

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
initial	n_{10}	n_{r0}	m_{10}	m_{p0}
ultérieur mol	$n_{10} - \alpha_1 \xi$	$n_{r0} - \alpha_r \xi$	$m_{10} + \beta_1 \xi$	$m_{p0} + \beta_p \xi$
ultérieur (mol.L ⁻¹)	$C_{10} - \alpha_1 x_v$	$C_{r0} - \alpha_r x_v$	$D_{10} + \beta_1 x_v$	$D_{p0} + \beta_p x_v$

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
initial	$\alpha_1 C$	$\alpha_r C$	0	0
ultérieur	$\alpha_1 C(1 - \tau)$	$\alpha_r C(1 - \tau)$	$\beta_1 C\tau$	$\beta_p C\tau$

Définition : Vitesses d'apparition/disparition

On nomme *vitesse d'apparition*, notée \mathcal{V}_{fi} (resp. *de disparition*, notée \mathcal{V}_{di}) d'une espèce chimique X_i dont la quantité dans le système est n_i la quantité :

$$\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{V}_{fi} \text{ (resp. } -\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{V}_{di}\text{)}.$$

Définition : Vitesse globale de réaction

On nomme *vitesse globale de la réaction* la dérivée temporelle de l'avancement ξ :

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \mathcal{V}_{fi} = -\frac{1}{\nu_i} \mathcal{V}_{di}.$$

Définition : Vitesse volumique

On définit la *vitesse volumique d'une réaction*, (ou simplement *vitesse par abus de langage*) dans un système de volume V , notée v , par

$$v = \frac{1}{V} \mathcal{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt},$$

Système isochore

Un système est dit *isochore* si son volume V est constant. On a alors, pour des espèces dissoutes :

$$v_{fi} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_i/V}{dt} = \frac{d[X_i]}{dt} \text{ et donc } v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt} = \frac{dx_v}{dt}.$$

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$			
$[R_1]_0$	$[R_r]_0$	$[P_1]_0$	$[P_p]_0$	
$[R_1]_0 - \alpha_1 x_v$	$[R_r]_0 - \alpha_r x_v$	$[P_1]_0 + \beta_1 x_v$	$[P_p]_0 + \beta_p x_v$	

Exercice : Cas d'un mélange de gaz parfaits

- Rappeler la relation liant la pression partielle P_i d'une espèce gazeuse X_i à son nombre de moles n_i , au volume V et à la température T du système, et à la constante des gaz parfaits R .
- En déduire l'expression de la vitesse volumique de réaction v en fonction de ν_i , R , T et $\frac{dP_i}{dt}$, puis la vitesse $\frac{dP}{dt}$ d'évolution de la pression totale en fonction de v , R , T et des ν_i :

Fréquence des chocs moléculaires

Une réaction chimique nécessite des chocs quasi-punctuels entre les réactifs. Leur fréquence croît quand :

- la température T croît, car elle augmente la vitesse des molécules,
- la concentration des réactifs croît car alors la distance entre molécules décroît.

Pour être *efficace*, ie conduire à une modification de structure chimique, l'énergie cinétique, et donc la vitesse des molécules, doit être élevée. Les chocs seront donc d'autant plus efficaces que la température est élevée.

Définition : Ordre d'une réaction chimique

On dit qu'une réaction chimique *admet un ordre* si sa vitesse volumique v peut se mettre sous la forme :

$$v = k[R_1]^{u_1} \dots [R_r]^{u_r} [C_1]^{w_1} \dots [C_q]^{w_q}.$$

- Les u_i, w_i sont les *ordres partiels* par rapport aux réactifs R_i et aux autres espèces chimiques C_i , produits ou autres (catalyseurs).
- Le nombre $u = \sum_i u_i + \sum_j w_j$ est l'*ordre (global)*.
- La constante k , toujours > 0 est la *constante de vitesse*, elle ne dépend que de la température.

Définition : Ordres courant et initial

- L'*ordre courant* d'une réaction est son ordre (global) à chaque instant t .
- L'*ordre initial* d'une réaction est son ordre (global) à l'instant initial, quand aucun produit n'est présent dans le système.

Exercice L'étude expérimentale de la réaction de bromation du méthane $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ a permis de déterminer que sa vitesse se met sous la forme $v = k \frac{[\text{CH}_4] \sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$.

1. La réaction admet-elle un ordre courant ?
2. Montrer qu'elle admet un ordre initial qu'on déterminera, ainsi que les ordres initiaux partiels par rapport aux réactifs et aux produits.
3. Dans quel autre régime admet-elle un ordre courant ? Quels sont alors les ordres partiels et l'ordre global ? On supposera que Br_2 n'est pas en excès.

