

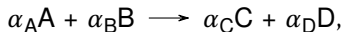
# Cinétique macroscopique des systèmes chimiques

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

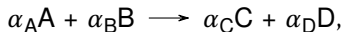
lundi 8 novembre 2021

- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

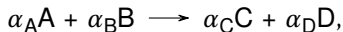
- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :

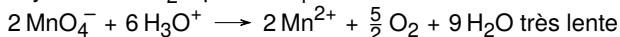
- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



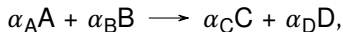
assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :

- ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$



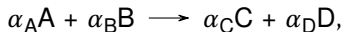
- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.

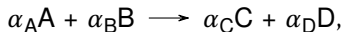
- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.
- ▶ on peut :

- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :

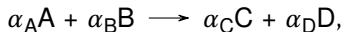


assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.
- ▶ on peut :

## Contrôler la vitesse

- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

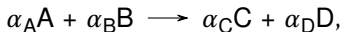
- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.
- ▶ on peut :

### Contrôler la vitesse

- ▶ pour produire plus vite ou limiter une réaction parasite



- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



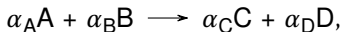
assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.
- ▶ on peut :

### Contrôler la vitesse

- ▶ pour produire plus vite ou limiter une réaction parasite
- ▶ en jouant sur la température

- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



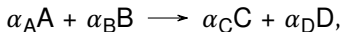
assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.
- ▶ on peut :

### Contrôler la vitesse

- ▶ pour produire plus vite ou limiter une réaction parasite
- ▶ en jouant sur la température
- ▶ en jouant sur **les concentrations des réactifs**

- ▶ Les **coefficients stœchiométriques** caractéristiques d'une réaction :



assurent la proportionnalité des vitesses de formation/disparition des réactifs et produits.

- ▶ Les vitesses peuvent être très différentes :
  - ▶ oxydation de  $H_2O$  par  $MnO_4^-$   
 $2 MnO_4^- + 6 H_3O^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + \frac{5}{2} O_2 + 9 H_2O$  très lente
  - ▶ oxydation de  $H_2$  par  $O_2$  explosive.
- ▶ on peut :

### Contrôler la vitesse

- ▶ pour produire plus vite ou limiter une réaction parasite
  - ▶ en jouant sur la température
  - ▶ en jouant sur **les concentrations des réactifs**
- 
- ▶ On ne se préoccupera pas de l'établissement d'un éventuel équilibre.

## 1. Vitesses de réaction

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

## 3. Exemple : Exploitation du TP

## 1. Vitesses de réaction

### 1.1 Définitions

### 1.2 Facteurs cinétiques

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

## 3. Exemple : Exploitation du TP

## Définition (Vitesses d'apparition/disparition)

On nomme *vitesse d'apparition*, notée  $\mathcal{V}_{fi}$  (resp. *de disparition*, notée  $\mathcal{V}_{di}$ ) d'une espèce chimique  $X_i$  dont la quantité dans le système est  $n_i$  la quantité :

$$\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{V}_{fi} \text{ (resp. } -\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{V}_{di}\text{)}.$$

## Définition (Vitesses d'apparition/disparition)

On nomme *vitesse d'apparition*, notée  $\mathcal{V}_{fi}$  (resp. *de disparition*, notée  $\mathcal{V}_{di}$ ) d'une espèce chimique  $X_i$  dont la quantité dans le système est  $n_i$  la quantité :

$$\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{V}_{fi} \text{ (resp. } -\frac{dn_i}{dt} = \mathcal{V}_{di}).$$

Réactif :  $\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_1 \frac{d\xi}{dt}, \frac{dn_r}{dt} = -\alpha_r \frac{d\xi}{dt}$

Produit :  $\frac{dm_1}{dt} = \beta_1 \frac{d\xi}{dt}, \frac{dm_p}{dt} = +\beta_p \frac{d\xi}{dt}$

en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

# En $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

## Définition (Vitesse globale de réaction)

On nomme *vitesse globale de la réaction* la dérivée temporelle de l'avancement  $\xi$  :

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \mathcal{V}_{fi} = -\frac{1}{\nu_i} \mathcal{V}_{di}.$$

- ▶ dépend de l'écriture de la réaction : divisée par  $q$  si tous les  $\nu_i$  sont multipliés par  $q$ .



