

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Physique

Chapitre 1 :

Cinétique chimique

Cécile VANHAVERBEKE

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Introduction

- Qualitativement, on remarque qu'il existe :
 - des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage
 - et des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.
- La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions
 - Introduction de la variable **temps**

Objectifs de ce cours

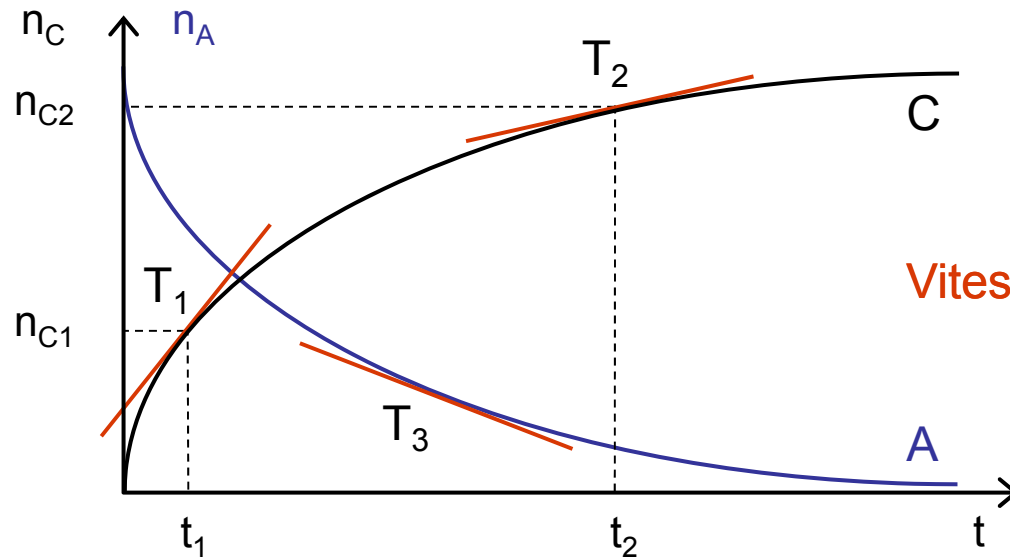
- Savoir définir et déterminer les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit
- Savoir définir la vitesse de réaction et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces
- Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques :
 - Savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique, la dégénérescence de l'ordre
 - Loi empirique d'Arrhenius, énergie d'activation
- Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction

1. Vitesse de réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition



Interprétation graphique des vitesses de formation et de disparition



Les vitesses de formation et de disparition sont proportionnelles à la pente de la tangente à la courbe.

Vitesse de disparition = pente

Variation dans le temps des quantités de matière du produit C et du réactif A

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

Définitions : vitesses instantanées (à un instant t)

Vitesse de formation des produits C et D : \mathcal{V}_{fC} et \mathcal{V}_{fD}

$$\mathcal{V}_{fC}(t) = + \frac{dn_C}{dt}$$

$$\mathcal{V}_{fD}(t) = + \frac{dn_D}{dt}$$

Vitesse de disparition des réactifs A et B : \mathcal{V}_{dA} et \mathcal{V}_{dB}

$$\mathcal{V}_{dA}(t) = - \frac{dn_A}{dt}$$

$$\mathcal{V}_{dB}(t) = - \frac{dn_B}{dt}$$

→ Exprimées **en mol.s⁻¹** (ou mol.min⁻¹, mol.h⁻¹)

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

On peut aussi définir d'autres vitesses :

– Vitesse moyenne : \mathcal{V}_{moy}

- Formation du produit C entre t_1 et t_2

$$\mathcal{V}_{\text{f moy}}(\text{C}) = \frac{n_{\text{C}2} - n_{\text{C}1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_{\text{C}}}{\Delta t}$$

- Disparition du réactif A entre t_1 et t_2

$$\mathcal{V}_{\text{d moy}}(\text{A}) = -\frac{(n_{\text{A}2} - n_{\text{A}1})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n_{\text{A}}}{\Delta t}$$

– Vitesse initiale : \mathcal{V}_i ou \mathcal{V}_0 au temps $t=0$

Avancement de la réaction (rappels) : ξ

	αA	+	βB	=	γC	+	δD
Etat initial	$n_A(t=0)$		$n_B(t=0)$		$n_C(t=0)$		$n_D(t=0)$
Etat instant t	$n_A(0) - \alpha \xi$		$n_B(0) - \beta \xi$		$n_C(0) + \gamma \xi$		$n_D(0) + \delta \xi$

$$\xi = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{\alpha} = \frac{n_B(0) - n_B(t)}{\beta} = -\frac{n_C(0) - n_C(t)}{\gamma} = -\frac{n_D(0) - n_D(t)}{\delta}$$

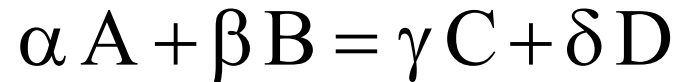
Dérivée de l'avancement par rapport au temps en fonction de n_A :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{(n_A(0) - n_A(t))}{\alpha} \right) = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A(t)}{dt}$$

Dérivée de l'avancement par rapport au temps en fonction de n_C :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(-\frac{(n_C(0) - n_C(t))}{\gamma} \right) = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_C(t)}{dt}$$

1.2. Vitesse de réaction



Les variations des quantités de matière des différents constituants ne sont pas indépendantes mais proportionnelles.

Mais attention :

$$\mathcal{V}_{dA} = -\frac{dn_A}{dt} \neq \mathcal{V}_{dB} = -\frac{dn_B}{dt} \neq \mathcal{V}_{fC} = +\frac{dn_C}{dt} \neq \mathcal{V}_{fD} = +\frac{dn_D}{dt}$$

1.2. Vitesse de réaction

Les vitesses de disparition et de formation sont proportionnelles entre elles de la manière suivante :

$$\frac{1}{\alpha} \mathcal{V}_{\text{dA}} = \frac{1}{\beta} \mathcal{V}_{\text{dB}} = \frac{1}{\gamma} \mathcal{V}_{\text{fC}} = \frac{1}{\delta} \mathcal{V}_{\text{fD}}$$

D'où :

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{dn_{\text{A}}}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_{\text{B}}}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_{\text{C}}}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{dn_{\text{D}}}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Définition

Vitesse de réaction : \mathcal{V}

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt}$$

en mol.s⁻¹
(ou mol.h⁻¹...)

On a donc aussi:

$$\mathcal{V} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_{\text{A}}}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_{\text{B}}}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{dn_{\text{C}}}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{dn_{\text{D}}}{dt}$$

1.3. Vitesses volumiques

En pratique, on préfère utiliser une définition de la vitesse de réaction indépendante de la quantité de matière que contient le système :

Définition

Vitesse volumique de la réaction : v

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

en mol.L⁻¹.s⁻¹
(ou mol.L⁻¹.h⁻¹...)

ATTENTION de ne pas confondre v et \mathcal{V}

Relation liant v et \mathcal{V} :

$$v = \frac{\mathcal{V}}{V}$$

Pour le produit C : $\mathcal{V} = + \frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt}$

$$\text{Donc : } v = \frac{\mathcal{V}}{V} = \frac{1}{\gamma V} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = v$$

1.3. Vitesses volumiques (suite)

On peut donc définir la vitesse volumique v de la réaction en fonction des concentrations des différents constituants :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

De même pour les vitesses volumiques de disparition et de formation :

$$v_{fC}(t) = \frac{\mathcal{V}_{fC}(t)}{V} = +\frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} \quad v_{fD}(t) = +\frac{d[D]}{dt}$$

$$v_{dA}(t) = -\frac{d[A]}{dt} \quad v_{dB}(t) = -\frac{d[B]}{dt}$$

On a donc :

$$v = \frac{1}{\alpha} v_{dA} = \frac{1}{\beta} v_{dB} = \frac{1}{\gamma} v_{fC} = \frac{1}{\delta} v_{fD}$$

1.4. Facteurs cinétiques

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

- les concentrations des réactifs
- la température du milieu
- l'éclairement
- la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs)

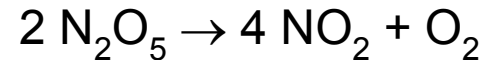
2. Le facteur concentration : lois de vitesse

- 2.1. Loi de vitesse : définition

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

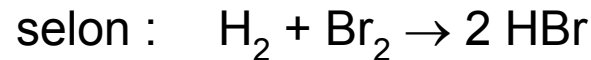
- 2.2. Exemples de lois de vitesse

- La vitesse de décomposition, en phase gazeuse ou en solution, du pentaoxyde de diazote selon :



obéit à la relation : $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^1$

- Pour la réaction, en phase gazeuse, du dihydrogène avec le dibrome selon :



la vitesse de formation de HBr est donnée par : $v = k \frac{[\text{H}_2]^1 \cdot [\text{Br}_2]^2}{k'[\text{Br}_2]^1 + k''[\text{HBr}]^1}$

2.3. Cas général : Réaction avec ou sans ordre

Une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

k : constante de vitesse de la réaction

p, q : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B

p+q = n : ordre global de la réaction

Pas de lien entre les coefficients stoechiométriques et les ordres partiels
exemple pour la réaction : $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

la vitesse s'exprime : $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$

3. Le facteur température

3.1. Constante de vitesse

Dans l'expression de la vitesse :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

- k est indépendant des concentrations et du temps
- k dépend de la réaction étudiée et de la température

Pour une réaction d'ordre global (p+q), on a : $k = \frac{v}{[A]^p \cdot [B]^q}$

L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global n = 0 : $k = \frac{v}{[A]^0 \cdot [B]^0} \Rightarrow k \text{ en mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ordre global n = 1 : $k = \frac{v}{[A]^1 \cdot [B]^0} \Rightarrow k \text{ en s}^{-1}$

Ordre global n = 2 : $k = \frac{v}{[A]^1 \cdot [B]^1} \Rightarrow k \text{ en L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3.2. Loi semi-empirique d'Arrhenius

- Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température.

