



**Troisième partie**

**CINÉTIQUE CHIMIQUE**



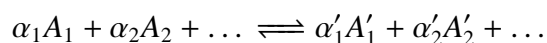
# CHAPITRE 1

## CINÉTIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

### 1.1 VITESSE DE LA RÉACTION GLOBALE DANS UN RÉ- ACTEUR FERMÉ

#### 1.1.1 DÉFINITION DE LA VITESSE DE LA RÉACTION DANS LE CAS D'UN SYSTÈME FERMÉ HOMOGÈNE

Soit la réaction chimique :



- ▶  $A_i$  sont les réactifs .
- ▶  $A'_i$  sont les produits .
- ▶ Les  $\alpha_i$  et  $\alpha'_j$  sont les coefficients stœchiométriques.

**DÉFINITION**

♦ Si la variation du nombre de mole d'un réactifs  $A_i$  est  $(dn_i)$  donc pour le produit  $A'_i$  est  $(dn'_i)$  alors on définit la variation du degré d'avancement  $d\xi$  par :

$$d\xi = -\frac{1}{\alpha_i} dn_i = \frac{1}{\alpha'_i} dn'_i$$

♦ La vitesse de la réaction  $v$  est définie par :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt}$$

Exprimé en  $(\text{mol}.\text{temps}^{-1})$ .

♦ On appelle la vitesse spécifique de la réaction ou vitesse volumique :

$$v_s = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt}$$

♦ Si le volume du système est constant alors :

$$v = \frac{1}{\alpha'} \frac{d[A']}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

**Remarque**

Pour une réaction chimique en phase gazeuse homogène évoluant à volume constant ,on peut utiliser les pressions partielles :

$$P_{A_i} = \frac{n_i}{V} RT = [A_i] RT$$

D'où :

$$v_s = -\frac{1}{RT\alpha_i} \frac{dP_{A_i}}{dt} = \frac{1}{RT\alpha'_i} \frac{dP_{A'_i}}{dt}$$

## 1.1.2 LES FACTEURS INFLUENÇANT LA VITESSE D'UNE RÉACTION :LES FACTEURS CINÉTIQUES

L'expérience montre que la vitesse d'une réaction chimique dépend de la concentration des produits et réactifs, la température et la catalyse.

### 1.1.2.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

#### ► NOTION D'ORDRE D'UNE RÉACTION

L'expérience montre que certains nombre de réaction chimique à température constante, la vitesse

spécifique  $v$  s'écrit :

$$v_s = v = k \prod_i [A_i]^{n_i} = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots$$

Avec :

- ♦  $k$  : constante de la vitesse spécifique
- ♦  $n_i$  est appelé ordre partiel du réactif  $A_i$
- ♦  $\sum_i n_i$  est appelé ordre globale (ou totale) de la réaction chimique

### Remarque

En général :  $\sum_i n_i \neq \sum_i \alpha_i$

### Conclusion:

la vitesse d'une réaction augmente avec la concentration.

### EXEMPLES

- $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$        $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ 
  - Ordre partiel du NO=2
  - Ordre partiel de  $\text{H}_2$ =1
  - Ordre total  $2 + 1 = 3$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$        $v = k[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$ 
  - Ordre partiel du NO=2
  - Ordre partiel de  $\text{Cl}_2$ =1
  - Ordre total  $2 + 1 = 3$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$        $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ 
  - Ordre partiel de  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  est = 1
  - Ordre partiel de  $\text{H}_2\text{O}$  est = 1
- $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$

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

Réaction chimique ne présente pas d'ordre.

N.B : Si à  $t = 0$  on a  $[\text{HBr}] = 0$  alors :  $v_o = k[\text{H}_2]_o[\text{Br}]_o^{\frac{1}{2}}$  : ordre initial = 3/2

### Remarque importante

#### Règle de VAN'T HOFF

Si la réaction chimique se fait en une seule étape ( dite réaction élémentaire ou simple ) alors l'ordre partiel est égal au coefficients stoechiométriques quelque soit le composé  $A_i$

### 1.1.2.2 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE :

On admet la loi d'Arrhenius :

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

♦  $k$  : constante de la vitesse.

$T$  : température absolue (K).

$E_a$  : énergie d'activation (valeur positive) exprimée en  $\text{J mol}^{-1}$ .

Si  $T \nearrow \Rightarrow k \nearrow \Rightarrow v \nearrow$ .

Après intégration on obtient :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

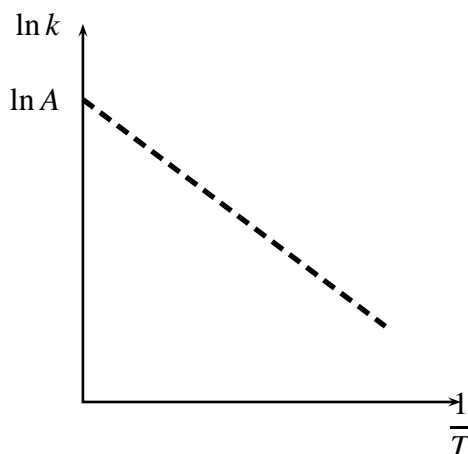
$A$  est dit facteur de fréquence ou facteur préexponentiel.

ou bien :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

Utilisée expérimentalement pour déterminer  $E_a$  à partir d'un bipoint  $(T_1, k_1)$  et  $(T_2, k_2)$ .