En mol · s<sup>-1</sup>

## Définition (Vitesse globale de réaction)

On nomme *vitesse globale de la réaction* la dérivée temporelle de l'avancement  $\xi$  :

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \mathcal{V}_{fi} = -\frac{1}{\nu_i} \mathcal{V}_{di}.$$

- ▶ dépend de l'écriture de la réaction : divisée par  $q$  si tous les  $\nu_i$  sont multipliés par  $q$ .
- ▶ si  $[X]$  peut évoluer selon plusieurs réactions (indice  $p$ ) :

$$\frac{dn(X_t)}{dt} = \sum_p \mathcal{V}_{fp}$$

# En $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ce sont les concentrations qui déterminent la vitesse, pas les quantités de matière :

## Définition (Vitesse volumique)

On définit la *vitesse volumique d'une réaction*, (ou simplement *vitesse par abus de langage*) dans un système de volume  $V$ , notée  $v$ , par

$$v = \frac{1}{V} \mathcal{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt},$$

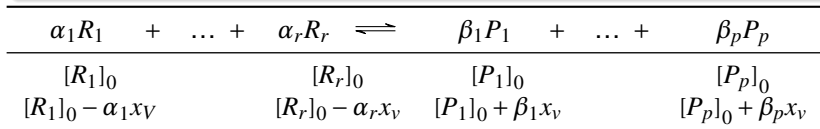
la plus importante, la seule utilisée cette année

# Cas fondamental d'un système de volume constant

## Système isochore

Un système est dit *isochore* si son volume  $V$  est constant. On a alors, pour des espèces dissoutes :

$$v_{fi} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_i/V}{dt} = \frac{d[X_i]}{dt} \quad \text{et donc} \quad v = \frac{1}{v_i} \frac{d[X_i]}{dt} = \frac{dx_v}{dt}.$$



# Exercice : cas d'un mélange de gaz parfaits

- 1 Rappeler la relation liant la pression partielle  $P_i$  d'une espèce gazeuse  $X_i$  à son nombre de moles  $n_i$ , au volume  $V$  et à la température  $T$  du système, et à la constante des gaz parfaits  $R$ .
- 2 En déduire l'expression de la vitesse volumique de réaction  $v$  en fonction de  $v_i$ ,  $R$ ,  $T$  et  $\frac{dP_i}{dt}$ , puis la vitesse  $\frac{dP}{dt}$  d'évolution de la pression totale en fonction de  $v$ ,  $R$ ,  $T$  et des  $v_i$ . On considérera une réaction isotherme ( $T = cste$ ) et isochore ( $V = cste$ ).  
Commenter les signes respectifs de  $v$  et  $\frac{dP}{dt}$ .

# Correction

$$1 \quad P_i V_i = n_i RT.$$

$$2 \quad v = \frac{1}{\nu_i RT} \frac{dP_i}{dt}, \quad (RT \sum_i \nu_i) v = \frac{dP}{dt}.$$

## 1. Vitesses de réaction

### 1.1 Définitions

### 1.2 Facteurs cinétiques

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

## 3. Exemple : Exploitation du TP

## Définition (Facteurs cinétiques)

On désigne par *facteurs cinétiques* les paramètres influant sur la **vitesse** d'une réaction.

ils n'influent pas sur la **composition** du système à l'équilibre, réglée par la constante d'équilibre de la réaction  $K$

# Chocs moléculaires

## Fréquence des chocs moléculaires

Une réaction chimique nécessite des chocs quasi-ponctuels entre les réactifs. Leur fréquence croît quand :

- ▶ la température  $T$  croît, car elle augmente la vitesse des molécules,
- ▶ la concentration des réactifs croît car alors la distance entre molécules décroît.

Pour être *efficace*, ie conduire à une modification de structure chimique, l'énergie cinétique, et donc la vitesse des molécules, doit être élevée. Les chocs seront donc d'autant plus efficaces que la température est élevée.

on étudie séparément ces facteurs



# Influence des concentrations

## Définition (Ordre d'une réaction chimique)

On dit qu'une réaction chimique *admet un ordre* si sa vitesse volumique  $v$  peut se mettre sous la forme :

$$v = k[R_1]^{u_1} \dots [R_r]^{u_r} [C_1]^{w_1} \dots [C_q]^{w_q}.$$

- ▶ Les  $u_i$ ,  $w_i$  sont les *ordres partiels* par rapport aux réactifs  $R_i$  et aux autres espèces chimiques  $C_i$ , produits ou autres (catalyseurs).
- ▶ Le nombre  $u = \sum_i u_i + \sum_j w_j$  est l'*ordre (global)*.
- ▶ La constante  $k$ , toujours  $> 0$  est la *constante de vitesse*, ou *constante cinétique*. Elle ne dépend que de la température.

- ▶ les  $u_i, w_i$  ne sont pas nécessairement entiers, rien n'assure qu'ils correspondent toujours aux  $\nu_i$ .

- ▶ les  $u_i, w_i$  ne sont pas nécessairement entiers, rien n'assure qu'ils correspondent toujours aux  $\nu_i$ .
- ▶ la dimension de  $k$  dépend de  $u$ .

- ▶ les  $u_i, w_i$  ne sont pas nécessairement entiers, rien n'assure qu'ils correspondent toujours aux  $\nu_i$ .
- ▶ la dimension de  $k$  dépend de  $u$ .
- ▶ d'autres  $C_i$  peuvent intervenir dans la vitesse sans figurer dans l'équation bilan.

- ▶ les  $u_i, w_i$  ne sont pas nécessairement entiers, rien n'assure qu'ils correspondent toujours aux  $\nu_i$ .
- ▶ la dimension de  $k$  dépend de  $u$ .
- ▶ d'autres  $C_i$  peuvent intervenir dans la vitesse sans figurer dans l'équation bilan.
- ▶ le plus souvent  $u_i > 0$  :  $\nu$  décroît quand  $[R_i]$  décroît, ie  $\xi$  croît.

