

*UE Pharmacie - Chimie – Chimie Physique*

# Chapitre 2 : **Cinétique chimique : Réactions d'ordres simples**

Cécile VANHAVERBEKE  
Maître de conférences

**Année universitaire 2018/2019**

Faculté de Médecine de Grenoble - Université Grenoble Alpes - Tous droits réservés

# Plan du cours

- 1. Outils mathématiques

- 1.1. Introduction
- 1.2. Equations différentielles
- 1.3. Primitives et intégrales
- 1.4. Résolution de l'équation

## 2. Réactions d'ordres simples

- 2.1. Généralités
- 2.2. Réaction d'ordre zéro par rapport à tous les réactifs
- 2.3. Réaction du premier ordre par rapport à A
- 2.4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A
- 2.5. Réaction du premier ordre par rapport à A et B
- 2.6. Caractéristiques comparées des réactions d'ordre 0, 1 et 2

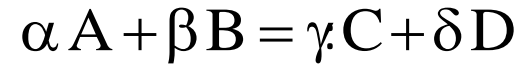
- 3. Détermination des ordres partiels

- 3.1. Utilisation de mélanges stœchiométriques
- 3.2. Dégénérescence de l'ordre
- 3.3. Méthode des temps de demi-réaction
- 3.4. Méthode intégrale

# 1. Outils mathématiques

## 1.1. Introduction

Nous avons vu au chapitre 1 la définition de la vitesse d'une réaction



$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

ainsi que la loi de vitesse :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

L'égalité de ces 2 relations conduit à une **équation différentielle** :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

## 1.2. Equations différentielles

### Définition :

Une équation différentielle est une équation entre une fonction inconnue et sa (ou ses ) dérivée(s).

En cinétique, la fonction inconnue notée **f(t)** sera toujours une fonction du temps, le plus souvent une concentration mais ça peut être aussi une pression.

Dans les cas que nous étudierons, cela aboutira à une équation différentielle du type :

$$\frac{d f(t)}{dt} = \lambda (f(t))^\sigma$$

où  $\lambda$  et  $\sigma$  sont des constantes.

# 1.3. Primitives et intégrales

## Rappels :

Soit une fonction  $g(t)$ .

On note  $G(t)$  la **primitive** de  $g(t)$ .

La primitive  $G(t)$  est telle que la dérivée de  $G(t)$  soit égale à la fonction elle-même :  $G'(t) = g(t)$

**L'intégrale** de 0 à  $t$  de  $g(t)$  est égale à sa primitive  $G(t)$  pris entre 0 et  $t$  :

$$\int_0^t g(t).dt = [G(t)]_0^t = G(t) - G(0)$$

# 1.4. Résolution de l'équation

Pour résoudre l'équation différentielle obtenue,  $\frac{d f(t)}{dt} = \lambda (f(t))^\sigma$   
la méthode est simple.

- On sépare les variables, ce qui donne :  $\frac{d f(t)}{(f(t))^\sigma} = \lambda .dt$

- On intègre entre 0 et t :  $\int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^\sigma} = \int_0^t \lambda .dt$

- Partie droite de l'égalité :

$$\int_0^t \lambda .dt = \lambda \int_0^t dt = \lambda \int_0^t 1 .dt = \lambda [t]_0^t = \lambda (t - 0) = \lambda .t$$

t est la primitive de 1 et on a bien  $t' = 1$ .

## 1.4. Résolution de l'équation (suite)

- Partie gauche de l'égalité :  $\int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^\sigma} = \int_0^t \lambda . dt$

$\sigma$  est relié à l'ordre global de la réaction, il pourra donc être égal à 0, 1 ou 2.

