

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

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



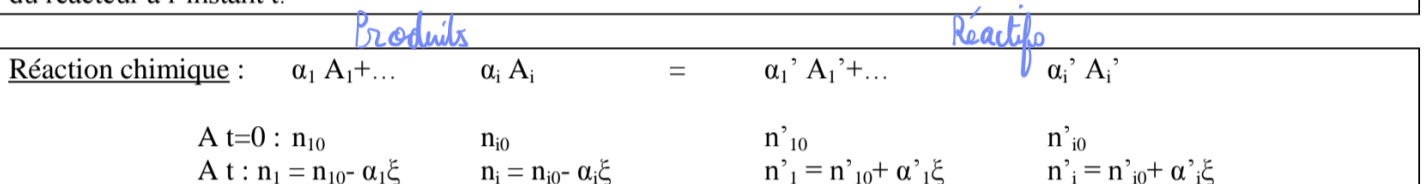
La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps ;
Elle comprend deux domaines d'étude : l'étude des vitesses de réaction et celle des mécanismes réactionnels, qui n'est pas au programme

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.



Avancement de la réaction $\xi = \frac{n_i' - n_{i0}'}{\alpha_i'} = - \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$

mole (pointing to the numerator of the first fraction)

2.) Vitesses de disparition et de formation

Vitesse instantanée volumique de disparition du réactif A_i $v_i(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

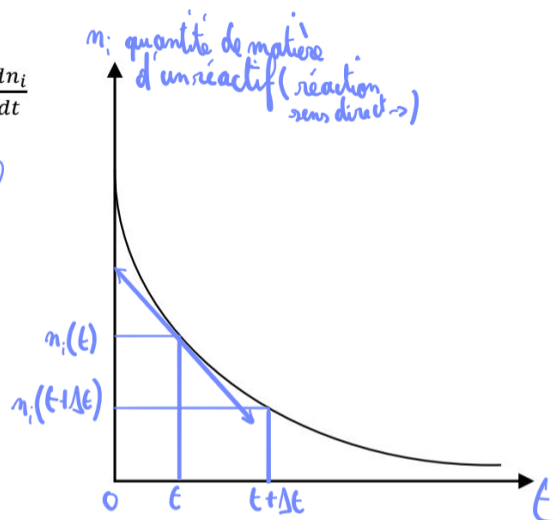
$$\frac{dn_i}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{n_i(t+\Delta t) - n_i(t)}{\Delta t} \right)$$

= pente de la tangente

Réaction sens direct $n_i \searrow \frac{dn_i}{dt} < 0$

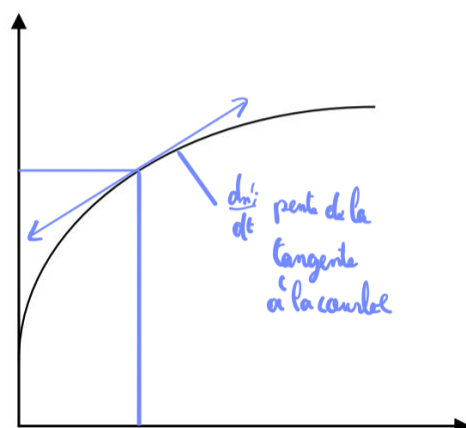
$$v_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} > 0$$

mol
L
s
mol.L⁻¹.s⁻¹ en chimie



Vitesse instantanée volumique de formation du produit A'_i $v'_i(t) = \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$

$$v'_i = \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt} > 0$$



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

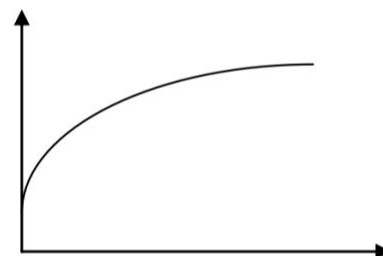
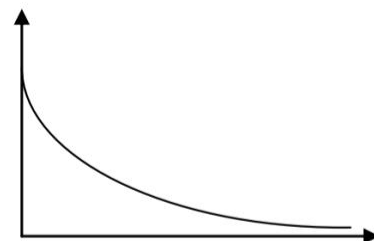
$$V = \text{cste} \quad [A_i] = \frac{n_i}{V}$$

