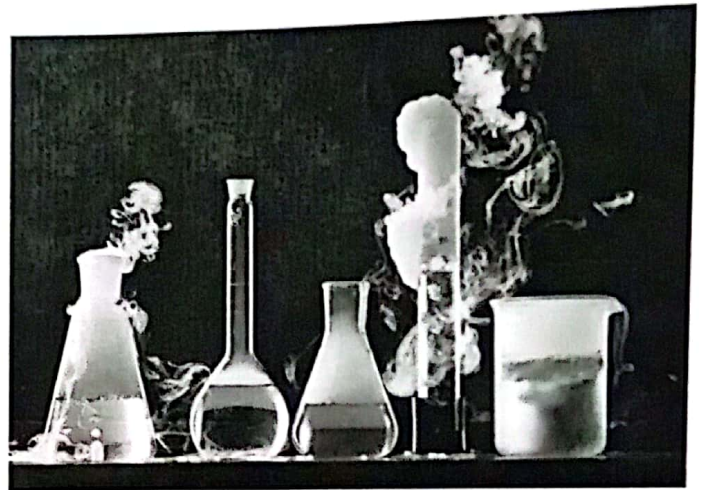


Transformation de la matière TM2 Evolution temporelle d'une réaction chimique

I Définition :	1
1.) Réacteur:	2
2.) Vitesses de disparition et de formation	3
3.) Vitesse de réaction	4
II Ordre d'une réaction	4
1.) Loi expérimentale de vitesse:	4
2.) Loi de Van't Hoff:	4
III Réactions d'ordre simple 0, 1, 2	5
IV Détermination de l'ordre d'une réaction	5
1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps	6
2.) Résumé des méthodes étudiées	7
V Facteurs cinétiques	7
1.) Influence de la température : Loi d'Arrhenius	7
2.) Autres facteurs cinétiques	8
VI Exemples :	8



La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps ;
Elle comprend deux domaines d'étude : l'étude des vitesses de réaction et celle des mécanismes réactionnels, qui n'est pas au programme

I Définition :

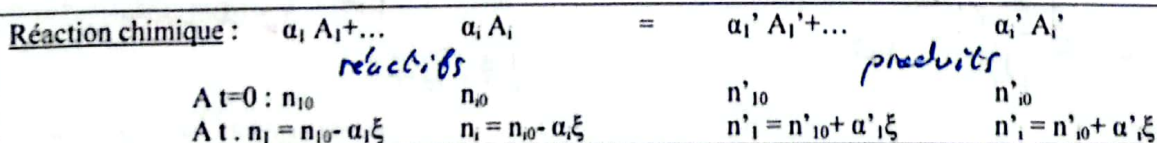
1.) Réacteur:

Le réacteur est le lieu de la réaction. Il est de volume V variable.

Il est supposé :

fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur.

de composition uniforme : la **quantité de matière** de chaque constituant par unité de volume **est la même en tout point** du réacteur à l'instant t. → *mélange en continu.*



Avancement de la réaction

$$\xi = \frac{n_i' - n_{i0}'}{\alpha_i'} = - \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

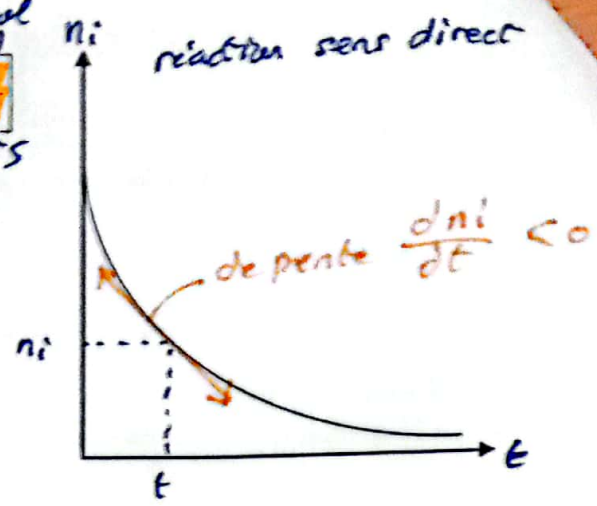
↓ *produits*
↓ *réactifs*

2.) Vitesses de disparition et de formation

Vitesse instantanée volumique de disparition du réactif A_i

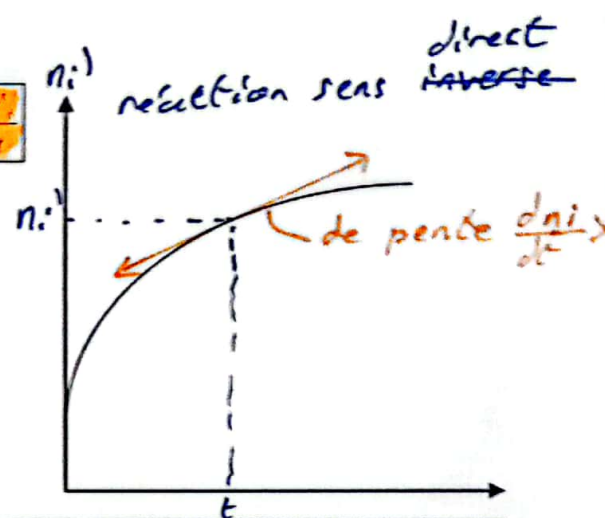
$$v_i(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

$\frac{\text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
 (mol · L⁻¹ · s⁻¹ en X)



Vitesse instantanée volumique de formation du produit A_i

$$v_i(t) = +\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$



Hypothèses: On suppose la réaction isochore: Réacteur de volume V constant, et le système monophasé: Un seul état physique liquide (ou gazeux) pour pouvoir définir des moles par litre de gaz ou de liquide.

