## Cinétique

## I - Bilan de matière et vitesse d'une transformation chimique

- Quantité de matière :
  - ▶ Solide ou liquide : n = m/M;
  - ▶ Soluté : n = CV;
  - ▶ Gaz parfait : n = PV/RT (P en Pascal, V en m<sup>3</sup>,  $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Concentration apportée = concentration initiale : instant fictif juste après préparation du système (incluant mélange donc dilution) et avant toute réaction.

- Équation de réaction : décrit les proportions dans lesquelles les espèces réagissent → nombres stoëchiométriques peuvent être fractionnaires et/ou algébriques (>0 si produits, <0 si réactifs).
- Avancement de réaction : 🏅 🕉 Attention ! L'avancement dépend des nombres stoëchiométriques.
  - ▶ avancement molaire  $\xi$  (en mol) :  $n_i(t) = n_i(0) \pm v_i \xi(t)$ ;
  - ▶ avancement volumique x (en mol · L<sup>-1</sup>) :  $x = \xi/V$ , pertinent uniquement si réaction dans une seule phase.
- Vitesse volumique de réaction :  $[v] = \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

$$v = \int_{\substack{d \text{eff}}}^{1} \frac{\mathrm{d}\xi}{V} \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{v_{A,\mathrm{alg}}} \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = \pm \frac{1}{v_{A}} \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} \qquad \text{(+ si produit, - si réactif)}$$

- Facteurs cinétiques :
  - ▶ concentrations : en général v augmente lorsque les concentrations des réactifs augmentent;
  - ▶ température : *v* augmente lorsque *T* augmente (sauf rare exception);
  - ▶ catalyseur = espèce chimique qui n'apparaît pas dans l'équation mais accélère la transformation.

## II - Modélisation par une loi de vitesse

Loi de vitesse = modèle qui relie la vitesse de réaction aux facteurs cinétiques.

• Ordres de réaction :

$$v = k \prod_{\text{réactifs } r} [A_r]^{q_r}$$
 avec 
$$\begin{cases} k \text{ constante de vitesse, ne dépend que de } T \\ q_r \text{ ordre partiel par rapport au réactif } A_r \end{cases}$$

**å å Attention!** Ordre partiel  $q_r \neq$  nombre stoëchiométrique  $v_r$ .

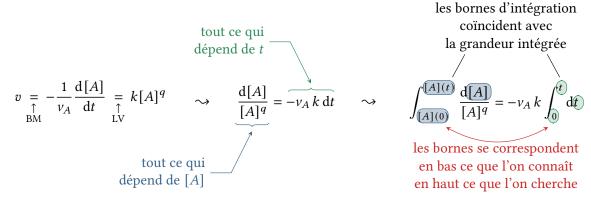
La dimension [k] dépend de l'ordre global  $(q = \sum q_r)$  de la réaction.

• Loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{\rm a}}{RT}\right) \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} E_{\rm a} \text{ \'energie d'activation, en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ k_0 \text{ facteur de fr\'equence} = \text{facteur pr\'e-exponentiel} \\ R \text{ constante des gaz parfaits} \\ T \text{ temp\'erature absolue, en K} \end{cases}$$

Fiche résumé C1 : Cinétique Lycée Corneille, MPSI 2

• Lois d'évolution des concentrations : procéder systématiquement par séparation de variables, car le but est souvent d'identifier une fonction linéaire de *t* (méthode intégrale).



## III - Validation expérimentale d'une loi de vitesse

Exemple d'une loi de vitesse  $v = k[A]^p[B]^q$ 

- Méthode d'isolement : choix de conditions expérimentales simplifiant la loi de vitesse.
- ▶ Dégénérescence de l'ordre : choisir  $[B]_0 \gg [A]_0$ , si bien que

$$\forall t$$
,  $[B](t) \simeq [B]_0$  d'où  $v \simeq k[A]^p[B]_0^q = k_{app}[A]^p$ .

- $\triangleright$  Conditions initiales stoëchiométriques : rend proportionnelles [A](t) et [B](t) à tout instant.
- Méthodes physiques de suivi cinétique :
- > Spectrophotométrie : mesure de l'absorbance, vérifiant la loi de Beer-Lambert

$$A = \sum_{\text{esp colorées } c} \varepsilon_c(\lambda) \, \ell \, [A_c] \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} \varepsilon_c(\lambda) \text{ coefficient d'extinction molaire} \\ \ell \text{ longueur de la cuve de spectrophotométrie} \end{cases}$$

▶ Conductimétrie : mesure de la conductivité, vérifiant la loi de Kohlrausch

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i [A_i] \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda_i \text{ conductivit\'e molaire ionique} \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \text{ Attention ! } [A_i] \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-3} \end{cases}$$

- ▶ *Manométrie* : mesure de pression.
- Validation d'une hypothèse par la méthode intégrale à partir de mesures de [A] ou d'une grandeur g directement liée à [A].
  - ▶ intégrer la loi de vitesse supposée et identifier une fonction f([A]) ou f(g) s'écrivant comme une fonction linéaire du temps si l'hypothèse d'ordre est valable;
  - ▶ tracer f([A]) ou f(g) en fonction du temps;
  - ▶ si ce n'est pas une droite, l'hypothèse sur l'ordre est rejetée;
  - $\triangleright$  si c'est bel et bien une droite, procéder à une régression linéaire pour estimer la constante de vitesse k et éventuellement son incertitude-type u(k).
- Validation d'une hypothèse par les temps de demi-réaction :  $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$ .
- Récapitulatif des résultats obtenus (pas à connaître, mais à retrouver à chaque fois)

Hypothèse d'ordre	0	1	2
Loi de vitesse intégrée, sous forme de fonction linéaire de <i>t</i>	$[A] - [A]_0 = -\nu_A kt$	$ \ln\frac{[A]}{[A]_0} = -\nu_A kt $	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \nu_A kt$
Graphe à tracer (méthode intégrale)	$[A] - [A]_0$ en fct $t$	$ \ln \frac{[A]}{[A]_0} \text{ en fct } t $	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \text{ en fct } t$
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k\nu_A} \propto [A]_0$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k\nu_A} \text{ indpt } [A]_0$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \nu_A[A]_0} \propto 1/[A]_0$

Fiche résumé C1 : Cinétique Lycée Corneille, MPSI 2

• Estimation d'un ordre par la méthode différentielle : linéarisation de la loi de vitesse :  $\ln v = p \ln[A] + \ln k_{\rm app}$ 

- $\triangleright$  calcul de v par dérivation numérique de [A] ( $\rightsquigarrow$  sensible au bruit donc peu précis);
- ▶ tracer ln v en fonction de ln[A];
- ▶ procéder à une régression affine : pente,ord\_orig = np.polyfit(x,y,1)

Dérivation numérique : taux d'accroissement entre les instants n-1 et n+1

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}(t_n) \simeq \frac{[A](t_{n+1}) - [A](t_{n-1})}{t_{n+1} - t_{n-1}}$$

**Attention!** aux indices extrêmes lors de la construction de listes : la liste de la dérivée compte deux éléments de moins que celle des concentrations.

