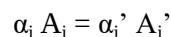


Résumé de cours Transformation de la matière TM2 Cinétique chimique

Hypothèse : systèmes isochores monophasés. réaction totale sens direct (1).



Vitesse de disparition d'un réactif : $v_i = -\frac{d[A_i]}{dt}$ Vitesse de formation d'un produit : $v_i' = +\frac{d[A_i']}{dt}$

Vitesse de réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ (réactifs) $v = +\frac{1}{\alpha_i'} \frac{d[A_i']}{dt}$ (produits)

(- pour les réactifs, + pour les produits, on divise par le coefficient stœchiométrique)

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

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

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. $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$

Exemple : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$ $v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$

La réaction suit la loi de Van't Hoff : $v = k[H_2][I_2]$

Loi cinétique : concentration du réactif A en fonction du temps.

Méthode intégrale : on cherche à tracer une droite pour vérifier l'ordre de la réaction.

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ tel que $[A](t_{1/2}) = \frac{a_0}{2}$

Si l'énoncé ne propose aucune hypothèse, on suppose que la réaction suit la loi de Van't Hoff.

Savoir faire une régression linéaire à la calculatrice.

Ordre de la réaction	méthode intégrale (faire les démos)	méthode des temps de demi-réaction (démon)
Ordre 0 $v = k$	$[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ linéaire en fonction de $[A]_0$
Ordre 1 $v = k [A]$	$\ln[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$
Ordre 2 $v = k [A]^2$	$1/[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ linéaire en fonction de $1/[A]_0$
Pour deux réactifs $v = k [A]^a [B]^b$	Dégénérescence de l'ordre pour trouver a et b Réactifs en proportions stœchiométriques pour trouver $p = a+b$	

Méthode différentielle $v = k[A]^p$ 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. Puis on trace $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$.

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.

Loi d'Arrhenius : La constante de vitesse k dépend de la température selon une loi expérimentale :

$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ si l'énergie d'activation E_A (énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue) est indépendante de la température. A constante d'intégration.

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

Loi de Beer-Lambert : L'absorbance ou densité optique $A = \log(I_0/I)$ vérifie $A = (\sum_i \varepsilon_i c_i) l$

ε_i : coefficient d'extinction molaire de cette substance

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

$\sigma = \sum_i \lambda_i \left[B_i^{z_i} \right]$ où λ_i est la conductivité ionique molaire de l'ion considéré, la concentration étant en mol.m^{-3} .