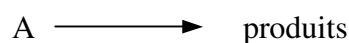


3.4 Équation de vitesse intégrée

Cette équation nous sera très utile car elle permettra de suivre l'évolution de la concentration des réactifs en fonction du temps. Elle s'obtient en intégrant la loi de vitesse différentielle.

Équation de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre 1.

Prenons le cas d'une réaction d'ordre 1 impliquant un réactif:



$$v = \frac{-d[A]}{d[t]} = k[A]^1$$

Ici la vitesse est exprimée avec la notation de la dérivée. En intégrant d'un temps $t = 0$ à un temps t :

$$\frac{-d[A]}{[A]} = k d[t]$$

$$\text{On obtient: } \ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

$[A]$ = concentration de A en mol/L au temps t

k = constante de vitesse

t = temps

$[A]_0$ = concentration de A au temps initial

En tenant compte des propriétés des logarithmes, la relation peut prendre la forme suivante:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Exemple: Utilisation de la loi de vitesse intégrée.

Pour la réaction:



la constante de vitesse est de $6,93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

a) Calculez la concentration de N_2O_5 qui reste après deux minutes de réaction si sa concentration initiale était de $0,1 \text{ mol/L}$.

Réponse: $0,0435 \text{ mol/L}$

b) Déterminez le temps pour que la concentration de $[\text{N}_2\text{O}_5]$ dans le milieu réactionnel devienne $0,05 \text{ mol/L}$.

Réponse: 100s

c) À quel moment la concentration de $[\text{NO}_2]$ sera-t-elle de $0,14 \text{ mol/L}$.

Réponse: 174 s

Temps de demi-réaction (demi-vie).

Par définition, le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour que la concentration d'un réactif devienne la moitié de la concentration initiale.

$$\text{à } t_{1/2} \quad [\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{2}$$

À partir de la loi de vitesse intégrée, on peut évaluer le temps de demi-réaction. Il s'agit de remplacer t par $t_{1/2}$ et $[A]$ par $[A]_0/2$

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$-0,693 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

On voit, selon cette relation, que le temps de demi-réaction d'une réaction donnée d'ordre 1 est constant.

Connaissant k , on peut évaluer $t_{1/2}$ ou connaissant $t_{1/2}$ on peut évaluer k .

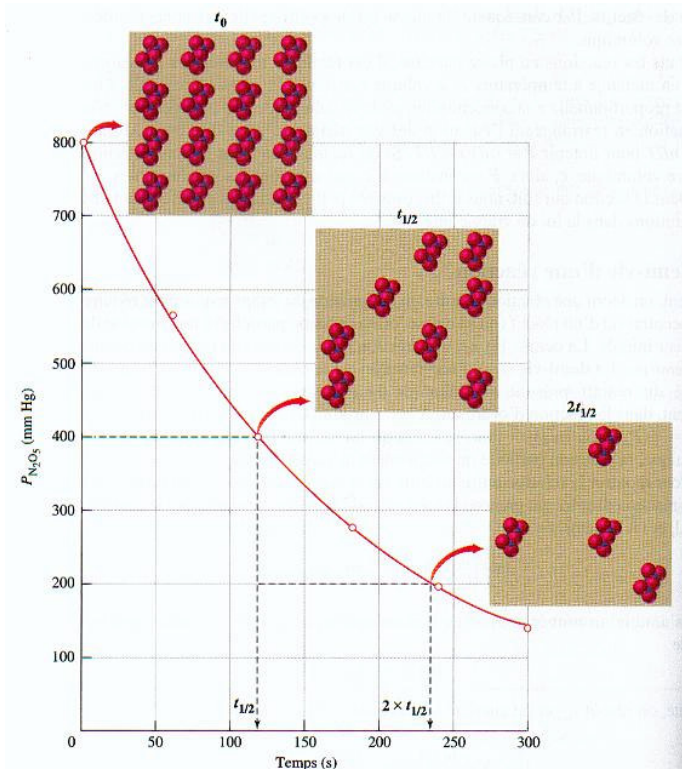


Illustration du concept du temps de demi-réaction pour la décomposition du N_2O_5 .

La pression initiale dû au N_2O_5 est de 800 mm de Hg. À $t_{1/2}$ (approximativement 120 s) la pression est tombée à 400 mm de Hg. À $2 \times t_{1/2}$ la pression est de 200 mm de Hg et ainsi de suite.

Exemple: Pour la réaction:



On a trouvé expérimentalement que la réaction est d'ordre 1 et que la constante de vitesse est $6,9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- Écrivez la loi de vitesse différentielle et la loi de vitesse intégrée de cette réaction.
- Calculez le temps de demi-réaction.
- Calculez le temps qu'il faut à cette réaction pour qu'elle soit complétée à 87,5%.

Réponse: b) 10 s et c) 30 s

Réactions nucléaires

Les réactions nucléaires se produisent à l'intérieur du noyau de l'atome. Il en existe plusieurs types dont une, la désintégration α (alpha), qui correspond à l'émission d'un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$ (particule α). Dans l'équation qui suit on ne représente que les noyaux.



Remarque: Cette équation ne tient pas compte des charges + des protons. Par exemple la particule ${}^4_2\text{He}$ (α) est constituée de deux protons et deux neutrons, elle possède donc 2 charges positives.

Cette réaction nucléaire est une réaction d'ordre 1. L'équation de désintégration radioactive prend la forme:

$$\ln X = -kt + \ln X_0$$

X: le nombre de noyaux au temps t

k: constante de désintégration (constante de vitesse)

X_0 : le nombre de noyaux au temps $t = 0$

k est déterminé à partir du $t_{1/2}$ que l'on retrouve dans des ouvrages spécialisés ou sur le tableau périodique pour quelques isotopes radioactifs.

