

# Fiche 3 — Cinétique chimique macroscopique

## Table des matières

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| <b>1</b> | <b>Observer l'évolution temporelle d'une transformation</b>                             | <b>1</b> |
| 1.1      | Vitesses instantanées de formation et de disparition . . . . .                          | 1        |
| 1.2      | Vitesse de réaction . . . . .   | 2        |
| 1.3      | Interprétation graphique . . . . .  | 3        |
| <b>2</b> | <b>Lois de vitesse et facteurs cinétiques : de quoi dépend la vitesse de réaction ?</b> | <b>4</b> |
| 2.1      | Concentrations : Forme empirique d'une loi de vitesse . . . . .                         | 4        |
| 2.2      | Température — Loi d'Arrhenius . . . . .   | 5        |
| 2.3      | Autres facteurs cinétiques . . . . .  | 6        |
| 2.4      | Interprétation microscopique . . . . .  | 7        |
| <b>3</b> | <b>Détermination expérimentale d'une loi de vitesse</b>                                 | <b>8</b> |
| 3.1      | Méthodes expérimentales de suivi (mesure de concentration) . . . . .                    | 8        |
| 3.2      | Cas d'un seul réactif . . . . .   | 9        |
| 3.3      | Cas d'une réaction faisant intervenir plusieurs réactifs . . . . .                      | 11       |
| 3.4      | Méthodes de traitement des données expérimentales . . . . .                             | 12       |
| 3.5      | Méthodes différentielles : exploitation de $v = f(t)$ ou de $v_0$ . . . . .             | 12       |
| 3.6      | Méthodes intégrales : exploitation de $[A] = f(t)$ ou de $t_{1/2}$ . . . . .            | 15       |
| 3.7      | Récapitulatif . . . . .   | 20       |

# Fiche 3 — Cinétique chimique macroscopique

## 🔑 Problème

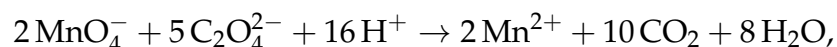
**Pourquoi certaines réactions sont-elles lentes ou rapides ? Peut-on modifier (ralentir ou accélérer) les processus chimiques ?** La chimie n'est pas seulement science des états d'équilibre, mais aussi science des devenir, et de leur temporalité.

### Objectifs :

- Décrire l'évolution temporelle d'un système chimique macroscopique
- Définir la vitesse d'une réaction et savoir l'exprimer expérimentalement
- Identifier et utiliser les lois de vitesse et les ordres de réaction
- Mettre en œuvre les méthodes de détermination expérimentale d'une loi de vitesse
- Interpréter l'effet de la température via la loi d'Arrhenius

## 1 Observer l'évolution temporelle d'une transformation

### 1.1 Vitesses instantanées de formation et de disparition



#### Vitesse instantanée de formation d'un produit

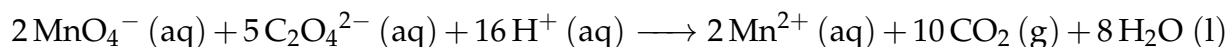
$$v_{\text{CO}_2}(t) = \frac{dn_{\text{CO}_2}(t)}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$$

#### Vitesse instantanée de disparition d'un réactif

$$v_{\text{MnO}_4^-}(t) = -\frac{dn_{\text{MnO}_4^-}(t)}{dt}$$

## 🔍 À vous de jouer

Exprimez, à l'aide des définitions précédentes, les vitesses d'apparition ou de disparition des autres espèces mises en jeu dans la réaction suivante :



## 1.2 Vitesse de réaction

### Vers une vitesse de réaction unique

Examinons le tableau d'avancement de la transformation entre un état initial quelconque et l'état à un instant  $t$  :

|          | $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ |                     |                      |                     |                      |                     |
|----------|---|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| EI       | $n_{0,1}$   | $n_{0,2}$           | $n_{0,3}$            | $n_{0,4}$           | $n_{0,5}$            | $n_{0,6}$           |
| EF à $t$ | $n_{0,1} - 2\xi(t)$   | $n_{0,2} - 5\xi(t)$ | $n_{0,3} - 16\xi(t)$ | $n_{0,4} + 2\xi(t)$ | $n_{0,5} + 10\xi(t)$ | $n_{0,6} + 8\xi(t)$ |

Il devient alors naturel de définir une **vitesse unique de réaction**, qui mesure l'évolution temporelle de l'avancement :

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_{A_i}(t)}{dt}$$

Cette grandeur (exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est appelée *vitesse de réaction* : elle permet d'unifier l'évolution de toutes les espèces participant à la transformation.

Cette expression permet de rendre compte, de manière unifiée, de l'apparition (produit) ou de la disparition (réactif) de toute espèce chimique. Elle a ainsi la dimension d'une quantité de matière par unité de temps ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### ? À vous de jouer

Vérifiez que cette définition générale est compatible avec la réaction étudiée (réduction du permanganate) pour n'importe quelle espèce chimique impliquée. On ne considèrera que deux espèces :

- Calculer la vitesse à partir de la quantité  $\text{CO}_2$  (produit),
- vitesse de disparition de  $\text{MnO}_4^-$  (réactif).

