

Cinétique des réactions

I- Vitesse de réaction

II- Influence de la concentration

1- Ordres partiels de réaction

2- Ordre de réaction

3- Détermination de l'ordre de réaction

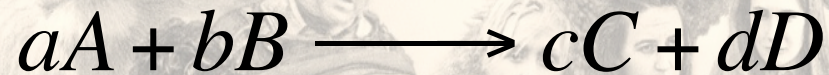
III- Influence de la température

IV- Influence des catalyseurs

V- Influence de la lumière

I- Vitesse de réaction

Pour une réaction de type :



La vitesse peut s'écrire :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

II- Influence de la concentration

1- Ordres partiels de réaction

Les ordres partiels (α , β ...) sont entiers, fractionnaires ou nuls
Ils ne peuvent être *déterminés qu'expérimentalement*

Réaction élémentaire

Les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques

Donc *l'ordre global de la réaction est égal à la moléularité* → la réaction suit la loi de Van't Hoff

La réaction se fait en *1 seule étape* réactionnelle simple

Réaction complexe

L'ordre global de la réaction est différent de la moléularité

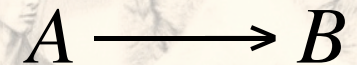
La réaction se fait en *plusieurs étapes* réactionnelles simples

II- Influence de la concentration

2- Ordre de réaction

La *vitesse*, et donc la *disparition des réactifs*, *dépend de l'ordre global de la réaction*

Réaction d'ordre 0



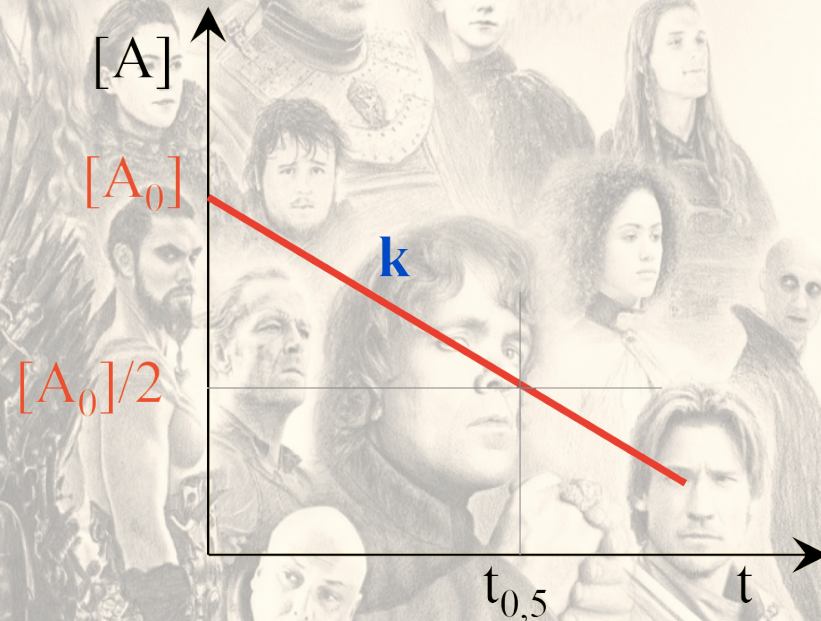
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k$$

→ la vitesse est donc *indépendante de [A]*

$$[A] = [A_0] - k \cdot t$$

$$t_{0,5} = \frac{[A_0]}{2k}$$

La diminution du réactif est linéaire !!!

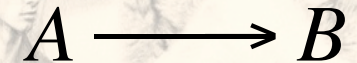


II- Influence de la concentration

2- Ordre de réaction

La *vitesse*, et donc la *disparition des réactifs*, *dépend de l'ordre global de la réaction*

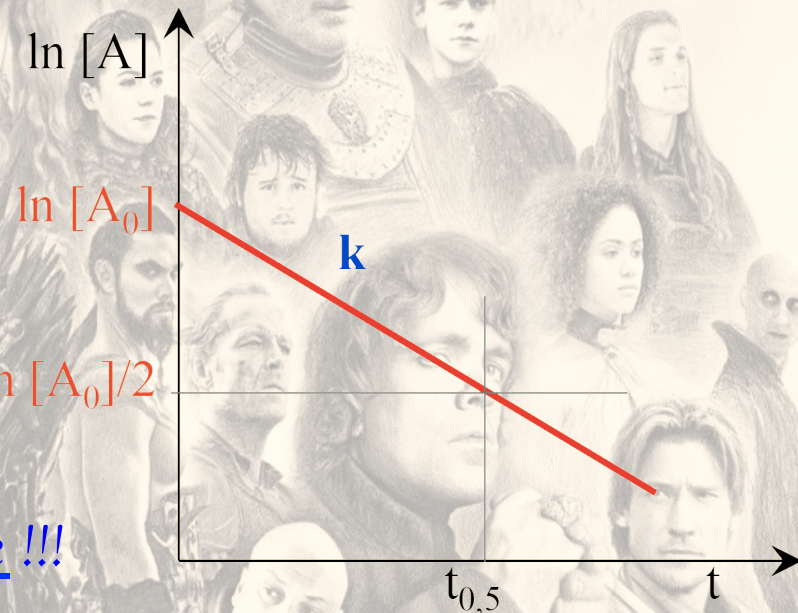
Réaction d'ordre 1



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] \rightarrow \text{la vitesse est donc } \underline{\text{dépendante de } [A]}$$