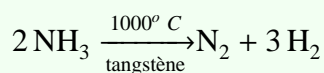
Ou bien on trace la courbe  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de pente  $-\frac{E_a}{R}$



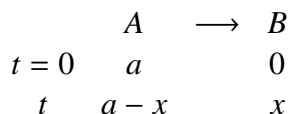
## 1.2 CINÉTIQUE FORMELLE : RÉACTIONS SIMPLES

### 1.2.1 RÉACTION D'ORDRE 0

#### Exemple



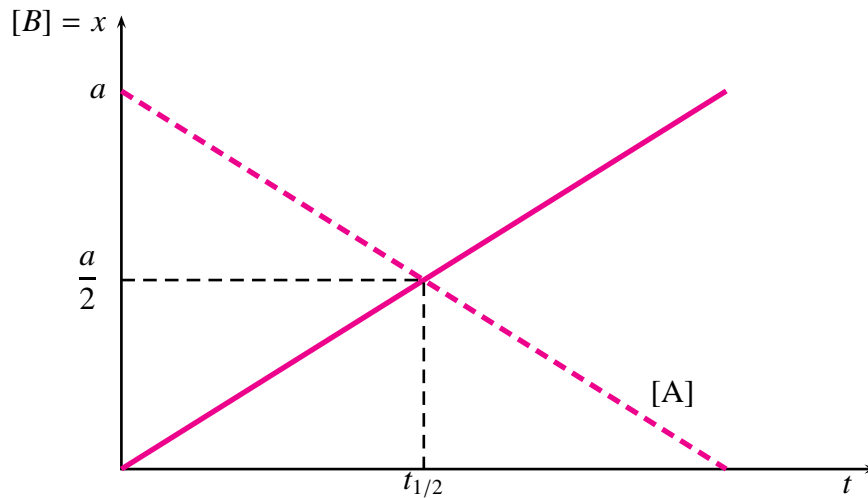
Dans le cas général :



$$v = \frac{dx}{dt} = k[A]^0 = k$$

Après intégration on obtient :

$$[B] = x = kt \Rightarrow [A] = a - kt$$



Représentation graphique d'une loi cinétique d'ordre 0

#### DÉFINITION

On appelle temps de demi réaction  $t_{1/2}$  le temps nécessaire pour que la moitié du réactif soit transformé en produit :

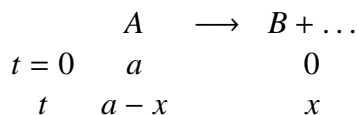
$$t = t_{1/2} \Rightarrow x = \frac{a}{2}$$

D'où

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$$

proportionnel à la concentration initiale

### 1.2.2 RÉACTION D'ORDRE 1



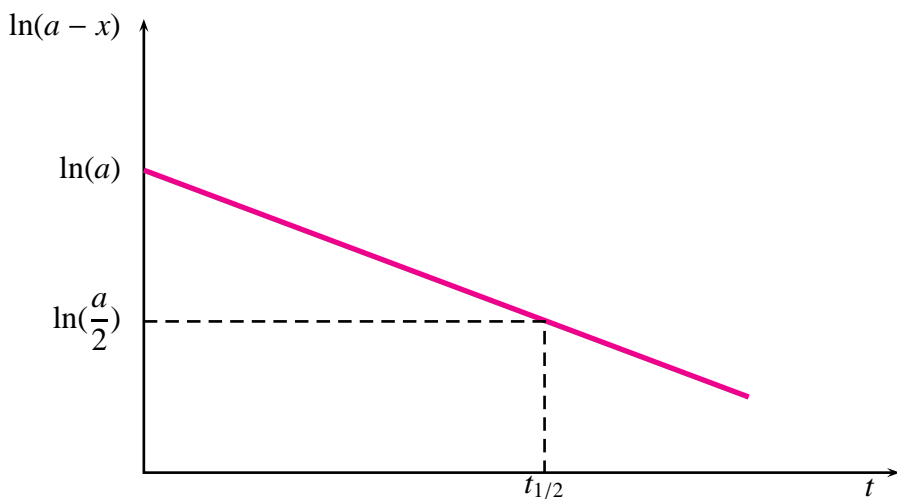
$$\begin{aligned} v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A] = k(a - x) &\Rightarrow \frac{dx}{a - x} = kdt \\ \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{a - x} = \int_0^t kdt & \\ \Rightarrow \left[ \ln \frac{1}{a - x} \right]_0^x = kt & \end{aligned}$$

on obtient :