–  **$\sigma = 0$**  :

$$\int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^\sigma} = \int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^0} = \int_0^t d f(t) = \int_0^t 1 . d f(t) = [f(t)]_0^t = f(t) - f(0)$$

- On obtient donc comme solution de l'équation différentielle :  $f(t) - f(0) = \lambda . t$

## 1.4. Résolution de l'équation (suite)

$$\begin{aligned} - \quad \sigma = 1 : \quad & \int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^\sigma} = \int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^1} = \int_0^t \frac{d f(t)}{f(t)} = [\ln f(t)]_0^t = \ln f(t) - \ln f(0) \\ \text{car} \quad & (\ln f(t))' = \frac{1}{f(t)} \end{aligned}$$

On obtient donc comme solution de l'équation différentielle :

$$\ln f(t) - \ln f(0) = \lambda.t$$

–  $\sigma = 2$  :

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^\sigma} &= \int_0^t \frac{d f(t)}{(f(t))^2} = \left[ -\frac{1}{f(t)} \right]_0^t = -\frac{1}{f(t)} - \left( -\frac{1}{f(0)} \right) = \frac{1}{f(0)} - \frac{1}{f(t)} \\ \text{car} \quad & \left( \frac{1}{f(t)} \right)' = -\frac{1}{f(t)^2} \end{aligned}$$

On obtient donc comme solution de l'équation différentielle :

$$\frac{1}{f(0)} - \frac{1}{f(t)} = \lambda.t$$



## 2. Réactions d'ordre simple

- 2.1. Généralités

Soit une réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **p** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

– La vitesse  $v$  est par définition :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \quad (1)$$

– Par définition de l'ordre :  $v = k \cdot [A]^p \quad (2)$

- On en déduit l'équation différentielle :  $-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$
- dont la résolution fournit la relation :  $[A] = f(t)$

## 2.2. Réaction d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs

Les définitions de la vitesse  $v$  et de l'ordre :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 \cdot [B]^0 = k$$

conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\alpha \cdot k$$

$\Rightarrow$  Pour une réaction d'ordre 0,  $k$  est donc homogène au quotient d'une concentration par un temps ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Pour exprimer la concentration de A en fonction du temps, on sépare les variables :

$$d[A] = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

et on intègre entre l'instant  $t=0$  et l'instant  $t$  :

$$\int_{t_0}^t d[A] = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$[[A]]_{t_0}^t = [A] - [A](0) = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t - (-\alpha \cdot k \cdot 0) = -\alpha \cdot k \cdot t$$

On note  $[A](0) = [A]_0$

d'où

$$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

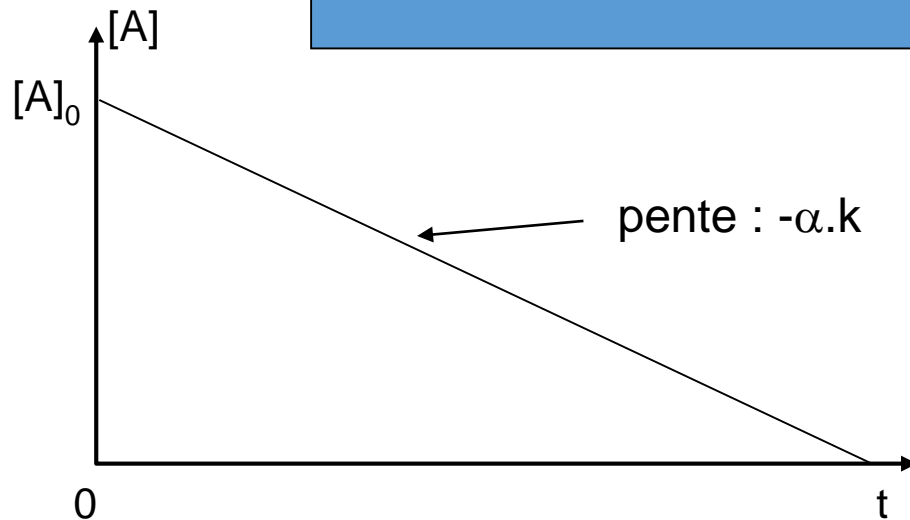
## 2.2. Réaction d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs (suite)

