

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

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

⚙ Propriétés

- ☐ TM3.1 : Facteurs cinétiques 5
- ☐ TM3.2 : Lien entre les vitesses 8
- ☐ TM3.3 : Ordre 0 13
- ☐ TM3.4 : Ordre 1 14
- ☐ TM3.5 : Ordre 2 15

🔗 Démonstrations

- ☐ TM3.1 : Lien entre les vitesses 8
- ☐ TM3.2 : Ordre 0 13
- ☐ TM3.3 : Ordre 1 14
- ☐ TM3.4 : Ordre 2 16

⚙ Lois

- ☐ TM3.1 : Loi d'ARRHÉNIUS 6
- ☐ TM3.2 : Loi de VAN'T HOFF 10
- ☐ TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT 19
- ☐ TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH 19

🔧 Outils

- ☐ TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS 6
- ☐ TM3.2 : Dégénérescence de l'ordre 11
- ☐ TM3.3 : Proportions stœchiométriques 12
- ☐ TM3.4 : Séparation des variables 15
- ☐ TM3.5 : En pratique face à des données 16

📝 Applications

- ☐ TM3.1 : Vitesses d'une réaction 9

🔗 Exemples

- ☐ TM3.1 : Vitesses formation, disparition 8
- ☐ TM3.2 : Ordre initial formation d'HBr 10
- ☐ TM3.3 : Dégénérescence de l'ordre 11
- ☐ TM3.4 : Ordre 0 13
- ☐ TM3.5 : Ordre 1 14

♥ Points importants

- ☐ TM3.1 : Suivi spectrophotométrique 3
- ☐ TM3.2 : Suivi conductimétrique 4
- ☐ TM3.3 : Dégénérescence de l'ordre 11
- ☐ TM3.4 : Proportions stœchiométriques 12
- ☐ TM3.5 : Ordres sur un unique réactif 17

⚠ Erreurs communes

- ☐ TM3.1 : Vitesse de réaction 9
- ☐ TM3.2 : Réactions usuelles 10
- ☐ TM3.3 : Réactions simples 11
- ☐ 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

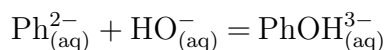
Un suivi temporel de la **conductivité** permet de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce **chargée**.

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

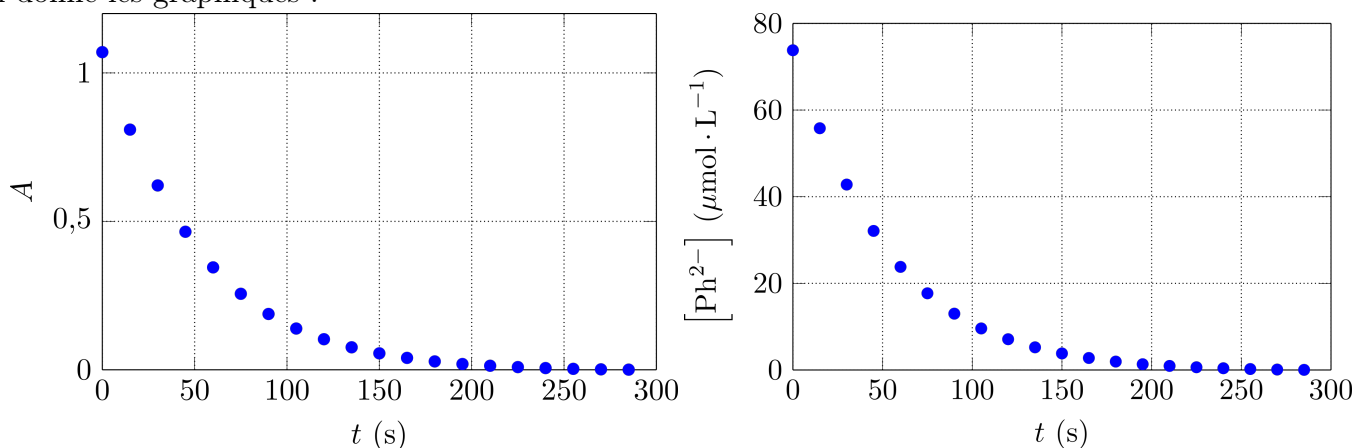
Soit la réaction



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 :

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

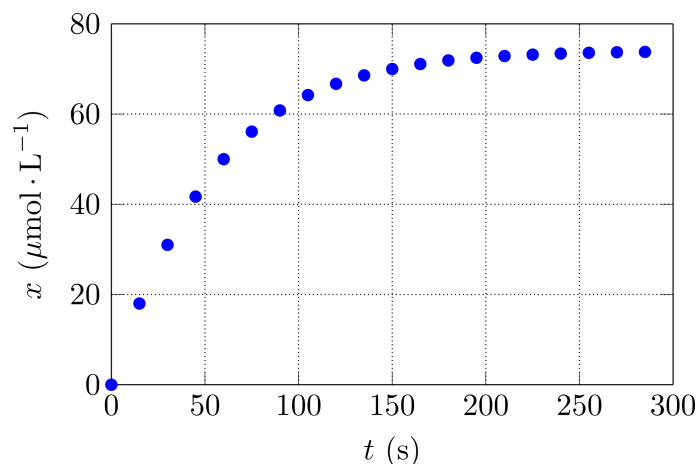
Ainsi, pour une expérience de cinétique, on relève l'absorbance en fonction du temps à cette longueur d'onde λ et on peut en déduire l'évolution de la concentration en Ph^{2-} par simple multiplication, ce qui donne les graphiques :