$$\ln \frac{a}{a - x} = \ln a - \ln(a - x) = kt \Rightarrow x = a(1 - e^{-kt})$$

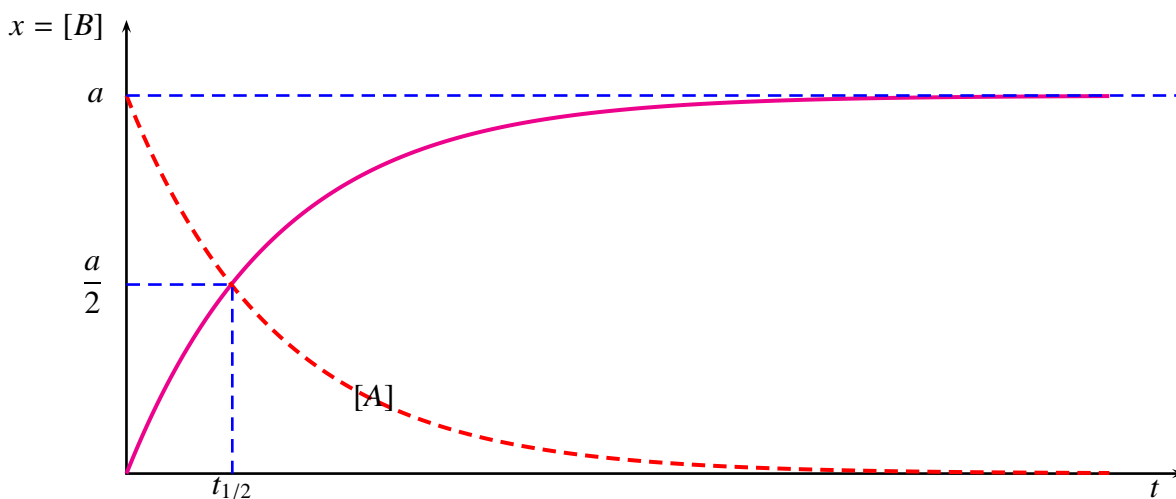
On trace la courbe  $\ln(a - x) = \ln a - kt$  une droite de pente  $(-k)$ .





Représentation graphique d'une loi cinétique du premier ordre :  $\ln(a-x) = f(t)$

Si on représente  $x = [B] = a(1 - \exp(-kt))$  et  $[A] = a - x$  on obtient :



Représentation graphique d'une loi cinétique du premier ordre  $x = g(t)$

Temps de demi-réaction  $x = \frac{a}{2}$  on trouve :

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

Independent de la concentration initiale

**Remarque**

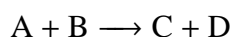
Si les coefficients stœchiométriques différent de l'unité alors :

$$\alpha A \longrightarrow \beta B$$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \implies \begin{cases} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha kt \\ x = a(1 - e^{-\alpha kt}) \\ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k} \end{cases}$$

**Conclusion:**

On retient que si  $\alpha \neq 1$  alors on remplace  $k$  par  $\alpha k$

**1.2.3 RÉACTION D'ORDRE**

Dans ce cas , on a :

$$v = k[A][B]$$

**1.2.3.1 1<sup>er</sup> cas  $[A]_o = [B]_o = a$** 

|         |         |   |         |                   |     |   |     |
|---------|---------|---|---------|-------------------|-----|---|-----|
|         | $A$     | + | $B$     | $\longrightarrow$ | $C$ | + | $D$ |
| $t = 0$ | $a$     |   | $a$     |                   | $0$ |   | $0$ |
| $t$     | $a - x$ |   | $a - x$ |                   | $x$ |   | $x$ |

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \implies \frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

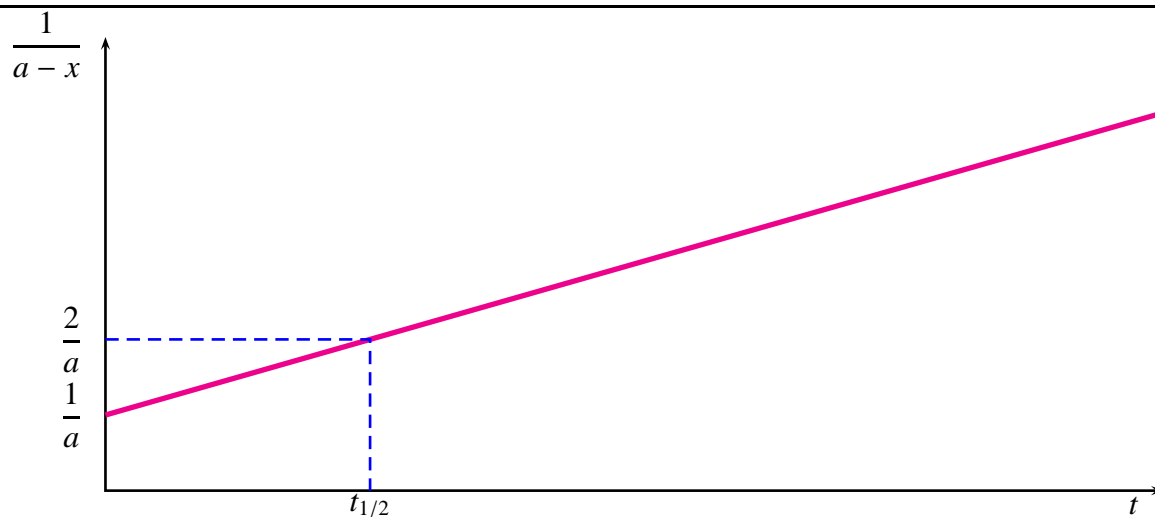
$$\implies \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t kdt$$

$$\implies \left[ \frac{1}{a-x} \right]_0^x = kt$$

On obtient :

$$\boxed{\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt}$$

► Pour déterminer  $k$  on représente la fonction  $\frac{1}{a-x} = f(t)$  on obtient une droite de pente ( $k > 0$ )