Que se passe-t-il au niveau du **signe** dans chaque cas ? Que peut-on dire de l'expression obtenue ?

### Des vitesses exprimées par unité de volume

#### 💡 Pour mieux comprendre

Pour obtenir des grandeurs indépendantes de l'échelle du système et accessibles expérimentalement, on travaille donc en **vitesse volumique** : c'est-à-dire une vitesse ramenée à une unité de volume.

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi(t)}{dt}$$

### Définition

Considérons une transformation chimique modélisée par une équation-bilan algébrique de la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où  $\nu_i$  est le *coefficient stœchiométrique algébrique* de l'espèce  $A_i$ , c'est-à-dire :

$$\nu_i = \begin{cases} < 0 & \text{si } A_i \text{ est un réactif} \\ > 0 & \text{si } A_i \text{ est un produit} \end{cases}$$

L'**avancement** de la réaction, noté  $\xi(t)$ , rend compte de la progression globale de la transformation. Il permet d'écrire, pour chaque espèce :

$$n_i(t) = n_{0,i} + \nu_i \xi(t)$$

On définit alors la **vitesse volumique de réaction** comme la dérivée temporelle de l'avancement :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi(t)}{dt}$$

Si  $V$  désigne le volume du système (supposé constant), on peut déterminer la **vitesse volumique de réaction** à partir de n'importe quelle espèce chimique impliquée  $A_i$  par :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_{A_i}(t)}{dt}$$

Pour un réacteur fermé (volume constant) :

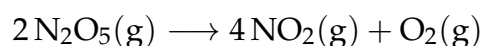
$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\left(\frac{n_{A_i}(t)}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i](t)}{dt}$$

Que l'on écrira le plus souvent, pour simplifier :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

C'est une grandeur unique, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , qui caractérise le rythme global de la transformation.

## 1.3 Interprétation graphique



La vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  à un instant donné correspond à la pente de la tangente à la courbe  $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$  en ce point (au signe près).

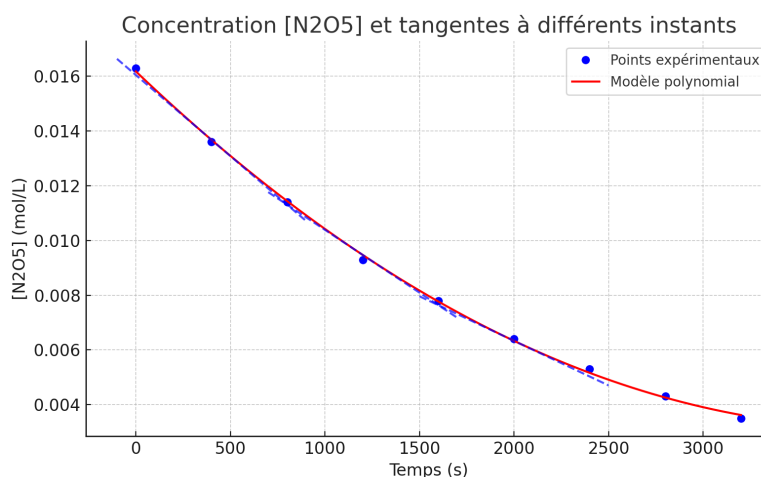


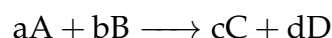
FIGURE 1 – Interprétation graphique de la vitesse de disparition

## 2 Lois de vitesse et facteurs cinétiques : de quoi dépend la vitesse de réaction ?

### 2.1 Concentrations : Forme empirique d'une loi de vitesse

#### À retenir

Considérons une transformation chimique modélisée par l'équation :



où A et B désignent deux réactifs en phase homogène. La loi de vitesse s'écrit alors, de manière empirique :

$$v = k(T) \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

où :

- $v$  est la vitesse volumique de réaction (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),
- $k(T)$  est la constante de vitesse (fonction de la température),
- $\alpha$  et  $\beta$  sont les **ordres partiels** de la réaction vis-à-vis de A et B, déterminés expérimentalement,
- $\alpha + \beta$  est l'**ordre global** de la réaction.

#### Attention

Les ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  ne coïncident pas nécessairement avec les coefficients stœchiométriques  $a$  et  $b$ . Une confusion fréquente consiste à les assimiler par défaut.

## 2.2 Température — Loi d'Arrhenius

### 📌 À retenir

#### Equation d'Arrhénius

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

où :

- $k(T)$  est la constante de vitesse à la température  $T$  (en K) ;
- $A$  est le **facteur préexponentiel**, souvent interprété comme une fréquence de collisions efficaces (en  $(\text{mol/L})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $E_a$  est l'**énergie d'activation** (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

**Exploitation graphique** On peut linéariser la loi d'Arrhenius en prenant le logarithme népérien :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ainsi, un tracé de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  donne une droite de pente  $-E_a/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A$ .