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

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

Vitesse de formation du produit A'_i $v'_i(t) = \frac{d[A'_i]}{dt}$

$$v'_i = \frac{d[A'_i]}{dt} > 0$$



3.) Vitesse de réaction

Vitesse de réaction $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$ (réactifs) $v = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{1}{V} \frac{dn'_i}{dt}$ (produits)

Pour un système isochore monophasé $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ (réactifs) $v = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$ (produits)

Démonstration :

$$\xi = \frac{n'_i - n'_{i0}}{\alpha'_i} = -\frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \times \frac{dn'_i}{dt} = -\frac{1}{\alpha_i} \times \frac{dn_i}{dt}$$

réactif : $\frac{dn_i}{dt} = -\alpha_i \frac{d\xi}{dt}$ $v_i = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_i}{dt} = \frac{\alpha_i}{V} \times \frac{d\xi}{dt}$ ①

produit : $\frac{dn'_i}{dt} = \alpha'_i \frac{d\xi}{dt}$ $v'_i = \frac{1}{V} \times \frac{dn'_i}{dt} = \frac{\alpha'_i}{V} \times \frac{d\xi}{dt}$ ②

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt} = \frac{v_i}{\alpha_i} = \frac{v'_i}{\alpha'_i}$$

On pose v vitesse de réaction

$$v = \frac{1}{\alpha_i} \times \left(-\frac{dn_i}{dt} \right) \text{ réactif}$$

$$v = +\frac{1}{\alpha'_i} \times \left(\frac{dn'_i}{dt} \right) \text{ produit}$$

Pour un système isochore monophasé

$$v = -\frac{1}{\alpha_i} \times \frac{d[A_i]}{dt} \text{ réactif}$$

$$v = \frac{1}{\alpha'_i} \times \frac{d[A'_i]}{dt} \text{ produit}$$



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

<u>Exemple :</u>	2 H _{2(g)} +	O _{2(g)} =	2 H _{2O(g)}	(en quantités de matière)
t = 0 :	n ₁₀	n ₂₀	0	
A t :	n ₁₀ - 2ξ	n ₂₀ - ξ	2ξ	

Vitesse de réaction $v = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt}$

mol L⁻¹ s⁻¹ mol s

$$v = -\frac{1}{2} \times \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{d[H_2O]}{dt}$$

Réactif Réactif Produit



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 : $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{p_i}$

$k(T)$ constante cinétique ou 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.

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

Exemples :

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

Cette réaction admet 1 ordre Elle ne suit pas la loi de Van't Hoff
 Ordre 1 pour CO et ordre $\frac{3}{2}$ pour Cl_2 $\frac{3}{2}$ n'est pas le coefficient stœchiométrique de Cl_2
 Ordre global $p = 1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$ Vitesse de réaction $v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt}$

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

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

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

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

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 : $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

$x \ll 0, [\text{HBr}] = 0$

$v_0 = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$

v_0 vitesse initiale

\Rightarrow la réaction admet un ordre initial

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

Ordre global $p = a + b$

(exp) $[\text{A}] \gg [\text{B}]$

A est en très large excès sur B

Au niveau de l'expression observée

$[\text{A}] \approx \text{cte} \approx [\text{A}]_0$

$v = k[\text{A}]_0^a[\text{B}]^b$

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

où $k_{\text{app}} = k[\text{A}]_0^a$ cste apparente

On observe un ordre global apparent de b

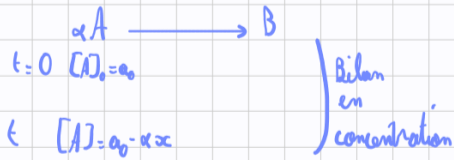
L'ordre global est pauvre de a et de b , on dit

qu'il a été dégréneré

III Réactions d'ordre 0, 1, 2

III - Réaction d'ordre 0, 1, 2

1.) Réaction d'ordre 0



exp	t	t=0	t
	[A]	a ₀	[A]

a) Loi cinétique

[A] en fonction du temps

Réaction d'ordre 0 $v = k_0 [A]^0 = k_0$

def $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ (réactif)