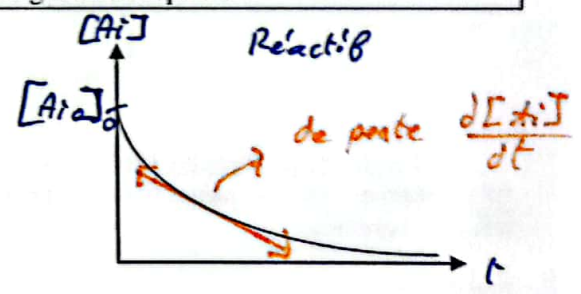
Vitesse de disparition du réactif A_i

$$v_i(t) = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

$$[A_i] = \frac{n_i}{V}$$

$$v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) \quad (V \text{ est constant})$$

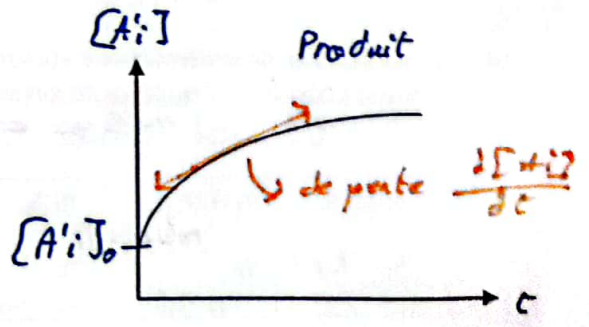
$$\Rightarrow v_i = -\frac{d[A_i]}{dt} > 0$$



Vitesse de formation du produit A_i

$$v_i(t) = +\frac{d[A_i]}{dt}$$

$$\Rightarrow v_i(t) = \frac{d[A_i]}{dt} > 0$$



3.) Vitesse de réaction

Vitesse de réaction

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

$$v = - \frac{1}{\alpha_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \text{ (réactifs)}$$

$$v = + \frac{1}{\alpha'_i} \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt} \text{ (produits)}$$

Pour un système isochore monophasé

$$v = - \frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt} \text{ (réactifs)}$$

$$v = + \frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[A'_i]}{dt} \text{ (produits)}$$

Démonstration :

$$\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = - \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i} \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt} = - \frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt}$$

produit: $\frac{dn'_i}{dt} = \alpha'_i \frac{d\xi}{dt}$ (a) $\left[v_i = \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt} \right] = \frac{1}{V} \alpha'_i \frac{d\xi}{dt}$

réactif: $\frac{dn_i}{dt} = -\alpha_i \frac{d\xi}{dt}$ (b) $\left[v_i = - \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \right] = - \left(- \frac{1}{V} \alpha_i \frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{1}{V} \alpha_i \frac{d\xi}{dt}$

Vitesse de réaction:

(produit) $v = \frac{v'_i}{\alpha'_i} = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$ (a)

(réactif) $v = \frac{v_i}{\alpha_i} = - \frac{1}{\alpha_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$ (b)

\Rightarrow isochore monophasé $\left[v = \frac{1}{\alpha_i} \frac{d[\Sigma \alpha_i]}{dt} \right]$

$\left[v = - \frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[\Sigma \alpha'_i]}{dt} \right]$

Pour toute la suite du cours, on ne s'intéresse qu'à des systèmes isochores monophasés.



$$\xi_{\text{max}} = \frac{n_{10}}{2} \text{ ou } \xi_{\text{max}} = n_{20}$$

$$v = - \frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

$$\text{et } v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

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

II Ordre d'une réaction

Hypothèse : Système fermé Réaction totale à température constante

1.) Loi expérimentale de vitesse:

Une réaction admet un ordre si sa loi expérimentale de vitesse peut se mettre sous la forme : $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{p_i}$

ou constante cinétique

$k(T)$: constante de vitesse, ne dépend que de la température T.

p_i : ordre partiel par rapport au constituant A_i . Entier ou rationnel ≥ 0

$p = \sum p_i$: ordre global de la réaction.

2.) Loi de Van't Hoff:

Une réaction suit la loi de Van't Hoff lorsque les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques dans l'expression de la vitesse. La réaction est dite aussi d'ordre simple. $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{a_i}$

Exemples :

Synthèse du phosgène $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{COCl}_{2(g)}$ Loi expérimentale de vitesse : $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$

Ex1: Cette réaction admet un ordre; ordre 1 par rapport à CO, ordre 3/2 par rapport à Cl₂, ordre global $p = 1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$

$$v = - \frac{d[\text{CO}]}{dt} = - \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt}$$

$2 \text{NO}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ suit la loi de Van't Hoff

Ex2: $v = k [\text{NO}_2]^2$

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HI}_{(g)}$ suit la loi de Van't Hoff

Ex3: $v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$

$$v = - \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

Remarques :

1) Toutes les réactions n'admettent pas nécessairement un ordre au cours du temps.

