

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^3 , $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

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 $\leadsto$ nombres stœchiométriques peuvent être fractionnaires et/ou algébriques (>0 si produits, <0 si réactifs).

• Avancement de réaction : **Attention !** L'avancement dépend des nombres stœchiométriques.

- avancement molaire ξ (en mol) : $n_i(t) = n_i(0) \pm \nu_i \xi(t)$;
- avancement volumique x (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $x = \xi/V$, pertinent uniquement si réaction dans une seule phase.

• Vitesse volumique de réaction : $[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{déf}}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} \frac{1}{\nu_{A,\text{alg}}} \frac{d[A]}{dt} = \pm \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \quad (+ \text{ si produit, } - \text{ si réactif})$$

• 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 :

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

 **Attention !** Ordre partiel $q_r \neq$ nombre stœchiométrique ν_r .

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

• Loi d'Arrhénius :

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_a \text{ énergie d'activation, en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K_0 \text{ facteur de fréquence = facteur pré-exponentiel} \\ R \text{ constante des gaz parfaits} \\ T \text{ température absolue, en K} \end{cases}$$

- **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).

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[A]^q \quad \leadsto \quad \frac{d[A]}{[A]^q} = -\nu_A k dt \quad \leadsto \quad \int_{[A](0)}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^q} = -\nu_A k \int_0^t dt$$

tout ce qui dépend de t (pointant vers dt)
 tout ce qui dépend de $[A]$ (pointant vers $\frac{d[A]}{[A]^q}$)

les bornes d'intégration coïncident avec la grandeur intégrée
 les bornes se correspondent en bas ce que l'on connaît en haut ce que l'on cherche

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

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

▷ *Conditions initiales stœchiométriques* : 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

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

▷ *Conductimétrie* : mesure de la conductivité, vérifiant la loi de Kohlrausch

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

▷ *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 ;
- ▷ 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 t	$[A] - [A]_0 = -\nu_A k t$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\nu_A k t$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \nu_A k t$
Graphes à tracer (méthode intégrale)	$[A] - [A]_0$ en fct t	$\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ en fct t	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$ en fct t
Temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k\nu_A} \propto [A]_0$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k\nu_A}$ indpt $[A]_0$	$t_{1/2} = \frac{1}{k\nu_A [A]_0} \propto 1/[A]_0$

- **Estimation d'un ordre par la méthode différentielle** : linéarisation de la loi de vitesse : $\ln v = p \ln[A] + \ln k_{\text{app}}$
 - calcul de v par dérivation numérique de $[A]$ ($\leadsto$ sensible au bruit donc peu précis);
 - tracer $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$;
 - procéder à une régression affine : `penste,ord_orig = np.polyfit(x,y,1)`

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

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

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