On obtient de même pour le réactif B :

$$[B] = [B]_0 - \beta \cdot k \cdot t$$

Pour la réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$   
d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs, les  
concentrations des réactifs sont des fonctions affines  
décroissantes du temps :

$$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$



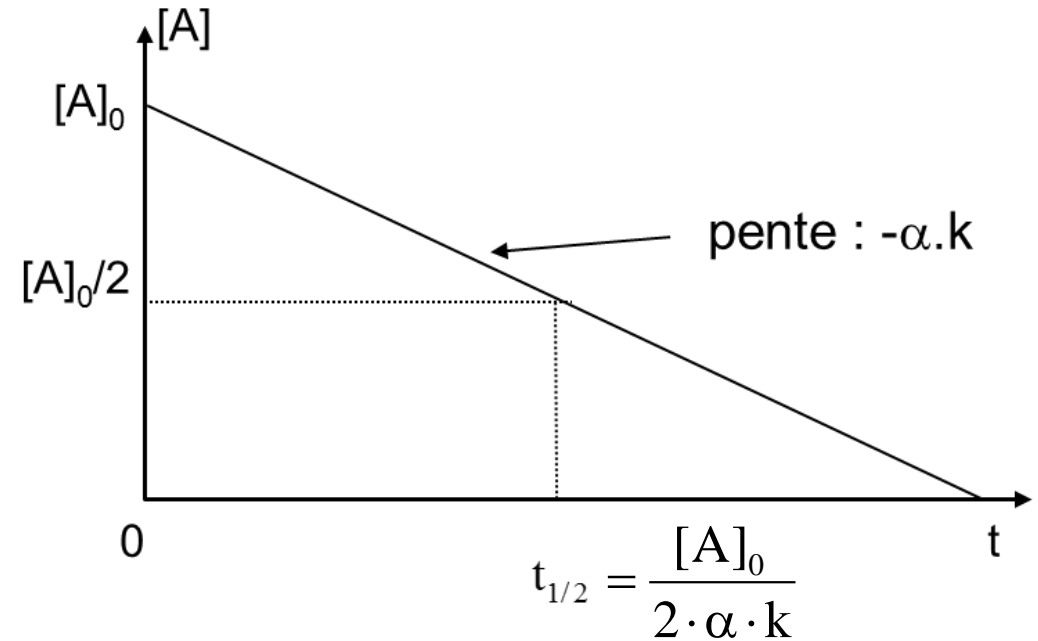
Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

## 2.2. Réaction d'ordre **zéro** par rapport à tous les réactifs : $t_{1/2}$

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de  $t_{1/2}$  :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

soit 
$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$$



Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale du réactif limitant :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$$

## 2.3. Réaction du premier ordre par rapport à A

Soit une réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **1** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

Les définitions de la vitesse  $v$  et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$$

Séparons les variables  $[A]$  et  $t$  :  $\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha \cdot k \cdot dt$

$\Rightarrow$  Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif,  $k$  est donc homogène à l'inverse d'un temps ( $s^{-1}$ ).

Intégrons entre 0 et  $t$   $\int_{t_0}^t \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$

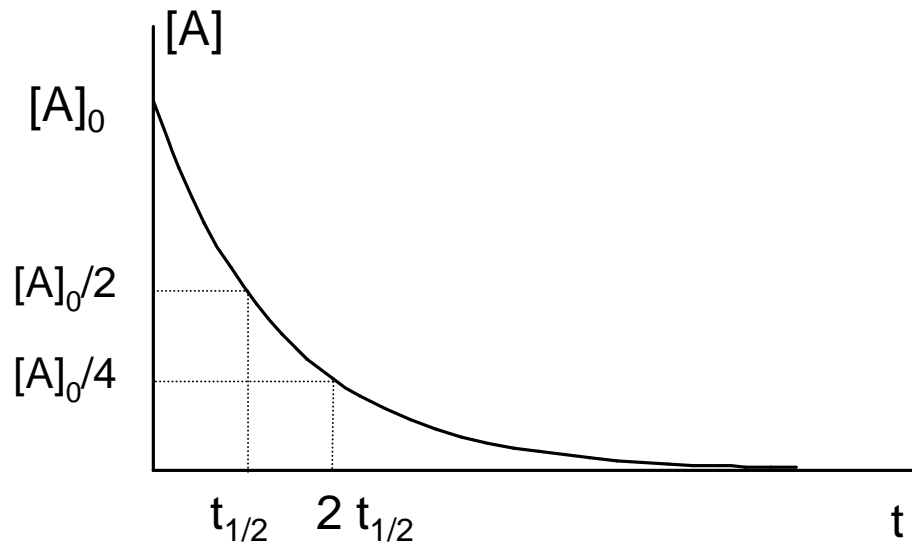
$$[\ln[A](t)]_{t_0}^t = \ln[A](t) - \ln[A]_0 = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t$$