Exemple : $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HBr}_{(g)}$ admet comme loi expérimentale de vitesse : $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

Réaction sans ordre, car la concentration du produit intervient.
Si, à $t=0$, $[\text{HBr}]_0 = 0$, $v(t=0) = k[\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2} \Rightarrow$ Vitesse initiale

La réaction admet un ordre initial (1/H₂, 1/2/Br₂, ordre global 3/2)

2) Dégénérescence de l'ordre : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ admet comme loi expérimentale de vitesse : $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$

expérimentalement on met A en très large excès / B

$\Rightarrow \forall t [\text{A}] \gg [\text{B}]$ exp on risque de ne pas observer les variations de concentration

par $[\text{A}] \Rightarrow [\text{A}] = [\text{A}]_0 \approx \text{cste}$

$$v = k [\text{A}]_0^a [\text{B}]^b \quad | \quad k_{\text{app}} = k [\text{A}]_0^a \quad \text{Constante apparente de vitesse}$$

III Réactions d'ordre simple 0, 1, 2

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

"L'ordre de la réaction a été dégrééré / l'ordre global vaut a+b dans le cas où A est en excès, il vaut b."

IV Détermination de l'ordre d'une réaction

1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps

Hypothèse : **On suppose que l'ordre de la réaction ne dépend que d'une concentration.**

Expérimentalement, on obtient $[A] = f(t)$ par différentes méthodes :

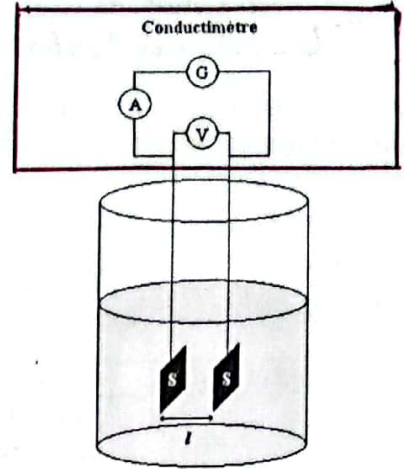
• Méthodes physiques :

- mesure de pression : pour un gaz, P est proportionnelle à [A]
 pression : *Gas parfait* $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$
 où $[A] = \frac{n}{V} \Rightarrow P = [A]RT$

- mesure de conductance : *Expérience CB TP*
Cellule conductimétrique : Ensemble des deux plaques métalliques parallèles.

On impose la ddp U. Suivant la solution, on observe un courant plus ou moins fort. *tension (diff de potentiel)*

Electrolyte : Solution permettant le passage du courant.
 Les porteurs de charge sont des ions (anions $q < 0$ et cations $q > 0$).



La conductivité d'une solution contenant les ions $B_i^{z_i}$ est donnée par la loi de Kohlrausch :

mol.m⁻¹ *mol.L⁻¹* *Δ unités*

$$\sigma = \sum \lambda_i [B_i^{z_i}] = 1000 \sum \lambda_i [B_i^{z_i}]$$

où λ_i est la conductivité ionique molaire de l'ion considéré

La loi d'Ohm appliquée entre les deux plaques de surface S chacune, écartées de l, est **$U = R.I$** où R est la résistance de la solution.

$R = \frac{\rho l}{S}$

$\sigma = \frac{1}{\rho}$

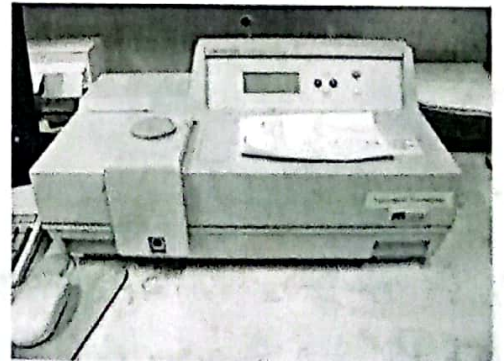
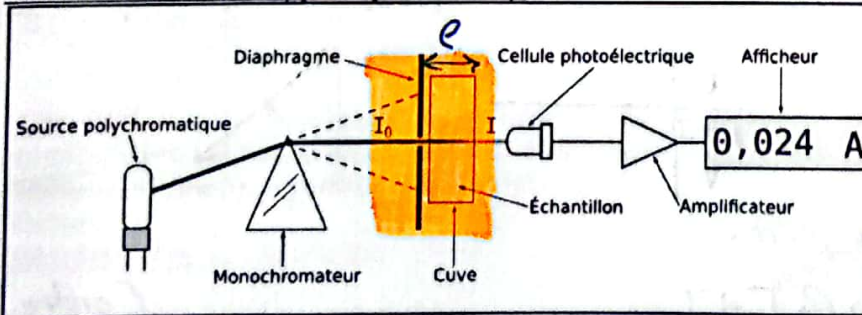
On note $k = l/S$ la constante de cellule.

conductivité
 $e = \frac{SR}{l}$

résistivité
 $\sigma = \frac{l}{RS} = \frac{l}{R \cdot S}$

Kohlrausch $\Rightarrow [d_i] = \frac{[\sigma]}{[\lambda_i]}$
 $\frac{L \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{L \cdot S \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}}$
 ou $\frac{m^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}}{en \cdot USI}$
(mol.L⁻¹)
(mol.m³ en USI)

- mesure d'absorbance (spectrophotométrie). *CB TP*



Soit un rayonnement monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité I_0 , traversant une cuve de longueur l contenant une solution d'une substance absorbante de concentration C. L'intensité du faisceau émergent est I.

