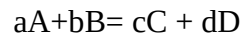


Cinétique chimique

La cinétique chimique est une science essentiellement expérimentale.

Définition de la vitesse :

Soit la réaction la plus générale possible :



Dressons le tableau d'avancement de cette réaction :

	aA	+	bB	=	cC	+	dD	
t = 0	n _A	=	n _B		0		0	
t _{intermédiaire}	n _A - ax		n _B - bx		cx		dx	
t _{max}	n _A - ax _{max}		n _B - bx _{max}		cx _{max}		dx _{max}	

Plus l'apparition de C ou de D est rapide, plus la vitesse de la réaction est grande. Tout à fait généralement, plus l'avancement de la réaction varie rapidement, plus la vitesse de la réaction est grande.

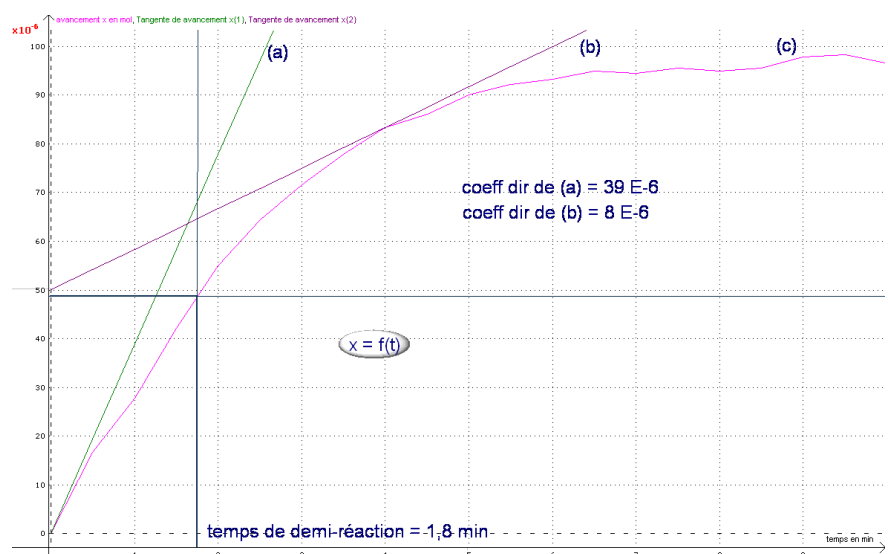
On peut donc définir la vitesse volumique moyenne entre deux dates t_B et t_A par :

$$V_{\text{entre } t_A \text{ et } t_B} = \frac{1}{V} * \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A} \quad (1)$$

Pour obtenir la vitesse volumique instantanée à une date t, il faut que les dates t_A et t_B soit infiniment proche (autour de la date t) ; soit dt = t_B - t_A et d[x], la variation de l'avancement au cours de cette durée dt extrêmement courte :

$$V_t = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_t \quad (2)$$

Pratiquement, pour déterminer V_t, il faut tracer x = f(t). A la date t, on trace ensuite la tangente et on détermine son coefficient directeur qui représente la grandeur $\left(\frac{dx}{dt} \right)_t$. Il reste à le diviser par le volume de la solution.



Remarque : On peut déterminer la vitesse volumique d'une réaction sans passer par l'avancement de la réaction mais par la variation des diverses concentrations. Ainsi on note que :

$$V_t = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_t = -\frac{1}{a} \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_t = -\frac{1}{b} \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_t = \frac{1}{c} \left(\frac{d[C]}{dt} \right)_t = \frac{1}{d} \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_t$$

La vitesse d'une réaction dépend généralement de :

- La concentration des réactifs ;
- De la température

Temps de demi-réaction :

C'est le temps qu'il faut pour que la x soit égal à la moitié de x_{fin} . Il est déterminé graphiquement.

Lois de vitesse :

Reprenons la réaction la plus générale possible : $aA + bB = cC + dD$

On pose que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs à une certaine puissance, autrement dit : $V = k[A]^u[B]^v$.

u et v sont appelés ordres partiels de la réaction ; u est l'ordre partiel du constituant A ; u+v est l'ordre total de la réaction. k est appelée constante de vitesse.

Ordre 1 : Supposons que cette réaction soit seulement d'ordre 1 par rapport à A (la réaction ne dépend pas de [B]). Nous pouvons alors écrire :

$$V = k [A]^1 \quad (3)$$

Réécrivons maintenant la définition de la vitesse en fonction de la concentration de A à tout instant :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad (4)$$

En identifiant les deux vitesses : $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$

On obtient une équation différentielle dont la solution peut être obtenue par intégration :

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = akt$$

Pour vérifier, à partir, d'un ensemble de données expérimentales, que l'ordre d'une réaction est égale à 1 par rapport à A, on trace la courbe $\ln[A] = f(t)$. Si cette courbe est une droite, on peut affirmer que la réaction est du premier ordre.

Constante de vitesse : la constante de vitesse k peut être déterminée en mesurant le coefficient directeur (p) de la droite ; On obtiendra : $p = -a \cdot k$. k est la constante de vitesse en s^{-1} .

Le temps de demi-équation : Il est obtenu lorsque $[A] = [A_0]/2$. Soit $\ln \frac{[A_0]/2}{[A_0]} = -akt_{1/2}$

En simplifiant : $\ln(1/2) = -akt_{1/2}$ soit : $\ln 2 = akt_{1/2}$

Ordre 2 : une cinétique est d'ordre 2 si $V = k[A]^2$ ou toute forme équivalente. Dans ce cas, nous

pouvons écrire :

$$v_t = -\frac{1}{a} \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_t = k[A]^2$$

Cette équation différentielle a pour solution mathématique : $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = akt$.

Pour vérifier que l'ordre d'une réaction est égale à 2 par rapport à A, on trace la courbe $\frac{1}{[A]} = f(t)$. Si cette courbe est une droite, on peut affirmer que la réaction est du premier ordre.