

Cinétique chimique

Sommaire

I Introduction	3
I/A Réactions lentes et rapides	3
I/B Méthodes de suivi	3
I/C Exemple de suivi cinétique	4
II Facteurs cinétiques	5
II/A Présentation	5
II/B Température et loi d'ARRHÉNIUS	6
III Vitesse(s) de réaction	7
III/A Hypothèses de travail	7
III/B Vitesse de réaction	7
III/C Vitesses de formation/disparition	8
IV Concentration et ordre de réaction	9
IV/A Ordre d'une réaction	9
IV/B Ordre initial et ordre courant	9
IV/C Cas particulier des réactions simples	10
IV/D Autres cas particuliers	11
V Méthodes de résolution	12
V/A Ordre 0 par rapport à un réactif	13
V/B Ordre 1 par rapport à un réactif	14
V/C Ordre 2 par rapport à un réactif	15
V/D Expérimentalement	16
V/E Résumé	17
VI Méthodes de suivi cinétique expérimental	18
VI/A Dosage par titrage	18
VI/B Dosage par étalonnage	18

✂ Capacités exigibles

- ☐ Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.
- ☐ Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.
- ☐ Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.
- ☐ Loi d'ARRHÉNIUS ; énergie d'activation.
- ☐ Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
- ☐ Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- ☐ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- ☐ Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- ☐ Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.

✓ L'essentiel

📖 Définitions

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Absorbance	3
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Conductivité	4
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Choc efficace	6
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Cadre de travail	7
<input type="checkbox"/> TM3.5 : Vitesse de réaction	7
<input type="checkbox"/> TM3.6 : Vitesses formation, disparition	8
<input type="checkbox"/> TM3.7 : Ordre de réaction	9
<input type="checkbox"/> TM3.8 : Ordres initial et courant . . .	9
<input type="checkbox"/> TM3.9 : Réaction simple	10
<input type="checkbox"/> TM3.10 : Temps de demi-réaction . . .	12
<input type="checkbox"/> TM3.11 : Suivi cinétique par titrage . .	18

⚙ Propriétés

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Facteurs cinétiques	5
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Lien entre les vitesses	8
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Ordre 0	13
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Ordre 1	14
<input type="checkbox"/> TM3.5 : Ordre 2	15

🔗 Démonstrations

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Lien entre les vitesses	8
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Ordre 0	13
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Ordre 1	14
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Ordre 2	16

⚙ Lois

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Loi d'ARRHÉNIUS	6
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Loi de VAN'T HOFF	10
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT	19
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH	19

🔧 Outils

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS	6
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Dégénérescence de l'ordre . . .	11
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Proportions stœchiométriques	12
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Séparation des variables	15
<input type="checkbox"/> TM3.5 : En pratique face à des données	16

📝 Applications

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Vitesses d'une réaction	9
--	---

🔗 Exemples

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Vitesses formation, disparition	8
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Ordre initial formation d'HBr	10
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Dégénérescence de l'ordre . . .	11
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Ordre 0	13
<input type="checkbox"/> TM3.5 : Ordre 1	14

♥ Points importants

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Suivi spectrophotométrique . .	3
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Suivi conductimétrique	4
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Dégénérescence de l'ordre . . .	11
<input type="checkbox"/> TM3.4 : Proportions stœchiométriques	12
<input type="checkbox"/> TM3.5 : Ordres sur un unique réactif .	17

⚠ Erreurs communes

<input type="checkbox"/> TM3.1 : Vitesse de réaction	9
<input type="checkbox"/> TM3.2 : Réactions usuelles	10
<input type="checkbox"/> TM3.3 : Réactions simples	11
<input type="checkbox"/> TM3.4 : k ou k_{app}	17

I Introduction

I/A Réactions lentes et rapides

On a vu que les systèmes ont un sens d'évolution, défini par leurs activités, et un état final décrit par l'équilibre chimique. Mais certains systèmes vont être plus rapides que d'autres à atteindre leur état final : on va avoir des réactions rapides, c'est-à-dire qui ont une durée de réaction courte et difficile à mesurer (selon l'outil de mesure), et d'autres lentes, c'est-à-dire qui ont une longue durée de réaction facilement mesurable. Cette étude est l'objet de la cinétique chimique. Quelques exemples :

◇ Réactions rapides :

- ▷ Précipitation du chlorure d'argent ¹ ;
- ▷ Réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et HO^- ¹.

◇ Réactions lentes :

- ▷ Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide, quelques minutes :
- ▷ Oxydation lente d'une lame de zinc par les ions cuivre ², quelques heures.

Il existe aussi des réactions plus particulières avec des oscillations ³.

I/B Méthodes de suivi

La détermination des lois de vitesses s'effectue en mesurant l'évolution de la quantité de matière d'une ou plusieurs espèces chimiques au cours du temps. Les procédés qui permettent la mesure des concentrations peuvent être :

- ◇ des **procédés chimiques** : prélèvements à instants réguliers puis dosage de l'espèce chimique.
- ◇ des **procédés physiques** : suivi d'une grandeur physique, qui dépend de la concentration de l'espèce chimique, au cours du temps

I/B)1 Spectrophotométrie

Les substances colorées absorbent certaines longueurs d'onde : ainsi, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière blanche, la lumière qui nous parvient ne contient plus toutes les longueurs d'onde : elle apparaît colorée. Par exemple :

- ◇ Les ions MnO_4^- absorbent le vert, et la solution apparaît alors violette ;
- ◇ Le diiode absorbe le bleu, la solution paraît donc jaune.

Définition TM3.1 : Absorbance

Plus la concentration est élevée, plus la couleur est prononcée. Un spectrophotomètre permet de mesurer la proportion de l'intensité lumineuse absorbée, caractérisée par l'**absorbance**, elle-même proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée.