⇒ k est une fonction **croissante** de la température

- Loi d'Arrhenius :
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$
 - E_a : énergie d'activation en kJ.mol^{-1}
 - R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 - T : température absolue (en K)

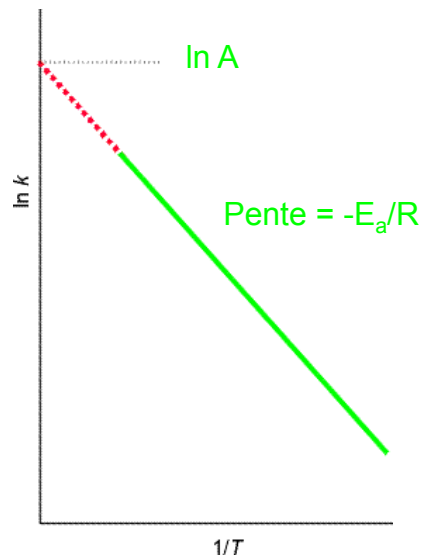
3.2. Loi semi-empirique d'Arrhenius (suite)

En intégrant cette expression par rapport à T (en supposant que E_a est indépendant de T), on obtient deux autres expressions de la loi d'Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1) \quad \text{et}$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

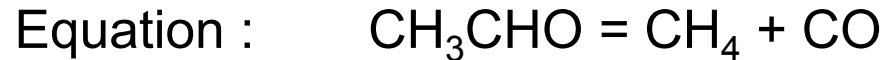


A est appelé facteur pré-exponentiel d'Arrhenius

Si on trace $\ln k = f(1/T)$:
droite de pente $-E_a/R$

3.2. Loi semi-empirique d'Arrhenius

Exemple : constante de vitesse de l'hydrolyse de l'éthanal



d'ordre 2 : $v = k(T) \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

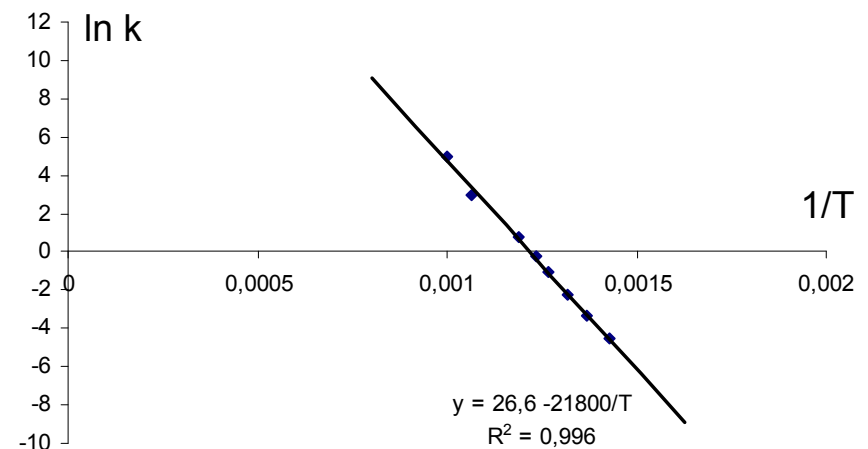
T (K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Loi d'Arrhenius : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Si on trace $\ln k = f(1/T)$:
droite d'équation : $\ln k = 26,6 - 21800 / T$

Donc : $A = e^{26,6} = 3,57 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Et $E_a = 21800 \cdot 8,314 = 181 \text{ kJ.mol}^{-1}$



3.3. Variation de la vitesse avec la température

- Soit une réaction dont la loi de vitesse s'exprime par :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad \text{dans le domaine de température considéré}$$

$$\text{à la température } T_1 : \quad v_1 = k_1 \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

$$\text{à la température } T_2 : \quad v_2 = k_2 \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

$$\text{D'où :} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 \cdot [A]^p \cdot [B]^q}{k_1 \cdot [A]^p \cdot [B]^q} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)}$$

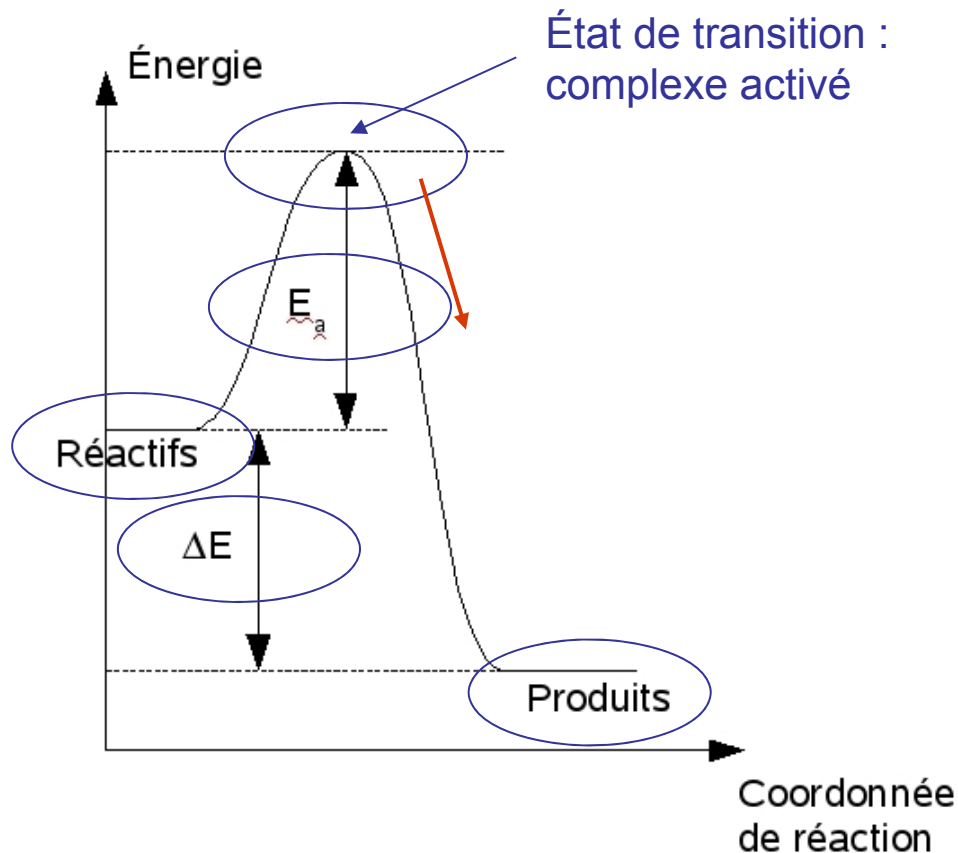
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\text{On a donc :} \quad E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Cette expression permet de calculer E_a quand on connaît les constantes de vitesse à 2 températures différentes.

3.4. Interprétation des paramètres : Energie d'activation

Profil de l'énergie potentielle d'une réaction élémentaire



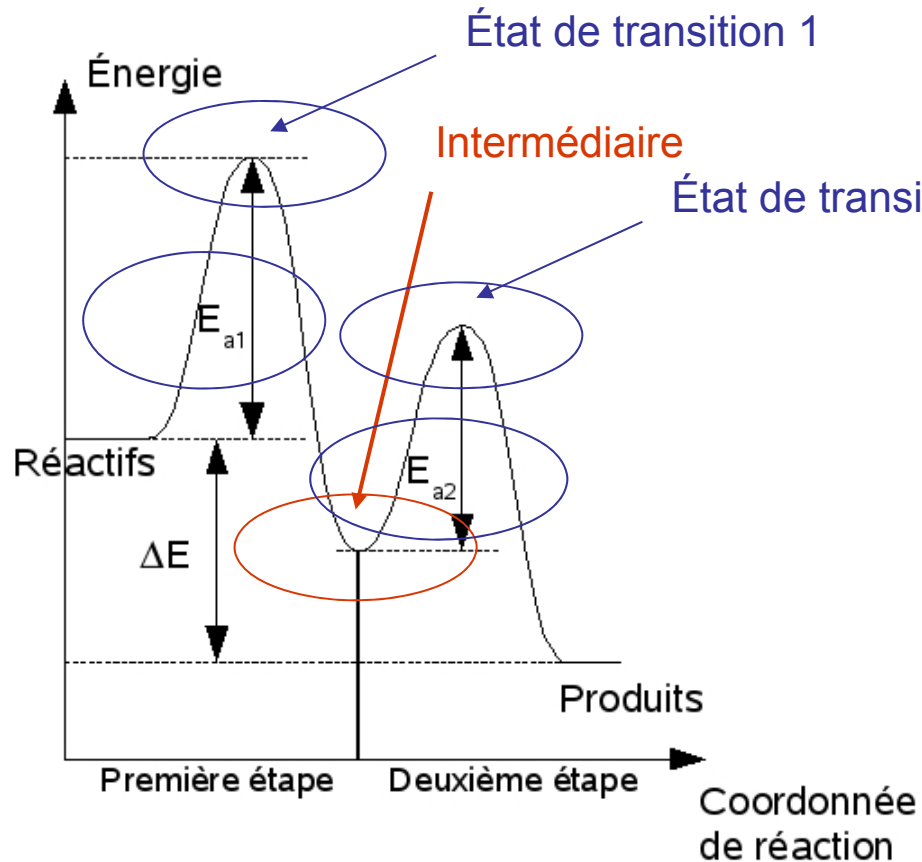
Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques

$$\underline{\Delta E} = E_{p \text{ final}} - E_{p \text{ initial}}$$

$$= \left[\text{Somme des énergies des liaisons rompues} \right] - \left[\text{Somme des énergies des liaisons formées} \right]$$

3.4. Interprétation des paramètres : Energie d'activation (suite)

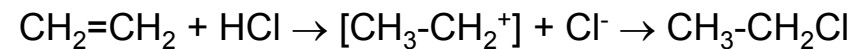
Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction complexe** :
2 états de transition ou plus



Différence entre état de transition et intermédiaire :

