

# Chapitre 3 chimie

## *Cinétique chimique*

### I Généralités sur la cinétique chimique : rappel de terminales

#### A Equilibre chimique vs cinétique chimique

- L'**équilibre chimique** décrit l'état **final** d'un système physico-chimique (transformation limitée ou totale) sans prise en compte du facteur temps.
- La **cinétique chimique** décrit l'évolution **temporelle** d'une transformation chimique. C'est un aspect crucial en **chimie industrielle**.

Analogie : Tentons une analogie (ça vaut ce que ça vaut ! ) avec la mécanique. Vous partez d'Orléans pour aller voir le musée du Louvres. L'équivalent mécanique de l'équilibre chimique vous indique que compte tenu de vos conditions initiales (votre volonté de voir la Joconde), votre état final sera d'être à Paris. Quant à l'équivalent mécanique de la cinétique chimique, il décrira la manière que vous avez de vous rendre à Paris : le moyen de transport emprunté, le chemin suivi, votre vitesse...

#### B Suivi cinétique d'une réaction

##### I.B.1 Définition

Le suivi cinétique consiste à déterminer l'état du système physico-chimique (en particulier sa composition) **à tout instant** au cours de la réaction.

##### I.B.2 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est une grandeur caractéristique de la cinétique de la réaction. C'est la durée au bout de laquelle l'avancement  $\xi$  de la réaction est égal à la moitié de l'avancement final :

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

##### I.B.3 Méthode chimique de suivi cinétique

Détermination de la quantité de matière en un réactif ou un produit

- par **titrage**
- par une méthode de **séparation quantitative** (l'équivalent de la chromatographie sur couche mince mais en quantitatif). Ne sera pas étudié cette année.

##### I.B.4 Méthode physique de suivi cinétique

La détermination de la quantité de matière des différents réactifs / produits peut se faire par la mesure d'un paramètre physique :

- conductimétrie
- pH-métrie
- spectrophotométrie IR-visible

## C Cinétique homogène / cinétique hétérogène

Une cinétique homogène est telle que le milieu réactionnel ne comporte qu'**une seule phase** : gazeuse ou liquide.

Une cinétique hétérogène est telle que le milieu réactionnel comporte **plusieurs phases**. Cas usuel : système réactionnel liquide ou gazeux et catalyseur solide.

## D Facteurs cinétiques

Plusieurs facteurs influencent la vitesse d'une réaction donnée :

- concentration initiale des réactifs
- température
- présence de catalyseurs
- solvant utilisé

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'accélérer les réactions sans subir de modifications structurales permanentes et donc sans apparaître dans l'équation-bilan. Ce n'est ni un réactif, ni un produit de la réaction.

Leur importance est considérable dans l'industrie : **catalyse homogène** (une seule phase) ou **hétérogène** (plusieurs phases) et en milieu biologique : **catalyse enzymatique** (l'enzyme est une protéine élaborée par un organisme vivant).

## E Mise en évidence des facteurs cinétiques

En solution aqueuse, milieu neutre, l'urée se transforme en isocyanate d'ammonium selon l'équation-bilan :



Soit  $x$  l'avancement volumique. On réalise 3 expériences successives :

- Concentration initiale en urée :  $a_1 = 0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\theta_1 = 61^\circ\text{C}$ .
- Concentration initiale en urée :  $a_2 = 0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\theta_2 = 71^\circ\text{C}$ .
- Concentration initiale en urée :  $a_3 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\theta_2 = 71^\circ\text{C}$ .

Quels sont les facteurs cinétiques mis en évidence grâce à ces 3 expériences ? Indiquer les relations attendues entre  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  si elles sont accessibles. La réaction étudiée est sensible au pH du milieu. Elle est plus rapide en milieu acide. Quel est le rôle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ?

## II Vitesse de réaction en réacteur fermé

### A Hypothèses de travail : système physico-chimique considéré

Le système physico-chimique considéré est :

- fermé (pas d'échanges de matière)
- isotherme ( $T = C^{\text{ste}}$ )
- isobare ( $P = C^{\text{ste}}$ )
- homogène (constitué d'une unique phase)
- réaction indépendante du temps (en particulier même stœchiométrie au cours du temps)

Remarque : Ces hypothèses excluent en particulier les processus industriels qui se font généralement dans un réacteur ouvert (production en flux continu) et les processus faisant intervenir un catalyseur solide.