Remarque: Pour un même élément, le nombre de noyaux est proportionnel à la masse.
On: peut utiliser des masses à la place du nombre de noyaux(X).

Exemple: Soit un échantillon contenant 1,00 g d'uranium 238, un isotope qui subit une désintégration α . Combien d'années seront nécessaires pour qu'il ne reste que 0,40 g de cet isotope?

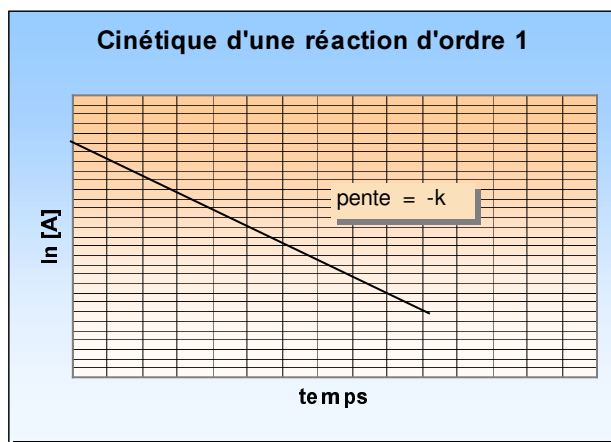
Réponse: $5,9 \times 10^9$ années

Exercice: Un échantillon de thorium 230 pur pesant 4,0 g subit une désintégration α . Après une période de 500 ans, déterminez la masse de thorium présente. Quel autre élément sera présent. Sur le tableau périodique, le $t_{1/2}$ est de $7,7 \times 10^4$ années.

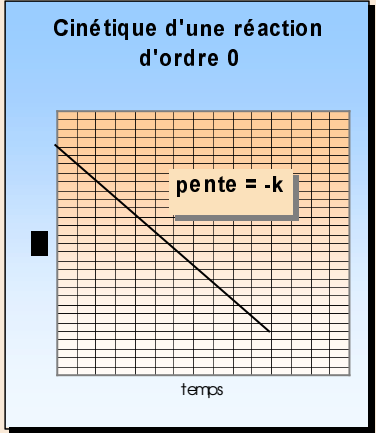
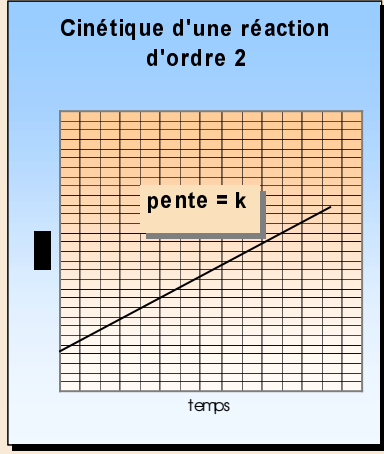
Réponse: 3,982 g et Ra 226

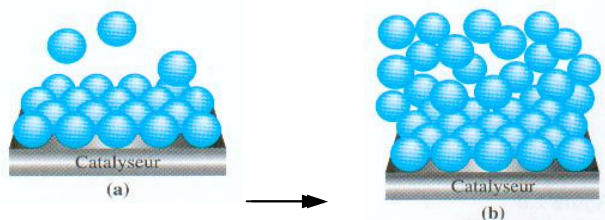
Graphique de la loi de vitesse intégrée réaction ordre 1.

$$\begin{array}{l} \ln [A] = -kt + \ln [A]_0 \\ y = mx + b \end{array}$$



Équation de vitesse intégrée pour une réaction d'ordre 0 et 2.

ordre 0	ordre 2
équation chimique $A \longrightarrow \text{produits}$	équation chimique $A \longrightarrow \text{produits}$
loi de vitesse différentielle $v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0$	loi de vitesse différentielle $v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$
loi de vitesse intégrée $[A] = -kt + [A]_0$	loi de vitesse intégrée $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
temps de demi-réaction $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	temps de demi-réaction $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
<div style="border: 2px solid black; padding: 10px; background-color: #ADD8E6; width: fit-content; margin: auto;"> <p style="text-align: center; margin: 0;">Cinétique d'une réaction d'ordre 0</p>  </div>	<div style="border: 2px solid black; padding: 10px; background-color: #ADD8E6; width: fit-content; margin: auto;"> <p style="text-align: center; margin: 0;">Cinétique d'une réaction d'ordre 2</p>  </div>



Réactions d'ordre 0. (a) Dans le cas d'une réaction catalysée à la surface d'un solide (platine), seule la surface disponible influe sur la vitesse de réaction. (b) Peu importe la concentration de réactifs, la surface du catalyseur étant saturée, la vitesse de

3.5 Équations de vitesse: résumé

Voir le volume page 121-122

3.6 Mécanismes réactionnels

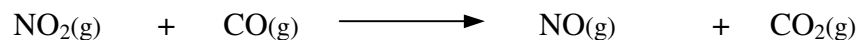


Un **mécanisme réactionnel** est une suite d'étapes élémentaires au cours desquelles les réactifs se transforment finalement en produit

Une **étape** (réaction) **élémentaire** représente, à l'échelle moléculaire, une transformation réelle d'un réactif en produit suite à une collision. On utilise aussi le terme **processus élémentaire**.

Exemple 1:

Soit la réaction:



Expérimentalement on trouve la vitesse de la réaction:

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

Il s'agit de proposer un mécanisme de réaction qui doit être conforme à l'expression de vitesse ci-dessus et à la stœchiométrie de la réaction.