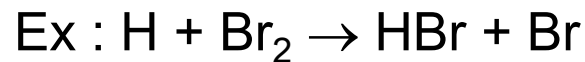
- Etat de transition :
Espèce imaginaire,
impossible à isoler
- Intermédiaire :
Espèce pouvant être
caractérisée et ayant
une durée de vie

Exemple :

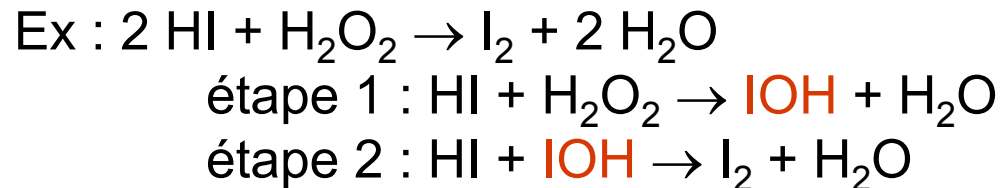


3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse

- **Molécularité** : nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) participant à une réaction.
- **Réaction élémentaire** : réaction se déroulant en une seule étape



- **Réaction complexe** : suite de réactions élémentaires successives



IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

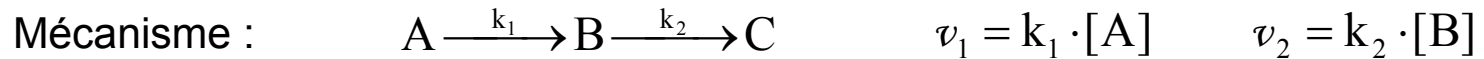
3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse et mécanismes Etape cinétiquement déterminante

- Exemple : $2 \text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$
Mécanisme : $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$ (lente)
 $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$
Loi de vitesse : $v = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$

- Définition :
La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape la plus lente. Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

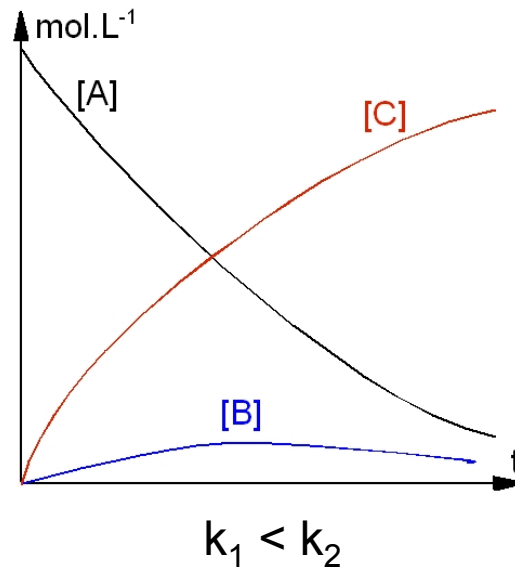
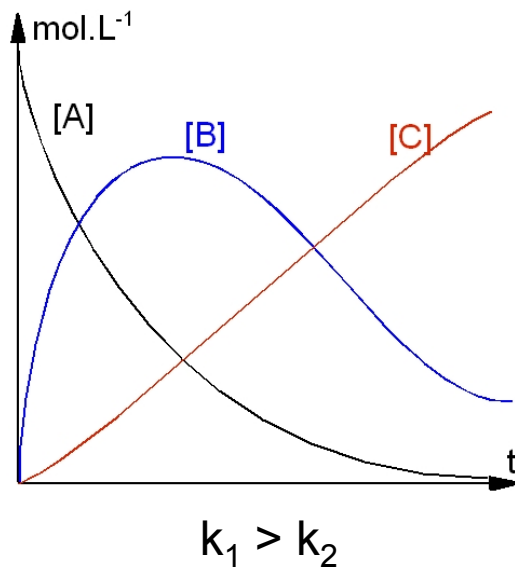
3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse et mécanismes La cinétique des réactions successives

- Premier cas : $A \longrightarrow C$



Vitesses de variation des concentrations de A, B et C :

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 \cdot [A] \quad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \quad \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B]$$



Dans le cas $k_1 < k_2$:
approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) :

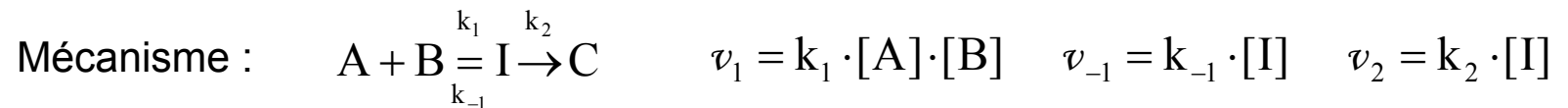
$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] = 0$$

$$k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A] = v_1$$

3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse et mécanismes. La cinétique des réactions successives (suite)

- Deuxième cas : $A + B \rightarrow C$ avec $k_1 \gg k_2$



A l'équilibre : $v_1 = v_{-1}$

D'où : $\frac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [I] - k_2 \cdot [I]$

Dans l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) pour I :

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad \text{D'où :} \quad k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_{-1} \cdot [I] \quad \text{et} \quad [I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B]$$

La vitesse de formation de C peut alors s'exprimer par :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [I] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$$

3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse et mécanismes : illustration

La renaturation d'une double hélice d'ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :



Donner l'expression de la vitesse d'apparition (formation) de l'ADN dans le cas où on applique l'AEQS à l'hélice instable (cas 1), puis dans l'hypothèse supplémentaire où l'on considère l'équilibre comme très rapide (cas 2).

- Cas 1 : AEQS appliquée à l'hélice instable.

– Vitesses : $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$ $v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{ADN}^*]$ $v_2 = k_2 \cdot [\text{ADN}^*]$

– AEQS pour ADN^* : $\frac{d[\text{ADN}^*]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [\text{ADN}^*] - k_2 \cdot [\text{ADN}^*] = 0$ (1)

– vitesse d'apparition de l'ADN : $v_{\text{app}}(\text{ADN}) = \frac{d[\text{ADN}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{ADN}^*] = v_2$

– or d'après (1) : $k_1 \cdot [A] \cdot [B] = (k_{-1} + k_2) \cdot [\text{ADN}^*] \Rightarrow [\text{ADN}^*] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} + k_2}$

– donc : $v_{\text{app}}(\text{ADN}) = k_2 \cdot [\text{ADN}^*] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B]$

3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse et mécanismes : illustration (suite)

La renaturation d'une double hélice d'ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :



Donner l'expression de la vitesse d'apparition de l'ADN dans le cas où on applique l'AEQS à l'hélice instable (cas 1), puis dans l'hypothèse supplémentaire où l'on considère l'équilibre comme très rapide (cas 2).

- Cas 2 : L'étape 2 est l'étape cinétique déterminante.

- étape 2 cinétiquement déterminante : $k_2 \ll k_1$ et $k_2 \ll k_{-1}$

- vitesse d'apparition de l'ADN : $v_{\text{app}}(\text{ADN}) = k_2 \cdot [\text{ADN}^*] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B]$

- devient $v_{\text{app}}(\text{ADN}) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$

Remarque : comme l'équilibre est rapide, on peut supposer que A, B et ADN* sont en équilibre :

$$K = \frac{[\text{ADN}^*]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{car} \quad v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] = v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{ADN}^*]$$

4. Théorie cinétique des gaz

Pourquoi k dépend de R constante des gaz parfaits ?

- 4.1. Généralités

La théorie cinétique des gaz rend compte des propriétés macroscopiques des gaz (température, pression, volume...) à partir de leur comportement à l'échelle microscopique.

Le gaz y est décrit comme un milieu constitué de particules (atomes ou molécules) :

- très éloignées les unes des autres
- se déplaçant en continu, aléatoirement à très grandes vitesses et en ligne droite
- et entrant fréquemment en collisions (parfaitement élastiques)

4.1. Energie cinétique et vitesse moyennes

Les molécules d'un gaz sont en mouvement :

- Energie cinétique : $E = \frac{1}{2}mv^2$ m : masse de la particule
d'une particule v : vitesse de la particule
- Pour l'ensemble des particules : $\bar{E} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ $\overline{v^2}$: moyenne des
Energie cinétique **moyenne** : carrés des vitesses

→ dépend uniquement de la température :

$$\bar{E} = \frac{3}{2}k_B T$$

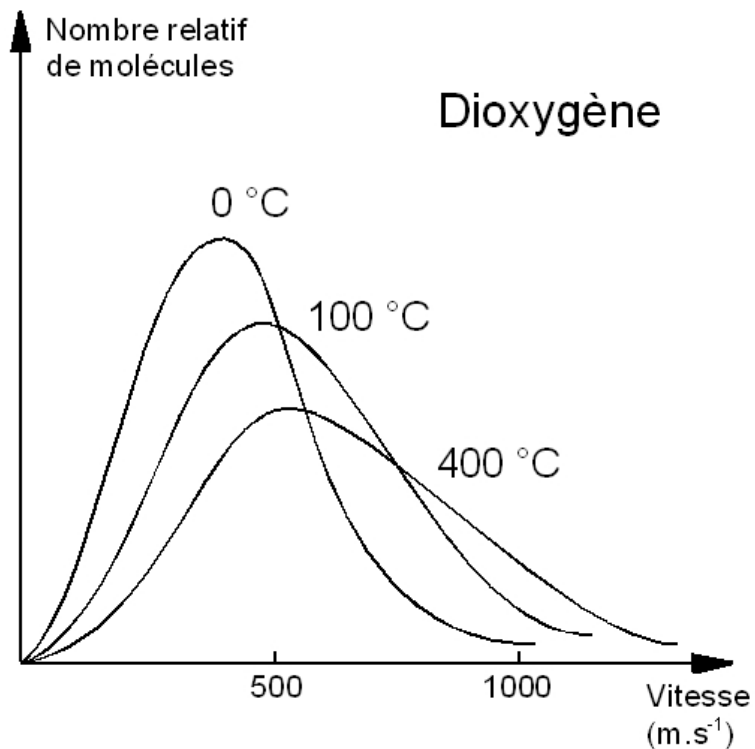
k_B : constante de Boltzmann
 $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

- A T donnée, les molécules de 2 gaz différents n'ont pas la même vitesse moyenne.

