

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$	
initial	n_{10}	n_{r0}
ultérieur mol	$n_{10} - \alpha_1 \xi$	$n_{r0} - \alpha_r \xi$
ultérieur (mol.L ⁻¹)	$C_{10} - \alpha_1 x_v$	$C_{r0} - \alpha_r x_v$

	$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$	
initial	$\alpha_1 C$	$\alpha_r C$
ultérieur	$\alpha_1 C(1 - \tau)$	$\alpha_r C(1 - \tau)$

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 :

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

Définition : Vitesse globale de réaction

On nomme **vitesse globale de la réaction** la dérivée temporelle de l'avancement ξ :

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

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

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

Système isochore

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

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

$\alpha_1 R_1 + \dots + \alpha_r R_r \rightleftharpoons \beta_1 P_1 + \dots + \beta_p P_p$	
$[R_1]_0$	$[R_r]_0$
$[R_1]_0 - \alpha_1 x_v$	$[R_r]_0 - \alpha_r x_v$

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 ν_i , R , T et $\frac{dP_i}{dt}$, puis la vitesse $\frac{dP}{dt}$ d'évolution de la pression totale en fonction de ν , R , T et des ν_i :

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.

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.

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 de bromation du méthane $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ a permis de déterminer que sa vitesse se met sous la forme $v = k \frac{[\text{CH}_4] \sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$.

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 Br_2 n'est pas en excès.

Loi d'Arrhenius

Selon la **loi d'Arrhenius**^a, 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 :

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

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

^aS.A. Arrhenius, chimiste suédois (1859–1927), Nobel en 1903.

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.

Pression P en phase gazeuse

liée à v par :

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

Conductivité σ en phase aqueuse

liée à v par :

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

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 .

Absorbance A en phase aqueuse ou gazeuseliée à ν par :

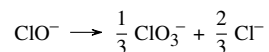
$$\frac{dA}{dt} = \nu \left(l \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \nu_i \right),$$

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

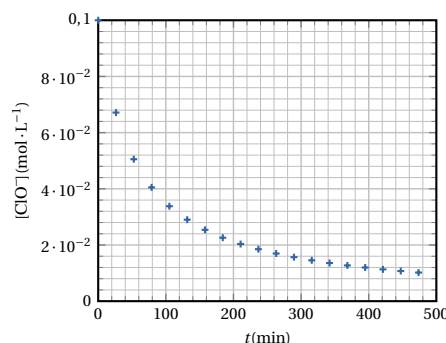
Exercice : Dismutation des ions hypochlorite

On considère une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium 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.



- Lire sur la courbe la vitesse de disparition de ClO^- à l'instant initial et quand sa concentration a diminué de moitié.
 - En déduire l'ordre partiel de la vitesse de la réaction par rapport à ClO^- en admettant qu'il existe, est un entier, et que la vitesse de la réaction ne dépend pas des concentrations des produits.
 - En déduire sous ces hypothèses la constante cinétique de la réaction et préciser sa dimension.
 - 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

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

Mélange stœchiométrique

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

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**^a. On a alors :

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

avec k'_{i_0} une constante de vitesse **apparente**.

^aF.W. Ostwald, chimiste germano-letton (1853–1932).

Méthode différentielle

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

Méthode des vitesses initiales

On représente le logarithme de la vitesse initiale ν_0 obtenue pour différentes concentrations initiales $[R]_0$. Comme $\ln \nu_0 = \ln k + u \ln [R]_0$, la courbe de $\ln \nu_0$ en fonction de $\ln [R]_0$ est également une **droite de pente u** .

Méthode du temps de $\frac{1}{2}$ 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 : $[R_l](\tau_{1/2}) = [R_l]_0/2$.

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 .

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.

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.

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.

Évolution de la concentration $[R]$ d'une espèce chimique suivant trois lois de vitesse :

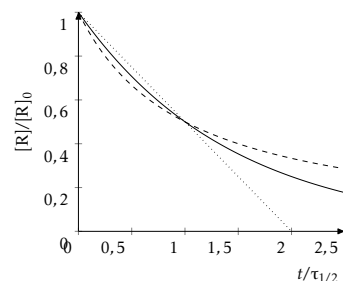
ordre 0 en pointillés,

ordre 1 en trait plein,

ordre 2 en traits interrompus courts.

L'échelle des temps est adimensionnée par le temps de 1/2-réaction, dont l'expression est différente pour chacune des lois de vitesse.

Réactions opposées et lien avec les équilibres



On considère les réactions opposées :
$$\begin{cases} R \longrightarrow P & \text{d'ordre 1 par rapport à } R, k \\ P \longrightarrow R & \text{d'ordre 1 par rapport à } P, k' \end{cases}$$

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.

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.

Traditionnelle		Formule Systématique
ion ammonium	NH_4^+	ion ammonium
ion bicarbonate	HCO_3^-	ion hydrogénétrioxocarbonate
ion bichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	ion heptaoxidichromate
ion borate	BO_3^{3-}	ion trioxoborate
ion bromate	BrO_3^-	ion trioxobromate
ion carbonate	CO_3^{2-}	ion trioxocarbonate
ion chlorate	ClO_3^-	ion trioxochlorate
ion chlorite	ClO_2^-	ion dioxochlorate
ion chromate	CrO_4^{2-}	ion tétraoxochromate
ion cyanure	CN^-	ion cyanure
ion dithionate	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	ion hexaoxotétrasulfate
ion hypobromite	BrO_2^-	ion oxobromate
ion hypochlorite	ClO_2^-	ion oxochlorate
ion hypoiodite	IO_2^-	ion oxoiodate
ion iodate	IO_3^-	ion trioxoiodate
ion nitrate	NO_3^-	ion trioxonitrate
ion nitrite	NO_2^-	ion dioxonitrate
ion perchlorate	ClO_4^-	ion tétraoxochlorate
ion periodate	IO_4^-	ion tétraoxoiodate
ion permanganate	MnO_4^-	ion heptaaxomanganate
ion peroxosulfate	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	ion octaoxodisulfate
ion phosphate	PO_4^{3-}	ion tétraoxophosphate
ion hydrogénophosphate	HPO_3^{2-}	ion hydrogénétrioxophosphate
ion sulfate	SO_4^{2-}	ion tétraoxosulfate
ion sulfite	SO_3^{2-}	ion trioxosulfate
ion thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ion trioxodisulfate