

# CINÉTIQUE FORMELLE

cours CC2 – J. Joubert et Z.Chen

## ► Plan du cours

### 1. Cas d'une réaction unique

- 1.1. Réactions d'ordre zéro
- 1.2. Réactions d'ordre un
- 1.3. Réactions d'ordre deux
- 1.4. Méthode des temps partiels
- 1.5. Méthode intégrale

### 2. Exemples d'études de réactions complexes

- 2.1. Réactions monomoléculaires opposées
- 2.2. Réactions successives
- 2.3. Réactions parallèles

## ► Compétences spécifiques

- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.

## ► Compétences spécifiques

- Écrire une loi de vitesse pour une réaction d'ordre donné.
- Évaluer une constante de vitesse à une température donnée.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- Évaluer un ordre de réaction par la méthode de van't Hoff ou par la méthode des temps de demi-réaction.
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale

# 1. Cas d'une réaction unique

## 1.1. Réactions d'ordre zéro

On étudie une réaction  $0 = \sum_k \nu_k A_k$ . Pour un ordre zéro,

la loi de vitesse s'écrit : \_\_\_\_\_

la définition de la vitesse s'écrit : \_\_\_\_\_

Pour un réactif  $A_j$  en particulier, on cherche l'expression  $[A_j] = f(t)$  :

---

---

---

## 1.1. Réactions d'ordre zéro (suite)

Graphiquement, on reconnaît facilement l'ordre zéro.



Avec une expérience, on mesure  $[A_j] = f(t)$ .

➤ Si c'est , l'ordre est  et on peut .

Cette propriété graphique peut être utilisée pour évaluer un ordre par la méthode intégrale (cf. § 1.5.)

## 1.1. Réactions d'ordre zéro (suite)

Définition : on appelle **temps de demi-réaction**,  $t_{1/2}$ , le temps pour lequel le **réactif en défaut** est à moitié consommé.

$$[A_{def}]_{t=t_{1/2}} = \frac{[A_{def}]_0}{2}$$

Propriété : pour une réaction d'**ordre zéro** :  $t_{1/2} = \frac{-[A_{def}]_0}{2\nu_{def}.k}$

Démonstration : Par définition de  $t_{1/2}$ ,  $[A_j]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A_j]_0$  ( $A_j$  est en défaut)

## 1.1. Réactions d'ordre zéro (suite)

On peut utiliser  $t_{1/2}$  pour déterminer l'ordre de réaction :

- ▶  $A + \dots = \text{produit}$
  - ▶ On choisit des conditions expérimentales : la  de l'ordre pour tous réactifs sauf A .
  - ▶ On suppose que  $v = \frac{[A]_0}{2\nu_A.k}$   ▶ On fait plusieurs expériences :
- | exp. N° | $[A]_0$     | $t_{1/2}$   |
|---------|-------------|-------------|
| 1       | $[A]_{0,1}$ | $t_{1/2,1}$ |
| 2       | $[A]_{0,2}$ | $t_{1/2,2}$ |
| 3       | $[A]_{0,3}$ | $t_{1/2,3}$ |
| ⋮       | ⋮           | ⋮           |
- ▶ On trace le graphe :  $t_{1/2} = f([A]_0)$ 
    - Si c'est , l'ordre .
    - Si ce n'est pas , l'ordre .

## 1.2. Réactions d'ordre un

On **étudie** une réaction  $0 = \sum_k \nu_k A_k$ . Pour un **ordre un**,

la **loi de vitesse** s'écrit : \_\_\_\_\_

la **définition de la vitesse** s'écrit : \_\_\_\_\_

Pour un réactif  $A_j$  en particulier, on **cherche** l'expression  $[A_j] = f(t)$  :

---

---

---

---

## 1.2. Réactions d'ordre un (suite)

### Temps de demi-réaction :

Par définition de  $t_{1/2}$ ,  $[A_j]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A_j]_0$  ( $A_j$  est en défaut)

---

---

---

Approche graphique pour **reconnaître** l'**ordre un** :

Avec des **couples**  $([A_j], t)$  :

- $\ln[A_j] = f(t)$  **est** une **droite**, si l'**ordre est un**.
- Si ce **n'est pas** une **droite**, l'**ordre n'est pas un**.