On définit: **$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$** l'absorbance ou densité optique (notée aussi D) **$I_0 \geq I$ donc $A \geq 0$**

A augmente quand l'absorption augmente.

Δ log décimal
A sans dimension

Loi de Beer-Lambert $A = (\sum \epsilon_i c_i) l$ relation valable si l'on est proche du maximum d'absorption de la substance et si la solution est diluée.

ϵ_i : coefficient d'extinction molaire de cette substance, qui dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau λ et de la température T .

Beer-Lambert $\epsilon_i = \frac{A}{c_i l}$
 ϵ_i molaire (ou m².mol⁻¹ en I.S.T) molaire⁻¹.m

• Méthodes chimiques :

On effectue un prélèvement, puis une trappe pour stopper la réaction chimique, puis on fait un dosage. (ϵ en nm)
 ↳ stoppe la réaction chimique (- dilution → diminuer les concentrations)
 (- refroidissement) eau glacée

2.) Résumé des méthodes étudiées

Deux méthodes principales : - méthode intégrale - méthode des temps de demi-réaction

Ordre de la réaction	méthode intégrale	méthode des temps de demi-réaction
0 $v = k$	Pour vérifier l'ordre de la réaction on trace une droite à partir du tableau exp. Si c'est une droite, l'hypothèse est vérifiée ($[A]/\epsilon$)	On trace une droite $t_{1/2}$ en fct de $[A]_0$
1 $v = k[A]$	On obtient une droite, pour une réaction d'ordre 1, en traçant en $[A]$ en fct de t .	$\frac{a_0}{t_{1/2}}$ ↳ on obtient une este $(\frac{\ln 2}{a k})$ est indépendante de $[A]_0$
2 $v = k[A]^2$	On trace $\frac{1}{[A]}$ en fct de t .	On trace $t_{1/2}$ en fct de $\frac{1}{a_0}$
$v = k[A]^a[B]^b$	- Dégénérescence de l'ordre (l'un 0 en excès) pour déterminer A et B. - Réactifs en proportion stoechiométriques pour obtenir l'ordre global.	

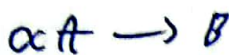
Méthode différentielle

$$v = k[A]^p \text{ d'où } \ln v = \ln k + p \ln [A]$$

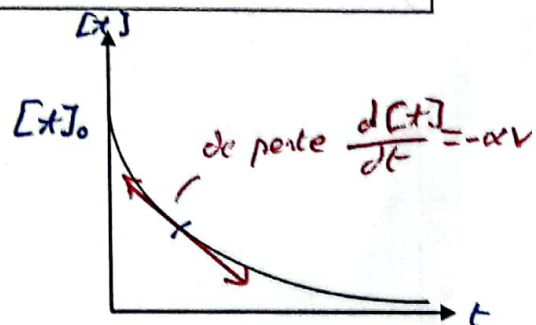
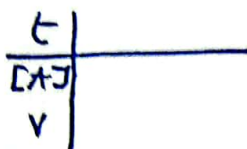
On trace $[A]=f(t)$ et on détermine la vitesse de disparition de $[A]$ à différents instants par la pente de la tangente à la courbe. $\ln v$ est linéaire en fonction de $\ln [A]$ (droite de pente p).

Vitesse de disparition de A :

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



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



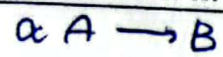
Hyp: La réaction admet un ordre p/A

$$v = k[A]^p \Rightarrow \ln v = \ln k + p \ln [A]$$

(ordre)

Intérêt: pas d'hypothèse a priori sur la valeur de p .

Méthode des vitesses initiales $\ln v_0 = \ln k + p \ln [A]_0$ Permet de déterminer l'ordre initial de la réaction.
 On trace $[A]=f(t)$ pour différentes $[A]_0$ à la même température.
 La vitesse initiale est donnée par la pente de la tangente à la courbe à l'origine.



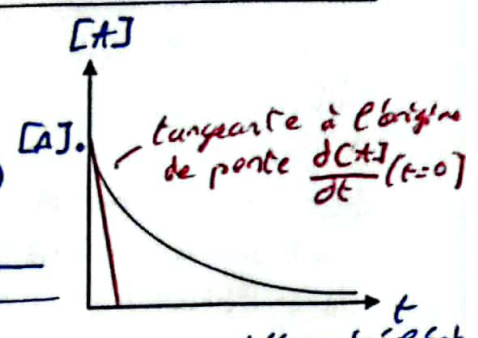
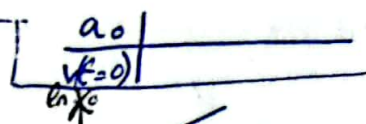
$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{v_A}{\alpha} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -\alpha v$

$v = k[A]^p$

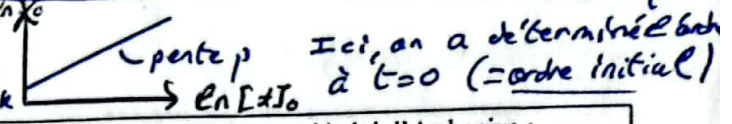
$\Rightarrow v(t=0) = k[A]_0^p$

V Facteurs cinétiques

$\ln(v_0) = \ln k + p \ln [A]_0$



1.) Influence de la température : **Loi d'Arrhenius**



La constante de vitesse dépend de la température selon une loi expérimentale, appelée **loi d'Arrhenius** :

$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

si E_A est indépendante de la température.