### B Vitesse de réaction

#### II.B.1 Définition

On introduit  $r$  la vitesse de réaction (on évite  $v$  pour ne pas faire de confusion avec la mécanique).

La grandeur doit être indépendante de l'espèce chimique suivie. Ainsi,  $r = dn_i/dt$  n'est pas une bonne idée. On préfère utiliser l'avancement de la réaction qui est définie avec unicité pour une réaction chimique donnée :  $r = d\xi/dt$ . Par ailleurs, on souhaite que la grandeur finale soit intensive, c'est-à-dire qu'elle ne dépende pas de la taille du système considéré. On va donc diviser l'ensemble par le volume  $V$  du système. Ainsi,

### Vitesse de réaction

La vitesse de réaction  $r$  s'écrit par définition :

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

$r$  est donc en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Remarque : Considérons la température de votre chambre. Vous dormez bien pour une température de  $18^\circ \text{C}$ . Imaginez maintenant que la température soit intensive et que vous vouliez expliquer à votre ami, qui possède une chambre deux fois plus petite comment il doit régler son chauffage pour avoir le même ressenti. Si la température était une grandeur intensive, il faudrait lui dire de chauffer sa chambre (2 fois plus petite) à  $9^\circ \text{C}$ . Vous voyez bien que ce n'est pas pratique ! Et si maintenant, vous voulez faire la même explication à un ami dont vous ne connaissez pas la taille de la chambre... c'est impossible ! Nous voulons une grandeur qui caractérise notre ressenti indépendamment de la taille de la pièce ! C'est pour cela que la température est une grandeur intensive. Il en va de même pour la vitesse de réaction. Entre chimistes, on veut pouvoir comparer la cinétique de différentes réactions indépendamment de la taille du système réactionnel.

#### II.B.2 Cas où le volume $V$ est constant

Dans le cas où le volume  $V$  est une constante (presque toujours le cas en CPGE), il peut « rentrer » dans la dérivée, si bien que

$$r = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Avec  $x = \xi/V$  l'avancement volumique.

### C Vitesse de formation / vitesse de disparition

Considérons la réaction chimique décrite par

$$0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$$

Avec  $\nu_i$  les coefficients stoechiométriques algébriques. On a vu au chapitre 1 que :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^\circ}{\nu_i}$$

Ainsi,

$$r = \frac{1}{V} \times \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

### Vitesse de formation / vitesse de disparition



On introduit :

- La vitesse de formation de l'espèce  $A_i$  qui s'écrit

$$r_f(A_i) = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$$

- La vitesse de disparition de l'espèce  $A_i$  qui s'écrit

$$r_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

De ces deux définitions, il vient :

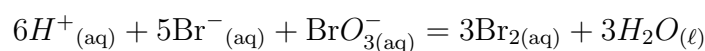
$$r = \frac{1}{\nu_i} r_f(A_i) = -\frac{1}{\nu_i} r_d(A_i)$$

Conséquence :

- Si  $A_i$  est effectivement un réactif :  $r_f(A_i) < 0$  et  $r_d(A_i) > 0$
- Si  $A_i$  est effectivement un produit :  $r_f(A_i) > 0$  et  $r_d(A_i) < 0$

### D Exemple : écrire $v$ en fonction des concentrations

Soit la réaction chimique :



### III Equation empirique de vitesse

#### A Ordre de réaction

*A priori*, il n'existe pas de relations simples permettant de déterminer la vitesse d'une réaction en fonction des paramètres physico-chimiques du système. Cependant,

#### Réactions admettant un ordre



Pour certaines réactions chimiques (dites réactions admettant un ordre) à  $T = C^{\text{ste}}$  de la forme

$$\sum_{i=1}^p \bar{\nu}_i A_i = \sum_{i=p+1}^N \bar{\nu}_i A_i$$

la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$r = k \prod_{i=1}^p [A_i]^{m_i}$$

**ATTENTION ATTENTION ATTENTION** : Le produit ne porte **que** sur les réactifs (on s'arrête à l'indice  $p$ ).

Avec :

1.  $k$  la **constante de vitesse** qui dépend uniquement de la température  $T$  et du milieu (solvant...).
2.  $m_i$  l'**ordre partiel** par rapport au réactif  $A_i$
3.  $m = \sum_{i=1}^p m_i$  l'**ordre global** de la réaction

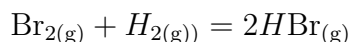
Remarque :

- l'unité de  $k$  s'adapte pour que  $r$  soit en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- $m_i$  n'a **a priori** aucun rapport avec  $\nu_i$  **et**  $m_i \in \mathbb{R}$

#### B Ordre initial et ordre courant

Une réaction sans ordre peut cependant posséder **uniquement** un **ordre initial** (*ie* valable uniquement aux premiers instants). Si la réaction admet un ordre à tout instant, on dit qu'elle possède un **ordre courant**.