### ❓ À vous de jouer

La décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  en  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_2$  est une réaction d'ordre un. Elle est suivie à différentes températures et les constantes de vitesse mesurées sont portées dans la table :

| $\theta$ (°C)          | 25                    | 35                    | 45                    | 55                    | 65                    |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k$ (s <sup>-1</sup> ) | $3,38 \times 10^{-5}$ | $1,35 \times 10^{-4}$ | $4,98 \times 10^{-4}$ | $1,50 \times 10^{-3}$ | $4,87 \times 10^{-3}$ |

Déterminer les valeurs de  $E_a$  et  $A$  pour cette réaction.

**Réponse :**

$$E_a = 103,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad A = 4,9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

## 2.3 Autres facteurs cinétiques

### Présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur

#### Définition

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui :

- accélère la vitesse d'une réaction;
- intervient dans le mécanisme réactionnel;
- est régénérée à la fin de la transformation.

Son action se traduit par une modification du mécanisme, et donc une diminution de l'énergie d'activation  $E_a$ . La constante de vitesse  $k$  est ainsi plus élevée à température constante.

#### Attention

Un catalyseur peut être très efficace en faible quantité (quantité dite *catalytique*) car il est régénéré à chaque fois qu'il a exercé son action. Il n'apparaît donc pas dans l'équation de réaction.

**Il n'affecte ni le rendement final, ni l'enthalpie de réaction, ni l'état d'équilibre chimique.** Il agit uniquement sur la vitesse.

### État physique du système

La vitesse d'une réaction peut dépendre de l'état d'agrégation des réactifs :

- les réactions homogènes (en solution) dépendent principalement des concentrations et de la diffusion;
- les réactions hétérogènes (solide/liquide, gaz/solide...) sont souvent limitées par la surface de contact entre les phases.

### Solvant et agitation

Le choix du solvant peut influencer :

- la solubilité des réactifs;
- la stabilité des espèces intermédiaires ou des états de transition;
- la polarité du milieu (notamment pour les réactions ioniques).

## 2.4 Interprétation microscopique

### Définition

Une **réaction chimique** est décrite par une *équation de réaction* qui rend compte au niveau macroscopique de la conservation de la matière.

Un **acte élémentaire** modélise à l'échelle microscopique une étape indivisible de cette transformation : il correspond à un *événement moléculaire unique*.

Dans le modèle dit de la **théorie des collisions**, la transformation chimique est initiée par une rencontre entre réactifs.

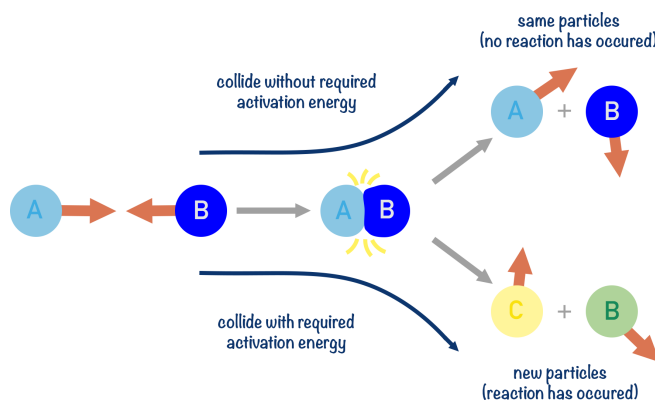


FIGURE 2 – Chocs efficaces ou non efficaces

### Définition

Un **choc efficace** est une collision entre réactifs qui conduit effectivement à la transformation chimique : il suppose à la fois une orientation favorable et une énergie suffisante.

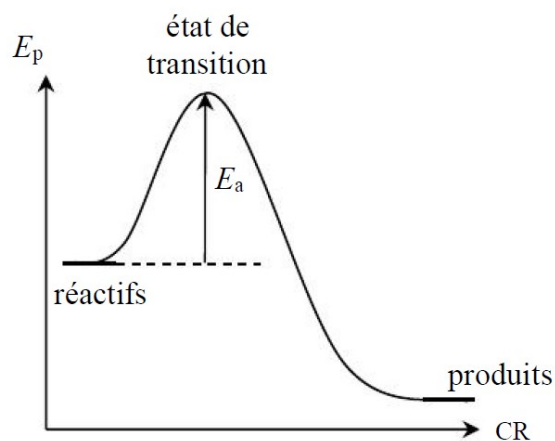


FIGURE 3 – Profil énergétique d'un acte élémentaire



Ce processus peut être représenté par un **profil énergétique** de la réaction : une courbe décrivant l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction d'un *paramètre de réaction* (ou *coordonnée de réaction*) :

Le sommet de cette courbe correspond à l'**état de transition**, configuration instable et transitoire que le système doit atteindre pour que la réaction ait lieu.