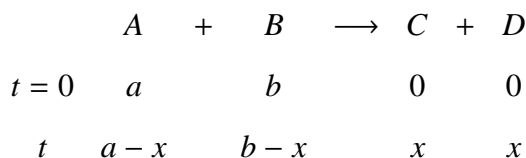
Représentation d'une loi cinétique du deuxième ordre (même concentration initiale)

► Temps de demi-réaction  $x = \frac{a}{2}$  on trouve :

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

Inversement proportionnel à la concentration initiale

### 1.2.3.2 2<sup>ème</sup> cas $[A]_0 = a \neq [B]_0 = b$



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \implies \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt$$

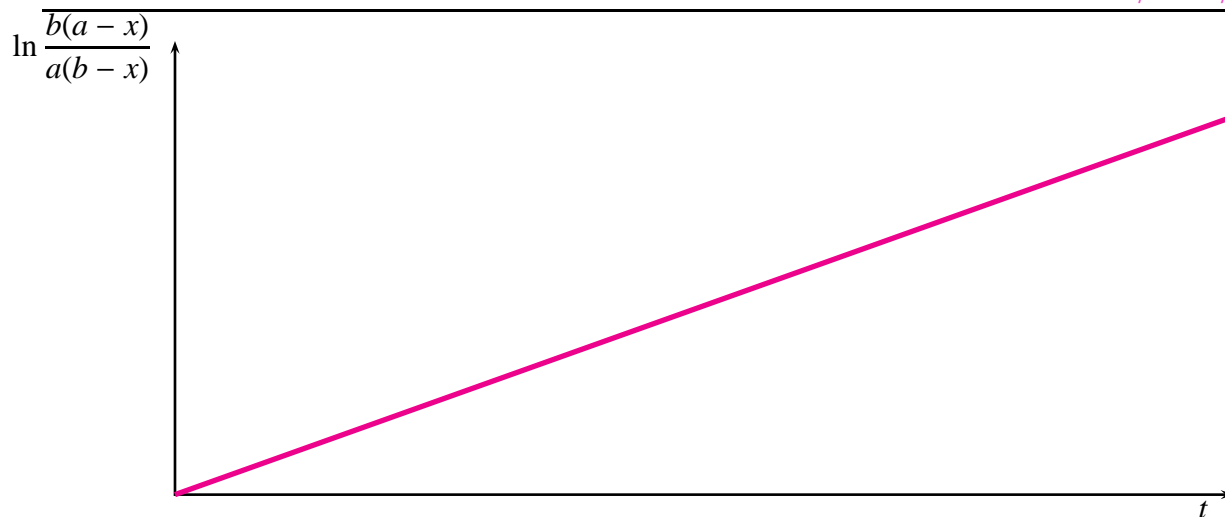
$$\implies \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t kdt$$

On obtient :

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

C'est la loi cinétique d'une réaction chimique d'ordre 2 avec  $a \neq b$ .

♦ La représentation de la fonction  $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$  avec  $a > b$  est une droite linéaire de pente  $(a-b)k$  croissante si  $a > b$  et décroissante si  $a < b$



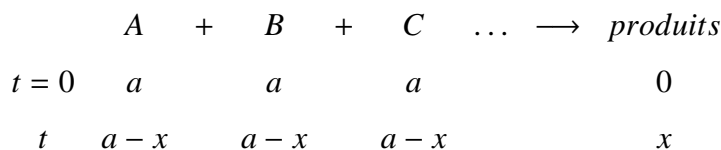
Representation d'une loi cinétique du deuxième ordre (concentration différente)

#### Remarque importante

Dans ce cas  $t_{1/2}$  est déterminé en choisissant le composé introduit par défaut.

### 1.2.4 Cas général : Réaction d'ordre $n$

Ce cas général ne donne une équation différentielle simple à intégrer que si on a même concentration initiale.



Supposons que l'entier  $n$  est supérieur à 1.

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^n} = kdt$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t kdt$$

On obtient :

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = kt$$

C'est la loi cinétique d'une réaction chimique d'ordre  $n > 1$

► L'expression du temps de demi réaction

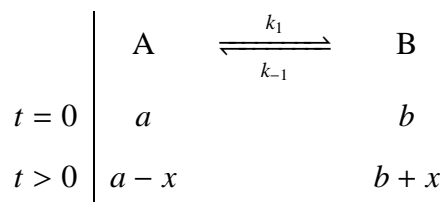
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$$

► La représentation de la fonction  $\ln t_{1/2} = f(\ln a)$  est une droite affine de pente  $(1-n) < 0$

## 1.3 RÉACTIONS COMPLEXES

Les réactions chimiques complexes sont constituées par deux ou plusieurs réactions simples liées les unes aux autres ; on s'intéresse à :

### 1.3.1 RÉACTIONS OPPOSÉES(réversibles)



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -k_{-1}[B] - k_1[A] \text{ ainsi } v = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \text{ en général :}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = v_{\text{formation}} - v_{\text{disparition}}$$

$$\frac{d[x]}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x) = k_1a - k_{-1}b - (k_1 + k_{-1})x \Rightarrow \frac{dx}{k_1a - k_{-1}b - (k_1 + k_{-1})x} = dt$$