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Facteur de fréquence A : Constante d'intégration.

Energie d'activation E_A : Energie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

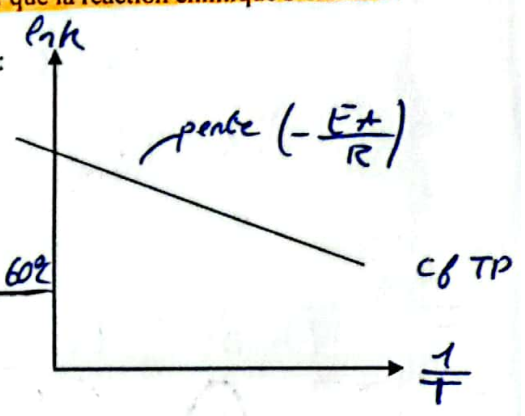
Pour déterminer expérimentalement E_A , on trace $\ln k$ en fonction de $1/T$:

Ex) $k \uparrow$ quand $T \uparrow \Rightarrow$ Energie d'activation $E_A > 0$

$[E_A] = [RT] \quad E_A \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$
 $E_A \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Arrhenius: $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$

T	0°C	25°C	60°C
k			



Remarques : On refroidit le mélange pour bloquer une réaction chimique.
 On chauffe la solution pour augmenter la vitesse de réaction

2.) Autres facteurs cinétiques

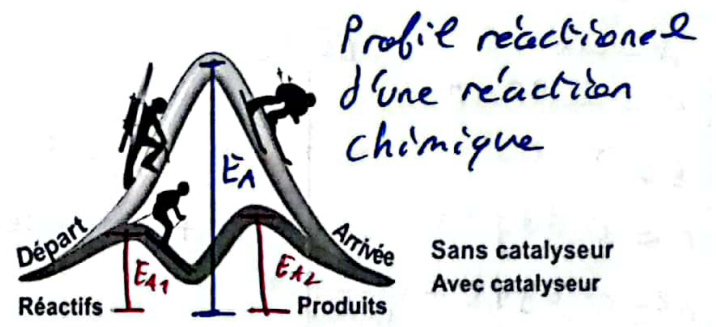
- **Catalyseur** : espèce chimique qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modification permanente. Ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction.

Contraire : inhibiteur de réaction

- La vitesse d'une réaction mettant en jeu un réactif solide augmente quand la surface de contact augmente, on peut donc le mettre sous forme de poudre.
- L'exposition aux radiations lumineuses permet le déclenchement d'une réaction.

Catalyse homogène : Réactifs et catalyseur sont dans la même phase (L, S, G)

Catalyse hétérogène : ≠



VI Exemples :

1.) Réaction d'ordre 2

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :

$\text{NOBr(g)} = \text{NO(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2\text{(g)}$ suit la loi de vitesse $v = k[\text{NOBr}]^2$. Vérifier que la réaction est bien d'ordre 2 par rapport au bromure de nitrosyle et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Temps (s)	0	6.2	10.8	14.7	20.0	24.6
$[\text{NOBr}]$ (mol.l ⁻¹)	0.0250	0.0191	0.0162	0.0144	0.0125	0.0112

Réq : Pour appliquer les méthodes du III, et obtenir la constante de la réaction.

- soit on fait l'hyp que la réaction suit la loi de Vant Hoff (= ordre stœch)
- soit l'échance (soit l'hyp.

Méthode intégrale :

On sup la réaction d'ordre 2

$$v = - \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NOBr}]^2$$

$$\Rightarrow \int_{[\text{NOBr}]_0}^{[\text{NOBr}]_t} \frac{d[\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]^2} = \int_{0}^t -k dt$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{[\text{NOBr}]} \right]_{[\text{NOBr}]_0}^{[\text{NOBr}]_t} = -kt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{[\text{NOBr}]} + \frac{1}{[\text{NOBr}]_0}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} - k t = \frac{1}{[\text{NOBr}]} \quad \text{①}$$

on doit tracer $\frac{1}{[\text{NOBr}]}$ en fct du temps

Regression Linéaire :

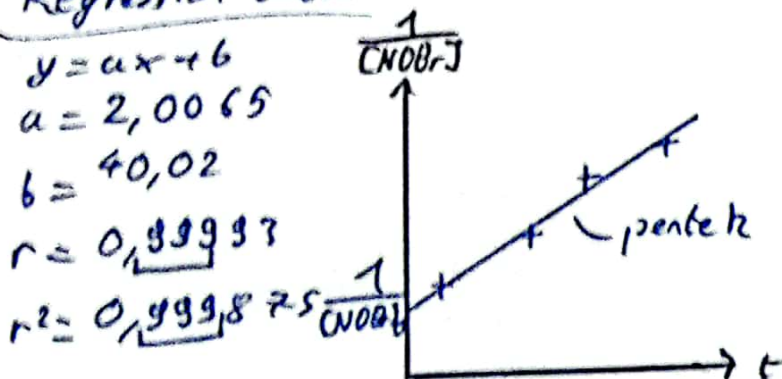
$$y = ax + b$$

$$a = 2,0065$$

$$b = 40,02$$

$$r = 0,99993$$

$$r^2 = 0,999875$$



Coefficient de corrélation
 $r \approx 1$ et les points sont alignés
sur la droite.