## Définition (Ordres courant et initial)

- ▶ L'*ordre courant* d'une réaction est son ordre (global) à chaque instant  $t$ .
- ▶ L'*ordre initial* d'une réaction est son ordre (global) à l'instant initial, quand aucun produit n'est présent dans le système.

## Définition (Ordres courant et initial)

- ▶ L'*ordre courant* d'une réaction est son ordre (global) à chaque instant  $t$ .
- ▶ L'*ordre initial* d'une réaction est son ordre (global) à l'instant initial, quand aucun produit n'est présent dans le système.

## Exercice

L'étude expérimentale de la réaction  $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$  a

permis de déterminer :  $v = k \frac{[\text{CH}_4] \sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$ .

- 1 La réaction admet-elle un ordre courant ?
- 2 Montrer qu'elle admet un ordre initial qu'on déterminera, ainsi que les ordres initiaux partiels par rapport aux réactifs et aux produits.
- 3 Dans quel autre régime admet-elle un ordre courant ? Quels sont alors les ordres partiels et l'ordre global ? On supposera que  $\text{Br}_2$  n'est pas en excès.

# Influence de la température

$T$  joue sur la fréquence et l'efficacité des chocs. On admet :

## Loi d'Arrhenius

Selon la *loi d'Arrhenius*<sup>1</sup>,  $k$  dépend de la température  $T$  exprimée en  $K$  selon :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \text{avec } R \text{ la constante des gaz parfaits.}$$

où  $E_a > 0$  est nommée *énergie d'activation de la réaction*.

- ▶ Si de plus  $E_a$  est indépendante de la température, on a alors :

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

où  $A > 0$  est une constante nommée *facteur préexponentiel*.

<sup>1</sup>S.A. Arrhenius, chimiste suédois (1859–1927), Nobel en 1903.



- Sur un domaine de température où  $E_a$  varie peu ( $T$  proche de  $T_0 : |T - T_0| \ll T_0$ ), on a :

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

accélération d'une réaction en augmentant la température :

- ▶ Sur un domaine de température où  $E_a$  varie peu ( $T$  proche de  $T_0 : |T - T_0| \ll T_0$ ), on a :

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

accélération d'une réaction en augmentant la température :

- ▶ allumette pour démarrer un feu,
- ▶ chauffage pour la cuisson.

►  $E_a \approx 10 \times \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- ▶  $E_a \approx 10 \times \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▶  $R$  : constante des gaz parfaits.

- ▶  $E_a \approx 10 \times \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▶  $R$  : constante des gaz parfaits.
- ▶ la dimension de  $A$  varie avec  $u$ , comme  $k$ .

# Autres facteurs cinétiques : catalyseurs

## Définition (catalyseur)

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- ▶ *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
- ▶ *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.
- ▶ il n'est pas consommé dans le bilan

# Autres facteurs cinétiques : catalyseurs

## Définition (catalyseur)

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- ▶ *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
  - ▶ *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.
- 
- ▶ il n'est pas consommé dans le bilan
  - ▶ présent en faible quantité le plus souvent

# Autres facteurs cinétiques : catalyseurs

## Définition (catalyseur)

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- ▶ *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
  - ▶ *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.
- 
- ▶ il n'est pas consommé dans le bilan
  - ▶ présent en faible quantité le plus souvent
  - ▶ catalyse homogène :  $v$  croît avec la concentration du catalyseur (enzymes pour la digestion).



# Autres facteurs cinétiques : catalyseurs

## Définition (catalyseur)

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- ▶ *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
  - ▶ *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.
- 
- ▶ il n'est pas consommé dans le bilan
  - ▶ présent en faible quantité le plus souvent
  - ▶ catalyse homogène :  $v$  croît avec la concentration du catalyseur (enzymes pour la digestion).
  - ▶ catalyse hétérogène :  $v$  croît avec l'aire du catalyseur

# Autres facteurs cinétiques : catalyseurs

## Définition (catalyseur)

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- ▶ *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
  - ▶ *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.
- 
- ▶ il n'est pas consommé dans le bilan
  - ▶ présent en faible quantité le plus souvent
  - ▶ catalyse homogène :  $v$  croît avec la concentration du catalyseur (enzymes pour la digestion).
  - ▶ catalyse hétérogène :  $v$  croît avec l'aire du catalyseur
    - ▶ décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur Pt pour nettoyer les lentilles

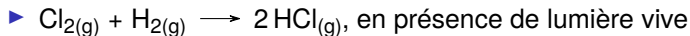
# Autres facteurs cinétiques : catalyseurs

## Définition (catalyseur)

On nomme *catalyseur* une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan. La catalyse est :

- ▶ *homogène* si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs,
  - ▶ *hétérogène* s'il appartient à une autre phase.
- 
- ▶ il n'est pas consommé dans le bilan
  - ▶ présent en faible quantité le plus souvent
  - ▶ catalyse homogène :  $v$  croît avec la concentration du catalyseur (enzymes pour la digestion).
  - ▶ catalyse hétérogène :  $v$  croît avec l'aire du catalyseur
    - ▶ décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur Pt pour nettoyer les lentilles
    - ▶ oxydation de  $\text{CO}_{(g)}$  sur Rh et Pt dans les pots catalytiques.