Avec  $t_{1/2}$  :

- Si  $t_{1/2}$  **est**   $[A_{def}]_0$  pour une **série** d'expérience, l'**ordre est un**.

## 1.2. Réactions d'ordre un (suite)

Les transformations nucléaires de **désintégrations** ( $\alpha$ ,  $\beta^-$  et  $\beta^+$ ) sont  à des réactions d'**ordre un**.

Définition : La probabilité par unité de temps de la désintégration est appelée **constante radioactive**, notée  $\lambda$ .

Pour un ensemble de  $N$  noyaux radioactifs, on a

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

ce qui est analogue à un **ordre un** pour une réaction chimique.

Unité de  $\lambda$  : \_\_\_\_\_

L'intégration de l'équation précédente donne

\_\_\_\_\_

## 1.2. Réactions d'ordre un (suite)

Définition : Le **temps de demi-vie** (ou **période**) est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs a disparu.

Propriété : \_\_\_\_\_

Le **temps de demi-vie**  du nombre de particules présentes.

Remarque : Le **temps de demi-vie** peut servir à la datation archéologique :



$[^{14}_6\text{C}]$  :  dans les êtres vivants;  quand l'être est mort.

### 1.3. Réactions d'ordre deux

On étudie une réaction  $0 = \sum_k \nu_k A_k$ . Pour un ordre deux,

la loi de vitesse s'écrit : \_\_\_\_\_

la définition de la vitesse s'écrit : \_\_\_\_\_

Pour un réactif  $A_j$  en particulier, on cherche l'expression  $[A_j] = f(t)$  :

---

---

---

---

### 1.3. Réactions d'ordre deux (suite)

Remarque : cas particuliers :  $\alpha A + \beta B = \{\text{Produits}\}$ ,  $v = k[A][B]$  ordre global 2

- Si  $[A]_0/[B]_0 = \alpha/\beta$  ( $[A]_0$  et  $[B]_0$  sont en proportion  $\alpha/\beta$ )

Par exemple,  $\alpha = \beta = 1$

(mol.L<sup>-1</sup>)     $A + B = \{\text{Produits}\}$  \_\_\_\_\_

t=0     $\alpha$      $\alpha$     \_\_\_\_\_

t     $\alpha-x$      $\alpha-x$     \_\_\_\_\_

- Si  $[A]_0 \ll [B]_0$

---

---

- Si  $[A]_0$  et  $[B]_0$  sont quelconque, le calcul est possible mais plus difficile.

### 1.3. Réactions d'ordre deux (suite)

#### Temps de demi-réaction :

Par définition de  $t_{1/2}$ ,  $[A_j]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A_j]_0$  ( $A_j$  est en défaut)

Approche graphique pour reconnaître l'ordre deux :

Avec des couples  $([A_j], t)$  :

- $\frac{1}{[A_j]} = f(t)$  est une droite, si l'ordre est deux.
- Si ce n'est pas une droite, l'ordre n'est pas deux.

Avec  $t_{1/2}$  :

- Pour une série d'expérience,  $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[A_{def}]_0}\right)$  est , si l'ordre est deux.