Exemple : Soit la réaction chimique d'équation :



Empiriquement, on constate que la réaction a une loi de vitesse de la forme :

$$r = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{[\text{HBr}]}{m [\text{Br}_2]}}$$

En supposant que la concentration initiale en  $\text{HBr}$  soit nulle, on a, aux premiers instants de la réaction,  $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$ . Ainsi, la loi de vitesse devient aux premiers instants :

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

Cette réaction est sans ordre mais admet cependant un ordre initial.

## C Cas particulier des réactions simples : loi de Van't Hoff

### III.C.1 Définition

#### Réaction simple

Une **réaction** est dite **simple** lorsque la transformation chimique des réactifs aux produits s'effectue en une unique étape élémentaire, un unique acte chimique.

Une **étape élémentaire** ou **acte chimique** est une réaction chimique qui décrit les collisions qui se passent réellement au niveau moléculaire.

Par opposition, une **réaction** chimique sera dite **composée** si il y a passage par des intermédiaires réactionnels (IR).

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce participant à un mécanisme réactionnel et qui n'est ni un réactif, ni un produit dans l'équation-bilan de la réaction.

exemple :                      réactif1  $\rightarrow$  IR1 + réactif2  $\rightarrow$  IR2  $\rightarrow$  IR3  $\rightarrow$  produits

## D Loi de Van't Hoff

#### Loi de Van't Hoff

Pour une réaction simple (et uniquement pour une réaction simple! ), les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques arithmétiques (c'est-à-dire **positifs**). Ainsi,

$$r = k \prod_{i=1}^p [A_i]^{m_i} = k \prod_{i=1}^p [A_i]^{\bar{\nu}_i}$$

## E Dégénérescence de l'ordre

Supposons une réaction chimique admettant un ordre décrite par l'équation-bilan suivante :

$$\sum_{i=1}^p \bar{\nu}_i A_i = \sum_{i=p+1}^N \bar{\nu}_i A_i$$

la vitesse de réaction peut s'écrire :                       $r = k \prod_{i=1}^p [A_i]^{m_i}$

Si il y a plusieurs réactifs, l'expression de la vitesse dépend d'un grand nombre de variables, même si elles sont toutes reliées par l'avancement  $\xi$  (comme déjà vu). Il devient alors **impossible de déterminer indépendamment chacun des ordres partiels et seul l'ordre global est accessible**. On a alors recours à une méthode très très classique (et qu'il faut donc très bien comprendre! ) appelée dégénérescence de l'ordre.

Supposons que la réaction soit réalisée avec un large excès de tous les réactifs sauf un, qui sera par choix le réactif d'indice 1. Dans ce cas, la concentration des  $i \in \llbracket 2; p \rrbracket$  sera quasi constante et égale à leur concentration initiale

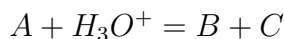
$$\forall i \in \llbracket 2; p \rrbracket \quad [A_i] \simeq [A_i]_0$$

La loi de vitesse devient alors

$$r = k \prod_{i=1}^p [A_i]^{m_i} = k [A_1]^{m_1} \prod_{i=2}^p [A_i]^{m_i} = k_{\text{app}} [A_1]^{m_1}$$

On a introduit  $k_{\text{app}}$  la **constante de vitesse apparente**. L'ordre global apparent est donc égal à l'ordre partiel  $m_1$ , permettant ainsi une détermination aisée de  $m_1$ .