# Autres facteurs cinétiques : éclaircissement



# Autres facteurs cinétiques : éclaircissement

- ▶  $\text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{HCl}_{(g)}$ , en présence de lumière vive
- ▶  $\text{O}_{3(g)} \longrightarrow \text{O}_{2(g)} + \text{O}_{(g)}$  en présence d'UV, absorbe et donc protège des UV (couche d'ozone).

## 1. Vitesses de réaction

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

## 3. Exemple : Exploitation du TP

- ▶ la mesure des  $[R_i](t), [P_j](t)$  donne  $v$  en fonction de  $[R_i], [P_j]$

- ▶ la mesure des  $[R_i](t), [P_j](t)$  donne  $v$  en fonction de  $[R_i], [P_j]$
- ▶ on se ramènera à des cas particuliers pour reconnaître les ordres et déterminer les constantes.



## 1. Vitesses de réaction

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

### 2.1 Méthodes d'analyse du système

### 2.2 Reconnaissance des ordres

### 2.3 Caractéristiques des principales lois de vitesse

## 3. Exemple : Exploitation du TP

# Méthodes chimiques

on peut bloquer la réaction dans un échantillon prélevé à  $t$  :

- ▶ élimination d'un réactif (précipitation et filtrage)

# Méthodes chimiques

on peut bloquer la réaction dans un échantillon prélevé à  $t$  :

- ▶ élimination d'un réactif (précipitation et filtrage)
- ▶ grande dilution car  $v$  le plus sv't croissante avec les  $[X_i]$

# Méthodes chimiques

on peut bloquer la réaction dans un échantillon prélevé à  $t$  :

- ▶ élimination d'un réactif (précipitation et filtrage)
- ▶ grande dilution car  $v$  le plus souvent croissante avec les  $[X_i]$
- ▶ refroidissement brutal (*trempe*) car  $k$  croissante avec  $T$

# Méthodes chimiques

on peut bloquer la réaction dans un échantillon prélevé à  $t$  :

- ▶ élimination d'un réactif (précipitation et filtrage)
- ▶ grande dilution car  $v$  le plus souvent croissante avec les  $[X_i]$
- ▶ refroidissement brutal (*trempe*) car  $k$  croissante avec  $T$

# Méthodes chimiques

on peut bloquer la réaction dans un échantillon prélevé à  $t$  :

- ▶ élimination d'un réactif (précipitation et filtrage)
- ▶ grande dilution car  $v$  le plus souvent croissante avec les  $[X_i]$
- ▶ refroidissement brutal (*trempe*) car  $k$  croissante avec  $T$

puis doser les espèces chimiques :

# Méthodes chimiques

on peut bloquer la réaction dans un échantillon prélevé à  $t$  :

- ▶ élimination d'un réactif (précipitation et filtrage)
- ▶ grande dilution car  $v$  le plus sv't croissante avec les  $[X_i]$
- ▶ refroidissement brutal (*trempe*) car  $k$  croissante avec  $T$

puis doser les espèces chimiques : lourd à mettre en œuvre

# Méthodes physiques I

elles permettent un suivi instantané, sans perturber le système, et utilisent peu de mélange réactionnel

Pression  $P$  en phase gazeuse

liée à  $v$  par :

$$v = \frac{1}{RT \sum_i \nu_i} \frac{dP}{dt},$$



# Méthodes physiques II

## Conductivité $\sigma$ en phase aqueuse

liée à  $v$  par :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum_i |z_i| \lambda_i^\circ \left( \frac{1}{z_i} X_i^{z_i} \right) v_i \frac{dx_v}{dt} = v \left( \sum_i v_i |z_i| \lambda_i^\circ \left( \frac{1}{z_i} X_i^{z_i} \right) \right),$$

avec  $\lambda_i^\circ \left( \frac{1}{z_i} X_i^{z_i} \right)$  la conductivité ionique molaire limite de l'espèce  $X_i^{z_i}$ , de charge  $z_i$ .

# Méthodes physiques III

Absorbance  $A$  en phase aqueuse ou gazeuse

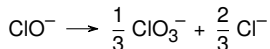
liée à  $v$  par :

$$\frac{dA}{dt} = v \left( l \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \nu_i \right),$$

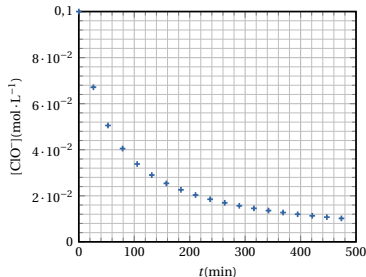
avec  $\varepsilon_i(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  de l'espèce  $i$ , et  $l$  la longueur de la cuve.

# Exercice : Dismutation des ions hypochlorite

On considère une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium  $\text{NaClO}$  (composé actif de l'eau de Javel) entièrement dissous. On étudie la réaction :



La courbe ci-contre représente l'évolution de la concentration  $[\text{ClO}^-]$  en fonction du temps. Les concentrations des produits sont initialement nulles.