$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \quad \text{d'où} \quad [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$

## 2.3. Réaction du premier ordre par rapport à A (suite)

Pour la réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$   
du premier ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B :

$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \qquad [A] = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$

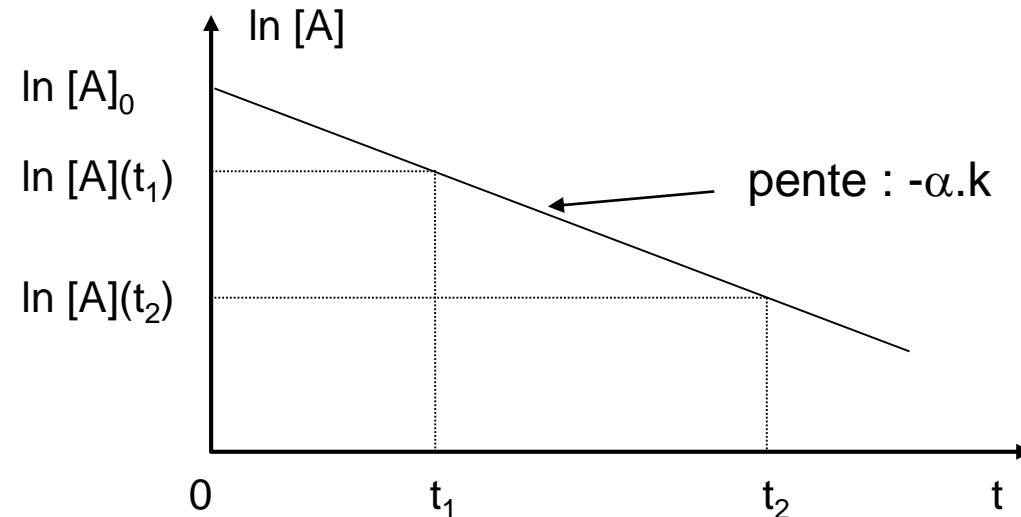


Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

## 2.3. Réaction du premier ordre par rapport à A : représentation linéarisée

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

Représentation de  $\ln[A] = f(t)$   
 $\Rightarrow$  droite de pente :  $-\alpha \cdot k$



Représentation linéarisée :  $\ln[A] = f(t)$

## 2.3. Réaction du premier ordre par rapport à A : $t_{1/2}$

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de  $t_{1/2}$  :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \quad (1)$$

En utilisant la représentation linéarisée :

$$\ln[A](t_{1/2}) = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2} \quad (2)$$

(1) et (2) donnent :

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$$
$$\alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \ln[A]_0 - \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \ln 2$$

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale :

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

Dans le cas  $\alpha=1$ , on a :

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



## 2.4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A

Soit une réaction d'équation  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

- d'ordre **2** par rapport au constituant A
- et d'ordre **0** par rapport aux autres constituants

Les définitions de la vitesse  $v$  et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

$$\frac{-1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Séparons les variables  $[A]$  et  $t$  :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

$\Rightarrow$  Pour une réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif,  $k$  est donc homogène à l'inverse du produit d'un temps et d'une concentration ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ).