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

13

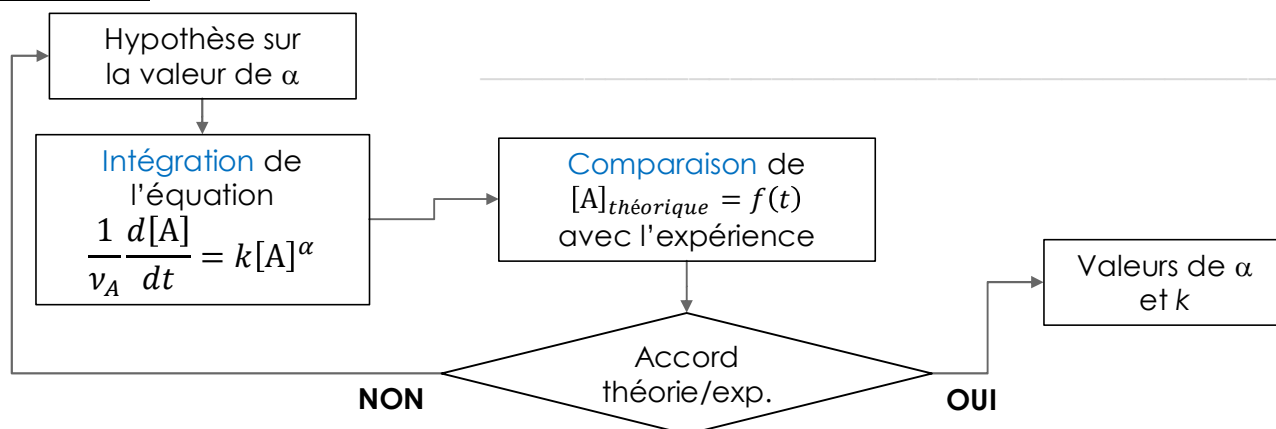
### 1.4. Méthode intégrale

Pour une réaction quelconque, on peut trouver des conditions expérimentales pour simplifier la loi de vitesse sous la forme

$$v = k[A]^\alpha$$

On cherche les valeurs de  $k$  et  $\alpha$ .

#### Méthode :



COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

14

## 1.4. Méthode intégrale

Utilisation de la méthode pour les ordres simples (0, 1 et 2) :

► Hypothèse

► Hypothèse

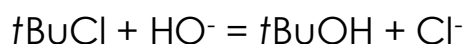
► Hypothèse

**ATTENTION !** Il faut démontrer le résultat chaque fois !

## 1.5. Méthode intégrale (suite)

Exemple :

Le chlorure de tertiobutyle  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  (ou  $t\text{BuCl}$ ) se décompose en solution aqueuse basique :



On travaille en excès de base : il y a , donc

$$v = \text{}$$

On cherche  $\alpha$ . On mesure expérimentalement :

$t$ (heure)	$[t\text{BuCl}]$ (mol/L)
0	1,02
0,5	0,948
1	0,882
2	0,762
4	0,570
6	0,426
8	0,318



### 1.5. Méthode intégrale (suite)

- Hypothèse  $\alpha = 0$

$[t\text{BuCl}] = f(t)$  devrait être une droite

---

- Hypothèse  $\alpha = 1$

$\ln[t\text{BuCl}] = f(t)$  devrait être une droite

---

- Hypothèse  $\alpha = 2$

$\frac{1}{[A]} = f(t)$  devrait être une droite

---

- Conclusion : \_\_\_\_\_

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

17

### 1.5. Méthode des temps partiels

On cherche à utiliser  $t_{1/2}$  pour évaluer l'ordre d'une réaction.

#### Méthode 1 :

- On fait l'hypothèse d'un ordre simple (0, 1 ou 2) ;
- On détermine l'expression de  $t_{1/2}$  en fonction du réactif étudié A ;
- On compare l'expression  avec les résultats .  
L'étude précédente (§ 1.1. → § 1.3.) montre :
  - Si  $t_{1/2}$  est , l'ordre est zéro ;
  - Si  $t_{1/2}$  est , l'ordre est un ;
  - Si  $t_{1/2}$  est , l'ordre est deux.

Si aucun des cas précédents n'est vrai, il faut trouver une autre méthode.