- 1
  - a Lire sur la courbe la vitesse de disparition de  $\text{ClO}^-$  à l'instant initial et quand sa concentration a diminué de moitié. On nomme « temps de 1/2-réaction », notée  $\tau_{1/2}$ , la durée nécessaire pour atteindre cette concentration.
  - b En déduire l'ordre partiel de la vitesse de la réaction par rapport à  $\text{ClO}^-$  en admettant qu'il existe, est un entier, et que la vitesse de la réaction ne dépend pas des concentrations des produits.
  - c En déduire sous ces hypothèses la constante cinétique de la réaction et préciser sa dimension.
  - d Les mesures ont été réalisées à  $\theta = 70^\circ\text{C}$ . Quel sera le temps de demi-réaction, noté  $\tau_{1/2}$ , à  $\theta = 140^\circ\text{C}$  si on suppose que la loi d'Arrhenius est vérifiée ?

# Exercice : Dismutation des ions hypochlorite

- 2
- a Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la concentration  $[\text{ClO}^-]$ . On notera  $C_0$  sa valeur initiale et  $k$  la constante cinétique.
  - b En déduire les expressions des concentrations  $[\text{ClO}_3^-]$  et  $[\text{Cl}^-]$ , puis celle de la conductivité, notée  $\sigma$ , de la solution (on fera intervenir les conductivités ioniques molaires des différentes espèces).
  - c Tracer l'allure de la courbe représentative de  $\sigma$ . Quelle sera la valeur  $\sigma$  à  $t = \tau_{1/2}$ . Dépend-elle de la température ?

## 1. Vitesses de réaction

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

### 2.1 Méthodes d'analyse du système

### 2.2 Reconnaissance des ordres

### 2.3 Caractéristiques des principales lois de vitesse

## 3. Exemple : Exploitation du TP

- ▶ Ces méthodes de détermination de l'ordre partiel et de la constante cinétique sont peu précises,
- ▶ On utilise des méthodes permettant d'utiliser tous les points.

# Ordre global : mélange stœchiométrique

## Mélange stœchiométrique

En **proportions stœchiométriques**, la vitesse de la réaction se met, pour tout  $i$ , sous la forme  $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[R_i]}{dt} = k'_i [R_i]^u$  où  $u$  est l'ordre global de la réaction et  $k'_i$  une **constante cinétique apparente**.

# Ordre global : mélange stœchiométrique

## Mélange stœchiométrique

En **proportions stœchiométriques**, la vitesse de la réaction se met, pour tout  $i$ , sous la forme  $v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[R_i]}{dt} = k'_i [R_i]^u$  où  $u$  est l'ordre global de la réaction et  $k'_i$  une **constante cinétique apparente**.

il faudra intégrer  $\prod_j [C_j]^{w_j}$  dans  $k'_i$



# Ordres partiels : méthode d'isolement d'Ostwald

## Méthode d'isolement d'Ostwald

Quand un réactif est en grand excès, sa concentration n'évolue pratiquement pas : son ordre partiel n'intervient alors plus dans l'ordre global apparent. On dit qu'il y a *dégénérescence de l'ordre* de ce réactif. Quand tous les réactifs sauf un, dont note l'indice  $i_0$ , sont en grand excès, l'ordre global apparent est celui du seul réactif limitant,  $R_{i_0}$ . C'est la *méthode d'isolement d'Ostwald*<sup>2</sup>. On a alors :

$$v = -\frac{1}{\alpha_{i_0}} \frac{d[R_{i_0}]}{dt} = k'_{i_0} [R_{i_0}]^{u_{i_0}} \quad \text{et} \quad \Delta[R_i] \ll [R_i] \text{ pour } i \neq i_0,$$

avec  $k'_{i_0}$  une constante cinétique *apparente*.

<sup>2</sup>F.W. Ostwald, chimiste germano-letton (1853–1932).

# Ordre partiel d'un réactif et ordre d'une loi de vitesse



ne pas confondre :

- ▶ l'ordre partiel  $\alpha$  d'un **réactif** ; défini par

$$v = k[X]^{\alpha},$$

- ▶ l'ordre  $u$  d'une **loi de vitesse** ; défini par

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d[X_i]}{dt} = -k[X_i]^u$$

# Méthodes d'identification des ordres de loi de vitesse I

Pour une loi de vitesse se mettant sous la forme :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[R]}{dt} = k[R]^u$  (réalisée en proportions stœchiométriques ou par dégénérescence d'ordre), on peut caractériser l'ordre  $u$  en utilisant différentes méthodes :

## Méthode différentielle

On représente le logarithme de la vitesse en fonction des concentrations. Comme  $\ln v = \ln k + u \ln [R]$ , la courbe de  $\ln v$  en fonction de  $\ln [R]$  est une **droite de pente  $u$** .

## Méthode des vitesses initiales

On représente le logarithme de la vitesse initiale  $v_0$  obtenue pour différentes concentrations initiales  $[R]_0$ . Comme  $\ln v_0 = \ln k + u \ln [R]_0$ , la courbe de  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln [R]_0$  est également une **droite de pente  $u$** .

