

## Chimie-Méthode

### Etude cinétique d'une réaction chimique

Hypothèse : la loi de vitesse est de la forme  $v = k[A]^p$ , on note  $\alpha$  le coefficient stœchiométrique du réactif A

#### THEORIE

Comment établir la loi cinétique ?

Exprimer la vitesse en fonction de la dérivé de la concentration du réactif étudié :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$

Résoudre l'équation différentielle obtenue :  $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$

Comment établir l'expression du temps de demi réaction (si A est réactif limitant) ?

Appliquer l'égalité  $[A](t_{1/2}) = \frac{[A](0)}{2}$  à la loi cinétique

#### TRAITEMENT DES DONNEES

A partir des valeurs de  $[A](t)$  : méthode intégrale

Si  $[A] = f(t)$  est une droite  $\rightarrow$  ordre 0  
Si  $\ln[A] = f(t)$  est une droite  $\rightarrow$  ordre 1  
Si  $1/[A] = f(t)$  est une droite  $\rightarrow$  ordre 2

A partir des valeurs de  $t_{1/2}$  en fonction  $[A](0)$  : méthode des temps de demi-réaction

Si  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $[A](0) \rightarrow$  ordre 0  
Si  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[A](0) \rightarrow$  ordre 1  
Si  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à  $[A](0) \rightarrow$  ordre 2

À partir des valeurs de  $v([A])$  : méthode différentielle

$\ln v = \ln k + p \ln[A]$  : p est la pente de  $\ln v(\ln[A])$  et  $\ln k$  son ordonnée à l'origine

Hypothèse : Soit une réaction du type :  $\alpha A + \beta B \rightarrow$  produits telle que  $v = k [A]^{p_1} [B]^{p_2}$

Détermination d'un ordre partiel

On fait une dégénérescence de l'ordre

Si  $[B](0) \gg [A](0)$  alors  $[B](t) \approx \text{cte} \rightarrow v = k_{\text{app}} [A]^{p_1}$ ,  
 $k_{\text{app}} = k [B](0)^{p_2}$  est la **constant apparente** de vitesse.

Détermination d'un ordre global

On part d'un mélange stœchiométrique

$\forall t, \frac{[B]}{[A]} = \frac{\beta}{\alpha} \Leftrightarrow [B] = \frac{\beta}{\alpha} [A] \Rightarrow v = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{p_2} [A]^{p_1+p_2}$

On se ramène à l'hypothèse précédente.