

Biblio: - cours PC+  
- Eléps PCS

## Cinétique Chimique

### Définitions:

### Vitesses

#### Vitesse molaire

$$v_m = \frac{d\xi}{dt}$$

avec  $d\xi$  l'avancement extensive.

Si volume  $V$  est:

#### Vitesse volumique

$$v = \frac{1}{V_i} \frac{dC_i}{dt}$$

intensive.

Si la réaction admet un ordre: à  $T$  est, on peut é. l'expérience montre.

#### Loi de vitesse

$$v = k \prod_i (a_i)^{\alpha_i}$$

$i$ : le nb de réactifs

$k$ : constante de vitesse.

$\alpha_i$ : ordre partiel de  $i$

$\sum \alpha_i$ : ordre (global) de la réaction chimique

ordre apparent: ordre considéré comme global dans certains cas.

#### Loi d'Arrhenius

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

(empirique)

Hyp:  $E_a$  ne dépend pas de  $T$ . Alors,

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

avec  $A$  est (Hyp: ne dépend pas de  $P, V$ )

#### Equation d'Eyring

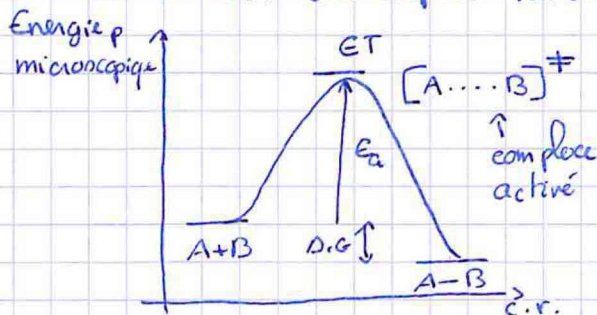
$$k = K \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

(théorique (stat))

$K$  coefficient de transmission: proportion du flux à l'état de transition qui va en produit  $\Rightarrow$  hypothèse de non rebouchissement  $\neq$   
 $\Delta G^\ddagger$ : enthalpie libre d'activation.

### Profils réactionnels

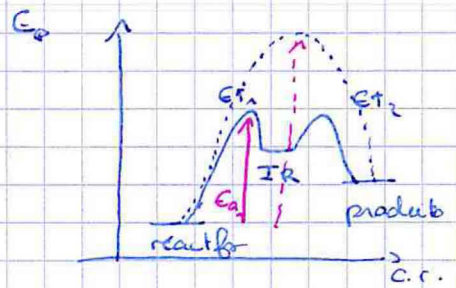
Acte élémentaire: Processus conduisant directement des réactifs aux produits par le minimum de modifications de structure chimique au niveau microscopique (cassure / formation de liaison) sans que l'on puisse détecter une espèce intermédiaire dans le milieu.



Loi de Van 't Hoff: Dans un acte élem, l'ordre partiel d'un réactif est égal à son coeff stoechiométrique.

mécanicité: nombre d'entités réactives d'un acte élem

Réaction catalysée: réaction dont la barrière d'activation est modifiée par la présence d'une espèce chimique n'apparaissant pas dans le bilan de matière global de la réaction.  $\Rightarrow$  apparition d'un intermédiaire réactionnel



Coordonnées de réaction: abscisse curviligne le long du chemin de plus basse énergie dans l'espace multidimensionnel des paramètres géométriques de la réaction.

Loi de Beer - Lambert:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l c$$

- $A$ : absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$
- $\epsilon_\lambda$ : coefficient d'absorption molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )  $f(\lambda, T, solvant)$
- $l$ : longueur traversée par le faisceau en cm
- $c$ : concentration de la solution  $mol \cdot L^{-1}$

-- Limites: - solutions diluées (agrégats diffusant la lumière + pas assez de photons  $\Rightarrow$  en dehors du domaine de linéarité du capteur  $\Rightarrow A \leq 1$ )  
 - solution homogène.  
 - solution limpide.  
 - lumière incidente n'entraîne pas de phénomène de luminescence ou réaction photo chimique.

AGEs: valable quand pour des espèces très réactives, formées lentement et consommées rapidement. Ne s'accumule pas dans le milieu.