# Méthodes d'identification des ordres de loi de vitesse II

## Définition (Temps de demi-réaction)

On nomme *temps de demi-réaction* la durée  $\tau_{\frac{1}{2}}$  pour laquelle la concentration du réactif limitant  $R_l$  a été divisée par 2 :  
 $[R_l](\tau_{1/2}) = [R_l]_0/2.$

## Méthode du temps de $\frac{1}{2}$ réaction

Sa dépendance avec la concentration initiale  $[R_l]_0$  du réactif limitant est caractéristique de l'ordre de la réaction.

## Méthode intégrale

On recherche une fonction de  $[R](t)$  **linéaire** en  $t$ , dont **la pente** donnera la valeur de la **constante de vitesse  $k$** .

## 1. Vitesses de réaction

## 2. Détermination de l'ordre d'une réaction

### 2.1 Méthodes d'analyse du système

### 2.2 Reconnaissance des ordres

### 2.3 Caractéristiques des principales lois de vitesse

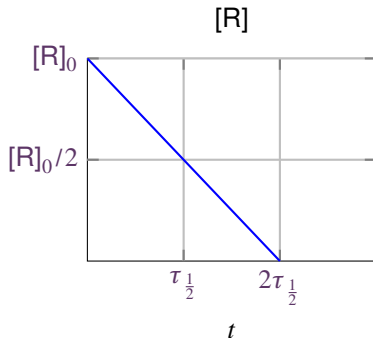
## 3. Exemple : Exploitation du TP

# Ordre 0

## Ordre 0

Une cinétique d'ordre 0 est caractérisée par :

- ▶ une variation linéaire de la **concentration** en fonction du temps,



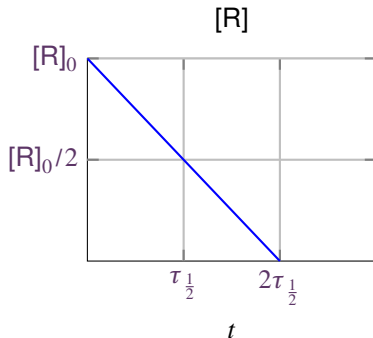
$$\tau_{1/2} = \frac{[R]_0}{2\alpha k}$$

# Ordre 0

## Ordre 0

Une cinétique d'ordre 0 est caractérisée par :

- ▶ une variation linéaire de la **concentration** en fonction du temps,
- ▶ un temps de demi-réaction **proportionnel à la concentration** initiale en réactif.



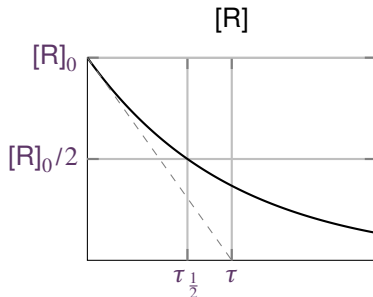
$$\tau_{1/2} = \frac{[R]_0}{2\alpha k}$$

# Ordre 1

## Ordre 1

Une cinétique d'ordre 1 est caractérisée par :

- ▶ une variation linéaire du **logarithme de la concentration** en fonction du temps,
- ▶ un temps de demi-réaction **indépendant de la concentration** initiale en réactif.



$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$$

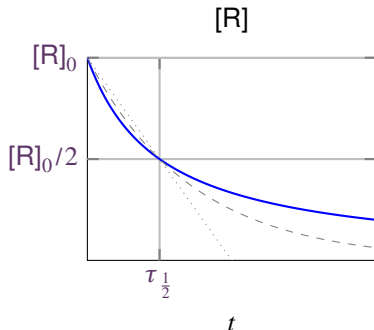


# Ordre 2

## Ordre 2

Une cinétique d'ordre 2 est caractérisée par :

- ▶ une variation linéaire de l'inverse de la concentration en fonction du temps,
- ▶ un temps de demi-réaction inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif.



$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\alpha k [R]_0}$$

1. Vitesses de réaction
2. Détermination de l'ordre d'une réaction
3. Exemple : Exploitation du TP

# Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

# Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0)\tau,$$

# Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0)\tau,$$

- ▶ l'écart à son asymptote suit la même loi de vitesse que ceux de  $\tau$ ,  $x_v$

# Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0)\tau,$$

- ▶ l'écart à son asymptote suit la même loi de vitesse que ceux de  $\tau$ ,  $x_v$

$$\text{Si on a : } \frac{dx_v}{dt} = k(c - x_v)^u \rightarrow \frac{d\tau}{dt} = kc^{u-1}(1 - \tau)^u$$

$$\text{et : } \frac{dA}{dt} = k \left( \frac{A_\infty - A_0}{c} \right)^{1-u} (A_\infty - A)^u$$

# Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0)\tau,$$

- ▶ l'écart à son asymptote suit la même loi de vitesse que ceux de  $\tau$ ,  $x_v$

$$\text{Si on a : } \frac{dx_v}{dt} = k(c - x_v)^u \rightarrow \frac{d\tau}{dt} = kc^{u-1}(1 - \tau)^u$$

$$\text{et : } \frac{dA}{dt} = k \left( \frac{A_\infty - A_0}{c} \right)^{1-u} (A_\infty - A)^u$$