Par integration on obtient :

$$\ln \frac{k_1a - k_{-1}b}{(k_1a - k_{-1}b) - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t$$

C'est la loi cinétique d'une réaction chimique réversible du premier ordre

#### Remarque

► A l'équilibre  $v = 0 \Rightarrow v_{\text{formation}} = v_{\text{disparition}}$

$$\text{donc } k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq} \Rightarrow \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$$

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

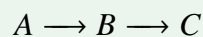
► A l'équilibre :  $K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_e}{a - x_e}$

$$x_e = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}} \Rightarrow \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

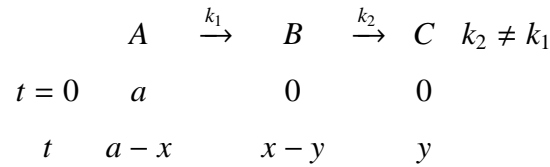
### 1.3.2 LES RÉACTIONS SUCCESSIVES

#### DÉFINITION

On appelle réactions successives une réaction de type :



S'effectuent par étapes avec formation d'un produit intermédiaire (B), on suppose pour la suite que toutes les réactions sont élémentaires.



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (1.1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (1.2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (1.3)$$

On rappelle que la conservation de la matière donne l'équation :  $[A] + [B] + [C] = a$  La résolution donne :

(1)  $\Rightarrow$

$$[A] = ae^{-k_1 t}$$

(2)  $\Rightarrow$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = ak_1 e^{-k_1 t}$$

D'où :

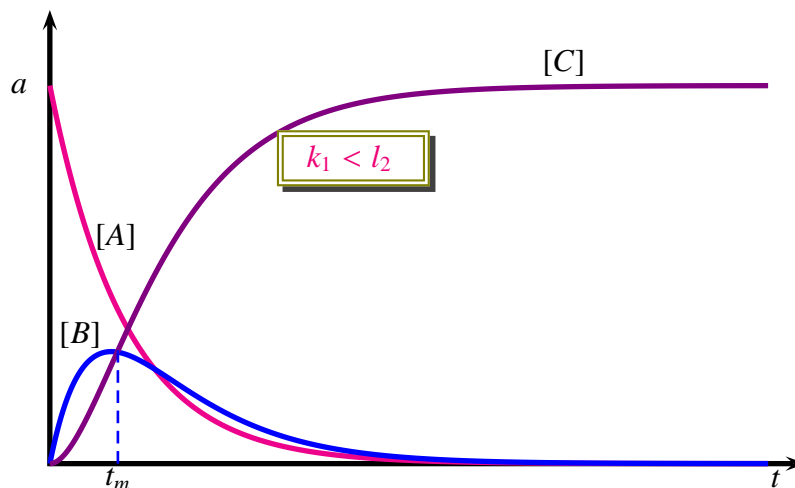
$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

La conservation de la matière donne  $[C] = a - ([A] - [B])$  par conséquent :

$$[C] = a \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

**Représentation graphique pour les données suivantes:**  $a = 5, k_1 = 1, k_2 = 1,5$  Si on pose  $t_{max}$  l'instant où la concentration de B est maximale on trouve :

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$



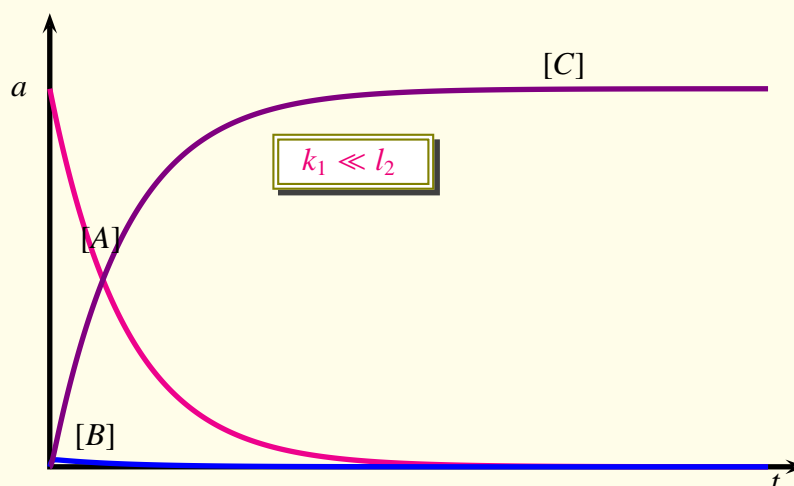
Représentation graphique d'une loi cinétique d'une réaction successive

- Pour  $t < t_{max}$  la vitesse de B est croissante.
- Pour  $t > t_{max}$  la vitesse de B est décroissante.