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k_0$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -\alpha k_0$$

primitive $[A] = -\alpha k_0 t + cste$

$$\text{à } t=0 \quad [A]_0 = a_0 = -\alpha k_0 \cdot 0 + cste$$

$$\Rightarrow [A] = a_0 - \alpha k_0 t \quad \text{Loi cinétique } \textcircled{1}$$

$\alpha k_0 t$ est homogène à 1 concentration

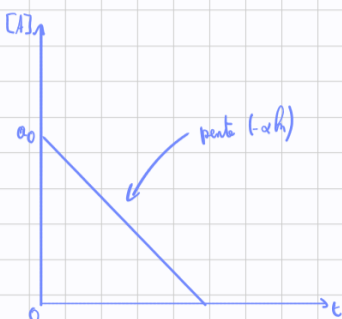
$$[\alpha k_0 t] = [a_0]$$

$$\Rightarrow [k_0] = \left[\frac{a_0}{\alpha t} \right]$$

} Dimension

$$k_0 = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

α coefficient stoechiométrique sans dimension



b) temps de demi-réaction $t_{1/2}$

temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé

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

Loi cinétique $\textcircled{1}$ $[A] = a_0 - \alpha k_0 t$

$$[A](t_{1/2}) = a_0 - \alpha k_0 t_{1/2} = \frac{a_0}{2}$$

$$\Rightarrow a_0 - \frac{a_0}{2} = \alpha k_0 t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \alpha k_0 t_{1/2} = \frac{a_0}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{a_0}{2\alpha k_0}$$

exp	a ₀	donné
	t _{1/2}	



Méthode des $t_{1/2}$

Remarque: Avancement de la réaction ξ



$$t=0 \quad \xi = 0$$

$$t \quad \eta_A = \eta_B = \alpha \xi$$

} Bilan en quantité de matière

$$v = \frac{1}{\alpha} \frac{d\xi}{dt} = k_0 \Rightarrow \text{trouée } \xi_0(t)$$

2) Réaction d'ordre 1



EI a_0 bilan en concentration

a) Loi cinétique

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

Hypothèse ordre 1 $v = k[A]$

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

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

$$\Rightarrow \int_{a_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha k dt$$

$$\text{Rq } \int \frac{1}{x} dx = \ln(x) + \text{cste}$$

$$\int dt = t + \text{cste}$$

$$\Rightarrow \left[\ln([A]) \right]_{a_0}^{[A]} = -\alpha k [t]_0^t$$

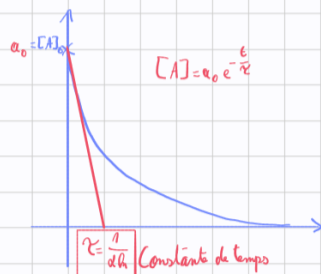
$$\Rightarrow \ln([A]) - \ln(a_0) = -\alpha k t$$

$$\boxed{\ln([A]) = \ln(a_0) - \alpha k t} \quad \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{a_0}\right) = -\alpha k t$$

$$\Rightarrow \frac{[A]}{a_0} = e^{-\alpha k t}$$

$$\Rightarrow \boxed{[A] = a_0 e^{-\alpha k t}} \quad \textcircled{2} \quad \text{Loi cinétique}$$



Méthode intégrale $\ln([A]) = \ln(a_0) - \alpha k t$ (2)

On trace $\ln([A])$ en fonction de t , on obtient une droite si la réaction est bien d'ordre 1.