Important TM3.1 : Suivi spectrophotométrique

Un suivi temporel de l'**absorbance** permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce **colorée**.

1. https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110
2. <https://www.youtube.com/watch?v=32XCdfJxLoU>
3. <https://www.youtube.com/watch?v=SCoLMfp1VWs>

I/B) 2 Conductimétrie

Définition TM3.2 : Conductivité

Les ions conduisent le courant dans la solution. Un conductimètre permet de mesurer la conductivité d'une solution. Celle-ci est proportionnelle aux **concentrations des ions** en solutions.

Important TM3.2 : Suivi conductimétrique

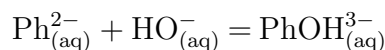
Un suivi temporel de la **conductivité** permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce **chargée**.

I/B) 3 Autres méthodes

On peut citer mesurer la pression, l'indice de réfraction... Toute grandeur qui peut évoluer dans le temps en fonction des éléments présents.

I/C Exemple de suivi cinétique

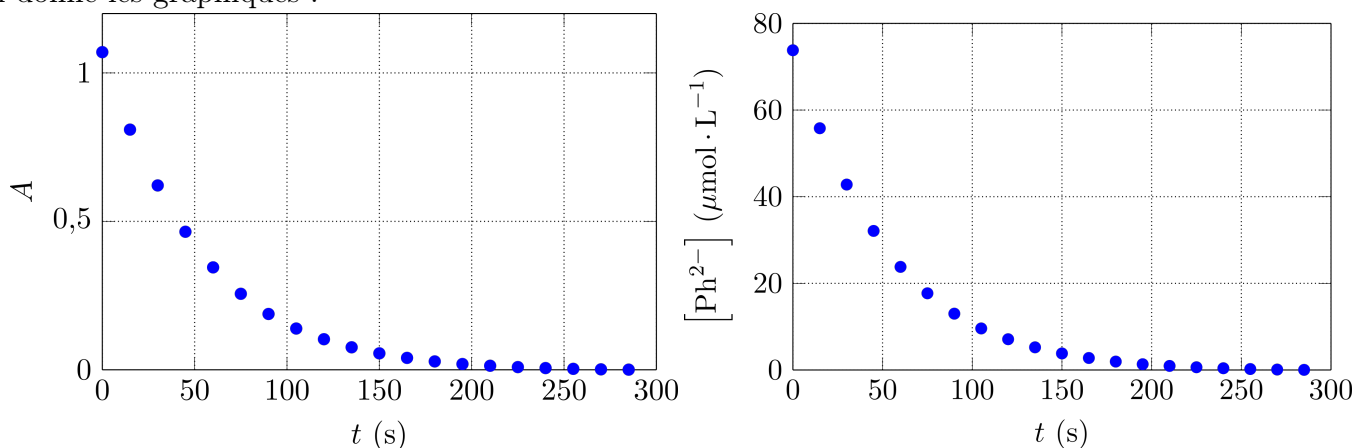
Soit la réaction



La phénolphthaléine Ph^{2-} est la seule espèce colorée. Elle présente un maximum d'absorption à $\lambda = 550 \text{ nm}$. En effectuant un **étalonnage**, c'est-à-dire en **relevant l'absorbance** d'une solution de phénolphthaléine pour différentes **concentrations connues**, on a pu ici déterminer le lien entre la concentration en phénolphthaléine et l'absorbance :

$$[\text{Ph}^{2-}] = \frac{100}{1,45} A \quad (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Ainsi, pour une expérience de cinétique, on relève l'absorbance en fonction du temps à cette longueur d'onde λ et on peut en déduire l'évolution de la concentration en Ph^{2-} par simple multiplication, ce qui donne les graphiques :



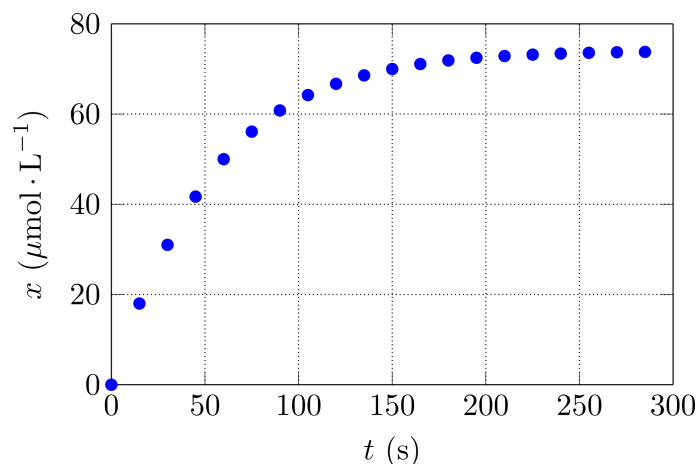
On établit le tableau d'avancement :

Équation		$\text{Ph}^{2-}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	=	$\text{PhOH}^{3-}_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	$[\text{Ph}^{2-}]_0$		$[\text{HO}^{-}]_0$		0
Interm.	x	$[\text{Ph}^{2-}]_0 - x$		$[\text{HO}^{-}]_0 - x$		x