**Remarque**

Cas où  $k_2 \gg k_1 \Rightarrow k_2 \geq 10k_1$

Représentation graphique pour les données suivantes :  $a = 1, k_1 = 1, k_2 = 50$



Représentation graphique d'une loi cinétique d'une réaction successive

**Conséquences**

- $k_2 \gg k_1 \Rightarrow$  la 2<sup>ème</sup> réaction chimique est plus rapide que la 1<sup>ère</sup> donc  $[B] \approx cte$  (voir P.E.Q.S)
- $[C] = a(1 - e^{-k_1 t})$  ,  $[A] = ae^{-k_1 t}$
- $t_{max} \rightsquigarrow 0$
- $k_2 \gg k_1$  on dit que la formation de B est l'étape cinétiquement déterminante

## 1.4 MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Lorsque on représente une réaction chimique par une équation bilan, on donne seulement un aperçu macroscopique de cette réaction, l'étude du mécanisme d'une réaction à pour but d'essayer de comprendre ce qui se passe de point de vue microscopique.

## 1.4.1 DÉFINITIONS

### 1.4.1.1 RELATION ORDRE-MOLÉCULARITÉ

#### DÉFINITION

*La molécularité est le nombre d'entité (molécule, atome ou ions) qui interviennent dans un acte élémentaire*

- Si la réaction est simple alors l'ordre est égale à la molécularité.
- Si la réaction se fait en plusieurs étapes, l'ordre est imposés par la vitesse du processus élémentaire lent et traduit la molécularité de l'étape déterminante ( $k$  faible)
- Si on a plusieurs étapes dont aucune n'impose sa vitesse, l'ordre est complexe : ordre fractionnaire on pas d'ordre

### 1.4.1.2 PRINCIPE DE L'ÉTAT QUASI-STATIONNAIRE (P.E.Q.S)

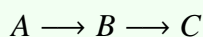
#### PRINCIPE DE L'ÉTAT QUASI-STATIONNAIRE ou PRINCIPE DE BODENSTEIN

Dans une suite de réaction chimique, si un intermédiaire  $I$  est formé dans certaines étapes et consommé dans d'autres étapes, on pourra lui appliquer le principe de BODENSTEIN

$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

C'est à dire  $I$  un intermédiaire très réactif, ne s'accumule pas :  $I$  est dans un état stationnaire. Autrement dit  $\frac{d[I]}{dt}$  est négligeable devant toutes les autres vitesses ; cette hypothèse permet de simplifier plus simplement la résolution mathématique.

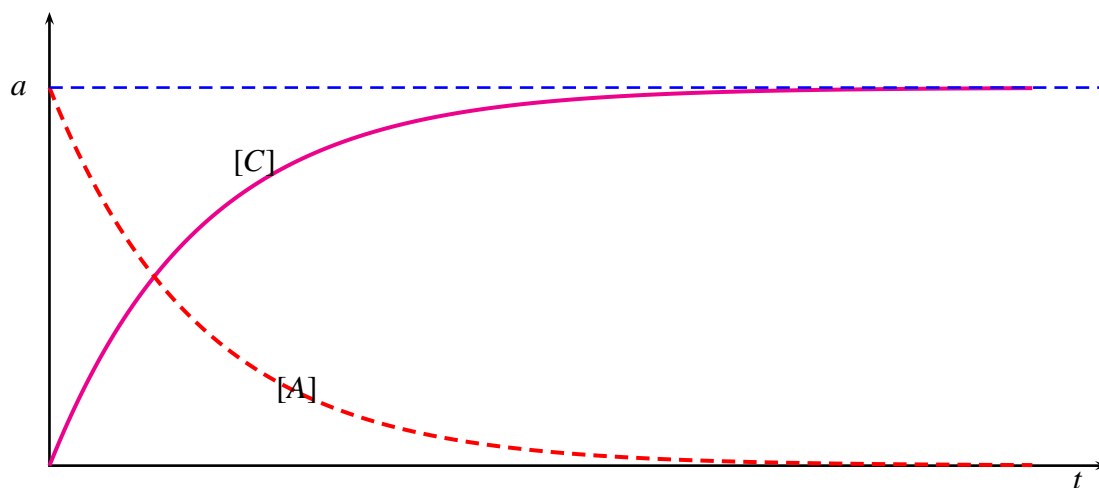
#### Exemple



$$B \text{ est un intermédiaire} \implies \frac{d[B]}{dt} = 0 \text{ et comme } [A] + [B] + [C] = a \implies \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0$$

$$D'où : \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} \text{ et comme } [A] = ae^{-k_1 t} \text{ alors } [C] = a(1 - e^{-k_1 t})$$



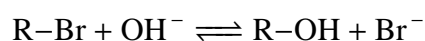


### 1.4.1.3 DIFFÉRENTS TYPES DE MÉCANISMES

On distingue en général deux mécanismes :

- Mécanisme à séquences ouvertes : les différentes étapes élémentaires se réalisent dans un ordre donné des réactifs aux produits : ce sont des réactions par stade (voir exemple 1)
- Mécanisme à séquences fermés : dites réactions en chaînes ; dans ce cas un intermédiaire réactionnel est régénère au bout d'un certain nombre d'étapes qui se produisent cycliquement, un seul centre actif pouvant conduire à un très grand nombre de molécules finales (voir exemple 2).