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} = [kt] \Rightarrow [k] = \frac{1}{[\text{NOBr}]t}$$

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

On a obtenu une droite, donc la réaction est bien d'ordre 2 ($r > 0,99$)

$$k = a \quad [k = 2,02 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Temps de demi réaction

$$[\text{NOBr}]_{(t_{1/2})} = \frac{[\text{NOBr}]_0}{2}$$

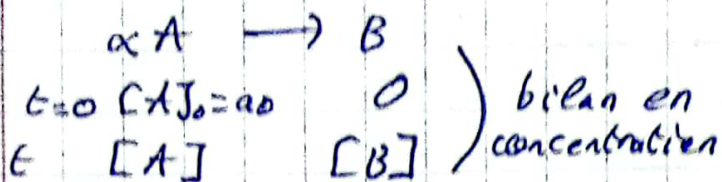
$$\text{①} \Rightarrow \frac{2}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + k(t_{1/2})$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{NOBr}]_0}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = 20 \text{ s}$$

III Réactions d'ordre simple 0, 1, 2:

1) Réaction d'ordre 0 (très rare (1))



t	0
$[A]$	a_0

Réaction d'ordre 0. $v = k[A]^0 = k$

a) Loi cinétique: Expression de $[A]$ en fct du temps.
 Def de la vitesse (système isochore monophasé)

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

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

on primitive:

$$\Rightarrow [A] = -\alpha k t + \text{cste}$$

à $t=0$ $[A]_0 = a_0 = \text{cste}$

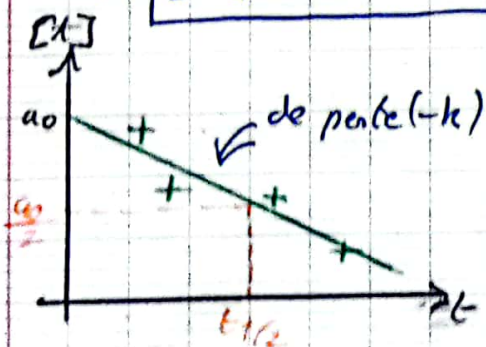
$$\Rightarrow [A] = a_0 - \alpha k t \quad (1)$$

Req: dimension

$$[a_0] = [\alpha k t]$$

$$\Rightarrow [k] = \left[\frac{a_0}{\alpha t} \right]$$

k en mol.L⁻¹.s⁻¹



Méthode intégrale: pour vérifier l'ordre de la réaction on trace une droite à partir du tableau (exp).
 Si c'est une droite, l'hypothèse est vérifiée l'ordre est 0.

Regression linéaire

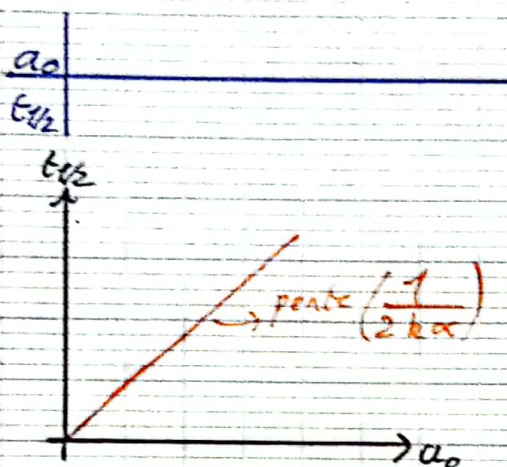
b) Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Temps au bout duquel la moitié du réactif initial a été consommé.

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

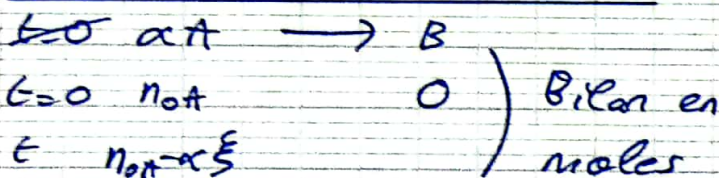
$$\textcircled{1} [A](t_{1/2}) = a_0 - k t_{1/2} = \frac{a_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{a_0}{2} = a_0 - k t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{a_0}{2k\alpha}}$$



Méthode de $t_{1/2}$:
on trace 1 droite

c) Avancement de la réaction ξ (si demandé)



• $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k \Rightarrow$ on peut obtenir $\xi(t)$

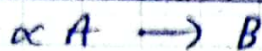
• $\left| \begin{array}{l} n_A = [A]V \quad \text{Or } n_A = n_{0A} - \alpha \xi \Rightarrow n_{0A} - n_A = \alpha \xi \\ n_{A0} = a_0 V \end{array} \right.$

$$\Rightarrow \xi = \frac{n_{0A} - n_A}{\alpha} = \frac{n_{0A}}{\alpha} \left(1 - \frac{n_A}{n_{0A}} \right)$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{n_{0A}}{\alpha} \left(1 - \frac{[A]V}{a_0 V} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\xi = \frac{n_{0A}}{\alpha} \left(1 - \frac{[A]}{a_0} \right)}$$