Intégrons entre 0 et  $t$

$$\int_{t_0}^t \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$$

$$\left[ -\frac{1}{[A](t)} \right]_{t_0}^t = -\frac{1}{[A](t)} - \left( -\frac{1}{[A](0)} \right) = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A](t)} = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t = -\alpha \cdot k \cdot t$$

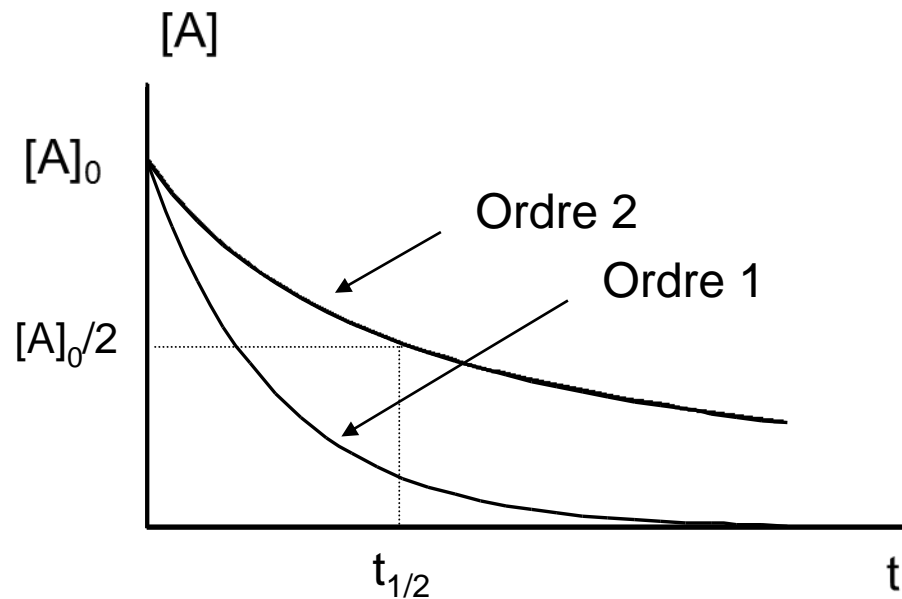
d'où

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$$

## 2.4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A (suite)

Pour la réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$   
du deuxième ordre par rapport au réactif A et d'ordre 0 par rapport à B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$



$$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + \alpha \cdot k \cdot t \cdot [A]_0}$$

Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

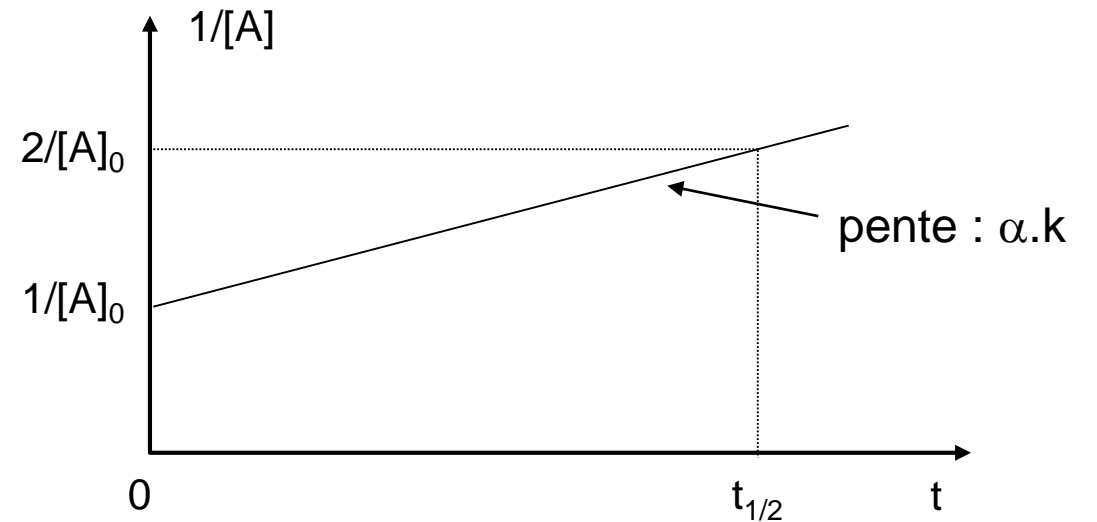
## 2.4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A : représentation linéarisée

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$$

Représentation de  $\frac{1}{[A]} = f(t)$

⇒ droite de pente :  $+\alpha \cdot k$

⇒  $1/[A](t)$  croît linéairement  
en fonction de  $t$ .