Loi d'Arrhenius

Selon la *loi d'Arrhenius*^a, k dépend de la température T exprimée en K selon :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \text{avec } R \text{ la constante des gaz parfaits.}$$

où $E_a > 0$ est nommée *énergie d'activation de la réaction*.

- Si de plus E_a est indépendante de la température, on a alors :

$$k = A e^{-E_a/(RT)},$$

où $A > 0$ est une constante nommée *facteur préexponentiel*.

a. S.A. Arrhenius, chimiste suédois (1859–1927), Nobel en 1903.

Définition : catalyseur

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
- *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.

Pression P en phase gazeuse

liée à v par :

$$v = \frac{1}{RT} \sum_{ig} \nu_i \frac{dP}{dt},$$

Conductivité σ en phase aqueuse

liée à v par :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum_i |z_i| \lambda_i^\circ \left(\frac{1}{z_i} X_i^{z_i} \right) \nu_i \frac{dx_v}{dt} = v \left(\sum_i \nu_i |z_i| \lambda_i^\circ \left(\frac{1}{z_i} X_i^{z_i} \right) \right),$$

avec $\lambda_i^\circ \left(\frac{1}{z_i} X_i^{z_i} \right)$ la conductivité ionique molaire limite de l'espèce $X_i^{z_i}$, de charge z_i .

Absorbance A en phase aqueuse ou gazeuseliée à v par :

$$\frac{dA}{dt} = v \left(l \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \nu_i \right),$$

avec $\varepsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ de l'espèce i , et l la longueur de la cuve.**Mélange stœchiométrique**En *proportions stœchiométriques*, la vitesse de la réaction se met, pour tout i ,sous la forme $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[R_i]}{dt} = k'_i [R_i]^u$ où u est l'ordre global de la réaction et k'_i une *constante de vitesse apparente*.**Méthode d'isolement d'Ostwald**Quand un réactif est en grand excès, sa concentration n'évolue pratiquement pas : son ordre partiel n'intervient alors plus dans l'ordre global apparent. On dit qu'il y a *dégénérescence de l'ordre* de ce réactif. Quand tous les réactifs sauf un, dont note l'indice i_0 , sont en grand excès, l'ordre global apparent est celui du seul réactif limitant, R_{i_0} . C'est la *méthode d'isolement d'Ostwald*^a. On a alors :

$$v = -\frac{1}{\alpha_{i_0}} \frac{d[R_{i_0}]}{dt} = k'_{i_0} [R_{i_0}]^{u_{i_0}} \quad \text{et} \quad \Delta[R_i] \ll [R_i] \quad \text{pour} \quad i \neq i_0,$$

avec k'_{i_0} une constante de vitesse *apparente*.^a. F.W. Ostwald, chimiste germano-letton (1853–1932).**Méthode différentielle**On représente le logarithme de la vitesse en fonction des concentrations. Comme $\ln v = \ln k + u \ln[R]$, la courbe de $\ln v$ en fonction de $\ln[R]$ est une *droite de pente* u .**Méthode des vitesses initiales**On représente le logarithme de la vitesse initiale v_0 obtenue pour différentes concentrations initiales $[R]_0$. Comme $\ln v_0 = \ln k + u \ln[R]_0$, la courbe de $\ln v_0$ en fonction de $\ln[R]_0$ est également une *droite de pente* u .**Méthode du temps de $\frac{1}{2}$ réaction**On nomme *temps de demi-réaction* la durée $\tau_{\frac{1}{2}}$ pour laquelle la concentration du réactif limitant R_l a été divisée par 2 : $[R_l](\tau_{1/2}) = [R_l]_0/2$.Sa dépendance avec la concentration initiale $[R_l]_0$ du réactif limitant est caractéristique de l'ordre de la réaction.**Méthode intégrale**On recherche une fonction de $[R](t)$ *linéaire* en t , dont la *pente* donnera la valeur de la *constante de vitesse* k .**Ordre 0**

Une cinétique d'ordre 0 est caractérisée par :

- une variation linéaire de la *concentration* en fonction du temps,
- un temps de demi-réaction *proportionnel à la concentration* initiale en réactif.

Ordre 2

Une cinétique d'ordre 1 est caractérisée par :

- une variation linéaire du *logarithme de la concentration* en fonction du temps,
- un temps de demi-réaction *indépendant de la concentration* initiale en réactif.

Ordre 2 Une cinétique d'ordre 2 est caractérisée par :

- une variation linéaire de l'inverse de la concentration en fonction du temps,
- un temps de demi-réaction inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif.