Rq. unité de k

dimension de $\alpha k t$: $[\alpha k t] = 1$ dans 2

$$\Rightarrow [k] = \frac{1}{[t]} = \frac{1}{[s]} \quad \text{Rq. en s}^{-1}$$

b) Temps de demi-réaction

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

$$\textcircled{2} \Rightarrow \frac{a_0}{2} = a_0 e^{-\alpha k t_{1/2}}$$

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

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

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

Méthode des $t_{1/2}$



Remarque: obtention de $t_{1/2}$



$$t = 0 \quad n_{0,A}$$

$$t \quad n_{0,A} - \alpha \xi \quad \left. \begin{array}{l} \text{bilan en quantité} \\ \text{de matière} \end{array} \right\}$$

$$\textcircled{3} \quad v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$v = k[A] \text{ ou } [A] = \frac{n_{0,A} - \alpha \xi}{V}$$

On peut trouver $\xi(t)$ à l'aide du système d'équation (3). Sinon, on trouve $[A](t)$ et on déduit $\xi(t)$ avec (3).

Dans une somme, les différents termes ont même dimension
(Réduction)

3.) Réaction d'ordre 2



a.) Loi cinétique

$v = k[A]^2$

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

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

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

du type $y' = A x^p \rightarrow$ constant
 (équation diff non linéaire)

Intégration par séparation des variables

$\int_{a_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^t -\alpha k dt$

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

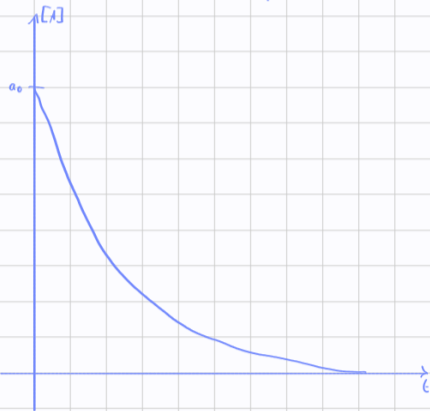
$\Rightarrow \left[-\frac{1}{[A]} \right]_{a_0}^{[A]} = -\alpha k [t]_0^t$

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

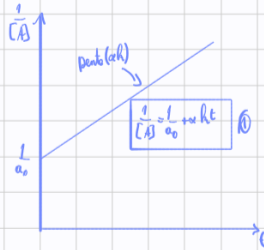
$\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{a_0} + \alpha k t$

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

$\Rightarrow [A] = \frac{1}{\frac{1}{a_0} + \alpha k t} \quad \text{②}$
 Loi cinétique



Méthode intégrale



Si on obtient une droite, la réduction est bien d'ordre 2

Rq: unité de k: $[\alpha k t] = \left[\frac{1}{a_0} \right]$ dans ①

$\Rightarrow [k] = \frac{1}{[a_0 t]} = \frac{1}{(l, s)}$

k est en mol⁻¹s⁻¹

b.) Temps de demi-réaction

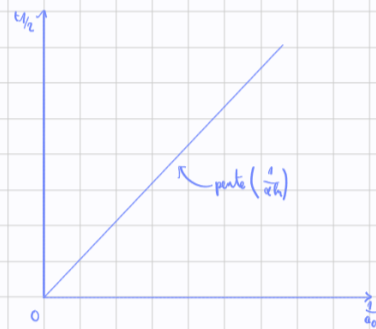
$[A](t_{1/2}) = \frac{a_0}{2}$

① à $t_{1/2}: \frac{1}{\frac{a_0}{2}} = \frac{1}{a_0} + \alpha k t_{1/2}$

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

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

Méthode des t_{1/2}



Rq: Obtention de E₃(t)



