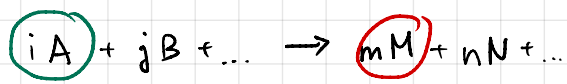


Thermodynamique $\rightarrow$ Équilibre

Cinétique $\rightarrow$ vitesse d'une réaction



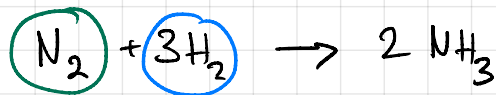
produits. $v = \frac{d[M]}{dt}$

conc. augmente au cours du temps.

réactifs $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{i}{j} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{i}{m} \frac{d[M]}{dt}$

conc. diminue au cours du temps

Exemple :



$[NH_3]$ croisse de 10^{-3} M/s $\Rightarrow v = \frac{d[NH_3]}{dt} = 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$

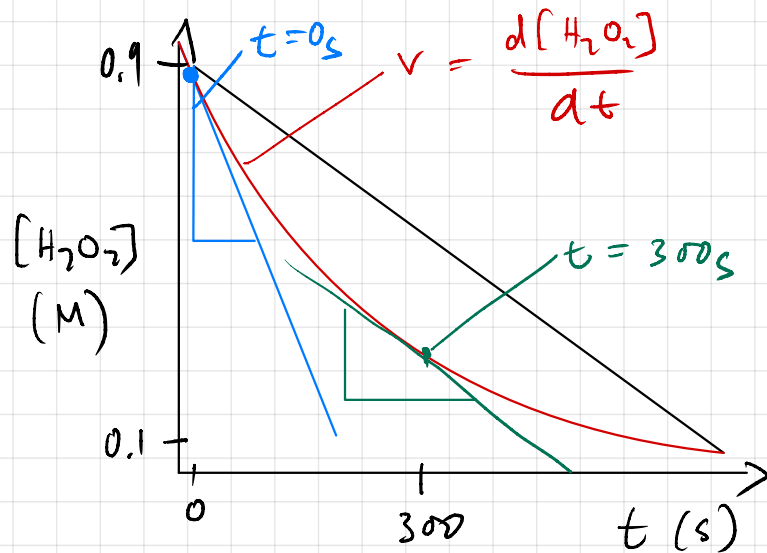
stoechiométrie : par mole NH_3 : $1/2$ mole N_2

$2/3$ mole H_2

pour $N_2 \Rightarrow v = -\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M/s}$

pour $H_2 \Rightarrow v = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = 3 \frac{d[N_2]}{dt} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$

Exemple : dismutation (ox & red) $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$



si $[\text{H}_2\text{O}_2] \downarrow \Rightarrow v$ diminue

vitesse moyenne: $\bar{v} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ pas utile

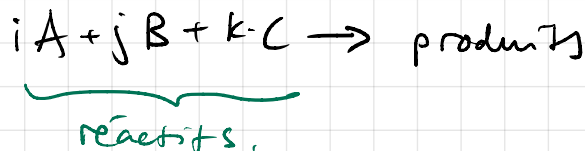
vitesse instantanée $\rightarrow$ pente de la courbe

à $t=0\text{s}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.9 \text{ M}$
 $v \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$

à $t=300\text{s}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.3 \text{ M}$
 $v \approx 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$

pour réaction

loi de la vitesse



vitesse : fonction entre v et $[A]$
vitesse conc. réactifs.

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \dots$$

α, β, γ etc $\rightarrow$ expérience nécessaire!

k : constante* de vitesse de la réaction

* si T est cste.

ordre partiel de la réaction: $\alpha \rightarrow$ pour réactif A

p.ex: $\alpha = 1 \rightarrow$ premier ordre

peut être 0: dépend pas de [A]

ordre global de la réaction: $S = \alpha + \beta + \gamma + \dots$

pour $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

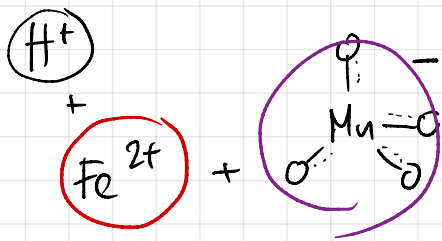
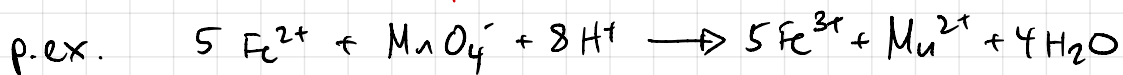
$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{ordre 1}$$

$\uparrow$
[S⁻¹]

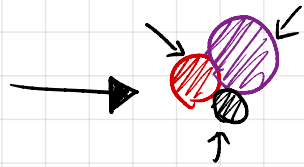
de premier ordre

Réactions élémentaires

équation chimique ~~$\rightarrow$~~ mécanisme



14 particules!