- ▶ toute l'étude de la cinétique peut être conduite en n'étudiant que l'absorbance  $A$

# Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0)\tau,$$

- ▶ l'écart à son asymptote suit la même loi de vitesse que ceux de  $\tau$ ,  $x_v$

$$\text{Si on a : } \frac{dx_v}{dt} = k(c - x_v)^u \rightarrow \frac{d\tau}{dt} = kc^{u-1}(1 - \tau)^u$$

$$\text{et : } \frac{dA}{dt} = k \left( \frac{A_\infty - A_0}{c} \right)^{1-u} (A_\infty - A)^u$$

- ▶ toute l'étude de la cinétique peut être conduite en n'étudiant que l'absorbance  $A$



## Lien entre $A$ et $x_v$

- ▶  $A$  est une fonction **affine** de l'avancement : elle peut se mettre sous la forme :

$$A = A_0 + (A_\infty - A_0)\tau,$$

- ▶ l'écart à son asymptote suit la même loi de vitesse que ceux de  $\tau$ ,  $x_v$

$$\begin{aligned}\text{Si on a : } \frac{dx_v}{dt} &= k(c - x_v)^u \rightarrow \frac{d\tau}{dt} = kc^{u-1}(1 - \tau)^u \\ \text{et : } \frac{dA}{dt} &= k \left( \frac{A_\infty - A_0}{c} \right)^{1-u} (A_\infty - A)^u\end{aligned}$$

- ▶ toute l'étude de la cinétique peut être conduite en n'étudiant que l'absorbance  $A$
- ▶ on a ici implicitement traité le cas où  $A$  croît de  $A_0$  à  $A_\infty$  : il faudra modifier des signes si  $A_0 > A_\infty$

- ▶ on pourra aussi étudier la **conductivité**  $\sigma$  de la solution en suivant  $\sigma - \sigma_\infty$

# Détermination de l'ordre

Pour déterminer l'ordre on peut étudier :

- ▶ la variation du temps de  $\frac{1}{2}$  (observé sur  $A$ ) la concentration  $c$
- ▶  $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$  en fonction de  $\ln(c)$
- ▶  $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(A_\infty - A)$

# Détermination de l'ordre

Pour déterminer l'ordre on peut étudier :

- ▶ la variation du temps de  $\frac{1}{2}$  (observé sur  $A$ ) la concentration  $c$
- ▶  $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$  en fonction de  $\ln(c)$
- ▶  $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(A_\infty - A)$

On obtient ici  $\beta = 1$

# Détermination de la constante de vitesse

- ▶ la méthode **intégrale** permet de déterminer la **constante de vitesse** (apparente ici)

# Détermination de la constante de vitesse

- ▶ la méthode **intégrale** permet de déterminer la **constante de vitesse** (apparente ici)
- ▶ pour  $\beta = 1$ , on peut :

# Détermination de la constante de vitesse

- ▶ la méthode **intégrale** permet de déterminer la **constante de vitesse** (apparente ici)
- ▶ pour  $\beta = 1$ , on peut :
  - ▶ tracer  $\ln(A_{\infty} - A(t))$  en fonction du temps : droite de pente  $-k_{app}$  (mais il faut mesurer  $A_{\infty}$ )

# Détermination de la constante de vitesse

- ▶ la méthode **intégrale** permet de déterminer la **constante de vitesse** (apparente ici)
- ▶ pour  $\beta = 1$ , on peut :
  - ▶ tracer  $\ln(A_{\infty} - A(t))$  en fonction du temps : droite de pente  $-k_{app}$  (mais il faut mesurer  $A_{\infty}$ )
  - ▶ faire un ajustement de  $A(t)$  par :

$$A(t) = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty})e^{-k_{app}t}$$

# Détermination de la constante de vitesse

- ▶ la méthode **intégrale** permet de déterminer la **constante de vitesse** (apparente ici)
- ▶ pour  $\beta = 1$ , on peut :
  - ▶ tracer  $\ln(A_\infty - A(t))$  en fonction du temps : droite de pente  $-k_{app}$  (mais il faut mesurer  $A_\infty$ )
  - ▶ faire un ajustement de  $A(t)$  par :

$$A(t) = A_\infty + (A_0 - A_\infty)e^{-k_{app}t}$$

- ▶ tracer  $\ln\left(\frac{dA}{dt}\right)$ , c'est une droite de pente  $-k_{app}$  (pas besoin d'avoir  $A_\infty$ )



# $k_{app}$ et $k$

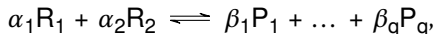
- ▶ les manip ont été conduites en condition de dégénérescence d'ordre :  $[I^-] \simeq \text{cste} \gg [H_2O_2]$
- ▶ on détermine donc :

$$k_{app} = k[I^-]^\alpha$$

- ▶ on détermine  $\alpha$  comme précédemment, en étudiant  $k_{app}$  en fonction de  $[I^-]$  pour différentes manip avec des  $[I^-]$  différents

# Exercice : Ordre 1 par rapport à deux réactifs

On considère la réaction :



d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques aux concentrations  $[R_1]_0$  et  $[R_2]_0$ .