Remarque : Il peut aussi y avoir dégénérescence de l'ordre lors de l'utilisation d'une solution tampon (à pH constant). En effet, pour une réaction en milieu tamponnée de la forme :

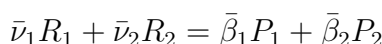


La vitesse de réaction peut s'écrire :

$$r = k_{\text{app}} [A]_1^m \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [H_3O^+]$$

## F Proportions stœchiométriques

Supposons la réaction chimique d'équation bilan :



On introduit  $R_1$  et  $R_2$  en proportions stœchiométriques si bien que l'on peut noter :

$$[R_1]_0 = \bar{\nu}_1 c_0 \quad \text{et} \quad [R_2]_0 = \bar{\nu}_2 c_0$$

A tout instant, on a alors :

$$[R_1] = \bar{\nu}_1 c_0 - \bar{\nu}_1 x = \bar{\nu}_1 (c_0 - x) \quad \text{et} \quad [R_2] = \bar{\nu}_2 c_0 - \bar{\nu}_2 x = \bar{\nu}_2 (c_0 - x)$$

La loi de vitesse peut alors s'écrire de manière factorisée :

$$r = k \{ \bar{\nu}_1 (c_0 - x) \}^{m_1} \{ \bar{\nu}_2 (c_0 - x) \}^{m_2} = k \bar{\nu}_1^{m_1} \bar{\nu}_2^{m_2} (c_0 - x)^{m_1+m_2}$$

La vitesse de réaction peut alors s'écrire :

$$r = k_{\text{app}} (c_0 - x)^{m_{\text{tot}}}$$

avec  $m_{\text{tot}} = m_1 + m_2$  l'ordre global de réaction et  $k_{\text{app}} = k \bar{\nu}_1^{m_1} \bar{\nu}_2^{m_2}$  la constante apparente de vitesse.

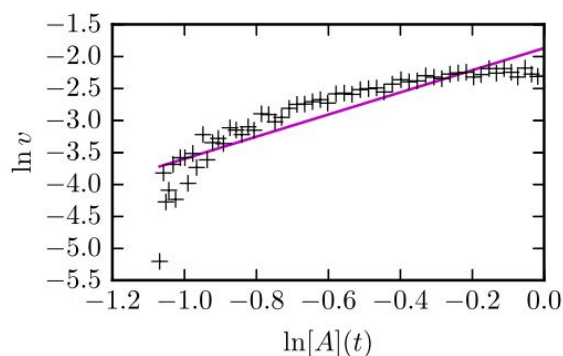
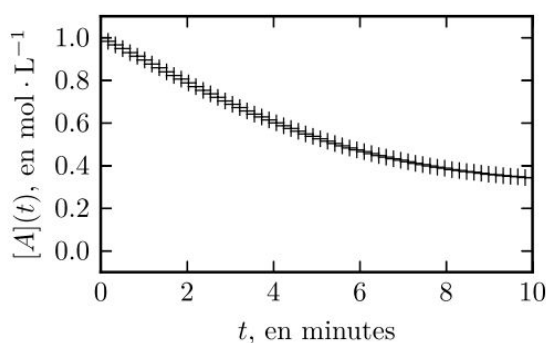
## IV Exercices d'application

### A Méthode différentielle

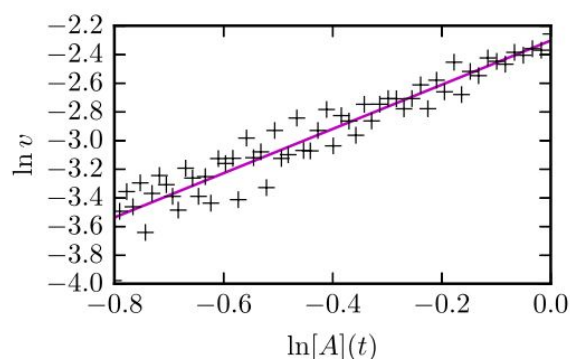
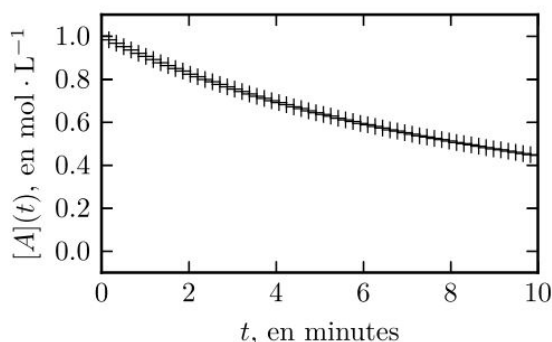
Supposons ici que seule la concentration en  $A$  varie au cours de l'expérience, les autres réactifs étant à concentration constante (dégénérescence de l'ordre).