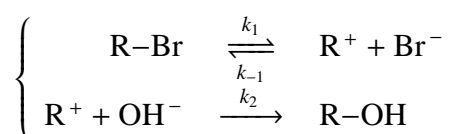
#### 1.4.1.3.1 EXEMPLE 1- Réaction par stade : Réaction de substitution nucléophile



La loi cinétique de cette réaction est :

$$v = -\frac{d[\text{R-Br}]}{dt} = k[\text{R-Br}]$$

Le mécanisme proposé pour cette réaction chimique est le suivant :



**Remarque**

L'équation bilan est la somme des réactions chimiques élémentaires (caractéristique d'une réaction par stade)

$$\frac{d[R - Br]}{dt} = k_{-1}[R^+][Br^-] - k_1[R - Br]$$

$$R^+ = I \implies \frac{d[R^+]}{dt} = 0 \quad (\text{A.E.Q.S})$$

$$\frac{d[R^+]}{dt} = -k_2[R^+][OH^-] - k_1[R^+][Br^-] + k_1[R - Br] = 0 \implies [R^+] = \frac{k_1[R - Br]}{k_2[OH^-] + k_{-1}[Br^-]}$$

$$d'où : v = k_1[R - Br] - k_{-1}[Br^-] \frac{k_1[R - Br]}{k_2[OH^-] + k_{-1}[Br^-]}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [OH^-] [R - Br]}{k_2 [OH^-] + k_{-1} [Br^-]}$$

$v = v_{exp}$  si  $k_2 \gg k_1$  et  $k_{-1}$  c'est à dire la réaction (2) est plus rapide que (1)

$$k_2 \gg k_1 \implies v = k_1 [R - Br]$$

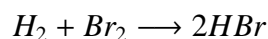
Réaction d'ordre 1

La première étape est l'étape cinétiquement déterminante.

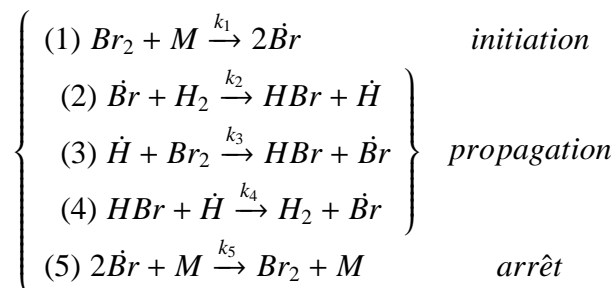
**1.4.1.3.2 EXEMPLE 2- Réaction en chaîne :synthèse de HBr**

toute réaction chimique en chaîne droite comprend trois étapes :

- **INITIATION** :Correspond à la formation dans le milieu réactionnel des radicaux, selon un processus thermique ( action de la chaleur), photochimique( action de la lumière)où par l'emploi d'un indicateur de radicaux [M].
- **PROPAGATION** :C'est l'étape de disparition d'un radical et formation d'un nouveau radical.
- **RUPTURE DE CHAÎNE ou arrêt** : étape de disparition des radicaux.



Le mécanisme proposé est le suivant :



On a :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt}$$

et puisque  $\dot{Br}$  et  $\dot{H}$  sont des intermédiaires réactionnels alors :

$$\frac{d[\dot{Br}]}{dt} = \frac{d[\dot{H}]}{dt} = 0$$

$$(1) \Rightarrow v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_2[\dot{Br}][H_2] + k_3[\dot{H}][Br_2] - k_4[HBr][\dot{H}]$$

$$(2) \Rightarrow \frac{d[\dot{H}]}{dt} = 0 = k_2[\dot{Br}][H_2] - k_3[\dot{H}][Br_2] - k_4[HBr][\dot{H}]$$

$$(3) \Rightarrow \frac{d[\dot{H}]}{dt} = 0 = 2k_1[Br_2][M] - k_2[H_2][\dot{Br}] + k_3[\dot{H}][Br_2] + k_4[HBr][\dot{H}] - 2k_5[M][\dot{Br}]^2$$

$$(2)+(3) \Rightarrow 2k_1[Br_2][M] = 2k_5[M][\dot{Br}]^2$$

$$\text{d'où : } [\dot{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]$$

$$(2) \Rightarrow [\dot{H}] = \frac{k_2[H_2]}{k_3[Br_2] - k_4[HBr]} \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]$$

d'où : (1)-(2)

$$v = 2k_3[\dot{H}][Br_2] \Rightarrow v = \frac{2k_2k_3[H_2][Br_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

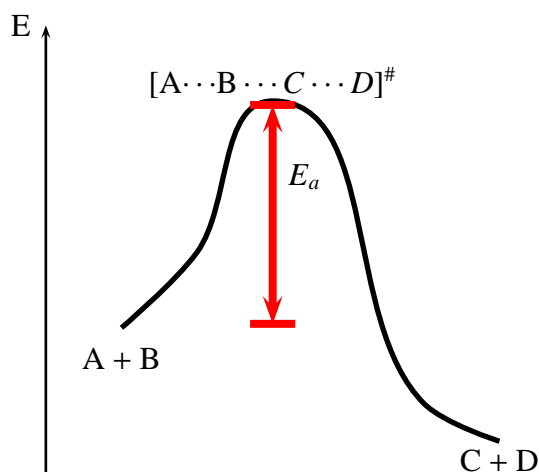
$$v = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [H_2][Br]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

pas d'ordre

## 1.4.2 Conclusion

L'étude cinétique d'une réaction est une méthode très importante pour obtenir des renseignements sur le mécanisme de la réaction.