$p \ll 1$
pour 3 particules

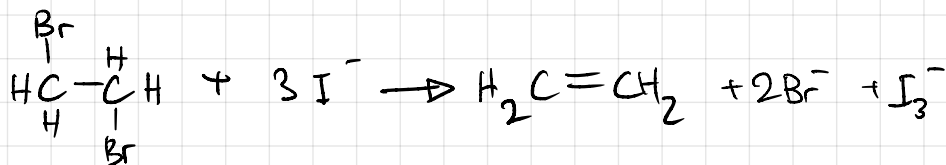
réactions élémentaires:

$\downarrow$
mécanisme

au plus que 2 réactifs

(3: une très rare)

Exemple :

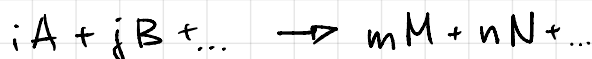


Mécanisme : 4 réactions élémentaires

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- + \text{IBr}$ molecularité $s = 2$
2. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}^-$ $s = 1$
3. $\text{IBr}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{I}_2$ $s = 2$
4. $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ $s = 2$

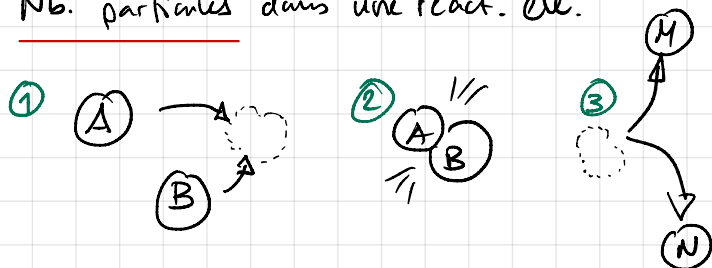
Molecularité & ordre de réaction d'une réaction élémentaire

molecularité :



d'une réact. élém.

Nb. particules dans une réact. él.



réact. élémentaire : particules se rencontrent.

ordre de réaction
élémentaire :

$$v = k \cdot [\text{A}]^i \cdot [\text{B}]^j \dots \quad s = i + j + \dots$$

comme la molecularité $\rightarrow$ ordre est ≤ 2

(ou rarement 3)

réact. unimoléculaires $s = 1$

bimoléculaires $s = 2$

Réaction complexe

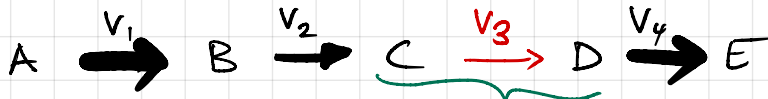
réact. élém. I

réact. élément. II

⋮

ordre : pas de relation !

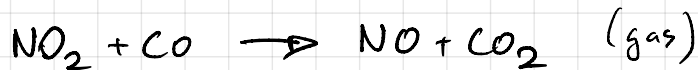
Étape cinétiquement déterminante



si $v_1 > v_4 > v_2 > v_3$  étape limitante ($\rightarrow$ plus lente)

vitesse globale $\sim$ vitesse de l'étape cinétiquement déterminante

Exemple



loi de vitesse (exp) : $v = k [\text{NO}_2]^2$!

$\Rightarrow$ dépend pas à $p(\text{CO})$

$\Rightarrow$ étape élém. cinét. dét. $\rightarrow$ ordre 2, 2 mol. de NO_2

1. étape : $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ (lent)

dismutation de NO_2 , cinétiquement dét.

2. étape : $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ (rapide)

pas déterminant

Réaction d'ordre nul.

$\rightarrow$ indépendant de la conc. du réactif (2)

ordre apparent 0, si $[A] \approx \text{cste}$

$$\hookrightarrow v = k \underbrace{[A]}_{\text{cste}} = k' = \text{cste}$$

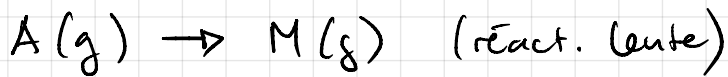
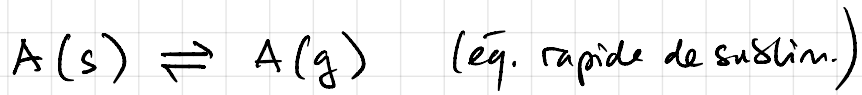
p.ex. si $[A]$ est très grand, A est le solvant
ou on a une autre réaction qui fournit A

ordre véritable = 1

ordre apparent = 0

$\Rightarrow$ dégénérescence de l'ordre réel.

