

Cinétique

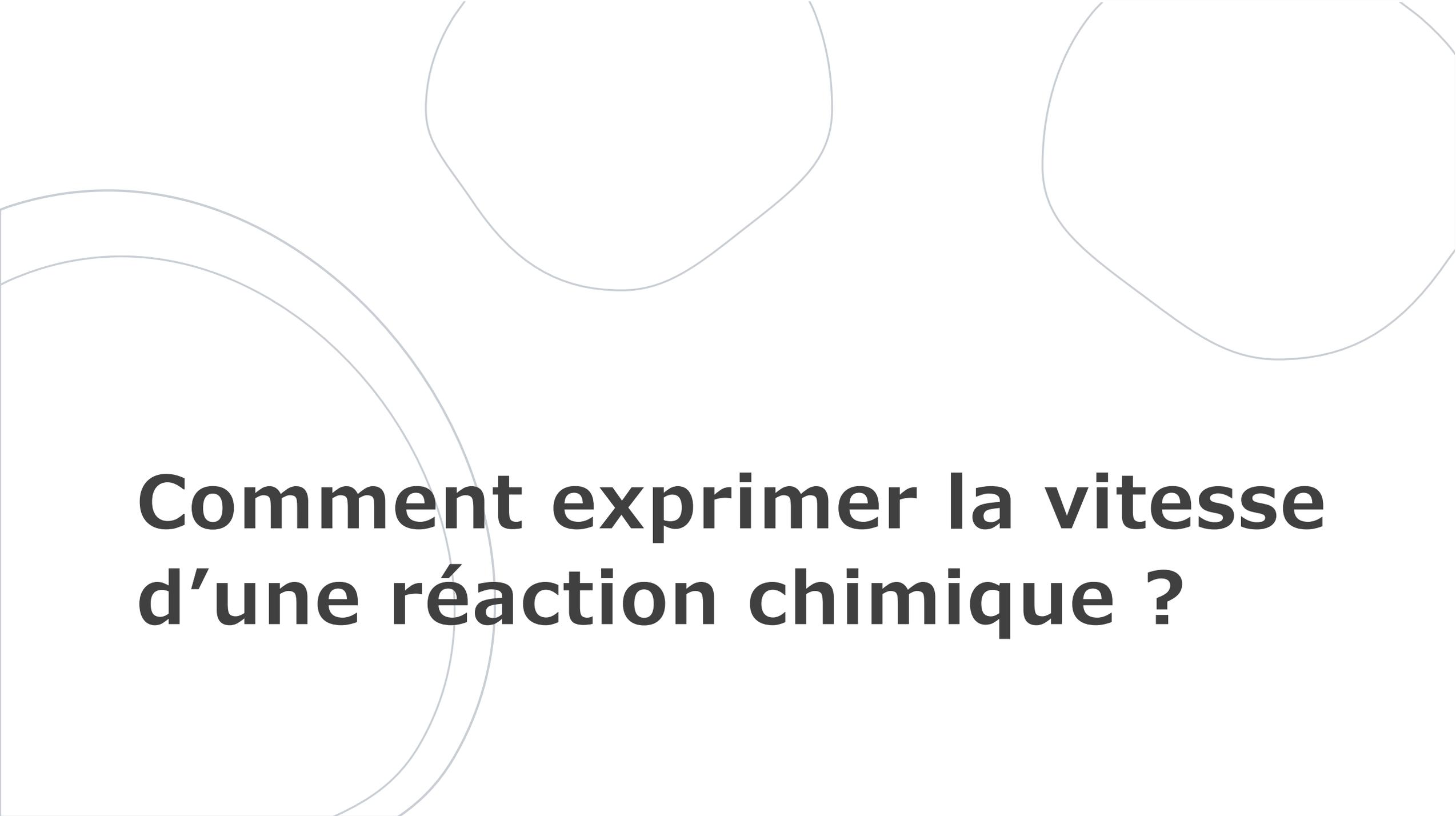
La loi de vitesse

Introduction à la cinétique

Définition : étude d'une réaction chimique d'un point de vue dynamique, à travers sa loi de vitesse.

On se concentre dans ce cours sur les systèmes :

- *fermés* (il n'y a pas d'échange de quantité de matière avec l'extérieur) ;
- *isothermes* (la température du système est maintenue constante) ;
- *homogènes* (le système n'est composé que d'une seule phase).