EI n_0

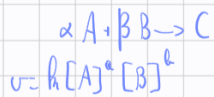
t $n_0 - \xi$

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

$v = k[A]^2$

$\alpha' [A] = \frac{n_0 - \xi}{V}$

4.) Réaction comportant 2 réactifs



a.) On utilise la dégénérescence de l'ordre

exp 1: A en excès sur B $[A] \gg [B]$

$\Rightarrow [A] \approx \text{cste}$ au cours de l'expérience

$$v = k_{\text{app}} [B]^b \quad \text{ou} \quad k_{\text{app}} = k[A]^a$$

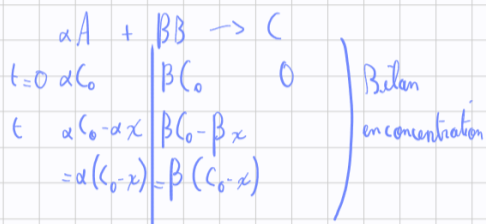
On suppose que $b = 0, 1$ ou 2 et on utilise les méthodes précédentes

exp 2: B en excès sur A $[B] \gg [A]$

$$\Rightarrow [B] \approx \text{cste} \Rightarrow v = k_{\text{app}2} [A]^a$$

$$\text{ou} \quad k_{\text{app}2} = k[B]^b$$

b.) On introduit A et B en proportions stoechiométriques



x est une concentration

$$[A] = \alpha(C_0 - x) \Rightarrow C_0 - x = \frac{[A]}{\alpha}$$

$$[B] = \beta(C_0 - x) = \frac{\beta}{\alpha} [A]$$

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

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

$p = a+b$ ordre global de la réaction

On suppose $p = 0, 1$ ou 2

IV Détermination de l'ordre d'une réaction

1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps *Al'aide des gaz parfait PV = nRT*

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

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

a) Méthodes physiques :

- mesure de pression : pour un gaz, P est proportionnelle à [A]

Gas parfait
 $PV = nRT$
 $\Rightarrow P = \frac{n}{V} RT$
 $[A] = \frac{n}{V} \Rightarrow P_A = [A] RT$

- mesure de conductance

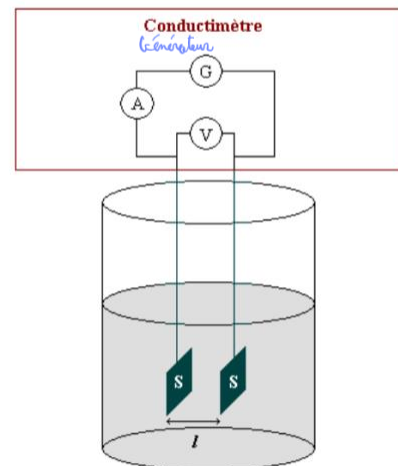
Cellule conductimétrique : Ensemble des deux plaques métalliques parallèles.

On impose une tension U entre les plaques.

Suivant la solution, on observe un courant plus ou moins fort.

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⁻³ *mol.L⁻¹*
 $\sigma = \sum_i \lambda_i [B_i^{z_i}] = 1000 \sum_i \lambda_i [B_i^{z_i}]$ 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.

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

Loi de Kohlrausch : $[\sigma] = [\lambda][B_i]$
 $\Rightarrow [\lambda] = \frac{[\sigma]}{[B_i]}$ $\mu\lambda = \frac{S \text{ mol}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ en X

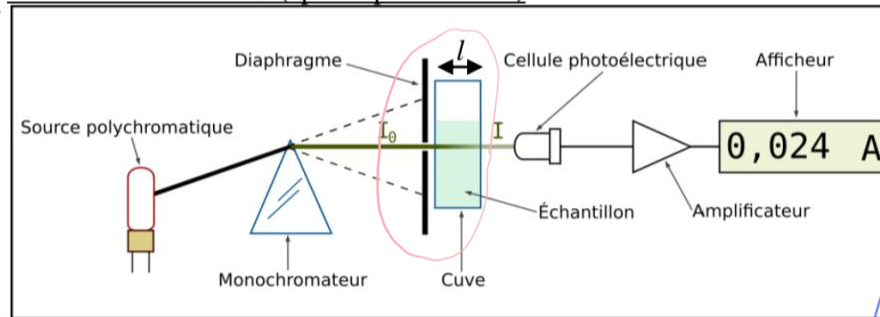
Rq: $R = k \rho$ k coef de proportionnalité entre R et P

$\mu\lambda = \frac{S \text{ mol}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ en USI