p.ex. : réactif: équilibre de phase rapide



loi de vitesse $v = k \cdot [A(g)]$ premier ordre

const. éq. subl. : $K_c = \frac{[A(g)]}{[A(s)]} = [A(g)]$

$$v = k \cdot [A(g)] = k \cdot K_c = \text{cte.} \quad \text{ordre app.} = 0$$

Reactions du pseudo premier ordre



loi de vit. : $v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad k [M^{-1}s^{-1}]$

si $[B] \gg [A] \quad (\text{p.ex. } [B] > [A] \cdot 100)$

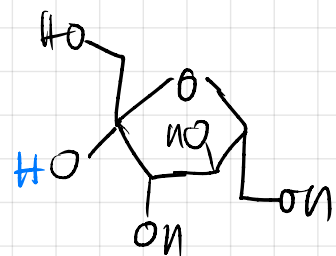
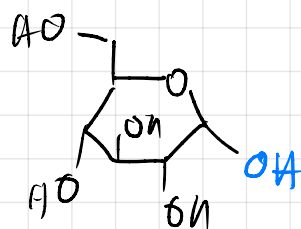
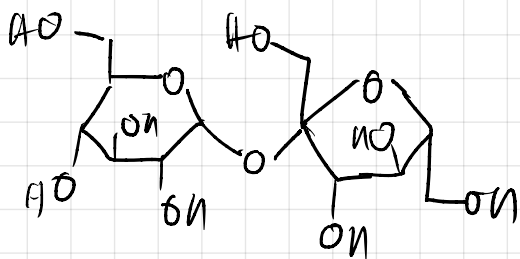
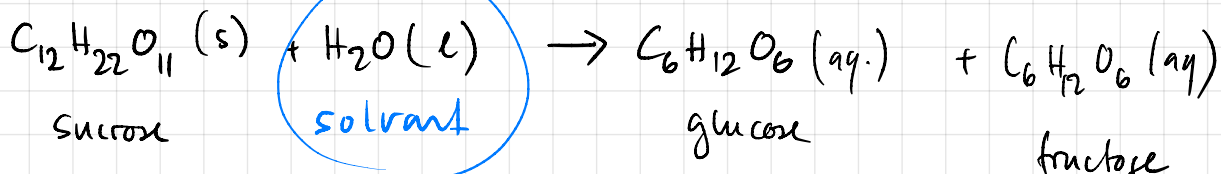
$$[B]_{\text{start}} \approx [B]_{\text{end}}$$

$\Rightarrow$ loi de vit. : $v = k \cdot [A][B] = k' [A]$

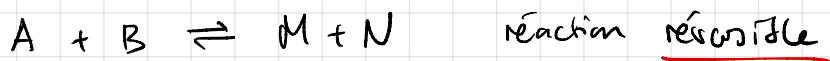
$\nwarrow$ cste $\nearrow k' = k \cdot [B] [s^{-1}]$

pseudo-premier ordre

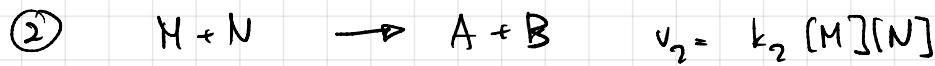
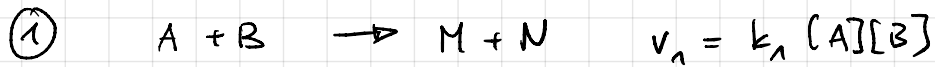
p.ex. :



Vitesse et équilibre



si les réactions inverses sont élémentaires:



$$\hookrightarrow K_c = \frac{[M][N]}{[A][B]} = \frac{v_2 k_1}{k_2 v_1}$$

à l'équilibre, la vitesse globale est nul

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = \frac{d[N]}{dt} = 0 \Rightarrow v_1 = v_2$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

2 conditions:

1. réactions élémentaires

2. ordre de réactions inverses sont même

$\rightarrow$ autrement c'est faux

Intégration des lois de vitesse

$\rightarrow$ détermination de conc. des réactifs à temps t

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots$$

dérivée par rapport au temps

$$\frac{1}{[A]^\alpha [B]^\beta \dots} d[A] = -k dt$$

séparation
les variables
 $\rightarrow$ Equation diff.

$$\int_0^t [A]^{-\alpha} [B]^{-\beta} \dots d[A] = -k \int_0^t dt$$

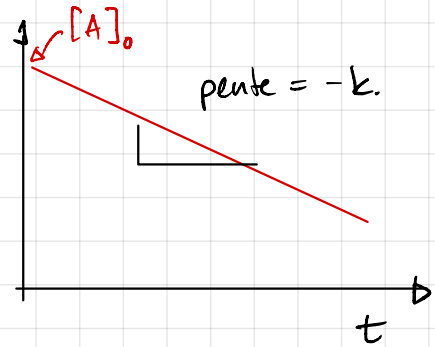
Intégration entre $t=0$ et t

$$= -kt$$

Réaction ordre zéro:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \int_0^t d[A] = [A]_t - [A]_0 = -kt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$