**Comment exprimer la vitesse
d'une réaction chimique ?**

Vitesses d'apparition et de disparition



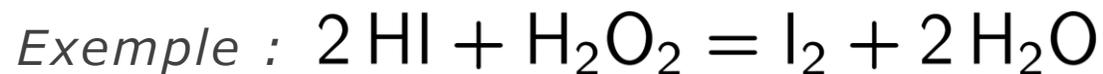
Vitesse de formation d'un produit : $v_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt}$ [mol/L/s]

Vitesse de disparition d'un réactif : $v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$

Vitesse d'une réaction chimique

Lien entre quantité de matière et avancement : $dn_i = \nu_i d\xi$

Expression de la vitesse :
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$



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

Acte élémentaire

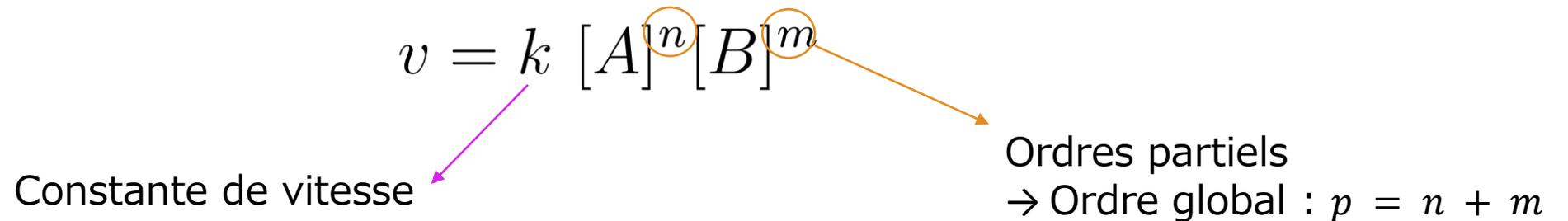
Définition : réaction chimique traduisant une *réalité microscopique*. Il décrit les collisions qui ont lieu entre molécules conduisant à des produits, *sans étape intermédiaire*.

→ Comment les reconnaître ?

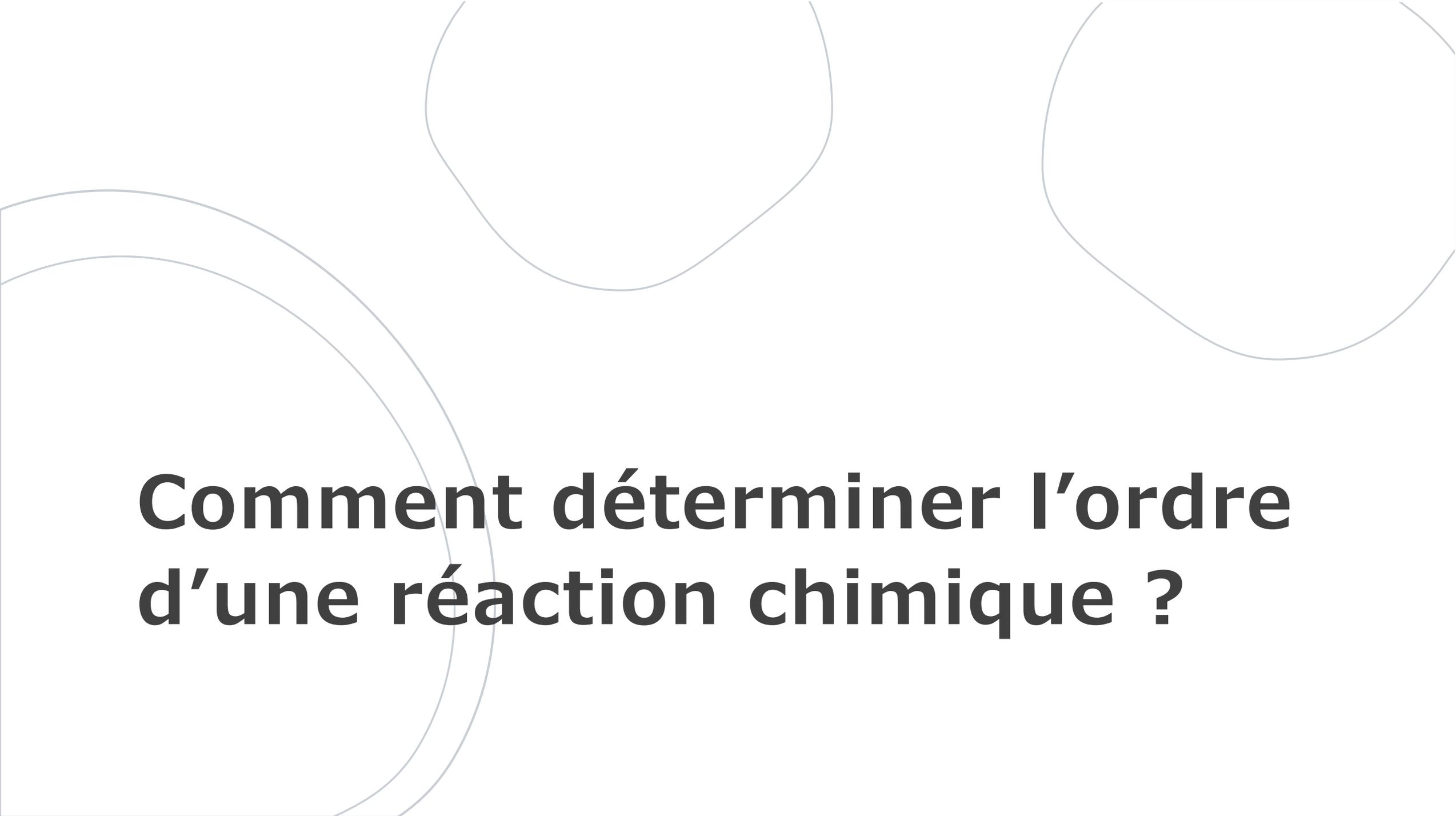
- *faible molécularité* (nombre de molécules entrant en collision lors de la réaction). Usuellement, elle est inférieure à 3 ;
- *peu de réarrangement* des molécules : peu de liaisons créées ou rompues ;
- *coefficients stœchiométriques entiers* pour traduire une réalité microscopique.