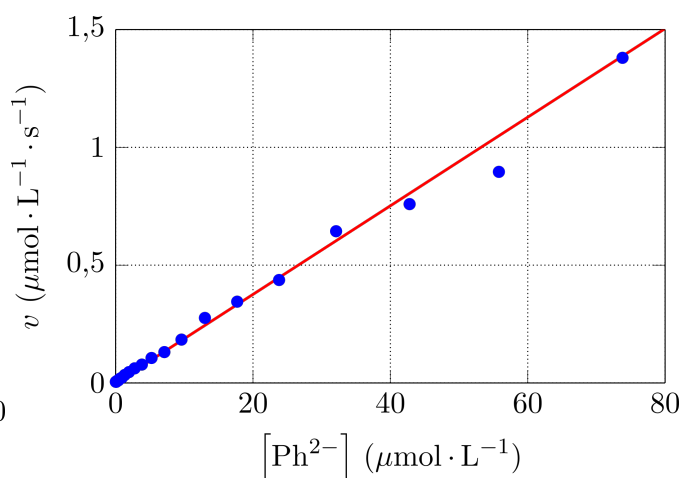
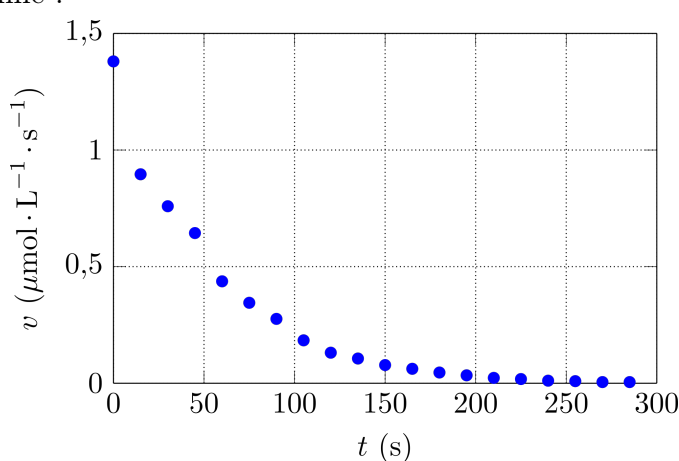
D'où on tire

$$[\text{Ph}^{2-}] = [\text{Ph}^{2-}]_0 - x \Leftrightarrow x = [\text{Ph}^{2-}]_0 - [\text{Ph}^{2-}]$$

donnant la courbe :



L'avancement augmente bien avec le temps, mais on voit qu'il augmente **plus vite au début** de la réaction qu'à la fin. En prenant la **dérivée** de cette évolution, on trouve donc la **vitesse de l'avancement** $v = dx/dt$. Tracer cette grandeur en fonction du temps puis en fonction de $[\text{Ph}^{2-}]$ donne :



Ainsi, **dans cet exemple** de réaction et avec $[\text{HO}^-]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a $v = k[\text{Ph}^{2-}]$ avec $k = 1,88 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. La même étude avec $[\text{HO}^-]_0 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donne $k = 7,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire une vitesse plus faible que précédemment.

II Facteurs cinétiques

II/A Présentation

À partir de l'expérience précédente, on note qu'une *augmentation de la concentration de soude accélère la réaction*. L'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale en 38 s avec une concentration de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et en 1 min 30 s pour une concentration de $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est donc un **facteur cinétique**. On en recense 4 :

♥ Propriété TM3.1 : Facteurs cinétiques

Plusieurs facteurs influencent la vitesse d'une réaction donnée :

- ◇ La concentration initiale des réactifs : $[\text{R}_i]_0 \nearrow \Rightarrow v \nearrow$;
- ◇ La température : $t \nearrow \Rightarrow v \nearrow$;
- ◇ La présence de catalyseurs, qui permettent d'accélérer une réaction sans l'altérer ;
- ◇ Le solvant utilisé.



On peut comprendre cela avec la notion de **choc efficace** :

♥ Définition TM3.3 : Choc efficace

Pour qu'une réaction ait lieu, il faut que deux molécules entrent en contact et ce avec suffisamment d'énergie. La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité que deux molécules se choquent, et que ce choc soit efficace.

- ◇ Plus concentration \nearrow , plus la probabilité qu'un réactif entre en contact avec un autre \nearrow .
- ◇ Plus la température \nearrow , plus la vitesse des molécules \nearrow : la fréquence des chocs augmente et la probabilité que ces chocs soient efficaces aussi.

II/B Température et loi d'ARRHÉNIUS

II/B) 1 Phénoménologie

En effet, dans le milieu réactionnel, les molécules ont une distribution de vitesse répartie autour d'une valeur moyenne, v^* , comme présenté ci-dessous à gauche ; celles qui ont la plus grande vitesse et donc énergie cinétique ont la capacité de passer la barrière de potentielle nécessaire à la réaction, représentée ci-dessous à droite. Plus la **température est élevée**, plus la proportion de **molécules pouvant passer cette barrière** est élevée.

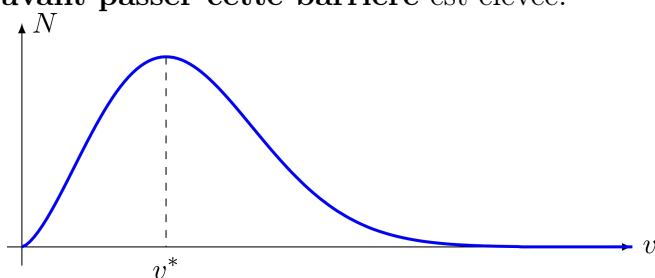


FIGURE TM1 – Distribution des vitesses.

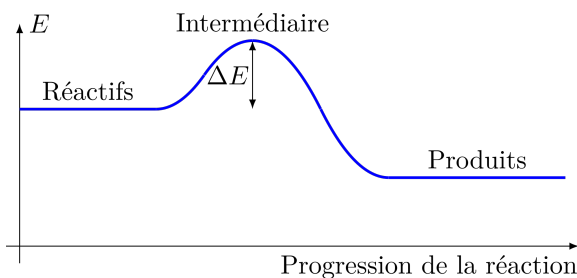


FIGURE TM2 – Barrière d'activation chimique.

II/B) 2 Loi et utilisations

L'évolution de la constante de vitesse suit une loi analytique en fonction de la température, appelée **loi d'Arrhénius** :

Loi TM3.1 : Loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse d'une réaction chimique vérifie la loi empirique d'ARRHÉNIUS :

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

- ◇ A est le facteur pré-exponentiel, de même unité que k ;
- ◇ \mathcal{E}_a est une grandeur positive appelée **énergie d'activation**, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◇ R est la constante des gaz parfaits, et T la température en Kelvins.