Représentation linéarisée :  $\frac{1}{[A]} = f(t)$

## 2.4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A : $t_{1/2}$

$$\text{À } t = t_{1/2}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \text{ donc :} \quad \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$$

## 2.5. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stœchiométrique cas où $\alpha = 1$ et $\beta = 1$

Dans le cas du mélange stœchiométrique et  $\alpha = 1$  et  $\beta = 1$ , on a :  $[A]_0 = [B]_0$  et  $[A](t) = [B](t)$

D'où  $v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [A]^2$

Et aussi :  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [B]^2$

Soit, en séparant les variables :  $-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt = -\frac{d[B]}{[B]^2}$

Pour la réaction d'équation :  $A + B = \gamma C + \delta D$

du premier ordre par rapport aux réactifs A et B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t = \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0}$$

2.5. Réaction du premier ordre par rapport à A et B :  
cas du mélange initial stoechiométrique  
cas où  $\alpha = 1$  et  $\beta = 1$  :  $t_{1/2}$

$$\text{À } t = t_{1/2}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} = [B] = \frac{[B]_0}{2}$$

$$\text{donc :} \quad \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[B]_0}$$

Pour une réaction d'ordre 1, par rapport à A et B, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} = \frac{1}{k \cdot [B]_0}$$

## 2.5. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stœchiométrique (suite)

Pour des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  quelconques, on obtient :

Pour la réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$   
du premier ordre par rapport aux réactifs A et B :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \beta \cdot k \cdot t \qquad \frac{1}{[B]} - \frac{1}{[B]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$

## 2.6. Caractéristiques comparées des réactions d'ordre 0, 1 et 2

Pour la réaction :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

ordre p	$[A](t)$	représentation linéarisée	$t_{1/2}$	unité de k
0	$[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	$[A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	$\text{s}^{-1}$
2	$\frac{[A]_0}{1 + \alpha \cdot k \cdot t \cdot [A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$



# 3. Détermination des ordres partiels

- Principe

- Si la vitesse de la réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs, la détermination des ordres partiels nécessite plusieurs séries d'expériences.
- Ces expériences sont réalisées à la même température, mais diffèrent par la composition du mélange réactionnel initial.
- Examinons l'influence de la composition des 2 cas extrêmes :
  - celui des mélanges stoechiométriques
  - et celui où un réactif est en net défaut par rapport aux autres

### 3.1. Utilisation de mélanges stoechiométriques

Soit une réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$   
- d'ordre **p** par rapport à A et d'ordre **q** par rapport à B

Le mélange initial est stoechiométrique si :  $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$

Les concentrations sont alors à tout instant telles que :  $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$

La vitesse est donc :  $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q}$

D'où :  $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q}$

Soit :  $-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \underbrace{k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q}_{\text{constante}} \cdot \underbrace{[A]^{p+q}}_{\text{ordre}} = k_{\text{app}} \cdot [A]^{p+q}$

La vitesse de la réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre (p+q) par rapport à A et de constante de vitesse apparente :  $k_{\text{app}} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$

**L'utilisation de mélange stoechiométrique permet la détermination de l'ordre global (p+q).**

### 3.2. Dégénérescence de l'ordre

Soit une réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$   
d'ordre  $p$  par rapport à A et d'ordre  $q$  par rapport à B

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

Si le mélange initial comporte un excès du réactif A par rapport au réactif B,

B est le réactif limitant. 
$$\frac{[A]_0}{\alpha} \gg \frac{[B]_0}{\beta}$$

Donc à tout instant : 
$$[A](t) \approx [A]_0 \quad \text{et} \quad [A]_{\min} \approx [A]_0$$

Ce qui donne : 
$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot [A]_0^p \cdot [B]^q = k_{\text{app}} \cdot [B]^q$$

L'ordre global est donc ici seulement  $q$  : il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

**En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible de déterminer l'ordre partiel par rapport à ce seul réactif limitant.**

### 3.3. Méthode des temps de demi-réaction

A étant le réactif limitant, la manière dont  $t_{1/2}$  dépend de  $[A]_0$  est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

ordre p	0	1	2
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	$\frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	$\frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$

Donc en étudiant l'évolution de  $t_{1/2}$  en fonction de  $[A]_0$ , on peut en déduire l'ordre de la réaction.