Intégration: premier ordre

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

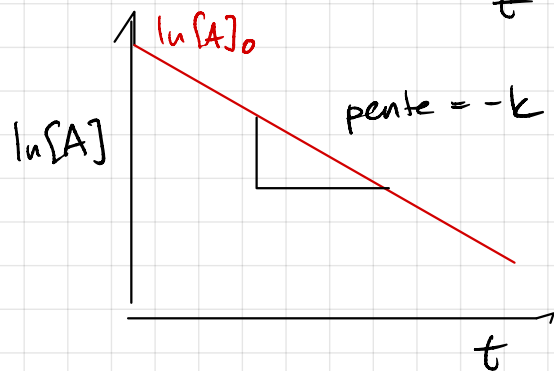
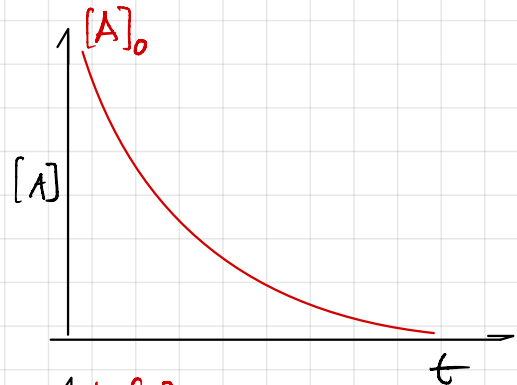
sep. var., intégr. $t=0 \rightarrow t$

$$\int_0^t \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \quad \text{primitive: } \int \frac{1}{x} = \ln|x|$$

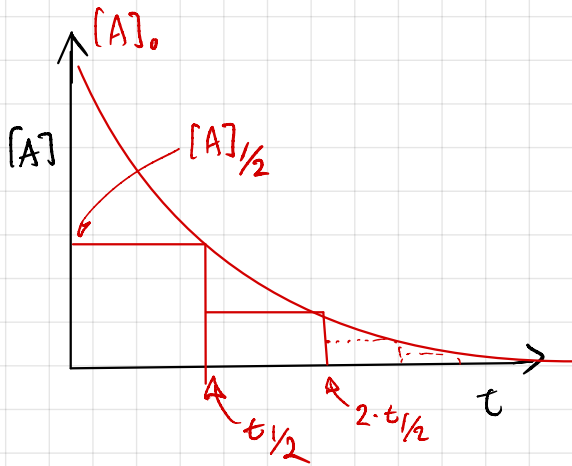
$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

ou:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot \exp^{-kt}$$



temps du demi-réaction



$$t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{1}{2} [A]_0$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[A]_{1/2}}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 1/2 = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$\Rightarrow$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Intégration 2ème ordre

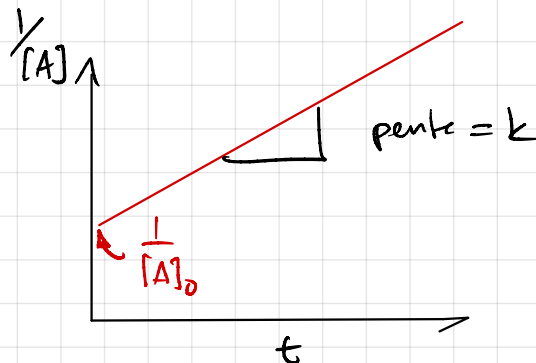
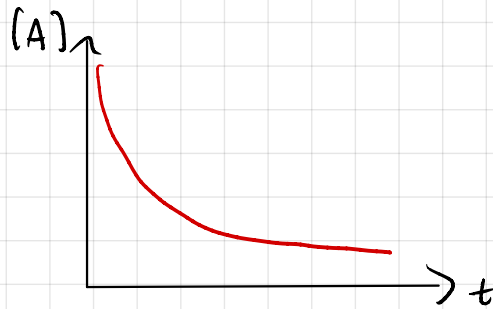
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \int \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int dt$$

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -kt$$

ou

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

primitive $\int \frac{1}{x^2} = -\frac{1}{x}$



Réactions en chaîne

amorgase

Intermédiaire réactif (IR)

IR

 $1R'$

...

IR

↓

propagation

terminaison

p.ex. réaction radicalaire

IR: radical

souvent en phase gazeuse : combustion rapide!

explosion!

Example : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

amorce : $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\cdot$

propagation: $\text{CH}_4 + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{HCl}$

$$\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$$

termination : $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

$$Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$$
$$\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$$