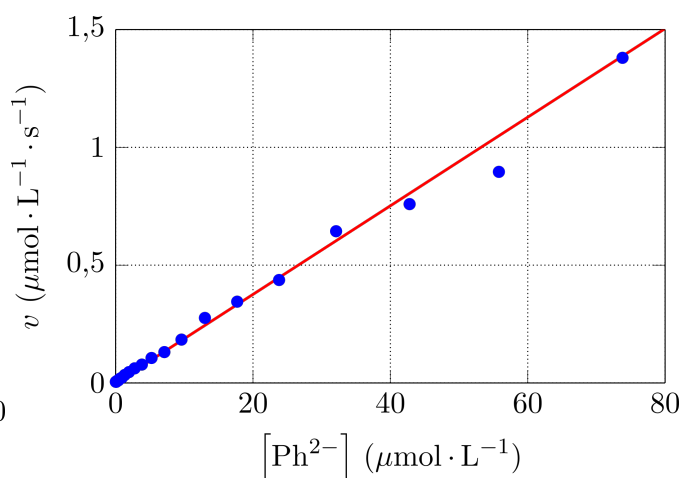
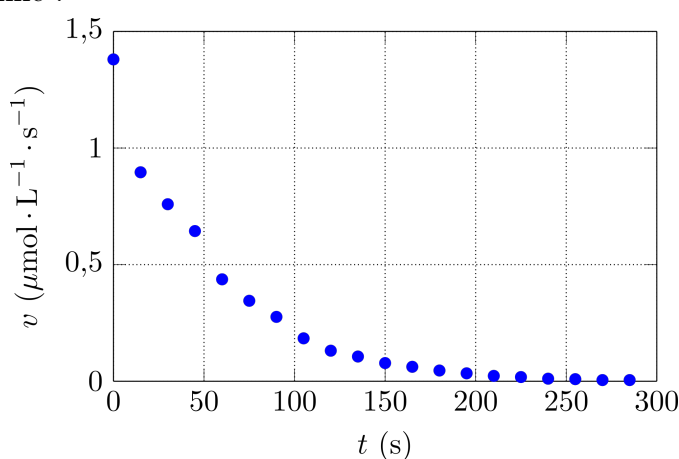
On établit le tableau d'avancement :

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.

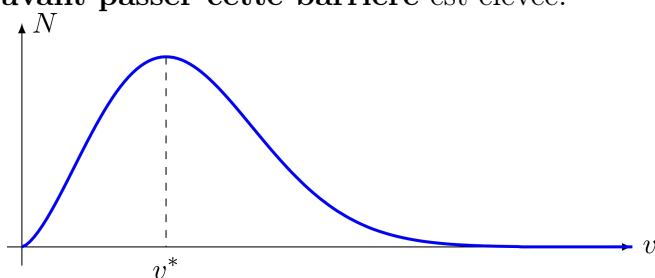


FIGURE TM1 – Distribution des vitesses.

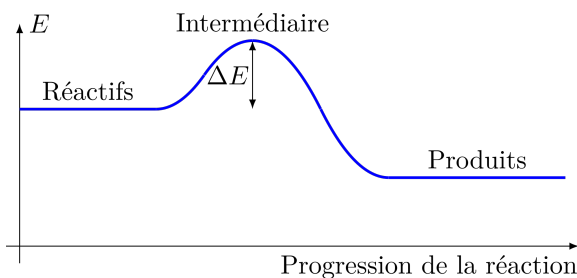


FIGURE TM2 – Barrière d'activation chimique.

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

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

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

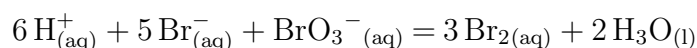
Exemple TM3.1 : Vitesses formation, disparition

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

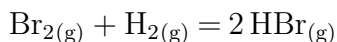
- ◇ La vitesse d'une réaction possédant un ordre ne s'exprime qu'en fonction des réactifs !!
- ◇ p et q n'ont *a priori* rien à voir avec ν_i .

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

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

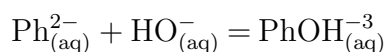
et la loi de vitesse est alors

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

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 phénolpthaléine : on avait donc

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

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

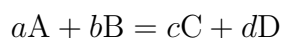
Dans toutes les situations, un indicateur toujours utilisé en chimie est le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$; on l'a déjà introduit au début du cours, en voici la définition :

♥ 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.