♥ Outils TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS

On peut utiliser cette loi pour **trouver l'énergie d'activation** d'une réaction, ou à l'inverse **déterminer la constante de vitesse** d'une réaction.

- ◇ **Avec deux températures** : Supposons qu'on a effectué le suivi cinétique d'une même réaction

à deux températures, T_1 et T_2 , et déterminé $k(T_1)$ et $k(T_2)$. D'après la loi d'ARRHÉNIUS, on a donc

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

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

◇ **Succession de températures** : Avec une succession de températures, on peut tracer la régression linéaire :

$$y = ax + b$$

$\swarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \searrow$
 $\ln(k(T)) \quad -\frac{E_a}{R} \quad \frac{1}{T} \quad \ln(A)$

III Vitesse(s) de réaction

III/A Hypothèses de travail

Pour la définition formelle de l'étude de la cinétique, on pose le cadre d'étude. Les systèmes physico-chimiques considérés seront tous :

Définition TM3.4 : Cadre de travail

- ◇ fermés (pas d'échange de matière) ;
- ◇ isothermes (température constante) ;
- ◇ isobares (pression constante) ;
- ◇ homogènes (avec une unique phase).
- ◇ et surtout à volume constant.

III/B Vitesse de réaction

Pour définir la vitesse d'une réaction de manière satisfaisante, elle doit être **indépendante de l'espèce chimique suivie** : pour caractériser la réaction on utilisera donc l'**avancement** de la réaction. Il aussi souhaitable que la vitesse soit intensive, donc ne dépende pas de la taille du système : on s'intéresse donc à l'avancement **volumique** $x = \xi/V$. Ainsi,

♥ Définition TM3.5 : Vitesse de réaction

On définit la vitesse d'une réaction par

$$v = \frac{dx}{dt} \quad \text{avec} \quad x = \frac{\xi}{V}$$

Unité

$$[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On trouve aussi parfois la notation r pour la vitesse, pour la différencier de la vitesse en mécanique et ne pas confondre x avec la position d'un corps massique.

III/C Vitesses de formation/disparition

En plus de la vitesse de réaction, on peut en effet définir la vitesse de formation d'un produit, ou de disparition d'une espèce.

♥ Définition TM3.6 : Vitesses formation, disparition

Pour une réaction $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$

La vitesse de formation d'un produit est

$$v_{f,P} = \frac{d[P]}{dt}$$

La vitesse de disparition d'un réactif est

$$v_{d,R} = -\frac{d[R]}{dt}$$

Attention au signe « - » : le réactif disparaît, mais la **vitesse** doit être **positive**.

♥ Propriété TM3.2 : Lien entre les vitesses

Pour une réaction

$$0 = \sum_i \nu_i X_i$$

on a

$$v = \frac{1}{\nu_{X_i}} \frac{d[X_i]}{dt} \Leftrightarrow v_{d,R} = -\nu_{R_i} v = |\nu_{R_i}| v \quad \text{et} \quad v_{f,P} = \nu_{P_i} v$$

Démonstration TM3.1 : Lien entre les vitesses

$$\begin{aligned} n_{X_i}(t) &= n_{X_i,0} + \nu_{X_i} \xi(t) \\ \Leftrightarrow \xi(t) &= \frac{n_{X_i}(t) - n_{X_i,0}}{\nu_{X_i}} \\ \Leftrightarrow x(t) &= \frac{1}{\nu_{X_i}} \frac{n_{X_i}(t) - n_{X_i,0}}{V} \\ \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\nu_{X_i}} \frac{d[X_i]}{dt} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{On isole} \\ \div V \\ \frac{d \cdot}{dt} \text{ et } \frac{n_{X_i}(t)}{V} = [X_i](t) \end{array}$$

Formation

Disparition

$$\begin{aligned} v_{f,P} &= \frac{d[P]}{dt} \\ \Leftrightarrow v_{f,P} &= \nu_{P_i} v \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} [P](t) = [P]_0 + \nu_{P_i} x(t)$$

$$\begin{aligned} v_{d,R} &= -\frac{d[R]}{dt} \\ \Leftrightarrow v_{d,R} &= -\nu_{R_i} v \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} [R](t) = [R]_0 + \nu_{R_i} x(t)$$

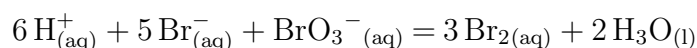
Exemple TM3.1 : Vitesses formation, disparition

En reprenant l'exemple précédent, on a bien

$$v_{d,HO^-} = -\frac{d[HO^-]}{dt} = -\frac{d([HO^-]_0 - x)}{dt} = v \quad \text{et} \quad v_{f,PhOH^{3-}} = \frac{d[PhOH^{3-}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = v$$

Application TM3.1 : Vitesses d'une réaction

Écrire v en fonction des concentrations pour la réaction



D'après la propriété précédente, on a

$$v = -\frac{1}{6} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

IV Concentration et ordre de réaction**IV/A Ordre d'une réaction**

A priori, il n'y a pas de relation simple permettant de déterminer la vitesse d'une réaction en fonction des paramètres physico-chimiques du système. Cependant, il y a certaines réactions qui ont une expression simple, comme on l'a vu en introduction. Prenons une réaction de la forme

**♥ Définition TM3.7 : Ordre de réaction**

Une telle réaction est dite **admettant un ordre** si sa vitesse peut s'écrire sous la forme

$$v = k[\text{A}]^p[\text{B}]^q \quad \text{ou généralement} \quad v = k \prod_i [\text{R}_i]^{m_i}$$

On définit alors :

- ◇ k la constante de vitesse, dont l'unité dépend de p et q ;
- ◇ p et q (ou m_i) sont les **ordres partiels** de la réaction ;
- ◇ $p + q$ (ou $m = \sum m_i$) est l'**ordre global** de la réaction.