Les mesures issues de deux expériences pour des réactions différentes sont représentées ci-dessous. Analyser ces courbes : ces réactions admettent-elles un ordre par rapport à  $[A]$  ? Lequel ? Pourrait-on conclure directement à partir des courbes représentant  $[A](t)$  ?

Réaction ① : la droite a pour équation  $y = 1,72t - 1,88$ .

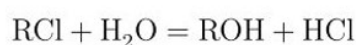


Réaction ② : la droite a pour équation  $y = 1,54t - 2,30$ .



## B Chlorure de tertiobutyle : méthode intégrale, dégénérescence de l'ordre

Le chlorure de tertiobutyle représenté par la formule RCl est lentement décomposé par l'eau selon la réaction :



On étudie expérimentalement la cinétique. On réalise une solution de concentration  $c_0$  en RCl dans un mélange eau-alcool et on place la solution dans un bain thermostaté à la température de  $25^\circ\text{C}$ . On effectue à divers instants  $t$  des prises d'essai de  $5\text{ cm}^3$  et on dose l'acide chlorhydrique formé par de la soude de concentration  $1,25 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $V$  le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

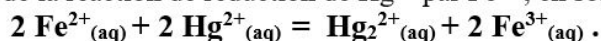
Les résultats suivants sont obtenus à  $25^\circ\text{C}$  pour  $c_0 = 0,076\text{ mol.L}^{-1}$ .

$t \text{ ( s )}$	4,0	12,0	29,5	48,5
$V \text{ (cm}^3\text{)}$	3,75	10,00	18,90	24,25

- 1 Pourquoi y a-t-il dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau ?
- 2 Montrer que la vitesse de cette réaction est d'ordre 1 par rapport à RCl et en déduire la constante cinétique  $k_{25}$ .
- 3 Une autre expérience à  $8^\circ\text{C}$  a montré que  $k_8 = 8,64 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ . Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

## C DS 2019 : méthode intégrale, proportions stœchiométriques

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ , en solution aqueuse :



On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_0$ , on obtient les résultats suivants :

Expérience n°1 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$

$t \text{ (h)}$	0	1	2	3	$\infty$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001\text{ mol.L}^{-1}$

$t \text{ (h)}$	0	1	2	4	$\infty$
$\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$	1	0,66	0,45	0,20	0



**Q1** - Rappeler en quelques lignes le principe de la spectrophotométrie. Soyez concis mais précis.

**Q2** - Donner la définition de la vitesse de réaction  $r$  par rapport à chaque constituant (réactifs et produits) du milieu réactionnel.

**Q3** – On admet que la réaction étudiée admet un ordre entier. En appelant  $p$  l'ordre partiel par rapport aux ions fer (II) et  $q$  l'ordre partiel par rapport aux ions mercure (II), donner l'expression de la vitesse de la réaction  $r$ . On notera  $k$  la constante de vitesse.

**Q4** – On note  $k_1$  la constante de vitesse de l'expérience 1. En utilisant les résultats de l'expérience n°1 et en faisant une régression linéaire que l'on précisera, vérifier que l'ordre global de la réaction est 2. En déduire  $k_1$  et préciser son unité.

**Q5** - Exploitation de l'expérience n°2 : On note  $k_2$  la constante de vitesse de l'expérience 2.

**Q5.a** - Comment appelle-t-on de telles conditions initiales ? Donner l'expression littérale de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$ , ainsi que la nouvelle expression de la vitesse.

**Q5.b** - Vérifier qu'un des deux ordres partiels vaut 1 et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente et son unité. En déduire  $k_2$  et son unité.

**Q6** - Que peut-on en déduire sur les 2 expériences ? Justifier.

**Q7** - Conclure sur la loi cinétique. Cette réaction suit-elle la loi de Van't Hoff ?

## Complément : Méthodes expérimentales de suivi cinétique

Pour suivre expérimentalement la cinétique d'une réaction, il convient de mesurer au cours du temps la concentration en une ou plusieurs espèces chimiques intervenant dans la réaction. Un critère essentiel est que la mesure soit **rapide à l'échelle de la cinétique de la réaction**. Nous allons voir ici deux grandes catégories de méthodes de suivi : les méthodes chimiques et les méthodes physiques.

Vocabulaire : On parle de **dosage par titrage** lorsque l'on emploie une méthode chimique et de **dosage par étalonnage** lorsque l'on emploie une méthode physique.