Pour un processus élémentaire  $A + B \longrightarrow C + D$  le profil énergétique est :



$[A \cdots B \cdots C \cdots D]^\#$  dite état de transition.

- ♦ zone 1 : étude thermodynamique (voir thermochimie)
- ♦ zone 2 : caractérisé par l'énergie d'activation : donnée cinétique.

## 1.5 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE L'ÉTUDE CINÉTIQUE CHIMIQUE

### 1.5.1 METHODES DE MESURES

#### 1.5.1.1 MÉTHODES CHIMIQUES

On mesure (à température constante ) directement des concentrations par les méthodes classiques de dosage

Soit on fera des prélèvements à différents instants , soit on étudiera différents exemplaires initialement identiques , à des instants différents.

Il faudra alors arrêter la réaction pour qu'elle ne se poursuive pas pendant le dosage :on pourra procéder par trempe ( refroidissement rapide ),forte dilution ;élimination d'un réactif par précipitation ou par neutralisation s'il est acide ou basique .

#### 1.5.1.2 METHODES PHYSIQUES

On mesure (à température constante ) une grandeur physique que l'on sait relier aux concentrations . Ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber la réaction en cours.

On citera par exemple :

- Conductimétrie (mesure de la conductivité électrique d'un mélange ionique).

$$\sigma = \sum i|Z_i|\lambda_i C_i$$

- Spectrophotométrie :mesure de l'absorption de la lumière ( nécessite un réactif ou produit coloré).

$$A = \sum i|Z_i|\lambda_i C_i$$

- Polarimétrie (mesure du pouvoir rotatoire de la lumière).

$$\alpha = \alpha_{T,\lambda} \ell C$$

- ♦  $\alpha$  angle de rotation observé en degrés.
- ♦  $\ell$  : longueur de la cuve en dm.
- ♦  $C$  : concentration de la solution en g mL<sup>-1</sup>.
- ♦  $\alpha_{T,\lambda}$  : pouvoir rotatoire spécifique défini à une température  $T$  et mesuré pour une longueur d'onde donnée, exprimée en /gm<sup>3</sup>liter/dm.
- Mesure de la densité gazeuse.
- Mesure de la pression gazeuse (à volume constant).
- Réfractométrie (mesure de l'indice de réfraction).
- pH-métrie (pour les réactions acido-basiques ).
- Potentiométrie (pour des réactions d'oxydo-réductions ).
- Microcalorimétrie (les quantités de chaleur sont proportionnelles à la quantité de matière ayant réagi )

## 1.5.2 DETERMINATION DE L'ORDRE

### 1.5.2.1 MÉTHODE INTÉGRALE

On cherche à tracer une fonction d'une concentration  $C_i$ , qui soit représentée en fonction du temps par une droite, aux incertitudes d'expérience près.

Par exemple, si :  $\ln C_i = f(t)$  est représenté par une droite, l'ordre est 1.

Une variante de cette méthode consiste à calculer  $k$  en faisant l'hypothèse que la réaction a un ordre donné. On doit alors vérifier que les valeurs trouvées pour  $k$  sont les mêmes, aux incertitudes d'expériences près.

### 1.5.2.2 MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE

La méthode précédente est inefficace lorsque l'ordre n'est pas entier.

Si la vitesse est de la forme

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

on peut aussi écrire :  $\ln v = \ln k + \alpha \ln[A]$ . On trace d'abord le graphe représentatif de  $[A] = f(t)$ . Par lecture de ce graphe, on peut en déduire la pente  $v(t) = -\frac{d[A]}{dt}$ . Il faut toutefois remarquer que cette détermination est délicate.

On trace ensuite le graphe représentatif de  $\ln v(t)$  en fonction de  $\ln[A]$ . La pente de la droite nous fournira l'ordre  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln k$ .

C'est avec cette méthode que l'on peut mesurer la vitesse initiale et ensuite, en renouvelant ces mesures pour des concentrations initiales différentes que l'on peut en déduire l'ordre initial.

### 1.5.2.3 TEMPS DE DEMI-RÉACTION

C'est le temps  $t_{1/2}$  tel que  $C(t_{1/2}) = \frac{C_i(t=0)}{2}$ .

La manière dont le temps de demi-réaction dépend des concentrations initiales est caractéristique aussi de l'ordre de la réaction.

Nous avons vu par exemple que le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale du constituant.

### 1.5.2.4 DÉGÉNÉRESCENCE DE L'ORDRE

Dès que l'ordre global devient supérieur à 3, le problème de la détermination des ordres partiels devient difficile à résoudre.

Soit par exemple une loi de vitesse de type :

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

Si on opère avec un gros excès du constituant B, on aura  $[B] \approx \text{cte}$ .

La loi de vitesse se simplifie en :  $v = k_{app}[A]^\alpha$  avec  $k_{app} = k[B]^\beta$ .

Il ne reste qu'à déterminer l'ordre partiel  $\alpha$ .

$k_{app} = k[B]^\beta$  est appelée constante apparente, car sa valeur dépend de la concentration choisie pour le constituant B.