On s'arrangera pour que p et q soient en général des entiers ou demi-entiers.

♥ Attention TM3.1 : Vitesse de réaction

- ◇ La vitesse d'une réaction possédant un ordre ne s'exprime qu'en fonction des réactifs !!
- ◇ p et q n'ont *a priori* rien à voir avec ν_i .

IV/B Ordre initial et ordre courant**Définition TM3.8 : Ordres initial et courant**

Certaines réactions ont un ordre à tout instant de la réaction, appelé **ordre courant**, d'autres peuvent n'avoir qu'un **ordre initial**, c'est-à-dire valable uniquement aux premiers instants.

Exemple TM3.2 : Ordre initial formation d'HBr

Par exemple, la réaction



a empiriquement une loi de vitesse de la forme

$$v = \frac{k[\text{H}_2] \times [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

C'est une réaction qui est **sans ordre**, puisqu'elle ne s'exprime pas comme un produit des concentrations des réactifs à certaines puissances et fait intervenir la concentration en produit. Cependant, si on part avec $[\text{HBr}]_0 = 0$, aux premiers instants de la réaction on a $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$, et on peut négliger le dénominateur. Ainsi, la loi de vitesse devient :

$$v \underset{t \rightarrow 0}{\sim} k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

On dit donc que cette réaction est sans ordre mais admet un **ordre initial**.

IV/C Cas particulier des réactions simples

IV/C) 1 Définition

♥ Définition TM3.9 : Réaction simple

- ◇ **Acte chimique** : étape élémentaire. Réaction chimique qui décrit les collisions qui se passent réellement au **niveau moléculaire**.
- ◇ **Réaction simple** : lorsque la transformation chimique des réactifs aux produits s'effectue en une unique étape élémentaire, un **unique acte chimique**.
- ◇ **Réaction composée** : par opposition, passage par des **intermédiaires** réactionnels (IR).
- ◇ **Intermédiaire réactionnel** : espèce participant à un mécanisme réactionnel et qui n'est **ni un réactif, ni un produit et n'apparaît pas** dans l'équation-bilan de la réaction.

Exemple : réactif1 \rightarrow IR1 + réactif2 \rightarrow IR2 \rightarrow IR3 \rightarrow produit

Attention TM3.2 : Réactions usuelles

La majorité des réactions ne sont pas de simples collisions entre deux réactifs, mais sont une longue suite de processus ; l'équation-bilan n'en est qu'une synthèse.

IV/C) 2 Loi de VAN'T HOFF

♥ Loi TM3.2 : Loi de VAN'T HOFF

Pour une **réaction simple**, les **ordres partiels** sont égaux au **coefficients stœchiométriques arithmétiques** (c'est-à-dire positifs) :

$$v = k[\text{A}]^{\nu_{\text{A}}}[\text{B}]^{\nu_{\text{B}}} \Leftrightarrow v = k \prod_i [\text{R}_i]^{\nu_i}$$

Attention TM3.3 : Réactions simples

Il faut savoir repérer les situations où les ordres sont implicitement cités, savoir nommer la loi de VAN'T HOFF mais ne pas l'appliquer à n'importe quelle réaction.

IV/D Autres cas particuliers**IV/D) 1 Dégénérescence de l'ordre**

D'une manière générale, quand il y a plusieurs réactifs l'expression de la vitesse dépend d'un grand nombre de variables, même si elles sont toutes reliées par ξ . Il est alors **impossible de déterminer indépendamment chacun des ordres partiels, et seul l'ordre global est accessible**. Pour les déterminer, on utilise une méthode essentielle à la cinétique chimique : la dégénérescence de l'ordre.

Important TM3.3 : Dégénérescence de l'ordre

Pour une réaction admettant un ordre, en ajoutant tous les réactifs en excès sauf 1, on a accès à l'ordre partiel de ce réactif.

♥ Outils TM3.2 : Dégénérescence de l'ordre

L'idée de la dégénérescence de l'ordre, c'est de réussir à n'avoir **qu'un seul réactif dont la concentration évolue** avec le temps ; pour cela, il suffit d'introduire les **autres réactifs en large excès**, auquel cas leurs concentrations seront proche de leur concentration initiale.

Dans le cas de deux réactifs A et B, si on introduit A en excès on aura

$$[A](t) \approx [A]_0$$

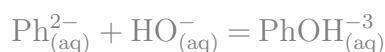
et la loi de vitesse est alors

$$v = k[A]^p[B]^q = \underbrace{k[A]_0^p[B]^q}_{=cte} = k_{app}[B]^q$$

On introduit alors k_{app} la **constante de vitesse apparente**, et l'ordre **global apparent** est donc égal à l'**ordre partiel** q .

Exemple TM3.3 : Dégénérescence de l'ordre

C'est le principe utilisé en introduction, où la réaction



a une vitesse de réaction qui peut s'écrire

$$v = k[\text{HO}^{-}]^p[\text{Ph}^{2-}]^q$$

mais où nous avons introduit $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hydroxyde contre $70 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de phénolphtaléine : on avait donc

$$k_{app} = k[\text{HO}^{-}]_0^p$$

IV/D) 2 Proportions stœchiométriques

Une autre méthode de simplification des lois de vitesse consiste à trouver directement l'ordre global, en faisant en sorte que les **concentrations des réactifs** soient **proportionnelles entre elles** :

c'est le cas quand on introduit les réactifs en **proportions stœchiométriques** :

Important TM3.4 : Proportions stœchiométriques

Pour une réaction admettant un ordre, en insérant tous les réactifs dans les proportions stœchiométriques, on a accès à l'ordre global de la réaction.