### Influence de la concentration et de la température

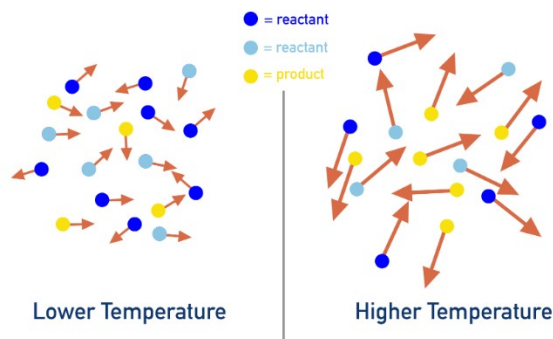


FIGURE 4 – Influence de la température

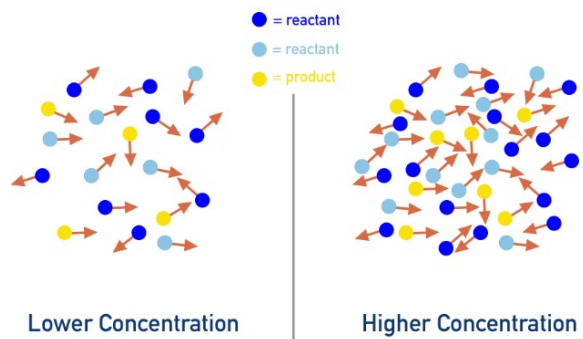


FIGURE 5 – Influence de la concentration

Une augmentation de la température augmente l'énergie cinétique des entités (molécules par exemple) donc le nombre de collisions (la fréquence des chocs est plus grande). Par ailleurs, l'augmentation de l'énergie augmente la violence des chocs, et donc la probabilité de chocs efficaces.

De même, une plus grande concentration de réactifs augmente la probabilité de rencontre entre molécules.

### Action d'un catalyseur

Le catalyseur interagit d'abord avec un ou plusieurs réactifs pour former un ou plusieurs *intermédiaires activés*. Ces intermédiaires se transforment ensuite en produits, en régénérant le catalyseur à la fin du processus.

## 3 Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

### 3.1 Méthodes expérimentales de suivi (mesure de concentration)

#### Méthodes physiques de suivi cinétique

**Spectrophotométrie** L'intensité lumineuse transmise par la solution est liée à la concentration de l'espèce absorbante par la **loi de Beer-Lambert**.

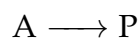
**Polarimétrie** La polarimétrie permet de suivre une transformation dans laquelle intervient au moins une espèce **optiquement active**. On mesure alors l'angle  $\alpha$  de rotation du plan de polarisation de la lumière, qui est relié à la concentration par la **loi de Biot**.

**Conductimétrie** Certaines réactions modifient la nature ou la concentration des **ions en solution**, qui sont les porteurs de courant dans un solvant comme l'eau. On peut alors suivre l'évolution de la conductivité  $\kappa$  du milieu à l'aide d'une cellule conductimétrique.

## Méthodes chimiques de suivi cinétique

**Principe** À chaque date  $t_i$ , on prélève un petit volume de la solution, que l'on soumet à un dosage immédiat. Cette méthode est dite **destructive** : chaque dosage nécessite un échantillon distinct. Le résultat donne la concentration  $[A](t_i)$  d'une espèce choisie, permettant ensuite de remonter à l'avancement  $\xi(t_i)$ . Un enjeu crucial est que la réaction ne doit pas se poursuivre entre le prélèvement et la fin du dosage. Pour cela, on applique une **trempe chimique**, destinée à arrêter ou à ralentir fortement la réaction dès le prélèvement. Plusieurs techniques sont utilisées :

### 3.2 Cas d'un seul réactif



#### Ordre 0

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad \text{Forme différentielle — Ordre 0} \quad (3.1)$$

où  $k$  est la constante de vitesse, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette équation différentielle peut être intégrée directement :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} d[A] = -k \int_0^t dt$$

ce qui donne, après intégration :

$$[A](t) = [A]_0 - kt \quad \text{Forme intégrale — Ordre 0} \quad (3.2)$$

#### Ordre 1

Une réaction est dite d'ordre un si sa vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{Forme différentielle — Ordre 1} \quad (3.3)$$

où  $k$  est la constante de vitesse, en  $s^{-1}$ . Il s'agit d'une équation différentielle à variables séparables :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

L'intégration donne :

$$\ln \left( \frac{[A](t)}{[A]_0} \right) = -kt \quad \text{Forme intégrale — Ordre 1} \quad (3.4)$$

ou, sous une forme équivalente :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

Le graphique de  $\ln[A]$  en fonction de  $t$  est une droite de pente  $-k$ . Cette relation est très fréquemment rencontrée pour des réactions élémentaires monomoléculaires, telles que des décompositions thermiques ou des processus de désintégration radioactive.