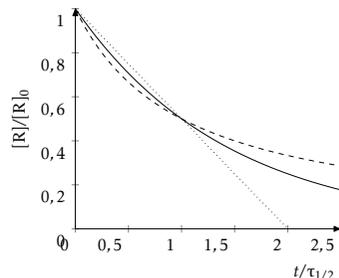
Évolution de la concentration $[R]$ d'une espèce chimique suivant trois lois de vitesse :

ordre 0 en pointillés,

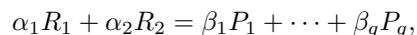
ordre 1 en trait plein,

ordre 2 en traits interrompus courts.

L'échelle des temps est adimensionnée par le temps de 1/2-réaction, dont l'expression est différente pour chacune des lois de vitesse.



Ordre 1 par rapport à deux réactifs On considère la réaction



d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques aux concentrations $[R_1]_0$ et $[R_2]_0$.

1. Déterminer la loi d'évolution des concentrations de chacun des réactifs.
2. Définir un temps de 1/2 réaction pour chacun des réactifs et déterminer son expression.

Réactions parallèles et contrôle cinétique

On considère les réactions parallèles : $\begin{cases} R_1 + R_2 = P_1 + P_2 & : k \\ R_1 + R_2 = P'_1 + P'_2 & : k' \end{cases}$ d'ordres u_1 par rapport à R_1 , et u_2 par rapport à R_2 .

1. Exprimer les vitesses de formation des différents produits en fonction de $k, k', [R_1], [R_2]$.
2. En déduire qu'on a $d[P_1] = \frac{k}{k'} d[P'_1]$.
3. Si les concentrations initiales des produits étaient nulles, quel est le rapport des concentrations des produits de la première réaction sur ceux de la deuxième réaction ?

Justifier le terme de *contrôle cinétique* des proportions des produits de ces réaction.

Réactions opposées et lien avec les équilibres

On considère les réactions opposées : $\begin{cases} R \rightarrow P & \text{d'ordre 1 par rapport à } R, k \\ P \rightarrow R & \text{d'ordre 1 par rapport à } P, k' \end{cases}$

1. Déterminer les équations d'évolutions de $[R]$ et $[P]$. En déduire à quelles conditions sur $[R]$ et $[P]$ un équilibre chimique est possible.
2. Découpler le système d'équations différentielles en déterminant les équations d'évolution des combinaisons linéaires $[S] = [R] + [P]$ et $[D] = k[R] - k'[P]$. Montrer que le système tend vers l'équilibre précédemment déterminé.

Indispensable

- Écriture d'un bilan de matière, tableau d'avancement,
- définitions des vitesses, et des ordres,
- loi Arrhenius,
- but et principe de la méthode d'isolement d'Ostwald,
- carte d'identité de chaque loi de vitesse.

Traditionnelle		Formule	Systématique
ion ammonium	NH_4^+		ion ammonium
ion bicarbonate	HCO_3^-		ion hydrogénéotrioxocarbonate
ion bichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		ion heptaoxidichromate
ion borate	BO_3^{3-}		ion trioxoborate
ion bromate	BrO_3^-		ion trioxobromate
ion carbonate	CO_3^{2-}		ion trioxocarbonate
ion chlorate	ClO_3^-		ion trioxochlorate
ion chlorite	ClO_2^-		ion dioxochlorate
ion chromate	CrO_4^{2-}		ion tétraoxochromate
ion cyanure	CN^-		ion cyanure
ion dithionate	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$		ion hexaoxotétrasulfate
ion hypobromite	BrO_3^-		ion oxobromate
ion hypochlorite	ClO^-		ion oxochlorate
ion hypoiodite	IO^-		ion oxoiodate
ion iodate	IO_3^-		ion trioxoiodate
ion nitrate	NO_3^-		ion trioxonitrate
ion nitrite	NO_2^-		ion dioxonitrate
ion perchlorate	ClO_4^-		ion tétraoxochlorate
ion periodate	IO_4^-		ion tétraoxoiodate
ion permanganate	MnO_4^-		ion heptaaxomanganate
ion peroxosulfate	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$		ion octaoxodisulfate
ion phosphate	PO_4^{3-}		ion tétraoxophosphate
ion hydrogénéophosphite	HPO_3^{2-}		ion hydrogénéotrioxophosphate
ion sulfate	SO_4^{2-}		ion tétraoxosulfate
ion sulfite	SO_3^{2-}		ion trioxosulfate
ion thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		ion trioxodisulfate