COURS CC2 – 1. CAS D'UNE RÉACTION UNIQUE

18

### 1.5. Méthode des temps partiels (suite)

Méthode 2 : On étudie un cas quelconque

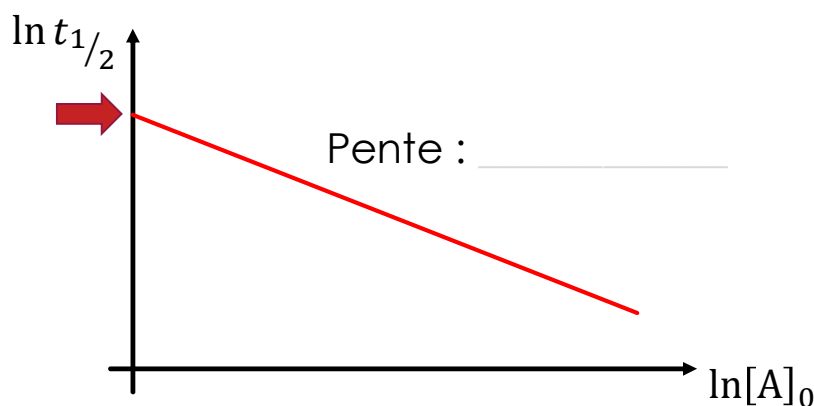
$$v = \frac{d[A]}{v_A \cdot dt} = k[A]^n$$

- Le cas  $n = 1$  est facile à repérer car  $t_{1/2}$  indépendant de  $[A]_0$ .
- Le cas  $n \neq 1$  : on intègre l'équation :

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = v_A k \cdot dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t v_A k \cdot dt$$

### 1.5. Méthode des temps partiels (suite)

On trace le graphe  $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$  : si la courbe est droite, e.g.



Ordonnée à l'origine : \_\_\_\_\_

Propriété : si la réaction  d'ordre, le graphe  $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$   une droite.

## 2. Exemples d'études de réactions complexes

### 2.1. Réactions *monomoléculaires opposées*

(mol/L)	A	=	B
$t = 0$	$a$		$b$
$t$	$a - y$		$b + y$

On **cherche**  $y(t)$ .

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

---

---

---

---

---

### 2.1. Réactions *monomoléculaires opposées*

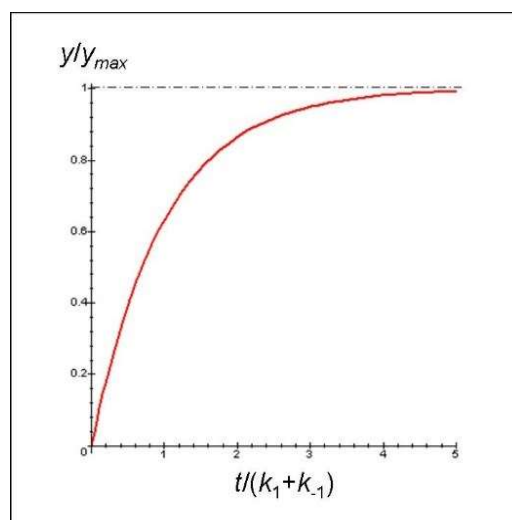
On **a** donc

$$y = y_{\max} [1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)]$$

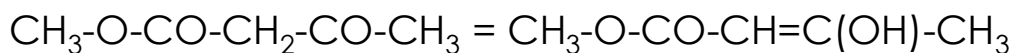
À l'**équilibre**

---

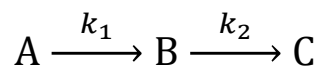
---



Exemple : équilibre céto-énol



## 2.2. Réactions *successives*



Hypothèses:

- ▶ les deux réactions **suivent** la **loi de van't Hoff**.
- ▶  $[A]_0 = a$  ;  $[B]_0 = [C]_0 = 0$

Propriété : Par la **conservation** de la matière, **à tout instant**, on a :

$$[A] + [B] + [C] = a$$

Les concentrations **sont déterminées** par le système d'**équations différentielles** suivant :

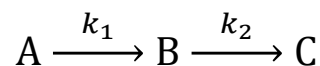
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

## 2.2. Réactions *successives* (suite)

La **résolution** du système **conduit** à



$$[A] = a \exp(-k_1 t)$$

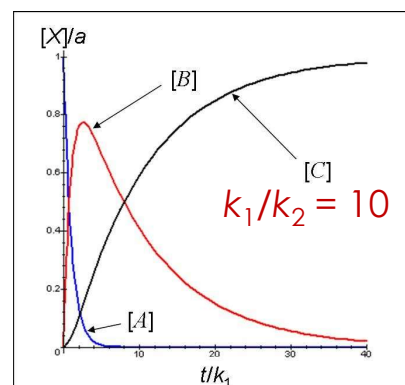
$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$[C] = a - a \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

Si  $k_1 \gg k_2$

A **est consommé** très vite.