### 3.3. Méthode des temps de demi-réaction (illustration)

On s'intéresse à la réaction :  $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

Pour une solution contenant initialement du  $\text{Fe}^{3+}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et du  $\text{Sn}^{2+}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , le temps de demi-réaction est de 4 secondes. Ce temps reste le même si la concentration initiale de  $\text{Sn}^{2+}$  est multiplié par 2.

*Question 1 : Que peut-on en conclure ?*

Pour une solution contenant initialement du  $\text{Sn}^{2+}$  en large excès, on constate que le temps de demi-réaction double si on divise la concentration initiale de  $\text{Fe}^{3+}$  par 2.

*Question 2 : Que peut-on en conclure ?*

*Question 3 : Donner l'ordre global de la réaction*

---

La vitesse s'exprime :  $v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^p \cdot [\text{Sn}^{2+}]^q$

*Question 1 :*  $[\text{Fe}^{3+}]_0 / 2 \gg [\text{Sn}^{2+}]_0$  car  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dégénérescence de l'ordre en  $\text{Fe}^{3+}$   $\Rightarrow v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Sn}^{2+}]^q$

$t_{1/2}$  indépendant de  $[\text{Sn}^{2+}]_0 \Rightarrow q = 1$

*Question 2 :*  $[\text{Sn}^{2+}]_0 \gg [\text{Fe}^{3+}]_0 / 2$

Dégénérescence de l'ordre en  $\text{Sn}^{2+}$   $\Rightarrow v = k'_{\text{app}} \cdot [\text{Fe}^{3+}]^p$

$t_{1/2}$  proportionnel à  $1/[\text{Fe}^{3+}]_0 \Rightarrow p = 2$

*Question 3 :* ordre global =  $p + q = 3$

## 3.4. Méthode intégrale

On fait une hypothèse sur la valeur de  $p$  (0, 1 ou 2), on intègre l'équation différentielle obtenue :

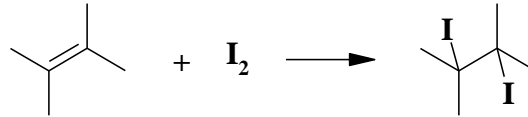
$$-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$$

puis on cherche la représentation de  $f([A])$  en fonction du temps qui est linéaire.

ordre $p$	0	1	2
Représentation linéarisée	$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$\ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$

### 3.5. Méthode intégrale : illustration

On étudie la réaction :



Au temps  $t = 0$ , on mélange : 50 mL d'une solution à  $0,60 \text{ mol.L}^{-1}$  d'alcène dans un solvant d'étude et 50 mL de solution à  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  de diiode  $\text{I}_2$  dans ce même solvant

#### Étude expérimentale

Les résultats des dosages du diiode par microprélèvement sont les suivants :

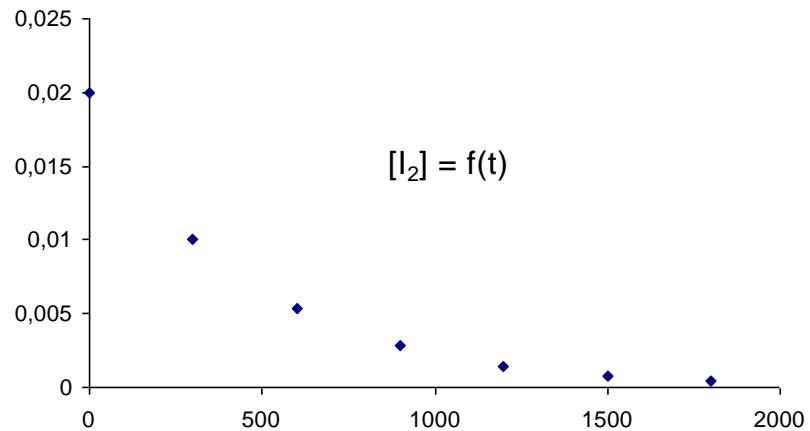
$t \text{ (s)}$	0	300	600	900	1200	1500	1800
$[\text{I}_2] \text{ (mol/L)}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$

A l'aide de la représentation graphique appropriée, déterminer l'ordre partiel supposé entier par rapport à  $\text{I}_2$ .

