

fiche
cinétique

Carla T. Verot
(B. Secordel)

Cinétique formelle:
loi de vitesse

Bibliographie: - Cours T. Verot

+ Fossset ?

- Physical Chemistry, Laidler (p365)

- L'indispensable cinétique chimique

- Cinétique et catalyse, Scacchi

- H. Priepa PCSI 1^{ère} année (p67)

- Chemical kinetics, Laidler (CR)

I) Vitesse d'une réaction (H. Priepa p77)

* Pour un constituant A_i:

vitesse de disparition: $v_d = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt}$

vitesse d'apparition: $v_a = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$

* Vitesse de réaction: $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$
↗ avancement ↘
↙ coeff stoechiom ↘

! Loi de vitesse = macro et réfère processus micro.

II) Ordre et constante de vitesse (H. Priepa p75)

* Réaction admet un ordre si on peut exprimer sa vitesse sous la forme:

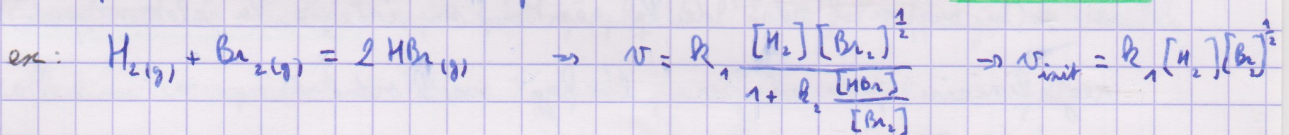
$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$

A_i: esp. X_g de la réact'

k: cste de v.

α_i : ordre partiel et $\sum_i \alpha_i$: ordre global

! Beaucoup de réactions n'admettent pas d'ordre ou seulement un ordre initial



Evolution de la constante de v ac la T°:

1889: Loi d'Arrhenius: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ $\Rightarrow k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
E_a: cste
E_a: É d'activation (J.mol⁻¹)

! L'É d'activation définit ici n'a "aucun" lien ac la grandeur micro qu'est l'É^{de} seuil.

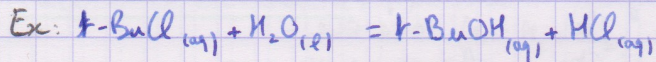
A vérifier Odb: Pour E_a ≈ 100 kJ.mol⁻¹; si T → T+10 → k → 2k

grandeur micro: E_a
pour illustration C.R.
= E_{ET} - E_{réact.}

III) Détermination de l'ordre d'une réaction (H-Prépa p 85)

A) Dégénérescence de l'ordre

* Un des réactifs est introduit en large excès \rightarrow on considère sa quantité constante au cours du temps et on introduit une constante de v apparente :

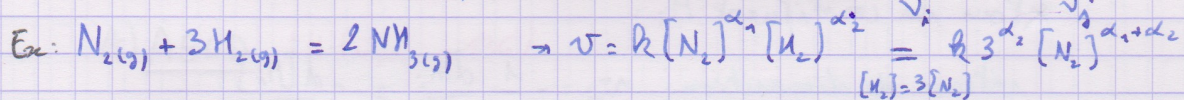


$$v = k [\text{H}_2\text{O}]^{\alpha_1} [t\text{-BuCl}]^{\alpha_2} = k_{\text{app}} [t\text{-BuCl}]^{\alpha_2} \rightarrow \text{dét. } \alpha_2$$

Pour dét. α_1 : faire varier $[\text{H}_2\text{O}]$.

B) Méthode des conditions stoechiom.

* On introduit les réactifs en quantité stoechiom $\rightarrow \frac{1}{\nu_i} [A_i] = \frac{1}{\nu_j} [A_j]$



IV) Détermination de la vitesse d'une réaction

A) Méthode différentielle (Zaidler p 376) (Pal-X)

* On détermine v grâce à la dérivée des concentrations en fct du tps.

Tracer de $\log(v) = f(\log c) \rightarrow$ pente = ordre.

B) Méthode des vitesses init. (H-Prépa p 88)

* On mesure v_{init} pour \neq concentrations $\rightarrow v_0 = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$

⚠ Une réaction peut admettre un ordre init. et peut ne pas en avoir à un tps quelq.

C) Méthode intégrale (H-Prépa p 88)

* On suppose l'ordre de la réaction, on intègre la relation puis on fait une reg. linéaire pour vérifier l'hyp. sur l'ordre.

* Tps de demi-réaction: tps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

Autres méthodes : Zaidler p 378-384
↳ physical Chem.