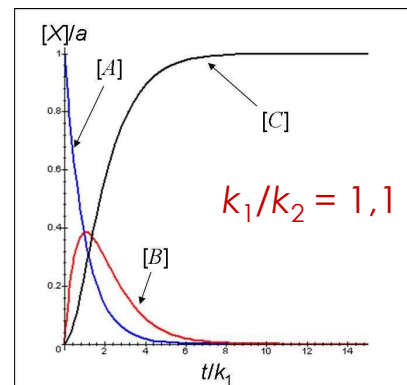
B **s'accumule** puis **disparaît** lentement.



## 2.2. Réactions *successives* (suite)

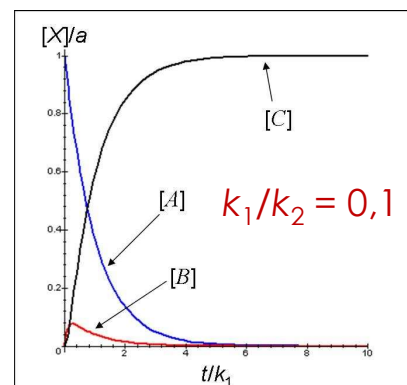
Si  $k_1 \approx k_2$

A et B **disparaissent** avec des vitesses **proches**



Si  $k_1 \ll k_2$

B **disparaît** très vite mais il **se forme** **lentement**



(revoir dans CC3 « AEQS »)

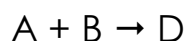
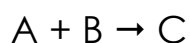
COURS CC2 – 2. EXEMPLES D'ÉTUDES DE RÉACTIONS COMPLEXES

25

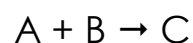
## 2.3. Réactions *parallèles*

Il **existe** deux types de **réactions parallèles** :

### ► Réactions jumelles

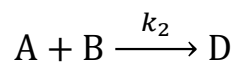
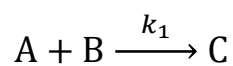


### ► Réactions concurrentes



\* un **produit majoritaire** et des **produits secondaires**

On **étudie** des **réactions jumelles** suivant la **loi de van't Hoff** :



Hypothèse :  $[C]_0 = [D]_0 = 0$

Les **lois de vitesse** s'expriment ainsi :

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

$$v_2 = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

COURS CC2 – 2. EXEMPLES D'ÉTUDES DE RÉACTIONS COMPLEXES

26

### 2.3. Réactions parallèles (suite)

Définition : pour des **réactions parallèles** conduisant à deux produits C et D,

► si  $\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$ , la réaction est  ;

► si  $\frac{[C]}{[D]} = \frac{1}{K^\circ}$  ( $K^\circ$  la **constante d'équilibre** de  $C \rightleftharpoons D$ ), la réaction est

Remarque :

- En général,  $\frac{k_1}{k_2} \neq \frac{1}{K^\circ}$ .
- Pour d'**avoir** l'**équilibre** :  $C \rightleftharpoons A + B \rightleftharpoons D$ 
  - Cas 1 : soit  $t \rightarrow \infty$ , alors l'équilibre de  $C \rightleftharpoons D$ .
  - Cas 2 : soit l'**équilibre rapide** avec  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$  très grandes (e.g.  $T$  **est relativement grande**). Donc l'équilibre de  $C \rightleftharpoons D$ .

### 2.3. Réactions parallèles (suite)

On **peut adapter**  en **changeant** les conditions **expérimentales**.

Remarque :

- Si la température **est** petite, les vitesses **sont**   
⇒ le **produit majoritaire est** le produit qui **se forme** le
- Si la température **est** très grande, toutes les vitesses **sont** très   
⇒ le **produit majoritaire est** le produit le  qui **a** l'énergie la

(revoir en microscopique dans CC3)