- 1 Déterminer la loi d'évolution des concentrations de chacun des réactifs.
- 2 Définir un temps de  $1/2$  réaction pour chacun des réactifs et déterminer son expression. Commenter.

# Correction

1

$$\frac{d[R_i]}{dt} = -k\alpha_j[R_i]^2,$$

car :

$$\begin{aligned} v = \frac{dx_v}{dt} &= k([R_1]_0 - \alpha_1 x_v)([R_2]_0 - \alpha_2 x_v) = k\alpha_1\alpha_2 c^2 (1 - \tau)^2 \\ \rightarrow -\frac{1}{\alpha_1} \frac{d[R_1]}{dt} &= k\alpha_1\alpha_2 \frac{[R_1]^2}{\alpha_1^2} \end{aligned}$$

2

$$\tau_{\frac{1}{2},ij} = \frac{1}{\alpha_i k [R_i]_0},$$

identiques puisque  $\alpha_1 [R_2]_0 = \alpha_2 [R_1]_0$ .

# Réactions parallèles et contrôle cinétique I

## Définition (Réactions en parallèle)

Deux réactions sont dites en parallèle si elles ont au moins un réactif en commun.

On considère les réactions parallèles : 
$$\begin{cases} R_1 + R_2 & \longrightarrow P_1 + P_2 \\ R_1 + R_2 & \longrightarrow P'_1 + P'_2 \end{cases}$$

d'ordre  $u_1$  par rapport à  $R_1$ , et  $u_2$  par rapport à  $R_2$ . La constante de vitesse de la première réaction est  $k$  et celle de la deuxième réaction  $k'$ .

- 1 Exprimer les vitesses de formation des différents produits en fonction de  $k$ ,  $k'$ ,  $[R_1]$ ,  $[R_2]$ .
- 2 En déduire qu'on a

$$d[P_1] = \frac{k}{k'} d[P'_1].$$

# Réactions parallèles et contrôle cinétique II

- 3 Si les concentrations initiales des produits étaient nulles, quel est le rapport des concentrations des produits de la première réaction sur ceux de la deuxième réaction ?  
Justifier le terme de *contrôle cinétique* des proportions des produits de ces réaction.

# Correction

$$1 \quad \begin{cases} \frac{d[P_i]}{dt} = k[R_1]^{u_1} [R_2]^{u_2} \\ \frac{d[P_j]}{dt} = k'[R_1]^{u_1} [R_2]^{u_2} \end{cases} .$$

2

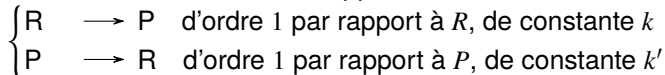
$$\frac{[P_i]}{k} = \frac{[P_j]}{k'} .$$

# Réactions opposées et lien avec les équilibres I

## Définition (Réactions opposées)

Deux réactions sont dites opposées si elles sont décrites par la même équation-bilan écrite en sens inverse.

On considère les réactions opposées :



- 1 Déterminer les équations d'évolutions de  $[R]$  et  $[P]$ . En déduire à quelles conditions sur  $[R]$  et  $[P]$  un équilibre chimique est possible.
- 2 Découpler le système d'équations différentielles en déterminant les équations d'évolution des combinaisons linéaires  $[S] = [R] + [P]$  et  $[D] = k[R] - k'[P]$ . Montrer que le système tend vers l'équilibre précédemment déterminé.

# Correction

$$1 \quad \begin{cases} \frac{d[R]}{dt} = -k[R] + k'[P] \\ \frac{d[P]}{dt} = k[R] - k'[P] \end{cases}, \text{ équilibre si}$$

$$k[R] = k'[P].$$

$$2 \quad [S] = [R] + [P] = \text{cste} = [R]_0 + [P]_0, \quad D = k[R] - k'[P], \\ D = (k[R]_0 - k'[P]_0) e^{-(k+k')t}.$$



# Correction

$$1 \quad \begin{cases} \frac{d[R]}{dt} = -k[R] + k'[P] \\ \frac{d[P]}{dt} = k[R] - k'[P] \end{cases}, \text{ équilibre si}$$

$$k[R] = k'[P].$$

$$2 \quad [S] = [R] + [P] = \text{cste} = [R]_0 + [P]_0, \quad D = k[R] - k'[P], \\ D = (k[R]_0 - k'[P]_0) e^{-(k+k')t}.$$

L'équilibre dépend dans ce cas particulier des ordres partiels alors qu'il dépend fondamentalement des coefficients stœchiométriques.

# Indispensable

- ▶ Écriture d'un bilan de matière, tableau d'avancement,
- ▶ définitions des vitesses, et des ordres,
- ▶ loi Arrhenius,
- ▶ but et principe de la méthode d'isolement d'Ostwald,
- ▶ carte d'identité de chaque loi de vitesse.