### Définition

On appelle **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$  la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent :

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

On peut déterminer  $t_{1/2}$  en substituant dans l'expression exponentielle :

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

On remarque que, pour une réaction d'ordre un, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

## Ordre 2

Une réaction est dite d'ordre deux si la vitesse est proportionnelle au carré de la concentration d'un seul réactif, ou au produit des concentrations de deux réactifs distincts. Dans notre cas :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \text{Forme différentielle — Ordre 2} \quad (3.5)$$

on a une équation différentielle à variables séparables :

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

ce qui donne, après intégration :

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{Forme intégrale — Ordre 2} \quad (3.6)$$

Cette relation montre que le graphique de  $1/[A]$  en fonction du temps est une droite de pente  $k$  et d'ordonnée à l'origine  $1/[A]_0$ .

Le temps de demi-réaction est obtenu en posant  $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$ , ce qui conduit à :

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

D'où :

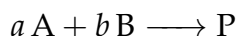
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

On observe que, contrairement à la réaction d'ordre un, le temps de demi-réaction dépend ici de la concentration initiale.

### Ordre $n > 2$

$$k_r t = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$$

## 3.3 Cas d'une réaction faisant intervenir plusieurs réactifs



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

On peut se ramener à la situation précédente en choisissant les conditions expérimentales selon l'information que l'on recherche :

- **Détermination de l'ordre global** : réactifs dans les proportions stœchiométriques.
- **Détermination des ordres partiels** : réactifs en large excès, sauf un. C'est la méthode dite de **dégénérescence de l'ordre**

## Proportions stœchiométriques

$$\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}, \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$$

$$v = k[A]^\alpha \cdot \left(\frac{b}{a}\right)^\beta [A]^\beta = k' \cdot [A]^{\alpha+\beta}$$

Et on se ramène aux calculs de la section précédente pour déterminer l'ordre global  $\alpha + \beta$ .

## Dégénérescence de l'ordre

La concentration de l'un des réactifs est maintenue **quasi constante**, typiquement lorsqu'il est en large excès. Supposons ici que  $[B] \gg [A]$ . On peut alors approximer  $[B](t) \approx [B]_0$ , et la loi de vitesse devient :

$$v = k_{\text{app}}[A]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[B]_0^\beta$$

On observe alors une **cinétique d'ordre  $\alpha$  apparent**, bien que la réaction soit fondamentalement d'ordre  $\alpha + \beta$ . L'ordre mesuré expérimentalement est dit *dégénéré* car il dépend des conditions initiales.

## 3.4 Méthodes de traitement des données expérimentales

## 3.5 Méthodes différentielles : exploitation de $v = f(t)$ ou de $v_0$

### Méthode des vitesses instantanées

Elle repose sur l'exploitation directe de la courbe  $[A](t)$  obtenue expérimentalement. Elle consiste à calculer, pour plusieurs instants  $t$ , la **vitesse instantanée**  $v(t)$ , c'est-à-dire la dérivée  $-\frac{d[A](t)}{dt}$ , puis à analyser la dépendance de  $v(t)$  vis-à-vis de  $[A](t)$ .

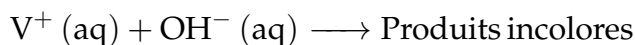
#### Point Méthode

1. Dérivation de  $[A](t)$ . Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre à partir des données et des outils numériques : dérivation graphique, dérivation d'un ajustement lissé (après modélisation).
2. On trace  $\ln v(t)$  en fonction de  $\ln[A](t)$ .
3. Si la loi est de type  $v(t) = k[A]^m$ , le tracé (ou la modélisation numérique) donne une droite de pente  $m$  (ordre partiel apparent) et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$  :

$$\ln v = \ln k + m \cdot \ln[A]$$

### Classique à maîtriser

La décomposition du violet cristallisé ( $V^+$ ) dans une solution contenant un large excès d'hydroxyde de sodium est une réaction étudiée classiquement par spectrophotométrie UV-Visible. L'équation globale de la réaction s'écrit :



Le cristal violet est un colorant de teinte violette dont l'absorbance maximale est mesurée à  $\lambda = 590 \text{ nm}$ . Son coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est  $\varepsilon = 8,0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La cuve utilisée a une épaisseur de  $l = 1,0 \text{ cm}$ .

Un suivi cinétique a été réalisé en mesurant l'absorbance  $A(t)$  de la solution à intervalles réguliers. Le tableau suivant donne les valeurs mesurées :

| $t \text{ (s)}$  | 40   | 90   | 140  | 190  | 240  | 290  | 350  | 400  | 450  | 600  |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $[V^+] (\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 2,14 | 1,77 | 1,47 | 1,23 | 1,03 | 0,87 | 0,71 | 0,60 | 0,51 | 0,33 |

#### Travail demandé

1. Indiquer, en justifiant, la loi de vitesse effective simplifiée à considérer.
2. Justifier la pertinence de la spectrophotométrie comme méthode de suivi. Indiquer la relation entre l'absorbance et la concentration.
3. (**Dérivation — Méthode 1**) Estimer la dérivée temporelle calculer des valeurs approchées des vitesses aux différentes dates selon :

$$\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{t=t_i} \approx \frac{[A]_{i+1} - [A]_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

