

Comment calculer $[A]=f(t)$ et trouver l'ordre d'une réaction ?

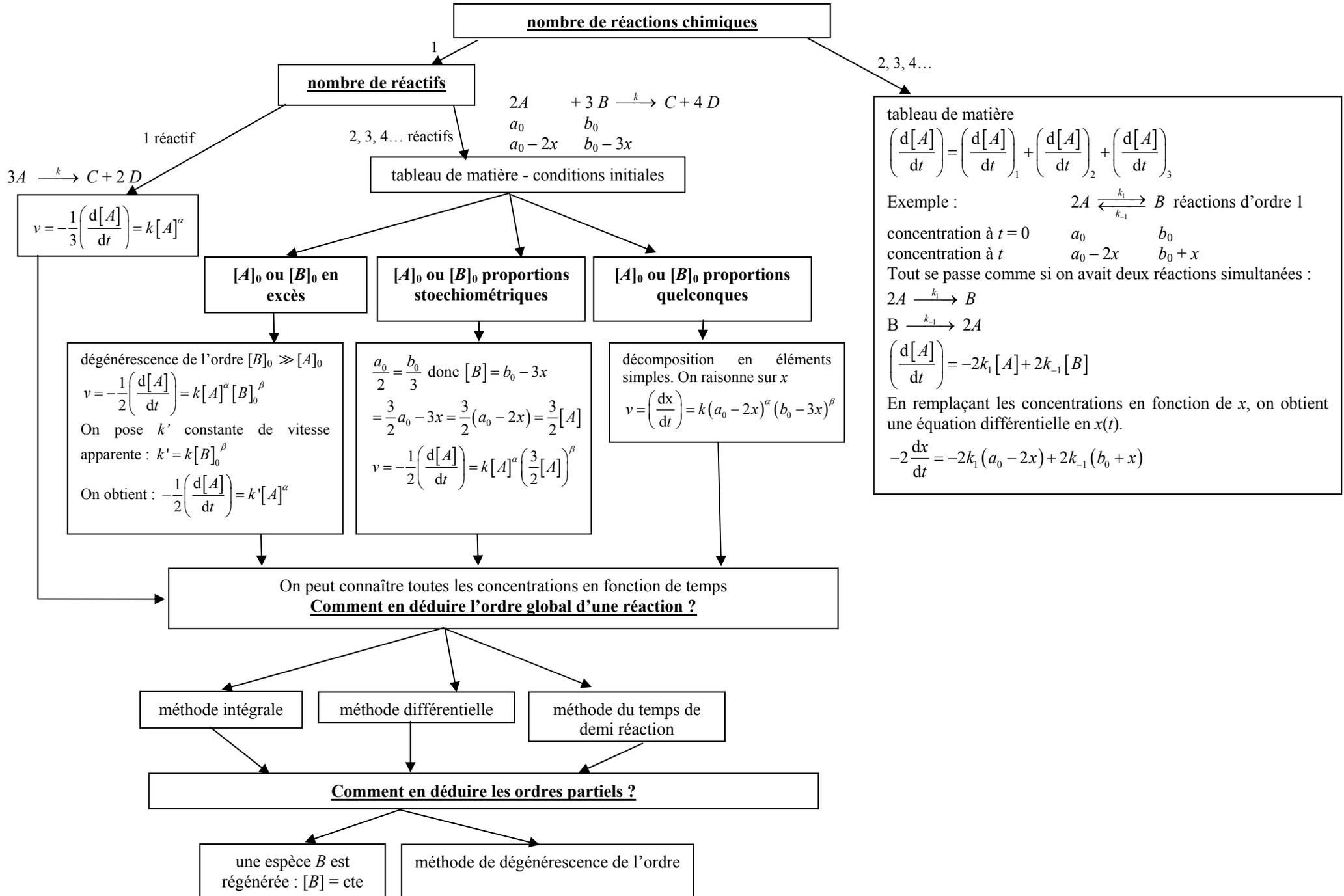


tableau de matière

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right) = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_2 + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_3$$