La loi de vitesse

Définition : expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces en solution.



Loi de Van't Hoff : Pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction.



**Comment déterminer l'ordre
d'une réaction chimique ?**

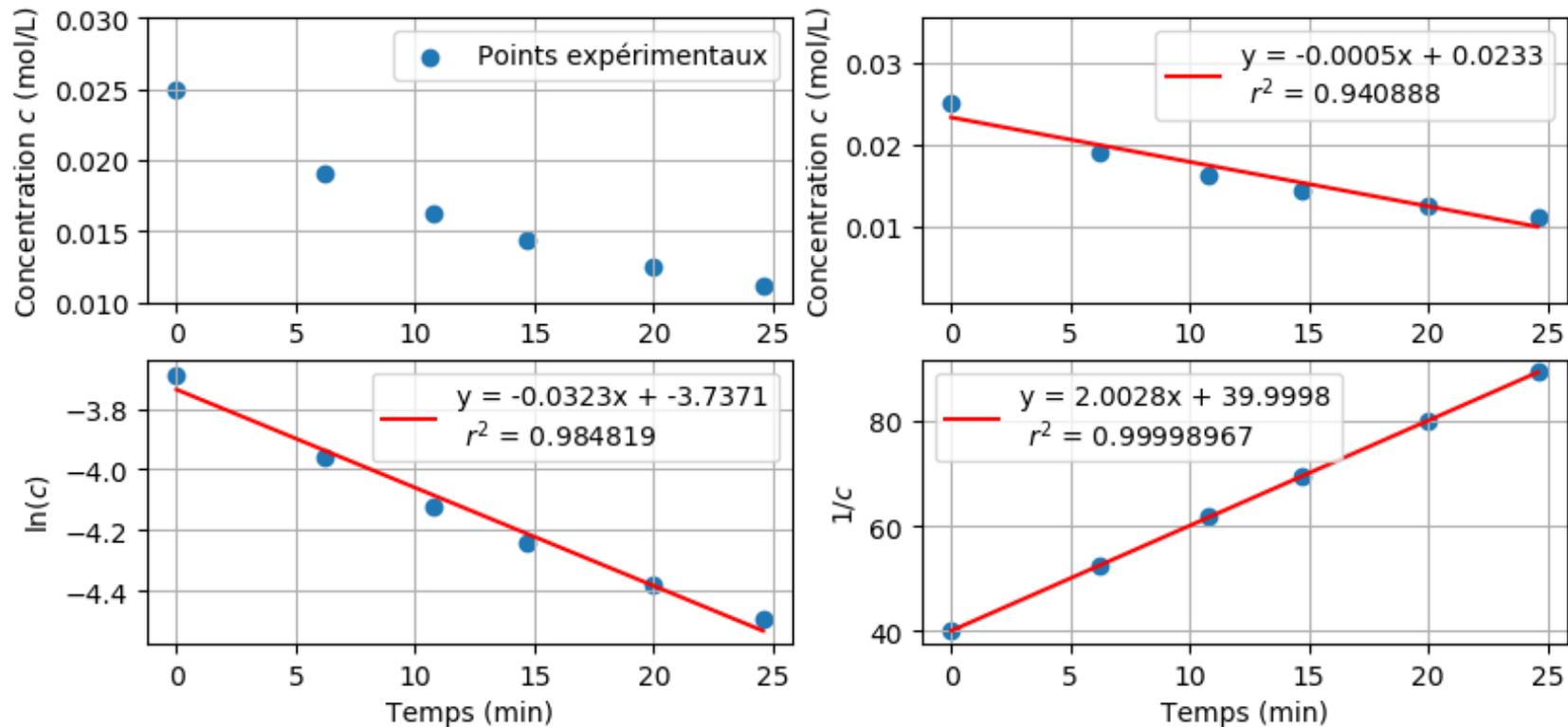
Méthode intégrale

Dans cette partie, on considère un acte élémentaire monomoléculaire.

On fait l'hypothèse de l'ordre pour l'unique réactif et on voit si l'allure de la vitesse de la réaction en fonction du temps correspond à cet ordre.

Méthode intégrale

Décomposition du bromure de nitrosyle



Temps de demi-réaction

Définition : temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

On cherche t tel que $[A] = \frac{[A]_0}{2}$.

→ Cas particulier : pour l'ordre 1, $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Les désintégrations radioactives

- Cinétique d'ordre 1 ;
- $\tau_{1/2}$ peut être appelé période radioactive ;
- Constante de vitesse notée λ .

Exemple – Lors de sa formation, une roche contient initialement $7,22 \times 10^{18}$ noyaux de potassium 40 et n'en possède plus que $7,60 \times 10^{17}$. On sait que la demi-vie du potassium 40 vaut : $\tau_{1/2} = 1,25 \times 10^9$ ans. Quel est l'âge de cette roche? (*d'après Lelivrescolaire, Terminale, Spécialité Physique-Chimie*)