### D Dosage par titrage : la méthodes chimiques

#### IV.D.1 Définition

#### Suivi cinétique par titrage



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

Remarque : les méthodes de dosage seront détaillées avec plus de précision au cours de l'année, en cours et en TP.

Cette méthode présente l'intérêt de réaliser une **détermination absolue de la concentration**. Cependant, elle pose plusieurs problèmes :

- elle est destructive : chaque prélèvement diminue le volume du système initial
- elle est laborieuse : il faut faire autant de dosage que l'on souhaite avoir de points de mesure
- elle n'est pas continue : on a accès uniquement à un nombre limité de points de mesure
- elle est lente. Un dosage prend environ 5 min. Il est absolument nécessaire d'arrêter la réaction (dont on cherche à déterminer la cinétique) dans le volume d'essai. La réaction est arrêtée par un processus nommé **trempe chimique**.

#### IV.D.2 La trempe chimique

Il existe trois méthodes principales pour réaliser une trempe chimique et ainsi figer l'état du système physico-chimique :

**la dilution** : La vitesse de réaction est une fonction croissante de la concentration en réactifs. Par conséquent, **diluer le volume d'essai par ajout d'eau distillée** en grande quantité (dilution par un facteur 10 à 100) permet de ralentir fortement la cinétique de la réaction dans le volume d'essai.

**le refroidissement** : La constante de réaction croît avec la température. Par conséquent, abaisser la température du volume d'essai permet de ralentir la cinétique de la réaction dans celui-ci. Cette méthode est particulièrement intéressante si on s'intéresse à une réaction réalisée initialement à haute température : par exemple, si la réaction est réalisée à 100 °C, placer le volume d'essai à 0 °C (en le plongeant dans la glace) sera très efficace.

**la disparition d'un réactif** : Il est également possible de faire disparaître l'un des réactifs (pas celui que l'on va doser !) 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 d'essai par ajout d'une base forte comme  $OH^-$ .

## E Dosage par étalonnage : les méthodes physiques

Les méthodes physiques sont toujours indirectes. On ne dose pas directement la concentration en une espèce mais on mesure l'évolution d'une grandeur (absorbance de la solution, conductivité, manométrie pour un système gazeux...) avec cette concentration. Pour que le suivi soit quantitatif, on compare la valeur de la grandeur mesurée à une valeur de référence, un étalon. C'est la raison pour laquelle on parle ici de dosage par étalonnage. 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).

Dans la suite, nous présenterons succinctement deux méthodes physiques de suivi cinétique

### IV.E.1 Spectrophotométrie

#### Loi de Beer-Lambert



Certaines espèces chimiques sont capables d'absorber la lumière UV ou visible. Ainsi, est-il possible de relier l'intensité lumineuse transmise à une longueur d'onde donnée à la concentration d'une espèce en solution par la **loi de Beer-Lambert** :

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

Avec :

- $A$  est l'absorbance (adimensionnée). C'est une grandeur **additive**
- $I_0$  l'intensité lumineuse incidente (en  $\text{W.m}^{-2}$ )
- $I$  l'intensité lumineuse en sortie de cuve (en  $\text{W.m}^{-2}$ )
- $\epsilon_i$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce  $A_i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  (dépend de l'espèce chimique étudiée mais aussi marginalement du solvant et de la température)
- $\ell$  la largeur de la cuve traversée par le faisceau (en m)
- $c$  la concentration en l'espèce absorbante  $A_i$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

Remarque 1 : la méthode est principalement utilisée lorsqu'une seule espèce est absorbante.

Remarque 2 : la mise en application pratique sera vue en TP.

## IV.E.2 Conductimétrie

## Loi de Kohlrausch



Si la réaction met en jeu des ions en solution, l'avancement de la réaction peut être suivi en mesurant la modification de la conductivité de la solution associée à la concentration de ces ions. La loi, **linéaire** et **additive** entre la conductivité et la concentration est donnée par la **loi de Kohlrausch** :

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

Avec :

- $\sigma$  la conductivité de la solution (en  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
- $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'espèce chimique  $A_i$  qui dépend de l'espèce considérée et de la température (en  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ )
- $c_i$  la concentration en l'espèce  $A_i$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

## Programme officiel

- Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.
- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit, quand cela est possible.
- Temps de demi-réaction.
- 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.
- Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.