

Vitesse de réaction

Vitesse de formation

$$v_f(B_i) = \frac{dn_i}{dt}$$

quantité de matière de B_i

Vitesse de disparition

$$v_d(B_i) = -\frac{dn_i}{dt} = -v_f(B_i)$$

Pour une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i B_i = 0$

Vitesse de réaction

$$v_r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} v_f(B_i)$$

Toutes ces vitesses sont en mol s⁻¹

La vitesse de réaction dépend de l'équation de réaction

Vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V} v_r$
mol l⁻¹ s⁻¹

Lois de vitesse

Équation de réaction : $\alpha A + \beta B \longrightarrow \text{Produits}$

La réaction admet un ordre si :

vitesse volumique

$$v = k[A]^p[B]^q \quad n=p+q : \text{ordre global}$$

Constante de vitesse

Ordre partiel par rapport à A

Ordre partiel par rapport à B

Sinon on dit que la réaction n'admet pas d'ordre

Loi d'Arrhenius



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

Énergie d'activation (J/mol)

Température (K)

Constante des gaz parfaits (8,31 J/K/mol)

Méthodes d'analyse

On mesure [A](t)

Loi de vitesse

$$v = k[A]^p$$

Comment déterminer k et p ?

Méthode différentielle

1

Déterminer v(t)

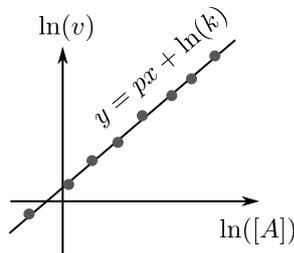
$$v(t) = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

2

Tracer ln(v) en fonction de ln([A])

3

L'équation de la droite donne p et k

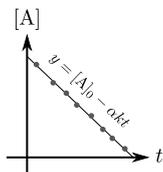


Méthode intégrale

Ordre 0

$$[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$$

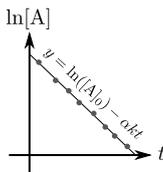
$$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$



Ordre 1

$$[A](t) = [A]_0 e^{-\alpha kt}$$

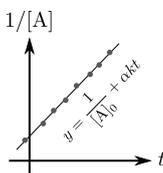
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$$



Ordre 2

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha k[A]_0}$$



Cinétique chimique

Techniques expérimentales

Mélange stoechiométrique

Ordre global

Les espèces A et B sont introduites en proportion stoechiométrique, c'est à dire que :

$$[B](t) = \frac{\beta}{\alpha} [A](t)$$

$$\ln(v) = f(\ln([A]))$$

La loi de vitesse devient :

$$v = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [A]^n \quad \text{Ordre global}$$

Constante de vitesse apparente

Dégénérescence de l'ordre

Ordres partiels

L'espèce B est introduite en large excès par rapport à A :

$$[B](0) \gg [A](0)$$

Dans ces conditions :

$$[B](t) = \text{constante} = [B]_0$$

La loi de vitesse devient alors :

$$v = k[B]_0^q [A]^p \quad \text{Ordre partiel par rapport à A}$$

Constante de vitesse apparente

Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B.