- Vitesse :  $v = k \cdot [\text{alcène}]^p \cdot [\text{I}_2]^q$
  - à  $t = 0$  :  $n(\text{alcène})_0 = V(\text{alcène}) \cdot C(\text{alcène}) = 0,05 \cdot 0,6 = 0,03 \text{ mol}$   
 $n(\text{I}_2)_0 = V(\text{I}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 0,05 \cdot 0,04 = 0,002 \text{ mol} \quad \Rightarrow n(\text{alcène})_0 \gg n(\text{I}_2)_0$
- $\Rightarrow$  dégénérescence de l'ordre :  $v = k \cdot [\text{alcène}]_0^p \cdot [\text{I}_2]^q = k_{\text{app}} \cdot [\text{I}_2]^q$

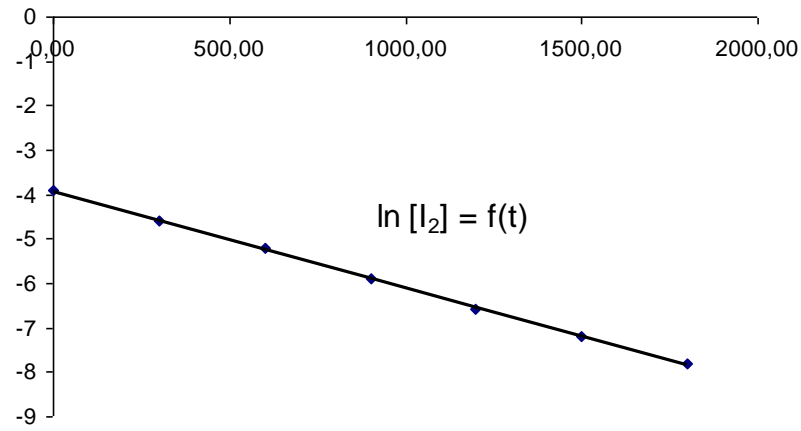
### 3.5. Méthode intégrale : illustration (suite)

- Ordre 0 :



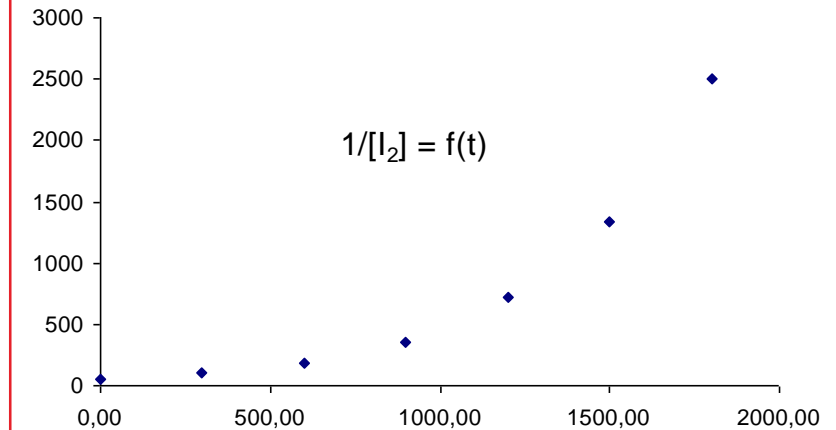
⇒ non linéaire

- Ordre 1 :



⇒ linéaire  
⇒ ordre 1

- Ordre 2 :



⇒ non linéaire

L'ordre partiel par rapport à  $I_2$  est donc 1 :  $q = 1$

$$\Rightarrow v = k_{\text{app}} \cdot [I_2]$$



# CQFR

1. – Bases mathématiques
2. – TRES IMPORTANT, en particulier le tableau 2.6.
3. – TRES IMPORTANT pour la résolution des exercices

# QCMs d'entrainement

Des QCMs d'entrainement sur l'ensemble des 4 chapitres de ce cours se trouvent à la fin du chapitre 4.

# Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.