4. (**Dérivation — Méthode 2**) Ajuster les données expérimentales à un **polynôme de degré 2** par la méthode des moindres carrés. Dérive analytiquement ce modèle, ce qui donne une expression de la vitesse en tout point  $t$ . **Avantage** : cette méthode permet d'atténuer les effets du bruit et de donner une estimation régulière de la vitesse. Elle est particulièrement adaptée si les données présentent une courbure douce et régulière.
5. En déduire l'ordre partiel probable par rapport au cristal violet et estimer la constante de vitesse apparente. Exprimer les résultats avec leur incertitude pour un intervalle de confiance de 95 % (loi normale).

#### Correction

1. Dans les conditions expérimentales, la solution contient un **large excès d'ions hydroxyde**, ce qui implique que leur concentration reste quasi constante au cours du temps. On considère donc que la concentration en  $OH^-$  est constante. On peut alors écrire la loi de vitesse générale :

$$v = k[V^+]^\alpha [OH^-]^\beta$$

et la simplifier en :

$$v = k_{\text{app}}[V^+]^{\alpha} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[\text{OH}^-]^{\beta}$$

On parle alors de **loi de vitesse apparente** : la réaction est d'ordre effectif  $m$  vis-à-vis de  $V^+$ , l'ordre  $n$  vis-à-vis de  $\text{OH}^-$  étant **dégénéré** (absorbé dans la constante  $k_{\text{app}}$ ).

**Conclusion** : dans ces conditions, on peut étudier la cinétique comme si la réaction ne dépendait que de la concentration en  $V^+$ , avec une loi de vitesse apparente :

$$v = k_{\text{app}}[V^+]^{\alpha}$$

2. Le cristal violet est un composé coloré qui présente une forte absorption dans le visible (maximum d'absorbance à  $\lambda = 590 \text{ nm}$ ). Le suivi de la réaction est donc possible par spectrophotométrie UV-Visible, une technique non destructive, rapide et sensible. Selon la **loi de Beer-Lambert**, la relation entre l'absorbance  $A$  de la solution et la concentration  $C$  du soluté absorbant est donnée par :

$$A(t) = \varepsilon l [V^+](t)$$

où :

- $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption molaire du cristal violet à  $\lambda = 590 \text{ nm}$ ,
  - $l = 1.0 \text{ cm}$  est l'épaisseur de la cuve,
  - $[V^+](t)$  est la concentration à l'instant  $t$ .
3. On souhaite estimer la vitesse de disparition de  $V^+$  à partir des données expérimentales, en utilisant une **dérivation numérique par différences finies centrées**. Cette méthode d'ordre 2 fournit une bonne approximation locale de la dérivée, tout en réduisant les effets du bruit. On applique la formule à chaque point  $t_i$  sauf aux extrémités (où une dérivée avant/arrière serait nécessaire). Par exemple :

$$\left. \frac{d[V^+]}{dt} \right|_{t=140\text{s}} \approx \frac{1,23 - 1,77}{190 - 90} = \frac{-0,54}{100} = -5,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On répète ce calcul pour chaque point intermédiaire du tableau. Ce qui donne :

| $t \text{ (s)}$  | 40                   | 90                   | 140                  | 190                  | 240                  | 290                  | 350                  | 400                  | 450                  | 600                  |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $[V^+] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$                    | $2,14 \cdot 10^{-5}$ | $1,77 \cdot 10^{-5}$ | $1,47 \cdot 10^{-5}$ | $1,23 \cdot 10^{-5}$ | $1,03 \cdot 10^{-5}$ | $0,87 \cdot 10^{-5}$ | $0,71 \cdot 10^{-5}$ | $0,60 \cdot 10^{-5}$ | $0,51 \cdot 10^{-5}$ | $0,33 \cdot 10^{-5}$ |
| $v(t) \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | –                    | $-6,7 \cdot 10^{-8}$ | $-5,4 \cdot 10^{-8}$ | $-4,4 \cdot 10^{-8}$ | $-3,6 \cdot 10^{-8}$ | $-3,2 \cdot 10^{-8}$ | $-2,7 \cdot 10^{-8}$ | $-2,0 \cdot 10^{-8}$ | $-1,4 \cdot 10^{-8}$ | –                    |

TABLE 1 – Estimation de la vitesse par dérivation centrée

4. On ajuste les données expérimentales par un polynôme de degré 2 :

$$[V^+](t) \approx P(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

Le modèle ajusté ici est :

$$P(t) = a_2 t^2 + a_1 t + a_0 \quad \text{avec} \quad a_2 = 5,08 \times 10^{-11}, \quad a_1 = -2,47 \times 10^{-8}, \quad a_0 = 2,32 \times 10^{-5}$$