Exemple de vitesse moyenne pour l'argon : $\bar{v} = 380 \text{ m.s}^{-1}$

4.2. Distribution de la vitesse entre les molécules

A un instant donné, et à une température donnée, les molécules d'un gaz n'ont pas toutes la même énergie cinétique.



Quand T augmente, davantage de molécules possèdent une grande vitesse.

Distributions de Maxwell-Boltzmann

4.3. Modèle cinétique et lois des gaz parfaits

Modèle cinétique :

$$\rightarrow PV = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot N_A \cdot \overline{v^2}$$

n : nombre de moles

m : masse des molécules

N_A : nombre d'Avogadro

$\overline{v^2}$: moyenne des carrés des vitesses

V : volume ; P : pression

Nous avons vu que : $\overline{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ d'où $m \overline{v^2} = 3 k_B T$

Donc : $PV = \frac{1}{3} n \cdot N_A \cdot 3 \cdot k_B \cdot T = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot T$

Or pour un gaz parfait : $PV = n \cdot R \cdot T$

On retrouve donc : $R = N_A \cdot k_B$

5. Réactions d'ordre simple

- 5.1. Généralités

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre p par rapport au constituant A
- et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants

– La vitesse volumique v est par définition :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \quad (1)$$

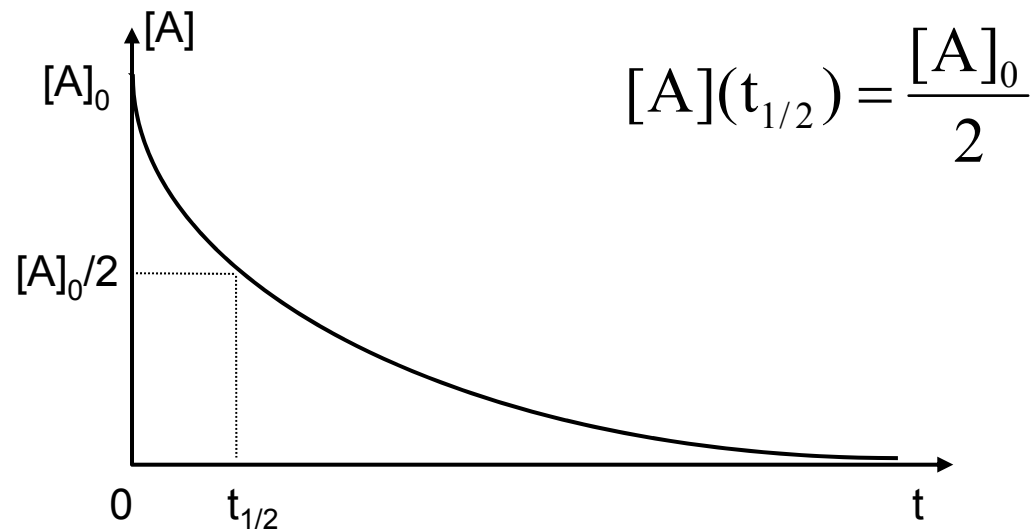
– Par définition de l'ordre : $v = k \cdot [A]^p \quad (2)$

- On en déduit l'équation différentielle : $-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$
- dont la résolution fournit la relation : $[A] = f(t)$

5.2. Temps de demi-réaction

- **Définition :**

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.



5.3. Réaction d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs

Les définitions de la vitesse v et de l'ordre : $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 \cdot [B]^0 = k$

conduisent à l'équation différentielle : $\frac{d[A]}{dt} = -\alpha \cdot k$

⇒ Pour une réaction d'ordre 0, k est donc homogène au quotient d'une concentration par un temps ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour exprimer la concentration de A en fonction du temps, on sépare les variables :

$$d[A] = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

et on intègre entre l'instant $t=0$ et l'instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$[[A]]_{[A]_0}^{[A]} = [A] - [A](0) = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t - (-\alpha \cdot k \cdot 0) = -\alpha \cdot k \cdot t$$

On note $[A](0) = [A]_0$

d'où

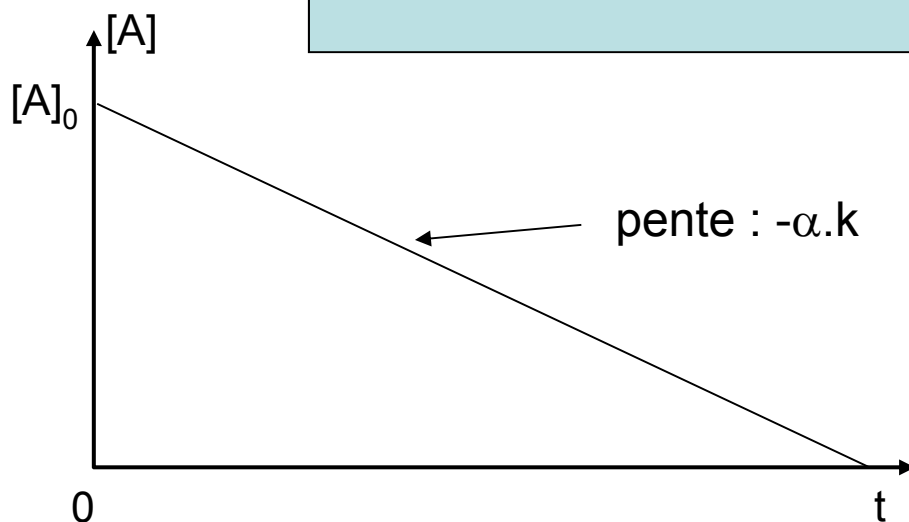
$$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

5.3. Réaction d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs (suite)

On obtient de même pour le réactif B : $[B] = [B]_0 - \beta \cdot k \cdot t$

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs, les concentrations des réactifs sont des fonctions affines décroissantes du temps :

$$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$



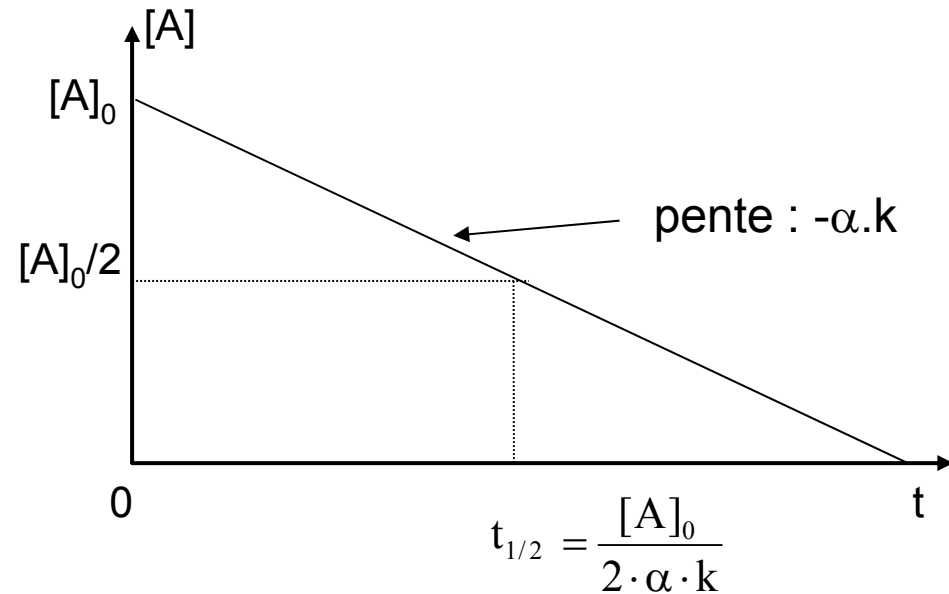
Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

5.3. Réaction d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs : $t_{1/2}$

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de $t_{1/2}$:

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

soit
$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$$



Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale du réactif limitant :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$$

5.4. Réaction du premier ordre par rapport à A

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **1** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

Les définitions de la vitesse volumique ν et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$$

Séparons les variables [A] et t : $\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha \cdot k \cdot dt$

⇒ Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif, k est donc homogène à l'inverse d'un temps (s⁻¹).

Intégrons entre 0 et t $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$

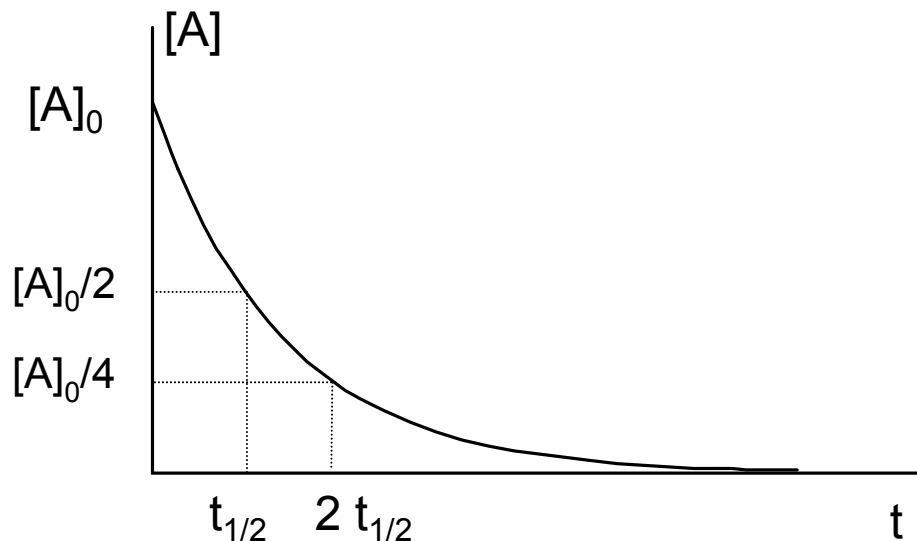
$$[\ln[A](t)]_{[A]_0}^{[A]} = \ln[A](t) - \ln[A]_0 = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t$$