$$[A] = [A_0] e^{-k \cdot t}$$

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow t_{0,5} \text{ indépendante de } [A_0] \quad \ln [A_0]/2$$



La diminution du réactif est exponentielle !!!

II- Influence de la concentration

2- Ordre de réaction

La *vitesse*, et donc la *disparition des réactifs*, *dépend de l'ordre global de la réaction*

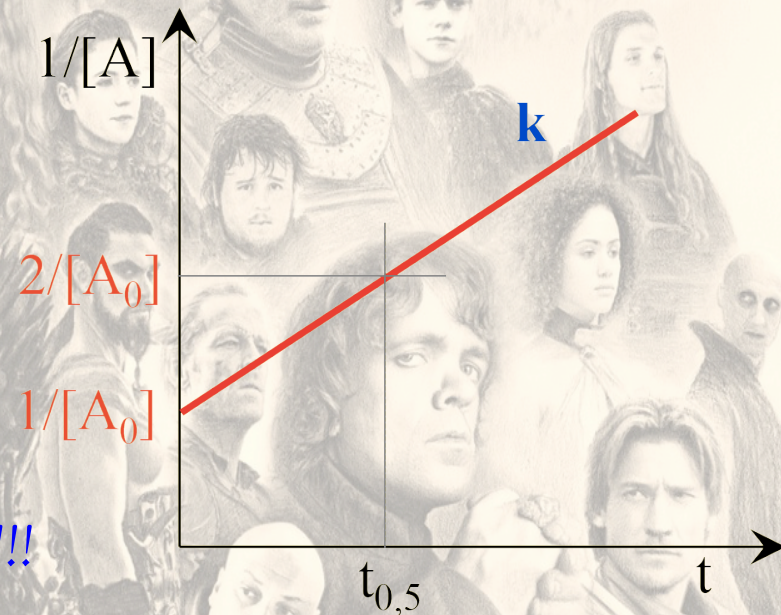


$v = k[A][B] = k[A]^2 \rightarrow$ la vitesse est donc *dépendante de [réactifs]*

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k.t$$

$$t_{0,5} = \frac{1}{k[A_0]}$$

La diminution du réactif est hyperbolique !!!



II- Influence de la concentration

3- Détermination de l'ordre de réaction



L'ordre de réaction est *déterminé uniquement par l'expérience*.

On mesure la concentration en réactif au cours du temps, puis on *trace 3 graphiques* :

- $[A] = f(t)$: si on obtient une droite = *réaction d'ordre 0*
- $\ln[A] = f(t)$: si on obtient une droite = *réaction d'ordre 1*
- $1/[A] = f(t)$: si on obtient une droite = *réaction d'ordre 2*

Quelque soit le graphique, la *pente vaudra toujours k* , la constante de vitesse

III- Influence de la température

La *température* est un *facteur déterminant* : une augmentation de la température *augmente la vitesse de réaction*

Cette augmentation de la vitesse *se fait par augmentation de la constante de vitesse k* de la réaction, par l'intermédiaire de la *relation d'Arrhénius* :

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{R.T}}$$

Calcul et signification de l'énergie d'activation

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot R \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \right)$$

C'est l'énergie qu'il faut fournir à la réaction pour qu'elle puisse avoir lieu → l'énergie fournie est *cinétique* !

IV- Influence des catalyseurs

La *catalyse* est un *facteur déterminant* : elle *augmente la vitesse de réaction*

Cette augmentation de la vitesse *se fait par augmentation de la constante de vitesse k* de la réaction, qui par la relation d'Arrhénius permet de *diminuer l'énergie d'activation* !