2) réaction d'ordre 1



$$t=0 \quad [A]_0 = a_0 \quad 0$$

$$t \quad [A]$$

$$v = k [A]^1 \text{ d'ordre 1}$$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \text{ de } \beta \text{ de la réaction}$$

a) Loi cinétique:

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

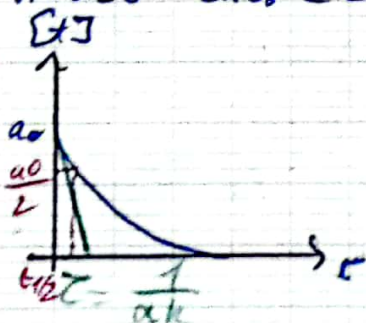
$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + \alpha k [A] = 0$$

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

$$\text{Eq: } \int \frac{d[A]}{dt} = \int -\alpha k dt$$

$$[A] = C \exp(-\alpha k t) \text{ où } C \text{ cste}$$

$$\text{A } t=0 \quad [A]_0 = C = a_0 \Rightarrow [A] = a_0 \exp(-\alpha k t) \quad \textcircled{1}$$

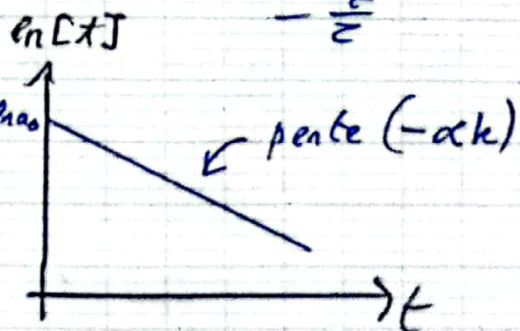


τ : constante de temps

$$[A] = a_0 \exp(-\alpha k t) \quad \underbrace{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\ln[A] = \ln(a_0 \exp(-\alpha k t)) \quad \ln a_0$$

$$\ln[A] = \ln(a_0) - \alpha k t$$



Méthode intégrale: on obtient une droite, pour une réaction d'ordre 1, en traçant $\ln[A]$ en fct de t .

Rmq: unité de k

sous l'exponentielle ①, $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$

$$\Rightarrow [k] = \frac{1}{[A]_t}$$

α est un nombre, d'où k est en s^{-1}

b) Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

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

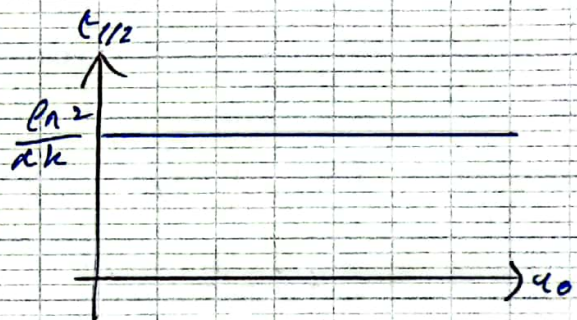
$$\textcircled{1} \Rightarrow [A]_0 e^{-\alpha k t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

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

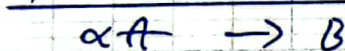
$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

Méthode des $t_{1/2}$:

$[A]_0$
$t_{1/2}$



3) Réaction d'ordre 2:



$$t=0 \quad [A]_0 \quad 0$$

$$t \quad [A]$$

$$v = k [A]^2 \quad (\text{ordre 2})$$

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

a) Loi cinétique:

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

Intégration par séparation des variables.

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

$$\text{Rmq: } \int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} + \text{cste}$$

$$\int -\alpha k dt = -\alpha k \int dt = -\alpha k t$$

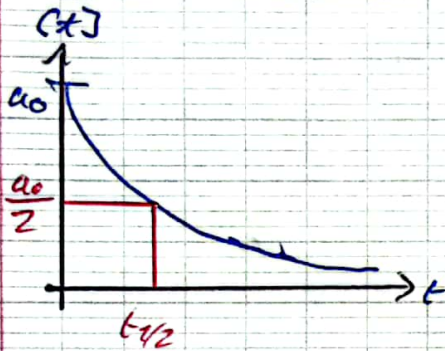
$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{[x]} \right]_{a_0}^{[x]} = \left[-\alpha k t \right]_{t=0}^t$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{[x]} + \frac{1}{a_0} = -\alpha k t$$

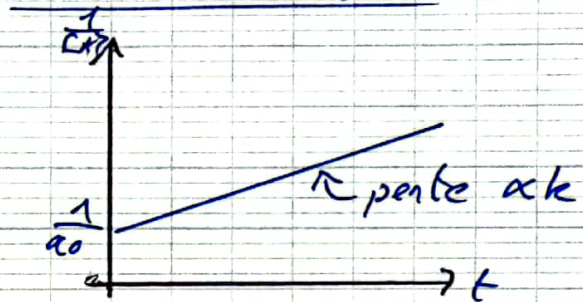
$$\Rightarrow \frac{1}{[x]} = \frac{1}{a_0} + \alpha k t$$

$$\Rightarrow [x] = \frac{1}{\frac{1}{a_0} + \alpha k t}$$

$$\Rightarrow [x] = \frac{a_0}{1 + \alpha k a_0 t} \quad \text{① Loi cinétique}$$



Méthode intégrale:



Rng: Unité de k dans ①

$$[x] = [\alpha k a_0 t] \Rightarrow [k] = \frac{1}{[\alpha a_0 t]}$$

a_0 en mol.L⁻¹ en ()

$$\Rightarrow [k] \text{ en L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

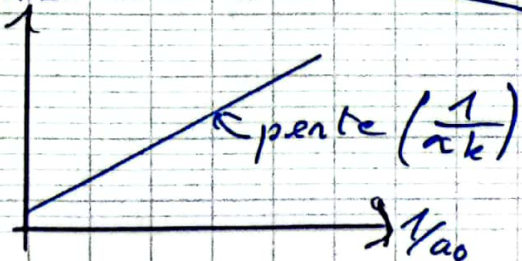
b) Temps de demi-réaction

$$\text{① } [x]_{t_{1/2}} = \frac{a_0}{2} = \frac{a_0}{1 + \alpha k a_0 t_{1/2}}$$

$$\Rightarrow 2 = 1 + \alpha k a_0 t_{1/2}$$

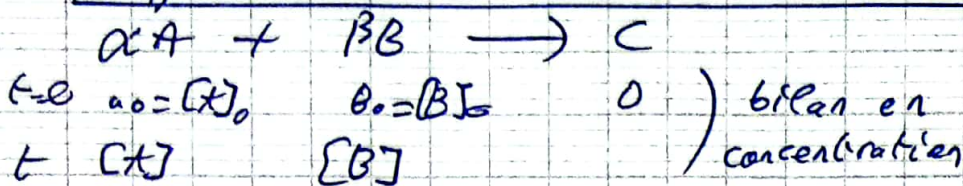
$$\Rightarrow 1 = \alpha k a_0 t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k a_0}$$



Méthode des t_{1/2}: en
 Grace t_{1/2} en
 fct de 1/a₀

4) Application à des réactions à 2 réactifs



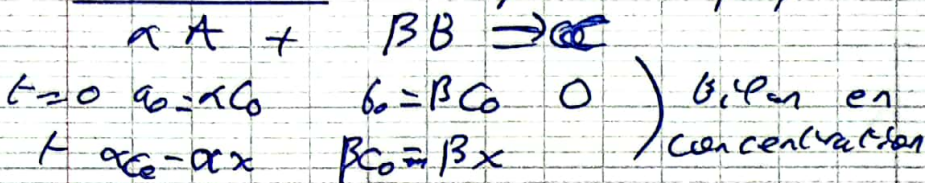
La réaction admet 1 ordre $\alpha/[A]$ et $\beta/[B]$

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Def de la vitesse:

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

1ère méthode: on se place en proportions stoechiométriques



x est une concentration

x avancement volumique

$$[B] = \beta c_0 - \beta x = \beta (c_0 - x)$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{\beta}{\alpha} \times \alpha (c_0 - x) = \frac{\beta}{\alpha} [A] \quad \forall t$$

$$\Rightarrow v = k [A]^\alpha \times \left(\frac{\beta}{\alpha} [A] \right)^\beta$$

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

On peut déterminer l'ordre global de la réaction ($a+b$)

On reprends ces paragraphes 1), 2) et 3)

2^{ème} méthode: On met un des réactifs en très large excès = Dégénérescence de l'ordre

$[A] \gg [B]$ On prend à $t=0$ $a_0 \gg b_0$

$\Rightarrow [A] \approx a_0 \approx \text{cste}$

$v = k_{app} [B]^b$ où $k_{app} \approx k [A]^a = k (a_0)^a$
 ↳ constante de vitesse apparente

\Rightarrow on peut déterminer b

• De même si $[B] \gg [A]$ on peut déterminer a

2) Décomposition radioactive: (cf TP11)

Probabilité par unité de temps qu'un noyau se désintègre

$$\left[\frac{dN}{dt} = -\lambda N \right] \lambda \text{ constante radioactive}$$

N nb de noyaux radioactifs à t et (λ à $t=0$ pour N_0)
 (m équ. diff. que les réactifs réaction d'ordre 1.)

$$\left[\frac{dN}{dt} + \lambda N = 0 \right] \text{ équ. diff. linéaire du 1^{er} ordre}$$

$$\Rightarrow N = A \exp(-\lambda t)$$

$$\text{à } t=0 \quad N_0 = A \Rightarrow \boxed{N = N_0 \exp(-\lambda t)}$$

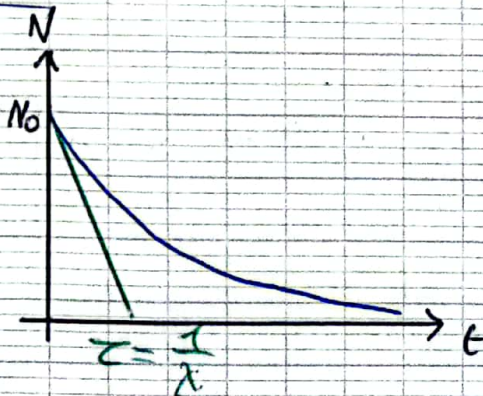
$t_{1/2}$: Temps de demi-vie:

$$t_{1/2} \quad N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \exp(-\lambda t_{1/2})$$

$$\Rightarrow \ln 2 = \lambda t_{1/2}$$

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



$$\left(C_{14} : t_{1/2} = 6000 \text{ ans} \right)$$