$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \quad \text{d'où} \quad [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$

5.4. Réaction du premier ordre par rapport à A (suite)

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
du premier ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B :

$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$



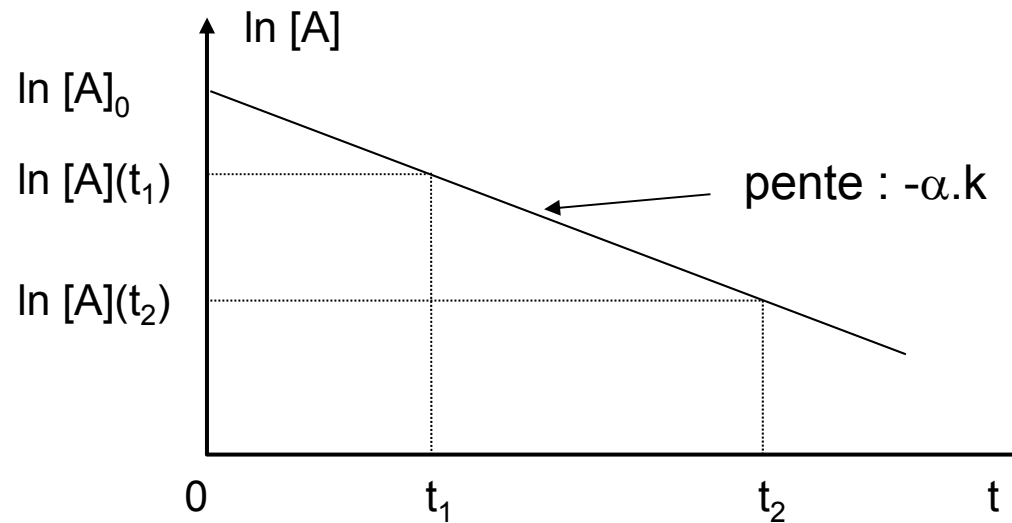
Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

5.4. Réaction du premier ordre par rapport à A : représentation linéarisée

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

Représentation de $\ln[A] = f(t)$

⇒ droite de pente : $-\alpha \cdot k$



Représentation linéarisée : $\ln[A] = f(t)$

5.4. Réaction du premier ordre par rapport à A : $t_{1/2}$

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de $t_{1/2}$: $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ (1)

En utilisant la représentation linéarisée : $\ln[A](t_{1/2}) = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$ (2)

(1) et (2) donnent :

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$$
$$\alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \ln[A]_0 - \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \ln 2$$

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$$

Dans le cas $\alpha=1$, on a : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

5.5. Réaction du deuxième ordre par rapport à A

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **2** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

Les définitions de la vitesse volumique ν et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Séparons les variables [A] et t : $\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt$

⇒ Pour une réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif, k est donc homogène à l'inverse du produit d'un temps et d'une concentration (L.mol⁻¹.s⁻¹).

Intégrons entre 0 et t $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$

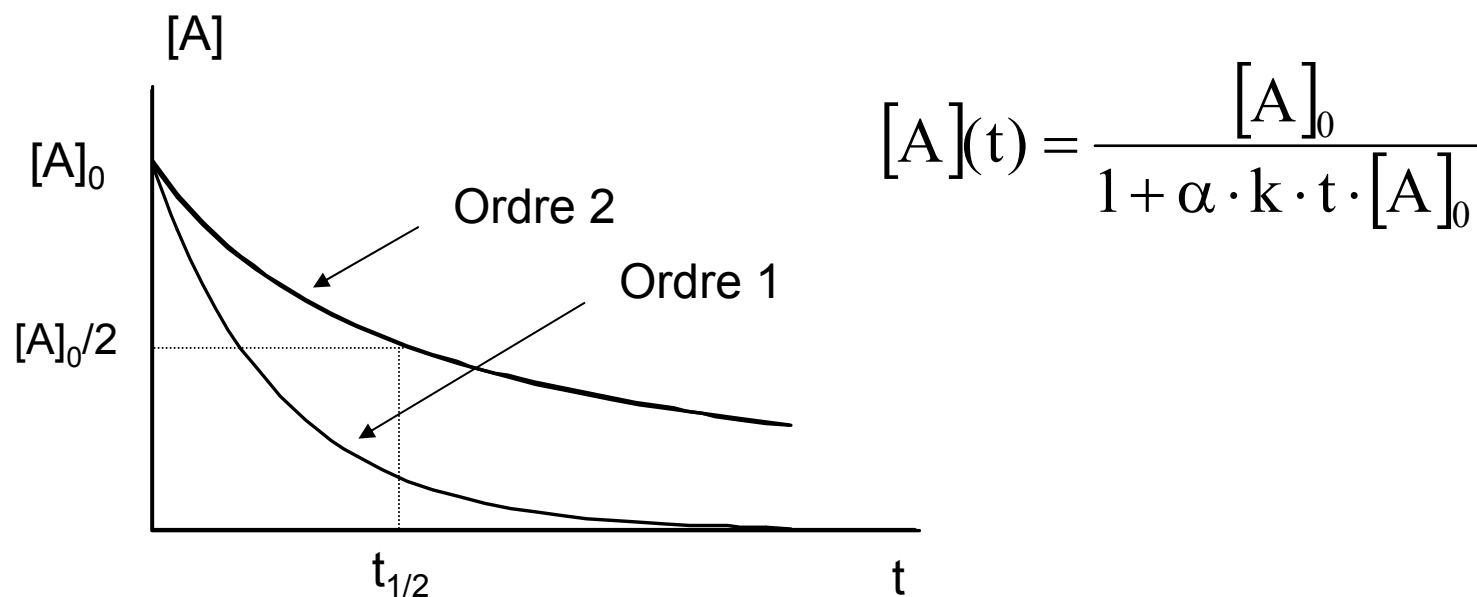
$$\left[-\frac{1}{[A](t)} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -\frac{1}{[A](t)} - \left(-\frac{1}{[A](0)} \right) = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A](t)} = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t$$

d'où $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$

5.5. Réaction du deuxième ordre par rapport à A (suite)

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
du deuxième ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$



Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

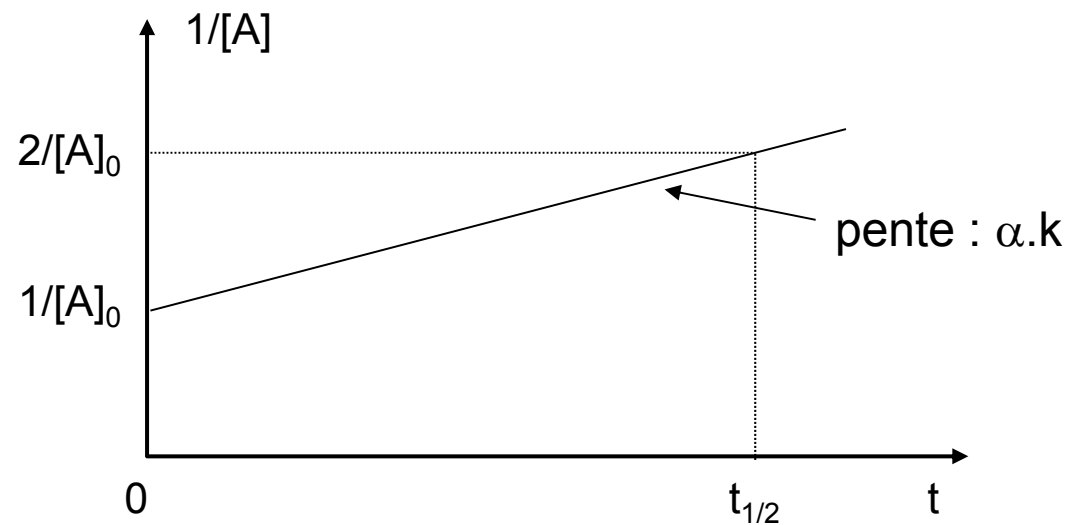
5.5. Réaction du deuxième ordre par rapport à A : représentation linéarisée

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$$

Représentation de $\frac{1}{[A]} = f(t)$

⇒ droite de pente : $+\alpha \cdot k$

⇒ $1/[A](t)$ croît
linéairement
en fonction de t .



Représentation linéarisée : $\frac{1}{[A]} = f(t)$

5.5. Réaction du deuxième ordre par rapport à A : $t_{1/2}$

$$\text{À } t = t_{1/2}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{donc :} \quad \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : Avancement volumique

- Définition :

Avancement volumique : $\xi_V = \frac{\xi}{V}$

- ξ_V est homogène à une concentration (mol.L⁻¹)

En mol.L ⁻¹	αA	+	βB	=	γC	+	δD
Etat initial	$[A] (t=0)$		$[B] (t=0)$		$[C] (t=0)$		$[D] (t=0)$
Etat instant t	$[A]_0 - \alpha \xi_V$		$[B]_0 - \beta \xi_V$		$[C]_0 + \gamma \xi_V$		$[D]_0 + \delta \xi_V$

Tableau d'avancement en fonction des concentrations

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : mise en équation

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre 1 par rapport au constituant A
- et d'ordre 1 par rapport au constituant B

La vitesse volumique v de la réaction s'exprime ainsi :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

La loi de vitesse s'écrit : $v = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$

Or d'après la définition de la vitesse volumique : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d \frac{\xi}{V}}{dt} = \frac{d\xi_v}{dt}$

D'où : $v = \frac{d\xi_v}{dt} = k \cdot ([A]_0 - \alpha \cdot \xi_v)^1 \cdot ([B]_0 - \beta \cdot \xi_v)^1$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique

- Mélange stoechiométrique si : $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$
- On en déduit : $\frac{[A]_0}{\alpha} - \xi_v(t) = \frac{[B]_0}{\beta} - \xi_v(t)$
- Qui peut encore s'écrire : $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$
- Cette relation montre que si un mélange est initialement stoechiométrique, il le reste à tout instant.
- Et on peut exprimer [B] en fonction de [A] : $[B] = \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique (suite)