♥ Outils TM3.3 : Proportions stœchiométriques

Soit la réaction $aA + bB = cC + dD$

si A et B sont introduits en proportions stœchiométriques, alors on peut noter initialement

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b} \quad \xrightarrow{\dot{V}} \quad [A]_0 = ac_0 \quad \text{et} \quad [B]_0 = bc_0$$

et à tout instant

$$[A](t) = a(c_0 - x) \quad \text{et} \quad [B](t) = b(c_0 - x)$$

On peut donc factoriser la loi de vitesse :

$$\begin{aligned} v &= k (a(c_0 - x))^p (b(c_0 - x))^q \\ \Leftrightarrow v &= ka^p b^q (c_0 - x)^{p+q} \\ \Leftrightarrow v &= k_{\text{app}} (c_0 - x)^m \end{aligned}$$

avec $m = p + q$ l'ordre global, et $k_{\text{app}} = ka^p b^q$ la constante apparente.

Transition

Avec tous ces outils, voyons comment faire en pratique pour des ordres courants simples de réaction.

V Méthodes de résolution

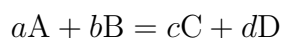
Dans toutes les situations, un indicateur toujours utilisé en chimie est le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$; on l'a déjà introduit au début du cours, en voici la définition :

♥ Définition TM3.10 : Temps de demi-réaction

On appelle **temps de demi-réaction** et on note $t_{1/2}$ le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale :

$$\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_f}{2}$$

Dans toute cette partie, on s'intéresse à une réaction



et on suppose qu'elle admet un ordre **par rapport à un seul réactif**, quitte à être passé-e par une dégénérescence d'ordre ou une proportion stœchiométrique.

V/A Ordre 0 par rapport à un réactif

♥ Propriété TM3.3 : Ordre 0

- 1) Loi de vitesse : $v = k[A]^0 = k$
- 2) Unité : $[k] = [v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- 3) Équation différentielle : $\frac{d[A]}{dt} = -|\nu_A|k$
- 4) Solution et graphique :

$$[A](t) = [A]_0 - |\nu_A|kt$$

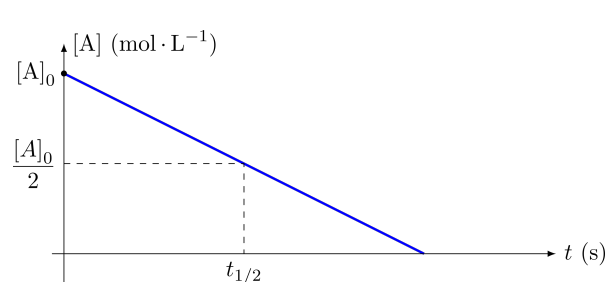


FIGURE TM3 – Ordre 0

- 5) Temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2|\nu_A|k}$
- 6) Régression linéaire :
- $$y = ax + b$$
- $\swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \quad \searrow$
 $[A] \quad -|\nu_A|k \quad t \quad [A]_0$

♥ Démonstration TM3.2 : Ordre 0

- 3) Équation différentielle : avec le lien entre vitesses (Propriété 3.2), on a

$$v = \frac{1}{-|\nu_A|} \frac{d[A]}{dt} \quad v \stackrel{k}{\rightleftharpoons} \quad \boxed{\frac{d[A]}{dt} = -|\nu_A|k}$$

- 4) Résolution : on intègre directement :

$$[A](t) - [A]_0 = -|\nu_A|k \cdot t \Leftrightarrow [A](t) = [A]_0 - |\nu_A|kt$$

Exemple TM3.4 : Ordre 0

La décomposition de l'alcool dans le sang suit une telle loi, avec une vitesse $v \approx 0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ selon l'individu.

V/B Ordre 1 par rapport à un réactif

♥ Propriété TM3.4 : Ordre 1

1) Loi de vitesse :

$$v = k[A]$$

2) Unité :

$$[k] = \frac{[v]}{[A]} = \text{s}^{-1}$$

3) Équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} + |\nu_A|k[A](t) = 0$$

4) Solution et graphique :

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-|\nu_A|kt)$$

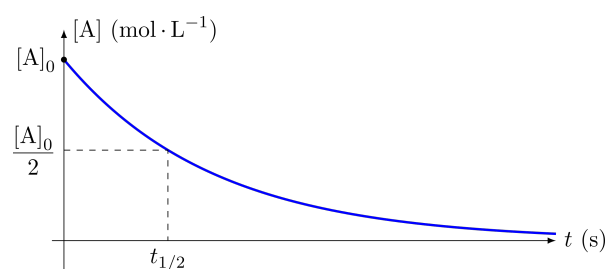


FIGURE TM4 – Ordre 1

5) Temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|\nu_A|k}$$

6) Régression linéaire :

$$y = ax + b$$

$\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$
 $\ln([A]) \quad -|\nu_A|k \quad t \quad \ln([A]_0)$

♥ Démonstration TM3.3 : Ordre 1

3) Équation différentielle : avec le lien entre vitesses (Propriété 3.2), on a

$$v = \frac{1}{-|\nu_A|} \frac{d[A]}{dt} \quad v = k[A] \quad \Longleftrightarrow \quad \boxed{\frac{d[A]}{dt} + |\nu_A|k[A] = 0}$$

4) Résolution : On résout en injectant $[A](t) = Ke^{-rt}$ puis en utilisant la condition initiale :

$$[A](t) = Ke^{-|\nu_A|kt} \xrightarrow{\text{CI}} [A](t) = [A]_0 e^{-|\nu_A|kt}$$

Exemple TM3.5 : Ordre 1

La désintégration du carbone 14 (et tous les éléments radioactifs) suit une cinétique d'ordre 1. Le principe de datation au carbone 14 est que pendant la vie d'un organisme vivant, la proportion qu'il contient est égale à celle de l'atmosphère par équilibre ; à sa mort, l'équilibre est rompu et le carbone se désintègre.

