

Cinétique

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \quad \nu_i < 0 \text{ si réactif} \quad \nu_i > 0 \text{ si produit}$$

Avancement élémentaire $d\xi \quad d\xi = \frac{dn_{B_i}}{\nu_i}$

\hookrightarrow Avancement $\xi(t) = \frac{n_{B_i,t} - n_{B_i,0}}{\nu_i}$

Avancement molaire $x = \frac{\xi}{V} \quad \text{Si } V \text{ constant}$

Reactive

\hookrightarrow Équation générale $\Rightarrow \underline{r_r = \frac{1}{V} \left(\frac{d\xi}{dt} \right)_t}$

notion molaire
de réaction globale

⚠️ Pas de signe

⚠️ Seulement si pas d'EI accumulé

$r_{\text{disj}}(B_i)_t = - \frac{1}{V} \left(\frac{dn_{B_i}}{dt} \right)_t$
 $r_{\text{app}}(B_i)_t = + \frac{1}{V} \left(\frac{dn_{B_i}}{dt} \right)_t$

$$r_r = - \frac{1}{\nu_i} r_{\text{disj}}(B_i) = + \frac{1}{\nu_i} r_{\text{app}}(B_i) \quad r_r > 0$$

Si $V = \text{cte}$

$$r_r = \frac{1}{\nu_i} \left(\frac{d[B_i]_t}{dt} \right)_t$$

Loi Expérimentale

$$r_r = k_r [A]_t^p \times [B]_t^q$$

\uparrow
cte. catalytique

entier ou demi entier
ordres partiels
 $p+q$: ordre global

Dépendance de l'ordre

$$k [B]_0^q$$

k_{app} : constante cinétique apparente

• Méthode différentielle $(A)_t \rightarrow \left(\frac{d(A)}{dt} \right)_t \rightarrow \ln v = \ln k_{app} + p \ln (A)_t$

• Réaction d'ordre 0 $v_t = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = k [A]^0$
 $-\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = k \quad d(A) = -ka dt$
 $(A)_t = -ka(t-t_0) + (A)_0$

• Réaction d'ordre 1 $v_t = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = k [A]$
 $\frac{d(A)}{(A)} = -a k dt \Rightarrow \ln \frac{(A)}{(A)_0} = -ak(t-t_0)$
 $\ln(A) - \ln(A)_0 = -ak(t-t_0)$

• Réaction d'ordre 2 $v_t = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = k [A]^2$
 $-\frac{d(A)}{(A)^2} = +ak dt \Rightarrow \frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A)_0} = ak(t-t_0)$

Temps de demi-réaction

$t_{1/2}$

• Temps au bout duquel la réaction a atteint un avancement égal à la moitié de son avancement pour une réaction totale, c'est donc le temps au bout duquel la moitié du reactif initial a été consommé

Resultat exp : la vitesse double pour $\Delta T = +10 K$

↳ Loi d'Arrhenius $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ E_a : énergie d'activation (J/mol)

Hyp : E_a ne dépend pas de T , A ne dépend ni de T ni de V
facteur pré-exponentiel

Reactions courtes : RPA et RP $aA \rightarrow B$

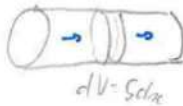
$$\begin{aligned} \text{RPA : } d_{m_A} &= d_{m_A}(E) + d_{m_A \text{ react}} + d_{m_A}(S) \\ &= \int_{E(E_A)} dE - a V_{RPA} n_{react} dt - \int_{S(A)} dS \end{aligned}$$

Stationnaire $\frac{d_{m_A}}{dt} = 0$

$$\underbrace{\int_{E(E_A)} dE}_{[A]_E D} - a V_{RPA} n_{react} - \underbrace{\int_{S(A)} dS}_{[A]_S D} = 0$$

$$\text{↳ } n_{react} = - \frac{D}{a V_{RPA}} ([A]_S - [A]_E)$$

RP



$$S(x) S dx - S(x+dx) S dx = C_i(x+dx) S dx - C_i(x) S dx$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i dV = \iint \vec{j}_i \cdot d\vec{s} = \iint_V \text{div } \vec{j}_i dV \Rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_i = 0$$

$$\vec{j}_i = -D \text{ grad } C_i$$

$$\begin{aligned} n_{react} &= \frac{-S(x+dx) - S(x)}{a S dx} = - \frac{d S(x)}{a S dx} \\ &= - \frac{D}{a S} \frac{d C_i}{dx} = - \frac{D}{a} \frac{d [A]_x}{dx} \end{aligned}$$

• Approximation des États - Quasi - Stationnaires (AEQS) :

Dans une suite d'actes élémentaires, un intermédiaire suffisamment réactif (formation cinétiquement + efficace que sa consommation)

$$\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$$

• Pas d'IR qui s'accumule + Pas d'apparition de produit secondaire

↳ Définition de la vitesse indépendamment par rapport aux produits ou réactifs

$$v_t = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

On choisit pour l'espèce qui intervient le + possible

↳ On applique AEQS (et AECL si n° ordre global!)

$$Q = \sqrt{k_1 k_2} = \sqrt{60k}$$

Méthode des vitesses initiales