La loi de vitesse devient donc : $v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2$

D'où $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2$

Soit, en séparant les variables : $-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot \beta \cdot dt$

Pour la réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
du premier ordre par rapport aux réactifs A et B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \beta \cdot k \cdot t \qquad \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique cas où $\alpha = 1$ et $\beta = 1$

Dans le cas du mélange stoechiométrique

et $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, on a : $[A]_0 = [B]_0$ et $[A](t) = [B](t)$

D'où $v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [A]^2$

Et aussi : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [B]^2$

Soit, en séparant les variables : $-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt = -\frac{d[B]}{[B]^2}$

Pour la réaction d'équation : $A + B = \gamma C + \delta D$
du premier ordre par rapport aux réactifs A et B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t = \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0}$$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B :
cas du mélange initial stoechiométrique
cas où $\alpha = 1$ et $\beta = 1$: $t_{1/2}$

$$\text{À } t = t_{1/2}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} = [B] = \frac{[B]_0}{2}$$

$$\text{donc : } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[B]_0}$$

Pour une réaction d'ordre 1, par rapport à A et B, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} = \frac{1}{k \cdot [B]_0}$$

5.7. Caractéristiques comparées des réactions d'ordre 0, 1 et 2

Pour la réaction : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

ordre p	$[A](t)$	représentation linéarisée	$t_{1/2}$	unité de k
0	$[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$[A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	s^{-1}
2	$\frac{[A]_0}{1 + \alpha \cdot k \cdot t \cdot [A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

6. Etude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction

Généralités :

- Il faut étudier l'évolution de la composition du système.
- On détermine la concentration à différents instants de l'espèce choisie : $C = f(t)$

2 types de méthodes : chimiques et physiques

6.1. Méthodes chimiques

- Définition :
 - Une méthode est qualifiée de **chimique** quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.
- Inconvénients :
 - Prélèvements nécessaires
 - Réaction de titrage très rapide par rapport à la réaction étudiée
→ « trempe » parfois nécessaire

6.2. Méthodes physiques

- Définition :
 - La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, ...) opportunément choisie.

- Avantages :
 - Mesures en continu
 - Faibles quantités de réactifs possibles
 - Pas de perturbation du milieu réactionnel
 - Permettent de suivre des réactions très rapides
 - Très grande sensibilité

6.2.1. Mesure de pression

- Si un gaz présent dans le système, on peut suivre l'évolution de la pression au cours de la réaction.

- Gaz parfait : $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$

- Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_T}$

- Pression partielle : $P_i = x_i P_T$ $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

	$N_2O_5(g)$	\rightarrow	$2 NO_2(g)$	$+$	$1/2 O_2(g)$	n_T
Etat initial	n_0		0		0	n_0
Etat instant t	$n_0 - \xi$		2ξ		$\xi/2$	$n_0 + 3/2 \xi$
	$n_0 (1 - x)$		$2xn_0$		$1/2 xn_0$	$n_0(1 + 3/2 x)$

Avec x le taux d'avancement :
 $x = \xi/n_0$

A t=0 : $P_T = P_0$

car $P_T = n_T RT/V = n_0 RT/V = P_0$

A t : $P_T = (1 + 3/2 x) P_0$

car $P_T = n_T RT/V = n_0(1+3/2 x)RT/V = (1+3/2 x)P_0$

A t final (x=1) : $P_T = 5/2 P_0$

6.2.2. Mesure d'absorbance

- Utile quand une substance présente une forte absorption (espèce colorée par exemple)
- Loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$
 - A : absorbance
 - ε : coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 - l : longueur (cm)
 - C : concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

6.2.3. Mesure de conductance

- Pour des réactions mettant en jeu des ions (charge)
- Lorsque leur concentration varie, la conductivité de la solution est modifiée.
 - ⇒ Suivi de la réaction avec un conductimètre

7. Détermination des ordres partiels

- 7.1. Principe

- Si la vitesse de la réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs, la détermination des ordres partiels nécessite plusieurs séries d'expériences.
- Ces expériences sont réalisées à la même température, mais diffèrent par la composition du mélange réactionnel initial.
- Examinons l'influence de la composition des 2 cas extrêmes :
 - celui des mélanges stoechiométriques
 - et celui où un réactif est en net défaut par rapport aux autres

7.1. Utilisation de mélanges stoechiométriques

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
- d'ordre p par rapport à A et d'ordre q par rapport à B

Le mélange initial est stoechiométrique si : $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$

Les concentrations sont alors à tout instant telles que : $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$

La vitesse volumique est donc : $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q}$

D'où : $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q}$

Soit : $-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q} = k_{app} \cdot [A]^{p+q}$

La vitesse de la réaction **est la même** que celle d'une réaction d'ordre $(p+q)$ par rapport à A et de constante de vitesse apparente : $k_{app} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$

L'utilisation de mélange stoechiométrique permet la détermination de l'ordre global $(p+q)$.

7.2. Dégénérescence de l'ordre

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
- d'ordre p par rapport à A et d'ordre q par rapport à B

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot ([A]_0 - \alpha \cdot \xi_v)^p \cdot ([B]_0 - \beta \cdot \xi_v)^q$$

Si le mélange initial comporte un excès du réactif A par rapport au réactif B, B est le réactif limitant. L'avancement volumique maximal est donc tel que :

$$[B]_0 - \beta \cdot (\xi_v)_{\max} = 0 \quad \text{d'où} \quad (\xi_v)_{\max} = \frac{[B]_0}{\beta}$$

[A] est minimale pour $\xi_v = (\xi_v)_{\max}$ et on a : $[A]_{\min} = [A]_0 - \alpha \cdot (\xi_v)_{\max} = [A]_0 - \frac{\alpha}{\beta} \cdot [B]_0$

Si grand excès de A par rapport à B : $\frac{[A]_0}{\alpha} \gg \frac{[B]_0}{\beta}$

Donc : $[A]_{\min} \approx [A]_0$ et à tout instant : $[A](t) \approx [A]_0$

Ce qui donne : $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot [A]_0^p \cdot [B]^q = k_{\text{app}} \cdot [B]^q$

L'ordre global est donc ici seulement q : il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible de déterminer l'ordre partiel par rapport à ce seul réactif limitant.

7.3. Méthode des temps de demi-réaction

A étant le réactif limitant, la manière dont $t_{1/2}$ dépend de $[A]_0$ est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

ordre p	0	1	2
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	$\frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	$\frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$

Donc en étudiant l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$, on peut en déduire l'ordre de la réaction.

7.3. Méthode des temps de demi-réaction (illustration)

On s'intéresse à la réaction : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

Pour une solution contenant initialement du Fe^{3+} à 1 mol.L^{-1} et du Sn^{2+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le temps de demi-réaction est de 4 secondes. Ce temps reste le même si la concentration initiale de Sn^{2+} est multiplié par 2.

Question 1 : Que peut-on en conclure ?

Pour une solution contenant initialement du Sn^{2+} en large excès, on constate que le temps de demi-réaction double si on divise la concentration initiale de Fe^{3+} par 2.

Question 2 : Que peut-on en conclure ?

Question 3 : Donner l'ordre global de la réaction

La vitesse s'exprime : $v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^p \cdot [\text{Sn}^{2+}]^q$

Question 1 : $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{Sn}^{2+}]_0$ car $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dégénérescence de l'ordre en $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Sn}^{2+}]^q$

$t_{1/2}$ indépendant de $[\text{Sn}^{2+}]_0 \Rightarrow \mathbf{q = 1}$

Question 2 : $[\text{Sn}^{2+}]_0 \gg [\text{Fe}^{3+}]_0$

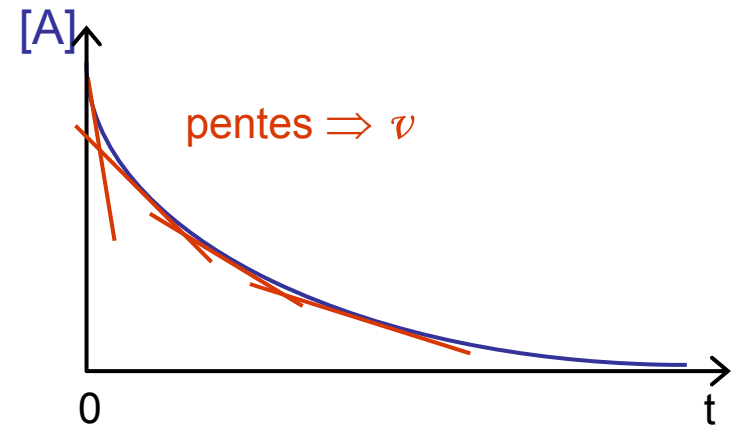
Dégénérescence de l'ordre en $\text{Sn}^{2+} \Rightarrow v = k'_{\text{app}} \cdot [\text{Fe}^{3+}]^p$

$t_{1/2}$ proportionnel à $1/[\text{Fe}^{3+}]_0 \Rightarrow \mathbf{p = 2}$

Question 3 : ordre global = $\mathbf{p + q = 3}$

7.4. Méthode différentielle

Si on connaît $[A] = f(t)$, on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants.



Si la réaction admet un ordre : $v = k \cdot [A]^p$

Soit : $\ln v = \ln k + p \cdot \ln[A](t)$

\Rightarrow Si la réaction admet un ordre p , la courbe représentant $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$ est une droite de pente p .