On dérive analytiquement le modèle :

$$v(t) = \frac{d[V^+]}{dt} = P'(t) = 2a_2t + a_1$$

Cette expression permet de calculer la vitesse de disparition à tout instant  $t$ . Voici les résultats obtenus :

| $t$ (s)   | 40       | 90       | 140      | 190      | 240      | 290      | 350      | 400      | 450      | 600     |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| $[V^+]$ (mol · L <sup>-1</sup> )                  | 2,14e-5  | 1,77e-5  | 1,47e-5  | 1,23e-5  | 1,03e-5  | 8,70e-6  | 7,10e-6  | 6,00e-6  | 5,10e-6  | 3,30e-6 |
| $v(t)$ (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ) | -6,27e-8 | -5,70e-8 | -5,13e-8 | -4,55e-8 | -3,98e-8 | -3,41e-8 | -2,72e-8 | -2,15e-8 | -1,58e-8 | 1,38e-9 |

TABLE 2 – Vitesses estimées par modélisation polynomiale de degré 2 (format horizontal)

5. Pour déterminer l'ordre partiel  $\alpha$  de la réaction vis-à-vis de  $V^+$ , on exploite la relation suivante :

$$v(t) = k_{\text{app}}[V^+]^{\alpha} \Rightarrow \ln v(t) = \ln k_{\text{app}} + \alpha \ln[V^+]$$

On trace donc  $\ln v(t)$  en fonction de  $\ln[V^+](t)$ . La pente de la droite donne  $\alpha$ , et l'ordonnée à l'origine donne  $\ln k_{\text{app}}$ .

L'ajustement linéaire donne :

- Avec la première méthode de dérivation :  $\alpha = (1,21 \pm 0,12)$  et  $k = (3,45 \pm 0,17) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- Avec la deuxième méthode de dérivation :  $\alpha = (1,04 \pm 0,19)$  et  $k = (3,29 \pm 0,30) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

On peut conclure à un ordre 1 par rapport à  $V^+$  et une constante de vitesse apparente déterminée avec une bonne précision.

## Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température : dans chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration  $[A]$  à partir d'une concentration initiale,  $[A]_0$  connue. On en déduit la valeur de la vitesse initiale  $v_0$  en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe  $[A](t)$ . À partir de diverses valeurs de  $[A]_0$  on obtient diverses valeurs de  $v_0$ .

Or par hypothèse,  $v_0 = k \cdot [A]_0^{\alpha}$ . En traçant  $\ln v_0 = \ln k + \alpha \cdot \ln[A]_0$  on obtient une droite de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln k$ .

## 3.6 Méthodes intégrales : exploitation de $[A] = f(t)$ ou de $t_{1/2}$

Le principe est d'utiliser les formes intégrales des lois de vitesse déterminées à la section 3.2. On fait une hypothèse sur l'ordre et on intègre la loi de vitesse pour prévoir la loi  $[A] = f(t)$ , puis on compare les résultats expérimentaux à la prévision.



## Méthode graphique

C'est à cette méthode qu'on fait référence en parlant de "méthode intégrale".

### Point Méthode

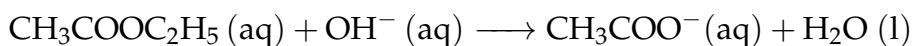
1. On se place expérimentalement dans des conditions permettant de se ramener au cas à un seul réactif A (dégénérescence de l'ordre, proportions stœchiométriques).
2. On suppose que la vitesse suit une loi de la forme  $v(t) = k[A]^\alpha$ , en faisant une hypothèse sur la valeur de  $\alpha$  :  $\alpha = 0, 1, 2 \dots$
3. On intègre alors l'équation différentielle pour obtenir une relation entre  $[A](t)$  et  $t$ . On en déduit le tracé à réaliser à partir des données : **on choisit les grandeurs à tracer de manière à conduire à un tracé linéaire.**

| Ordre $n$  | Loi de vitesse intégrée                   | Tracé linéaire     | Pente (valeur de $k$ ) |
|------------|---|--------------------|------------------------|
| 0          | $[A](t) = [A]_0 - kt$                     | $[A]$ vs $t$       | $-k$                   |
| 1          | $\ln[A](t) = \ln[A]_0 - kt$               | $\ln[A]$ vs $t$    | $-k$                   |
| 2          | $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ | $1/[A]$ vs $t$     | $+k$                   |
| $n \neq 1$ | $[A]^{1-n} = [A_0]^{1-n} + (n-1)kt$       | $[A]^{1-n}$ vs $t$ | $(n-1)k$               |

4. Vérification de la linéarité :
  - Le nuage de points doit être aligné ;
  - L'ajustement linéaire (régression) peut être utilisé pour quantifier la qualité du modèle (coefficient  $R^2$  proche de 1).
  - Possibilité également d'analyser les *résidus* ou la variance dans des méthodes d'analyse plus avancées (p-value, Fisher, etc.).

### Classique à maîtriser

On veut étudier la cinétique de la réaction suivante, l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle par la soude :



L'étude se fait à température ambiante et le suivi de la cinétique est fait par pH-métrie. L'objectif est de déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde et la constante de vitesse. Pour cela on introduit dans un bécher 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 90 mL d'eau déminéralisée.