La demi-vie du ^{14}C étant de 5730 ans, on peut mesurer la quantité de carbone 14 et donc l'âge d'un échantillon jusqu'à environ 50 000 ans.

V/C Ordre 2 par rapport à un réactif

♥ Propriété TM3.5 : Ordre 2

1) Loi de vitesse :

$$v = k[\text{A}]^2$$

2) Unité :

$$[k] = \frac{[v]}{[\text{A}]^2} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3) Équation différentielle :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -|\nu_{\text{A}}|k[\text{A}]^2$$

4) Solution et graphique :

$$\frac{1}{[\text{A}](t)} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + |\nu_{\text{A}}|kt$$

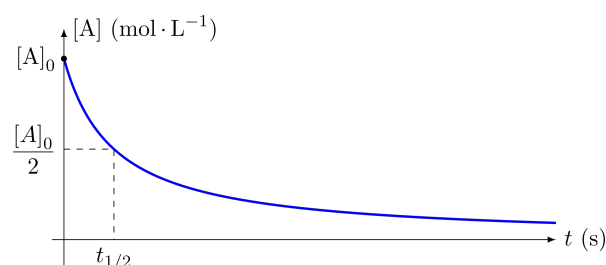


FIGURE TM5 – Ordre 2

5) Temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{1}{|\nu_{\text{A}}|k[\text{A}]_0}$$

6) Régression linéaire :

$$\begin{array}{c} y = ax + b \\ \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \frac{1}{[\text{A}]} \quad +|\nu_{\text{A}}|k \quad t \quad \frac{1}{[\text{A}]_0} \end{array}$$

Dans ce cas, l'équation différentielle est **non-linéaire**. Il faut ruser pour la résoudre.

♥ Outils TM3.4 : Séparation des variables

En mathématiques, la séparation des variables est une méthode clé de résolution d'équations différentielles, très utilisée en physique à plusieurs variables et dans le cas des équations non-linéaires.

Soient $f(x)$ et $g(x)$ des fonctions de la variable x , et h une fonction de la « variable » $f(x)$. On peut effectuer un changement de variable $y = f(x)$, et isoler les dépendances en x et en y :

$$\begin{array}{lcl} \frac{df}{dx} = g(x) \cdot h(f(x)) & & y = f(x) \\ \Leftrightarrow \frac{dy}{dx} = g(x) \cdot h(y) & & \downarrow \text{Séparation} \\ \Leftrightarrow \frac{dy}{h(y)} = g(x) dx & & \downarrow \text{Intégration séparée} \\ \Rightarrow \int \frac{y}{h(y)} = \int g(x) dx & & \end{array}$$

♥ Démonstration TM3.4 : Ordre 2

3) **Équation différentielle** : avec le lien entre vitesses (Propriété 3.2), on a

$$v = \frac{1}{-\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \quad v = k[A]^2 \quad \boxed{\frac{d[A]}{dt} = -|\nu_A|k[A]^2}$$

4) **Résolution** : on **sépare les variables** et on utilise la dérivée de la fonction inverse :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -|\nu_A|k[A]^2 \\ \Leftrightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} &= |\nu_A|k dt && \text{Séparation des variables} \\ \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} &= \int_{t=0}^t |\nu_A|k dt && \int \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= |\nu_A|k \cdot t && \left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2} \\ \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + |\nu_A|kt} \end{aligned}$$

V/D Expérimentalement

♥ Outils TM3.5 : En pratique face à des données

◇ **Méthode différentielle** : on travaille sur la vitesse, dérivée de $x(t)$;

- ▷ On a $[A](t)$ ou $x(t)$ et t ;
- ▷ On détermine $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$;
- ▷ On **trace v en fonction de $[A]$** :

$$v = k[A]^q \quad \Rightarrow \quad \ln v = \ln k + q \ln[A]$$

- ▷ On a alors

$$\begin{array}{ccccc} & y = ax + b & & & \\ \swarrow & & \searrow & \swarrow & \searrow \\ \ln v & & q \ln[A] & & \ln k \end{array}$$

- ▷ On a alors **accès à k et à l'ordre (partiel) sur A** .

◇ **Méthode intégrale** : on travaille sur la concentration, intégrée de l'équation différentielle ;

- ▷ On a directement t et $[A](t)$, et **on suppose l'ordre de A** ;
- ▷ On réalise la **régression associée à chaque ordre** ;
- ▷ On prend la meilleure régression en ne se fiant pas qu'au r^2 ;
- ▷ On a alors accès à k et à l'ordre.

◇ **Méthode de demi-réaction** : on travaille sur le temps de demi-réaction ;

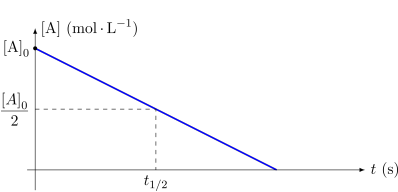
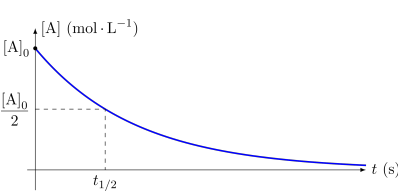
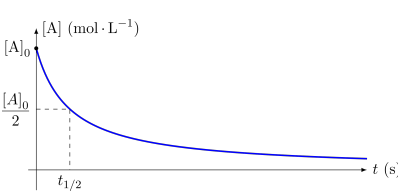
- ▷ On a réalisé des expériences en faisant **varier** $[A]_0$;
- ▷ On possède à chaque fois le temps de demi-réaction ;

▷ On étudie la dépendance de $t_{1/2}$ à $[A]_0$:

- si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 0.
- si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 1.
- si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$, alors la cinétique est d'ordre 2.