7.5. Méthode intégrale

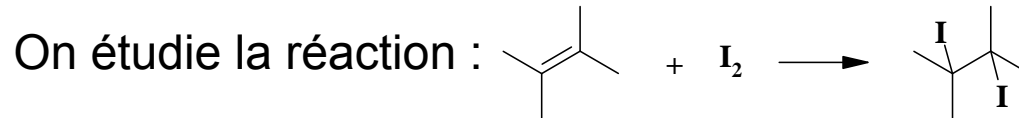
On fait une hypothèse sur la valeur de p (0, 1 ou 2), on intègre l'équation différentielle obtenue :

$$-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$$

puis on cherche la représentation de f([A]) en fonction du temps qui est linéaire.

ordre p	0	1	2
Représentation linéarisée	$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$

7.5. Méthode intégrale : illustration



Au temps $t = 0$, on mélange : 50 mL d'une solution à $0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ d'alcène dans un solvant d'étude et 50 mL de solution à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ de diiode I_2 dans ce même solvant

Étude expérimentale

Les résultats des dosages du diiode par microprélèvement sont les suivants :

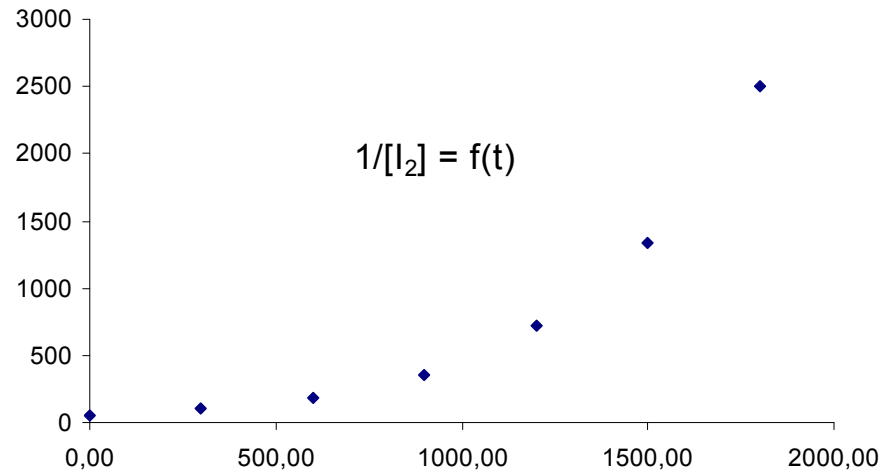
$t \text{ (s)}$	0	300	600	900	1200	1500	1800
$[\text{I}_2] \text{ (mol/L)}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$

A l'aide de la représentation graphique appropriée, déterminer l'ordre partiel supposé entier par rapport à I_2 .

-
- Vitesse : $v = k \cdot [\text{alcène}]^p \cdot [\text{I}_2]^q$
 - à $t = 0$: $n(\text{alcène})_0 = V(\text{alcène}) \cdot C(\text{alcène}) = 0,05 \cdot 0,6 = 0,03 \text{ mol}$
 $n(\text{I}_2)_0 = V(\text{I}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 0,05 \cdot 0,04 = 0,002 \text{ mol} \quad \Rightarrow n(\text{alcène})_0 \gg n(\text{I}_2)_0$
- \Rightarrow dégénérescence de l'ordre : $v = k \cdot [\text{alcène}]_0^p \cdot [\text{I}_2]^q = k_{\text{app}} \cdot [\text{I}_2]^q$

7.5. Méthode intégrale : illustration (suite)

- Ordre ~~0~~ :



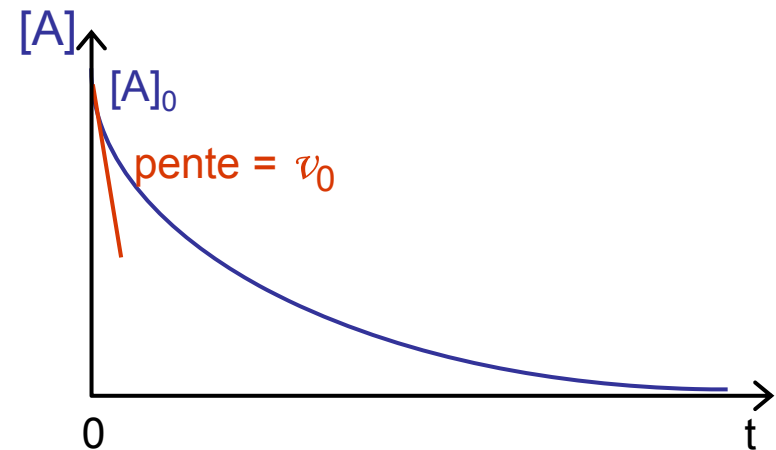
⇒ ~~linéaire~~ ⇒ ordre 1

L'ordre partiel par rapport à I₂ est donc 1 : q = 1

$$\Rightarrow v = k_{\text{app}} \cdot [I_2]$$

7.6. Méthode des vitesses initiales

- On réalise une série d'expériences à une même température.
- On étudie l'évolution de $[A](t)$ pour une concentration $[A]_0$ connue.
- On en déduit la valeur de la vitesse initiale : pente de la tangente à l'origine de la courbe $[A](t)$.



- Pour différentes valeurs de $[A]_0$, on obtient différentes valeurs de v_0 .

$$\text{Or : } v_0 = k \cdot [A]_0^p$$

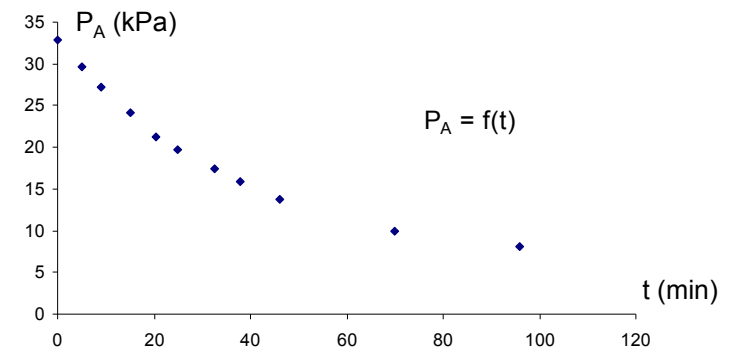
- On trace $\ln v_0 = f(\ln[A]_0)$

⇒ On obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$

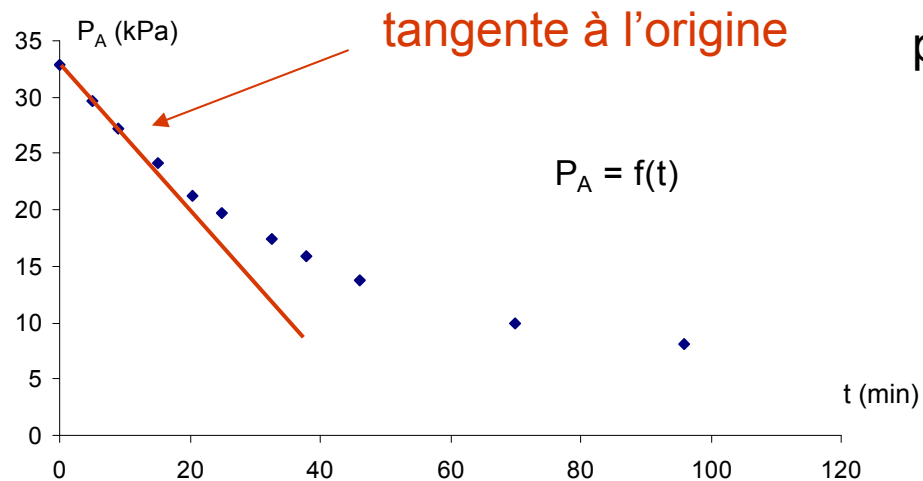
7.6. Méthode des vitesses initiales : illustration

On étudie la pyrolyse du composé A à 504 °C :
On note P_A la pression partielle de A.
Voici l'évolution de P_A en fonction du temps.

A → produits



Déterminer graphiquement la valeur de la
vitesse initiale v_{0p} dans les conditions de l'expérience.



$$\text{pente : } \left(+ \frac{dP_A}{dt} \right)_{t=0}$$

$$\text{or } v_{0p} = \left(- \frac{dP_A}{dt} \right)_{t=0} = 685 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$$

7.6. Méthode des vitesses initiales : illustration (suite)

On a déterminé, à 504 °C, la vitesse initiale v_{0p} de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale P_{A0} du composé A :

P_{A0} (Pa)	8550	13700	27600	39500	55300
v_{0p} (Pa.min ⁻¹)	46,2	119	484	989	1936

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au composé A et la constante de vitesse k_p .

Vitesse initiale :
$$v_{0p} = k_p \cdot P_{A0}^p = -\frac{dP_{A0}}{dt}$$

Méthode des vitesses initiales :

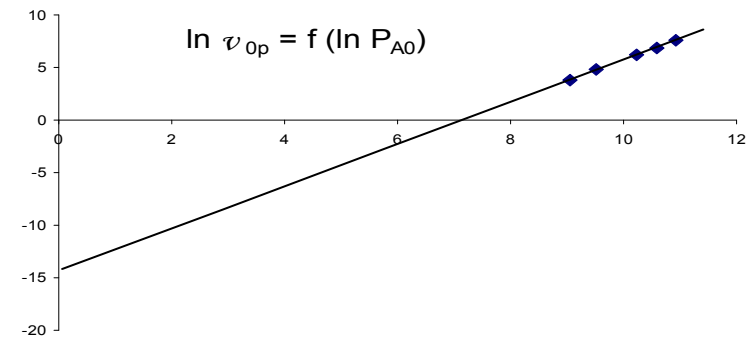
→ on trace $\ln v_{0p} = f(\ln P_{A0})$

→ on aura donc une équation de la forme : $\ln v_{0p} = \ln k_p + p \ln P_{A0}$

droite d'équation : $\ln v_{0p} = -14,28 + 2,001 \ln P_{A0}$

pente : $2 = p$

ordonnée à l'origine : $\ln k_p = -14,28 \Rightarrow k_p = 6,28 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



CQFR

1.
 - Vitesses de disparition et de formation
 - Vitesse volumique de réaction
2.
 - Loi de vitesse, ordre (partiel et global)
3.
 - Constante de vitesse, loi d'Arrhenius
 - Etape cinétiquement déterminante, AEQS
4.
 - Relation grandeurs microscopiques et macroscopiques
5.
 - TRES IMPORTANT
6.
 - Connaître les différentes méthodes d'étude de la cinétique de réactions
7.
 - TRES IMPORTANT

QCM d'entraînement

- **Question 1** : Soit une réaction d'équation $A + B \rightarrow C + D$. La vitesse de réaction s'écrit : $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$
Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. k est indépendant des concentrations, du temps et de la température.
 - B. k peut être une constante sans dimension.
 - C. p et q sont les ordres globaux de la réaction.
 - D. On peut déterminer facilement l'ordre p par rapport à A en travaillant en grand excès de A par rapport à B.
 - E. Aucune des propositions n'est juste.
- **Question 2** : Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. Un gaz est constitué de particules peu éloignées les une des autres, se déplaçant en continu, à grandes vitesses et en ligne droite, et entrant fréquemment en collisions.
 - B. A cause de ces collisions, toutes les particules n'ont pas la même énergie cinétique.
 - C. L'énergie cinétique moyenne des particules $\bar{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ dépend uniquement de la température.
 - D. L'équation $\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T$ prouve qu'à 0°C, le mouvement des molécules d'un gaz cesse.
 - E. Aucune des propositions n'est juste.