$\mu\lambda = \text{m}^2 \text{S mol}^{-1}$ en USI
 $= \text{m}^2 \cdot \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ en USI

$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{SR}$ résistance (Ω)
 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \frac{\text{m}}{\text{S m}^{-1} (\text{Siemens})}$

- mesure d'absorbance (spectrophotométrie)



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 D) $I_0 \geq I$ donc $A \geq 0$

A augmente quand l'absorption augmente.
sans dimension

l : longueur de la cuve

Loi de Beer-Lambert $A = (\sum_i \epsilon_i c_i) l$ 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.

$$[A] = [\epsilon][c][l]$$

USI: $\epsilon = \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{m}} = \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{m}^2}$

$$\Rightarrow [\epsilon] = \frac{[A]}{[c][l]} \quad [A] = 1$$

$$\epsilon = \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ en USI}$$

b) Méthode chimique

On effectue un prélèvement, puis une trémie pour stopper la réaction chimique, puis on fait un dosage.

Trémie: on stoppe la réaction X

- en refroidissant brutalement le système (T ↓)
- en diluant fortement (C ↓)

2.) Résumé des méthodes étudiées

On suppose à priori que la réaction suit la loi de Van't Hoff (ou l'ordre proposé par l'énoncé).

Ordre de la réaction	méthode intégrale	méthode des temps de demi-réaction
0 $v = k$	$[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ linéaire en fonction de a_0
1 $v = k[A]$	$\ln [A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ indépendant de a_0
2 $v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]}$ linéaire en fonction de t	$t_{1/2}$ linéaire en fonction de $\frac{1}{a_0}$
$v = k[A]^a[B]^b$	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination de l'ordre • Réactifs en proportions stoechiométrique 	

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).

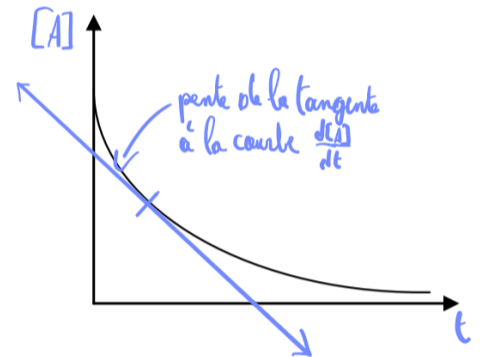
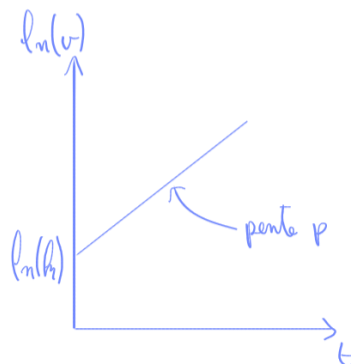
Vitesse de disparition de A: $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$



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

Tableau:

t	
[A]	
v	
ln(v)	



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.

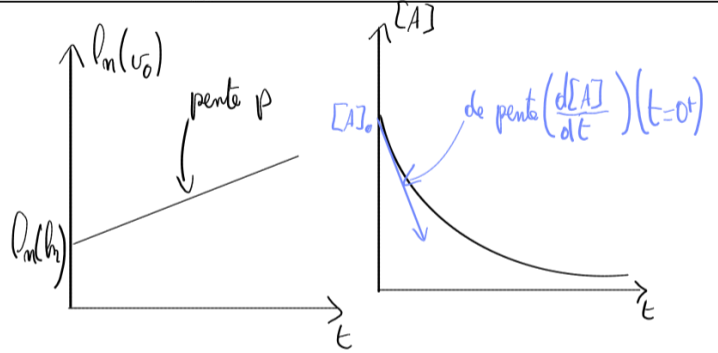


$v_{A_0} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(t=0)}$

$v_0 = \frac{v_{A_0}}{\alpha}$ Vitesse de réaction initiale

Tableau

a_0	
v	



V Facteurs cinétiques

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 $1/T$:

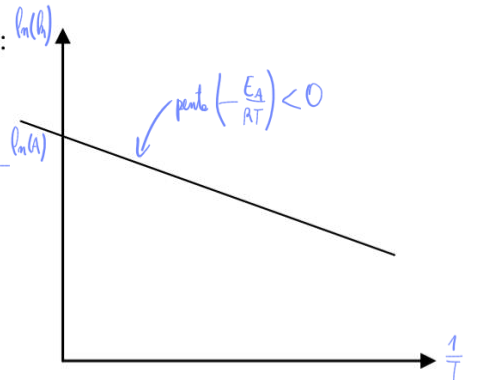
$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

$\Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT}$

$E_A > 0$ E_A en J.mol^{-1}

$T \uparrow \quad k \uparrow$

T	k
h	$\ln(k)$



Remarques : On refroidit le mélange pour bloquer une réaction chimique. (réfrigérateur)
 On chauffe la solution pour augmenter la vitesse de réaction (cocotte-minute)
 $T = 120^\circ\text{C}$ $P = 2 \text{ bar}$

2.) Autres facteurs cinétiques

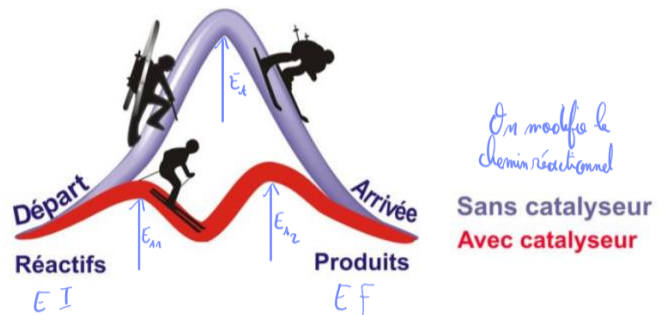
- **Catalyseur** : espèce chimique qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modification permanente. Ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction.

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: catalyseur dans la même phase que les réactifs (S, L ou G) \neq catalyse hétérogène



VI Exemples

1.) Réaction d'ordre 2

On étudie la réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :
 $\text{NOBr(g)} = \text{NO(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2\text{(g)}$. On suppose qu'elle 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 ainsi que le temps de demi-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

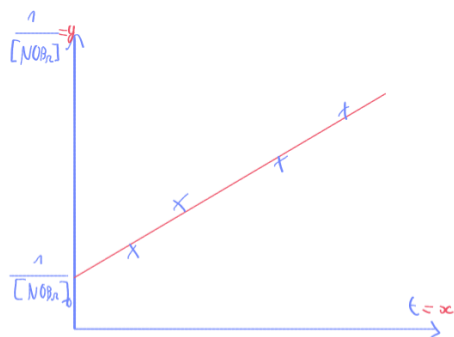
$$\text{Vitesse de réaction } v = -\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NOBr}]^2$$

$$\Rightarrow \int_{[\text{NOBr}]_0}^{[\text{NOBr}]_t} \frac{d[\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]^2} = \int_0^t -k dt$$

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + kt}$$



Coefficient de corrélation

$$|r| = 0,999 \text{ minimum}$$

Regression linéaire

\hookrightarrow en fonction de t_1

$$y = ax + b$$

$$a = 2,0065$$

$$b = 40,02$$

$$|r| = 1 \text{ (droite parfaite)}$$

2.) Décomposition Radioactive

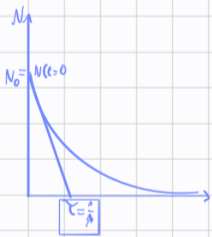
Probabilité par unité de temps de voir un noyau se désintégrer

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

où $N(t)$: nombre de noyaux radioactifs à l'instant t
même calcul que pour les réactions d'ordre 1
 λ : constante radioactive (en s^{-1})

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

$$\Rightarrow N = N(t=0) \exp(-\lambda t)$$



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

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

$$\rightarrow \ln(1/2) = -\lambda t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}} \quad \text{temps de demi-vie}$$

Ex: datation au carbone 14 pour dater
des échantillons $t_{1/2} \approx 6000$ ans