Les désintégrations radioactives

Solution : Le nombre de noyau radioactifs décroît de manière exponentielle :

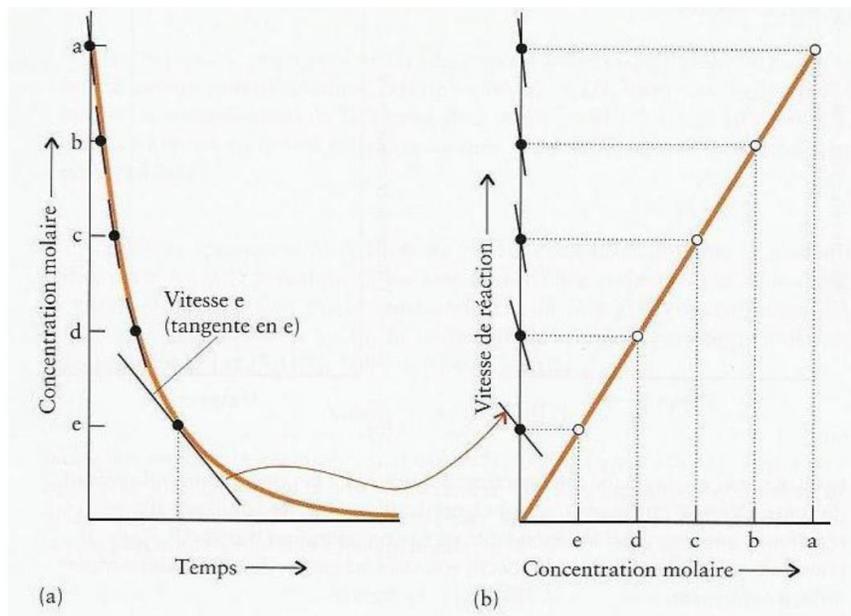
$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

où $\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}} = 5,55 \times 10^{-10} \text{ ans}^{-1}$.

Alors,

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N(t)}{N_0} \right) = 4,06 \times 10^9 \text{ ans}$$

Méthode différentielle



Pour un acte
monomoléculaire,

$$\ln v = \ln k + n \ln[A]$$

Méthode des vitesses initiales

$$v_0 = k [A]_0^n [B]_0^m$$

On fait varier la concentration initiale de B sans changer celle de A.

Alors,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]_0^n [B]_1^m}{k [A]_0^n [B]_2^m} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2} \right)^m$$

Dégénérescence de l'ordre

Si B est en large excès, on peut écrire la loi de vitesse :

$$v = k [A]^n [B]^m \simeq k_{app} [A]^n$$

Constante de
vitesse apparente



Démarche :

- 1) On détermine l'ordre partiel n en A par une des méthodes présentées précédemment ;
- 2) On trace $\ln k_{app} = f(\ln[B])$ → le coefficient directeur de la droite est l'ordre partiel m en B.