QCM d'entraînement

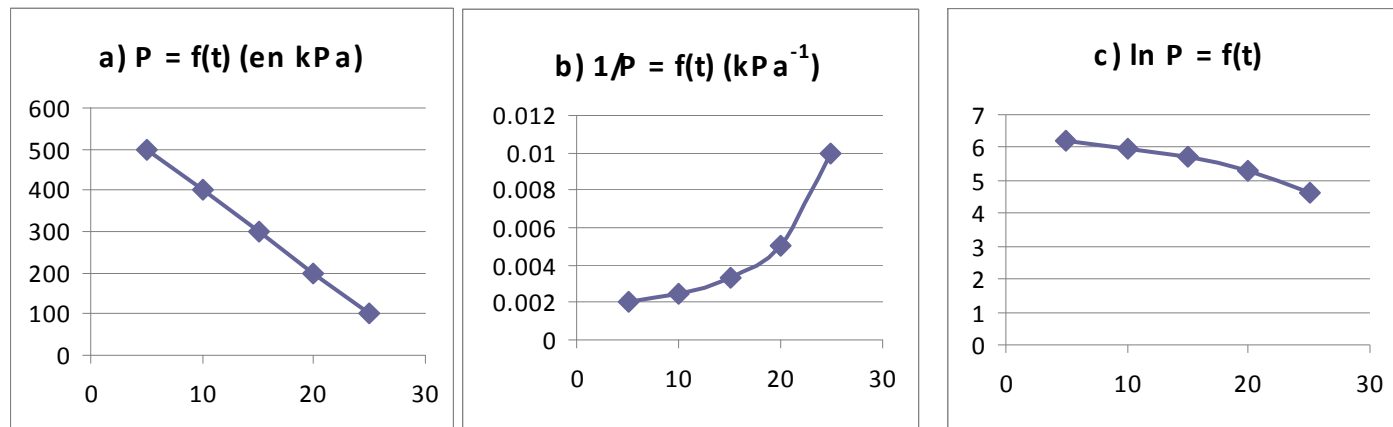
- **Question 1 : Réponse E**
- **Question 2 : Réponses B, C**

QCM d'entraînement

Enoncé des questions 3 et 4 : On considère la réaction suivante (dissociation de l'ammoniac en dihydrogène et diazote) à température constante : $2 \text{NH}_{3(g)} \rightarrow 3 \text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)}$

L'évolution de la pression partielle en NH_3 , notée P , est suivie au cours du temps. Dans les graphiques suivants sont représentées successivement les fonctions suivantes :

a) la pression en NH_3 en fonction du temps, b) l'inverse de la pression en NH_3 en fonction du temps, c) le logarithme népérien de la pression en NH_3 en fonction du temps :



- **Question 3 :** Parmi les propositions suivantes, qu'elle(s) est(ont) l'(les) équation(s) qui caractérise(nt) l'évolution de la pression en NH_3 en fonction du temps ?
 - A. $P_0 - P = k.t$
 - B. $\ln P_0 - \ln P = k.t$
 - C. $P = P_0 e(-k.t)$
 - D. $\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = k.t$
 - E. Aucune des propositions n'est juste.

QCM d'entraînement

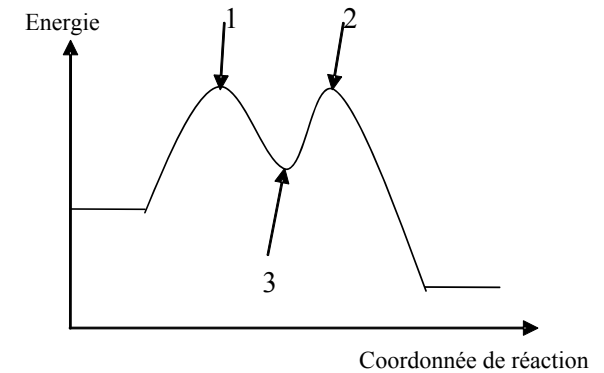
- **Question 4 :** Sachant que le $t_{1/16}$ est le temps qu'il faut pour que la pression en NH_3 soit égale à un seizième de la pression initiale en NH_3 , indiquer parmi les propositions suivantes reliant $t_{1/2}$ et $t_{1/16}$ celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. $t_{1/16} = 15 t_{1/2}$
 - B. $t_{1/16} = 16 t_{1/2}$
 - C. $t_{1/16} = 8 t_{1/2}$
 - D. $t_{1/16} = 1,875 t_{1/2}$
 - E. Aucune des propositions n'est juste.
- **Question 5 :** Pour une réaction donnée, on donne comme valeurs des constantes de vitesse à 25 °C et à 100 °C , respectivement $k_{25\text{ °C}} = 3\text{ USI}$ (Unités du Système International) et $k_{100\text{ °C}} = 14\text{ USI}$.
Que vaut l'énergie d'activation de cette réaction ?
 - A. environ 19 kJ.mol^{-1}
 - B. environ 426 J.mol^{-1}
 - C. environ -426 J.mol^{-1}
 - D. environ 14 kJ.mol^{-1}
 - E. Aucune des propositions n'est juste.
- **Question 6 :** On considère une réaction de la forme $a\text{A} \rightarrow b\text{B} + g\text{C}$. Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. L'unité de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1 est la s^{-1} .
 - B. Pour une réaction d'ordre 2, $t_{1/2} = 1/(\alpha.k.[\text{A}]_0)$.
 - C. A 0 °C tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle.
 - D. L'unité de l'énergie interne est le $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
 - E. Aucune des propositions n'est juste.

QCM d'entraînement

- **Question 3** : Réponse E
- **Question 4** : Réponse D
- **Question 5** : Réponse A
- **Question 6** : Réponses A, B

QCM d'entraînement

- **Question 7 :** A partir de la figure 2 représentant l'énergie potentielle d'une réaction en fonction de la coordonnée de réaction, indiquer parmi les propositions suivantes, celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. Une réaction complexe est une réaction qui possède plusieurs intermédiaires réactionnels.
 - B. (1) et (2) représentent des intermédiaires réactionnels.
 - C. (3) est un état de transition.
 - D. (3) est une espèce isolable.
 - E. Aucune des propositions n'est juste.



QCM d'entraînement

- **Question 7 : Réponse D**

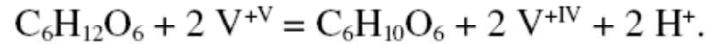
Exercices d'entraînement

Exercice 1 : On s'intéresse à l'équation $A \rightarrow B + C$.

Donner l'expression de la concentration en A en fonction du temps, de sa concentration initiale $[A]_0$ et de la constante de temps k ; puis l'expression du temps de demi-réaction ; et l'unité de k dans les 3 cas suivants :

a) ordre 0 par rapport à A b) ordre 1 par rapport à A c) ordre 2 par rapport à A

Exercice 2 : On étudie la cinétique d'oxydation du cyclo hexanehexol à 50 °C par du vanadium (+V) :



Les concentrations initiales sont $[V^{+V}]_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $[C_6H_{12}O_6]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Le tableau suivant fournit l'évolution de la concentration en V^{+V} au cours du temps :

$[V^{+V}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$7,29 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$5,20 \cdot 10^{-3}$
t (s)	10^3	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$

1. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au vanadium (+V).
2. En déduire la constante apparente de vitesse relative à la disparition du vanadium (+V).

Exercice 3 : Le gaz azométhane se décompose suivant une réaction d'ordre 1 : $CH_3-N=N-CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$

A 287 °C et à volume constant, on mesure $P_0 = 2,11 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ pour l'azométhane pur.

Pour $t = 100 \text{ s}$, la pression totale $P_T = 2,13 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Calculer k et $t_{1/2}$.

Exercices d'entraînement (suite)

Exercice 4 : On étudie la réaction suivante $2 \text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{NOBr}$. La vitesse initiale de cette réaction a été mesurée à 273 °C dans 5 expériences où l'on a fait varier la concentration initiale des réactifs. Les valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

N° expérience	1	2	3	4	5
[NO] (mol L ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
[Br ₂] (mol L ⁻¹)	0,10	0,20	0,30	0,10	0,10
v ₀ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	12	24	36	48	108

1. Quels sont les ordres partiels par rapport à NO et Br₂ ?
2. Quelle est la valeur de la constante de vitesse ?

Réponses aux exercices d'entraînement

- **Exercice 1** : voir cours
- **Exercice 2** : 1. ordre 1
2. $k_{\text{app}} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- **Exercice 3** : $k = 9,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
 $t_{1/2} = 7,28 \cdot 10^3 \text{ s}$
- **Exercice 4** : 1. ordre par rapport à Br_2 : 1 ; ordre par rapport à NO : 2 ;
2. $k = 1,20 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

QCMs d'entraînement

- Des QCMs d'entraînement se trouvent également à la fin du chapitre 2.
- Ils concernent les chapitres **1 et 2** (Cinétique et Catalyseurs).

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.