La catalyse homogène

Il existe une homogénéité *entre l'état du catalyseur et ceux des réactifs*

La catalyse hétérogène

L'état des catalyseurs sera *différent de celui des réactifs* → utilisé +++

L'effet catalytique est lié à :

- *l'importance de la surface de contact*, et se fait par *adsorption* des molécules à la surface du catalyseur
- *la durée de contact* entre le réactif et le catalyseur

IV- Influence de la lumière

La *lumière* est un *facteur déterminant* : elle *augmente la vitesse de réaction*

Cette augmentation de la vitesse *se fait par activation photochimique*

Il y a 2 situations possibles :

- $E_{\text{lumineuse}} < E_a \rightarrow$ l'électron n'est donc *pas éjecté*, il retombe dans son état fondamental \rightarrow *émission d'un photon*
 \rightarrow *phénomène physique*
- $E_{\text{lumineuse}} > E_a \rightarrow$ l'électron est *éjecté* \rightarrow *création d'un radical*
 \rightarrow réaction \rightarrow *phénomène chimique*

La photolyse permet de *créer deux paliers d' E_a* , de moindre intensité que le 1^{er}, *facilitant le déroulement de la réaction*

Solutions électrolytes

Équilibre des solutions

I- Dissociation des électrolytes

II- Solubilité des corps et leur précipitation

1- Définition

2- Produit de solubilité

3- Relation entre produit de solubilité et solubilité

4- Solubilité et effet d'ion commun

I- Dissociation des électrolytes

Dissociation totale

Lorsque la *totalité* de l'électrolyte AB *se dissocie* en A^+ et B^-

Dissociation partielle

Seule une partie de l'électrolyte AB se dissocie en A^+ et B^-

Coefficient de dissociation : $\alpha = \frac{\text{nbre moles dissociées}}{\text{nbre total moles en solution}}$

Ce coefficient peut donc prendre *toutes les valeurs entre 0 et 1* :

$\alpha = 1 \rightarrow$ *dissociation totale*

$0 < \alpha < 1 \rightarrow$ *dissociation partielle*

$\alpha = 0 \rightarrow$ *pas de dissociation* = corps non électrolyte

Loi de dissolution d'Ostwald : $K_{eq} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$

En jouant sur le *volume de la solution*, on *contrôle la dissociation*

II- Solubilité des corps et leur précipitation

1- Définitions



La solubilité se définit comme la *quantité maximale d'un corps* qu'on peut *dissoudre dans un volume donné de solvant*

Lorsqu'on atteint cette *quantité maximale*, on dit que la *solution est saturée*.

Si on *rajoute encore un peu de se corps* dans la solution saturée, il ne va *pas se dissoudre*, mais va *précipiter*

Cette solubilité va dépendre :

- du *corps* en lui même : extrêmement variable selon les corps
- du *solvant*
- de la *température T*

II- Solubilité des corps et leur précipitation

2- Produit de solubilité

Produit de solubilité = solubilité d'un corps, par litre de solvant donné, à température donnée → = constante pour les caractéristiques données

Pour une réaction : $A_m B_{n(s)} \rightarrow mA^{x+}_{(aq)} + nB^{y-}_{(aq)}$

Le produit de solubilité vaut : $K_s = \left(A^{x+}\right)_{eq}^m \left(B^{y-}\right)_{eq}^n$

Si $K_s < \left(A^{x+}\right)_{eq}^m \left(B^{y-}\right)_{eq}^n \rightarrow$ *les ions vont précipiter*

Si $K_s > \left(A^{x+}\right)_{eq}^m \left(B^{y-}\right)_{eq}^n \rightarrow$ *le solide va se dissoudre*

Si $K_s = \left(A^{x+}\right)_{eq}^m \left(B^{y-}\right)_{eq}^n \rightarrow$ *on est à l'équilibre*

II- Solubilité des corps et leur précipitation

3- Relation entre produit de solubilité et solubilité

Pour une réaction simple

Pour une réaction de type : $AB_{(s)} \rightarrow A^{x+}_{(aq)} + B^{y-}_{(aq)}$

La solubilité vaut : $s_{AB} = [A^{x+}] = [B^{y-}]$

Le produit de solubilité vaut : $K_s = [A^{x+}] \times [B^{y-}]$

Relation : $K_s = s^2 \Leftrightarrow s_{AB} = \sqrt{K_s}$

II- Solubilité des corps et leur précipitation

3- Relation entre produit de solubilité et solubilité

Pour une réaction complexe

Pour une réaction de type : $A_m B_{n(s)} \rightarrow m A^{x+}_{(aq)} + n B^{y-}_{(aq)}$

La solubilité vaut :

$$S_{AB} = \frac{[A^{x+}]}{m} = \frac{[B^{y-}]}{n}$$

Le produit de solubilité vaut :

$$K_s = [A^{x+}]^m \times [B^{y-}]^n$$

Relation :

$$K_s = m^m \times n^n \times s^{m+n} \Leftrightarrow S_{AB} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \times n^n}}$$

II- Solubilité des corps et leur précipitation

4- Solubilité et effet d'ion commun



L'effet d'ion commun est utilisé afin d'*éliminer un électrolyte* présent dans une solution

Dans une solution contenant des ions A^{x+} et B^{y-} , si on veut *diminuer la concentration de A^{x+}* , on va donc *rajouter* à la solution *une autre molécule* qui en se dissociant, *va donner des ions B^{y-}*

Ainsi, la *solubilité de AB va diminuer*



FIN