Exemple : $2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ réactions d'ordre 1

concentration à $t = 0$ a_0 b_0

concentration à t $a_0 - 2x$ $b_0 + x$

Tout se passe comme si on avait deux réactions simultanées :

$2A \xrightarrow{k_1} B$

$B \xrightarrow{k_{-1}} 2A$

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right) = -2k_1[A] + 2k_{-1}[B]$$

En remplaçant les concentrations en fonction de x , on obtient une équation différentielle en $x(t)$.

$$-2 \frac{dx}{dt} = -2k_1(a_0 - 2x) + 2k_{-1}(b_0 + x)$$

Méthodes de suivi d'une cinétique formelle

méthode chimique

il faut faire un **dosage** :
prélèvement avec
trempe ou dilution

méthode physique

grandeur physique
mesurée

pression

absorbance

conductivité

pH

tableau de matière en moles avec
colonne supplémentaire : **nombre total
de moles gazeuses.**
 $A \xrightarrow{k} 2 B + C$
1) Exprimer $c = [A]$ en fonction du
temps
(voir IRGANIGRAMME de cinétique
n°3 calcul de $[A]$)
2) Exprimer la pression totale p en
fonction de p_0 , c et c_0 .
3) En déduire p en fonction du temps t .

tableau de matière
 $B \xrightarrow{k} 2 C + D$
1) Exprimer $c = [B]$ en fonction du temps
(voir IRGANIGRAMME de cinétique n°3)
2) Utiliser la loi de Beer-Lambert et utiliser
certaines des relations suivantes :
 $A - A_\infty ; A_0 - A_\infty ; A - A_\infty$. On fait souvent le
quotient.
3) En déduire une relation y en fonction d'un
paramètre (t ou l'inverse de t) permettant
d'effectuer une régression linéaire.

tableau de matière
 $B \xrightarrow{k} 2 C + D$
1) Exprimer $c = [B]$ en fonction du temps
(voir IRGANIGRAMME de cinétique n°3)
2) Utiliser la loi formule de Kohlrausch et
utiliser certaines des relations suivantes :
 $\sigma - \sigma_\infty ; \sigma_0 - \sigma_\infty ; \sigma - \sigma_\infty$. On fait souvent le
quotient.
3) En déduire une relation y en fonction d'un
paramètre (t ou l'inverse de t) permettant
d'effectuer une régression linéaire.

Comment aborder un problème de cinétique ?

mécanismes réactionnels

BIEN DISTINGUER l'équation bilan : $2A + 3B \longrightarrow C + D$
du mécanisme (eq. 1, 2, 3...) avec les intermédiaires réactionnels
IR1, IR2...

cinétique formelle

voir ORGANIGRAMME cinétique 2/3

Méthodes de suivi d'une cinétique
formelle

1) choix de l'espèce définissant la
vitesse de réaction

imposé par l'énoncé

sinon choisir l'espèce qui
intervient le moins dans le
mécanisme. Exemple avec B :

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt}$$

2) Exprimer $\frac{d[B]}{dt}$ à partir du mécanisme.

3) AEQS aux IR
 $\frac{d[IR_1]}{dt} = 0; \frac{d[IR_2]}{dt} = 0...$

3) prééquilibre rapide.

Exemple : $IR_1 + B \rightleftharpoons IR_2 + C$

Ecrire la constante d'équilibre pour ce prééquilibre
rapide qui sera une des équations recherchées.

4) Exprimer v en fonction des espèces de l'équation bilan. Il faut éliminer les IR.

Méthode :

- écrire des combinaisons linéaires des équations écrites précédemment :
somme de toutes les équations, différences, somme de quelques
équations.
- Les calculs se finissent très simplement. Eventuellement par un
remplacement à la fin. Il n'y a pas d'équation du 2nd ou 3^{ème} degré à
résoudre.