

On met A et B en proportions

stoechiométriques

$\Rightarrow [A]_0$ et $[B]_0$ sont proportionnelles
aux coefficients stoechiométriques

$$[A]_0 = \alpha C_0$$

$$[B]_0 = \beta C_0$$

① donc

$$[A] = \alpha C_0 - \alpha \xi$$

$$[B] = \beta C_0 - \beta \xi$$

$$= \alpha (C_0 - \xi)$$

$$= \beta (C_0 - \xi)$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{\beta}{\alpha} (C_0 - \xi)$$

$$= \frac{\beta}{\alpha} \times \alpha (C_0 - \xi)$$

$$[B] = \frac{\beta}{\alpha} [A]$$

$$v = k[A]^a [B]^b$$

$$= k[A]^a \left(\frac{\beta}{\alpha} [A]\right)^b$$

$$v = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^b [A]^{a+b}$$

On peut déterminer

$p = a + b$ ordre global

de la réaction