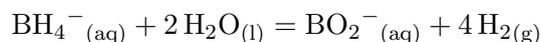


Cinétique chimique

Exemple filé : hydrolyse du tétrahydroborate



I Définitions

Réactifs	Vitesse de disparition	
	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{BH}_4^- (\text{aq})$	$-\frac{dn_{\text{BH}_4^-}}{dt}$	$-\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt}$
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$-\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$	$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

Produits	Vitesse de d'apparition	
	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{BO}_2^- (\text{aq})$	$\frac{dn_{\text{BO}_2^-}}{dt}$	$\frac{d[\text{BO}_2^-]}{dt}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{H}_2 (\text{g})$	$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}$	$\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt}$ $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$

Vitesse de la réaction :

$$\begin{aligned} \text{En } \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad v &= \frac{d\xi}{dt} \\ \text{En } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad v &= \frac{dx}{dt} \quad \text{avec } x = \frac{\xi}{V} \end{aligned}$$

Donc les vitesses de disparition et d'apparition peuvent s'écrire

$$v_{\text{BH}_4^-} = -v \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = -2v \quad v_{\text{BO}_2^-} = v \quad v_{\text{H}_2} = 4v$$

Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** d'un réactif est le temps au bout duquel la concentration de ce réactif a été divisée par 2.

II Forme de la vitesse

Loi de vitesse :

$$v = k[\text{BH}_4^-]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta$$

- α, β les **ordres partiels** de la réaction (souvent des entiers !)
- $\alpha + \beta$ l'**ordre total** de la réaction
- k la **constante de vitesse** de la réaction

Loi d'Arrhenius :

$$k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec $E_a > 0$ l'**énergie d'activation**. Un résultat direct est que les réactions sont plus rapides à haute température (k augmente avec T).

Isoler un ordre partiel, la dégénérescence de l'ordre :

Lorsqu'un réactif est présent en très grande quantité, en pratique sa concentration ne change pas. Ici ça pourrait être facilement le cas de l'eau. On peut donc réécrire

$$[\text{H}_2\text{O}] \simeq [\text{H}_2\text{O}]_0 \implies v \simeq k_{app}[\text{BH}_4^-]^\alpha$$

Avec $k_{app} = k[\text{H}_2\text{O}]_0^\beta$ la **constante de vitesse apparente**.

Pour alléger les notations, on utilisera désormais $c = [\text{BH}_4^-]$.

Isoler l'ordre total, les proportions stœchiométriques :

Lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométrique (ici $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2[\text{BH}_4^-]_0$) alors on a

$$\begin{cases} c(t) = c_0 - x \\ [\text{H}_2\text{O}](t) = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 2x = 2c(t) \end{cases} \implies v = k_{app}c^{\alpha+\beta}$$

Avec $k_{app} = 2^\beta k$ la **constante de vitesse apparente**.

III Méthodes de détermination des constantes

On suppose ici que l'on a mesuré la concentration en BH_4^- au cours du temps dans une situation où l'eau est en excès (dégénérescence de l'ordre), de sorte que

$$v = k_{app}c^\alpha$$

Et on cherche à déterminer k_{app} et l'ordre partiel α .

t (min)	0	2.0	2.4	5.0	10	15	20	30
c (mmol · L ⁻¹)	1.50	1.44	1.43	1.35	1.23	1.11	1.00	0.82

Méthode différentielle :

On a $v = -\frac{dc}{dt}$, donc il suffit numériquement de dériver la courbe de $c(t)$ pour obtenir $v(t)$. On trace alors $\ln v$ en fonction de $\ln c$:

$$\ln v = \ln k_{app} + \alpha \ln c$$

Ce qui devrait nous donner une droite dont la pente est α et l'ordonnée à l'origine $\ln k_{app}$.

Mais le calcul numérique de la dérivée est peu précis : il faudrait une courbe continue pour accéder à la dérivée... Les logiciels lissent les courbes mais, le calcul restera toujours tenté d'une grosse erreur.

Méthode intégrale :

Dans cette méthode, on va faire trois hypothèses : celle d'un ordre 0, puis ordre 1 et en fin 2. Dans chacun des cas, on vérifiera la cohérence avec les mesures pour déterminer laquelle est la plus crédible.

$$\text{Ordre 0 : } v = -\frac{dc}{dt} = k_{app} \implies c = c_0 - k_{app} t$$

$$\text{Ordre 1 : } v = -\frac{dc}{dt} = k_{app}c \implies \ln c = \ln c_0 - k_{app} t$$

$$\text{Ordre 2 : } v = -\frac{dc}{dt} = k_{app}c^2 \implies \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_{app} t$$

Donc on trace les trois graphs suivants :

- c en fonction de t
- $\ln c$ en fonction de t
- $\frac{1}{c}$ en fonction de t

Celui qui donne la meilleure régression linéaire nous donne l'information sur l'ordre α ! On peut ensuite en déduire k_{app} .

Méthode des temps de demi-réaction :

Un peu selon le même raisonnement, on peut étudier le comportement du temps de demi-réaction en fonction de l'ordre

Ordre	$t_{1/2}$
0	$\frac{c_0}{2k_{app}}$
1	$\frac{\ln 2}{k_{app}}$
2	$\frac{1}{k_{app}c_0}$

De même, en traçant $t_{1/2}$ en fonction de c_0 si on a une fonction affine, alors l'ordre est de 0, si c'est une constante alors l'ordre est 1. Par contre si le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/c_0$ est une droite alors, il s'agit d'un ordre 2.