V/E Résumé

Important TM3.5 : Ordres sur un unique réactif

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$v, [k]$	$v = k$ k en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$v = k[A]$ k en s^{-1}	$v = k[A]^2$ k en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
ED	$\frac{d[A]}{dt} + \nu_A k = 0$	$\frac{d[A]}{dt} + \nu_A k[A] = 0$	$\frac{d[A]}{dt} + \nu_A k[A]^2 = 0$
Solution	$[A](t) = [A]_0 - \nu_A kt$	$[A](t) = [A]_0 \exp(- \nu_A kt)$	$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + \nu_A kt[A]_0}$
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \nu_A k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ \nu_A k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ \nu_A k[A]_0}$
Graphiques	 <p>FIGURE TM6 – Ordre 0</p>	 <p>FIGURE TM7 – Ordre 1</p>	 <p>FIGURE TM8 – Ordre 2</p>

♥ Attention TM3.4 : k ou k_{app}

Les exemples précédents sont donnés pour une réaction dont la loi de vitesse **ne dépend que d'un réactif**. Dans la pratique, une loi de vitesse va le plus souvent dépendre de **deux réactifs**, mais on aura réalisé une **dégénérescence d'ordre** ou réalisé une expérience en **proportions stoechiométriques**.

Il faudra alors être particulièrement vigilant-e sur la **constante et l'ordre obtenus** : est-ce bien k de la loi de vitesse générale, ou un k_{app} d'une situation spécifique ? q l'ordre global en A, ou l'ordre global $m = p + q$?

VI Méthodes de suivi cinétique expérimental

VI/A Dosage par titrage

VI/A) 1 Définition

Définition TM3.11 : Suivi cinétique par titrage

La méthode chimique consiste à prélever un faible volume d'essai du système étudié à intervalles de temps régulier ; la concentration des espèces chimiques d'intérêt est alors **titrée** sur ce volume d'essai.

Les méthodes de titrage seront détaillées avec plus de précision plus tard dans l'année, à la fois en cours et en TP. Ce qu'il faut en retenir pour le moment, c'est qu'elle permet une détermination **absolue** de la concentration, mais qu'elle présente certains forts désavantages : c'est une méthode

- ◇ **destructive** : chaque prélèvement diminue le volume du système initial et la quantité de matière de produit ou réactif selon la méthode ;
- ◇ **laborieuse** : il faut faire autant de dosages que de points de mesures ;
- ◇ **non continue** : on n'a accès qu'à un nombre limité de points de mesure ;
- ◇ **lente** : un dosage prend, au mieux et environ 5 min.

Il faut donc notamment **arrêter la réaction** dans le volume d'essai, pour que le prélèvement à un instant t dosé environ 5 min plus tard corresponde quand même à un point de mesure à l'instant t . Pour ce faire, il faut avoir recours à une **trempe chimique**.

VI/A) 2 La trempe chimique

La trempe chimique est le nom d'un processus destiné à figer l'état d'un systèmes physico-chimiques. On recense trois méthodes de trempe :

- 1) **La dilution** : la vitesse de réaction étant une fonction croissante de la concentration en réactif, **diluer le volume d'essai** d'un facteur 10 à 100 permet de ralentir fortement la cinétique de la réaction.
- 2) **Le refroidissement** : la constante de vitesse croît avec la température, et par conséquent abaisser la température du volume d'essai permet de ralentir la cinétique de la réaction qui s'y passe. C'est une méthode particulièrement intéressante quand on part de réactions initialement hautes en températures, pour abaisser par exemple de 100 °C à 0 °C la solution.
- 3) **La disparition d'un réactif** : il est également possible de faire disparaître l'un des réactifs (celui qui ne sera pas dosé) en réalisant une réaction rapide et totale avant d'effectuer le dosage. Par exemple, une réaction ayant pour réactif un acide peut être interrompue en modifiant le pH du volume par ajout d'une base forte, comme HO^- .

VI/B Dosage par étalonnage

Comme introduit dans la première section, il est possible de sonder indirectement la concentration en une espèce *via* l'évolution d'une grandeur physique. Pour que le suivi soit quantitatif, il faut que la valeur de la grandeur mesurée soit comparée à une valeur de référence, un étalon. Pour qu'un dosage par étalonnage soit efficace, il faut :

- ◇ que la grandeur évolue de manière sensible lorsque l'on passe du réactif au produit. Si le réactif a la même conductivité que le produit formé, on comprend aisément qu'un suivi conductimétrique ne nous sera d'aucune aide...
- ◇ que la grandeur varie de manière simple et prédictible avec la concentration (si possible de manière linéaire).

VI/B) 1

 Spectrophotométrie

Loi TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT

On relie l'intensité lumineuse transmise par une espèce à une longueur d'onde donnée avec la concentration de l'espèce colorée en solution grâce à la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \ell c_i$$

- ◇ A est l'**absorbance**, sans dimension ;
- ◇ I_0 l'intensité lumineuse **incidente**, en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ I l'intensité lumineuse **en sortie**, aussi en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ (dépend de l'espèce et un peu du solvant et de T) ;
- ◇ ℓ la distance traversée par le faisceau, en m (souvent cm) ;
- ◇ c la concentration de l'espèce absorbante X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

VI/B) 2

 Conductimétrie

Loi TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH

Les ions conduisant le courant, il est possible dans certains cas de suivre l'avancement de la réaction en mesurant l'évolution de la conductivité de la solution associée à la concentration des ions grâce à la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i c_i$$

- ◇ σ est la conductivité de la solution, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;
- ◇ λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce X_i , dépendante de l'espèce et de la température, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$;
- ◇ c_i est la concentration molaire en l'espèce X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.