À l'instant  $t = 0$ , on introduit dans la solution 1 mL d'éthanoate d'éthyle et on mesure le pH à des intervalles de temps réguliers (14 secondes). On obtient les résultats suivants :

|                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t \text{ (s)}$ | 0     | 14    | 28    | 42    | 56    | 70    | 84    | 98    | 112   | 126   |
| pH              | 11.12 | 11.06 | 11.06 | 11.02 | 10.99 | 10.94 | 10.89 | 10.84 | 10.80 | 10.74 |

|                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t \text{ (s)}$ | 140   | 154   | 168   | 182   | 196   | 210   | 224   | 238   | 252   | 266   |
| pH              | 10.69 | 10.64 | 10.60 | 10.56 | 10.50 | 10.47 | 10.41 | 10.38 | 10.33 | 10.24 |

1. Montrer que l'ester est en grand excès par rapport aux ions hydroxyde. Comment appelle-t-on cette méthode de détermination de l'ordre partiel ?
2. Appliquer la méthode intégrale pour déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde.
3. Déterminer la constante de vitesse (avec l'incertitude associée).

### Correction

1. On a introduit dans le milieu réactionnel :

- $V_{\text{OH}^-} = 10 \text{ mL}$  d'une solution à  $C_{\text{OH}^-} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $n_{\text{OH}^-} = C \cdot V = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ;
- $V_{\text{ester}} = 1 \text{ mL}$  d'éthanoate d'éthyle pur. La masse volumique de l'éthanoate d'éthyle est environ  $0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et sa masse molaire  $M = 88,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , d'où :

$$n_{\text{ester}} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,90 \times 1,00}{88,11} \approx 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

On a donc :

$$\frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{OH}^-}} \approx \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-3}} = 10$$

L'ester est donc en grand excès par rapport aux ions hydroxyde (environ dix fois plus concentré).

Dans ce contexte, on peut considérer que sa concentration reste pratiquement constante au cours du temps. On parle alors de la **méthode de la dégénérescence de l'ordre**, qui permet d'étudier la dépendance de la vitesse vis-à-vis d'un seul réactif à la fois.

La loi de vitesse s'écrit dans ce cas :

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta \approx k'[\text{OH}^-]^\beta$$

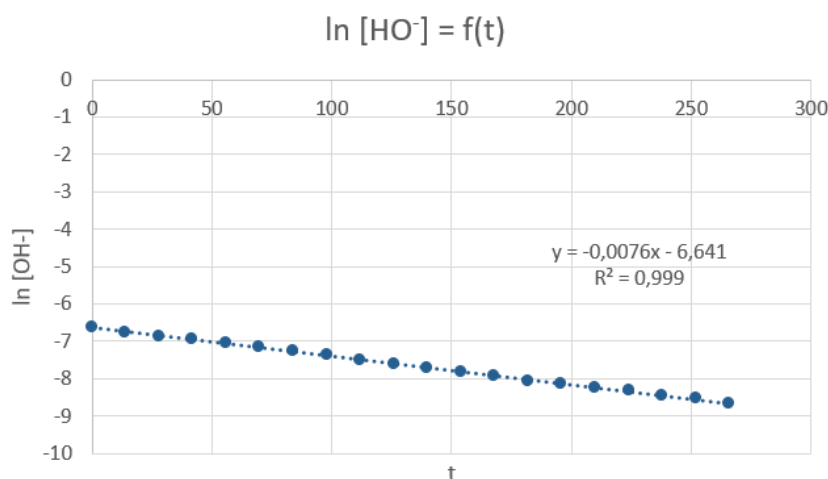
où  $k' = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha$  est une constante apparente. L'étude de la cinétique permet alors d'accéder à l'ordre partiel  $\beta$  par rapport aux ions hydroxyde.

2. A chaque date, on calcule  $[\text{HO}^-]$  à partir du pH :  $[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On trace ensuite les courbes suivantes :

- (a)  $[\text{HO}^-]$  en fonction de  $t$  pour tester  $n = 0$
- (b)  $\ln[\text{HO}^-]$  en fonction de  $t$  pour tester  $n = 1$
- (c)  $1/[\text{HO}^-]$  en fonction de  $t$  pour tester  $n = 2$

La courbe qui donne une droite est celle correspondant à l'ordre effectif recherché. L'analyse graphique (à réaliser sur tableur ou à partir d'un script python) montrera que la courbe  $\ln[\text{HO}^-]$  en fonction du temps est linéaire. On en déduit que l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde est **1**.



3. Les données de régression donnent pour la pente une valeur -0,00762 avec un écart-type de 0,00006 que l'on multiplie par 2 pour avoir l'incertitude, en supposant la loi normale, et l'intervalle de confiance étant fixé à 95 % :

$$k = (7,62 \pm 0,12) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Méthode des temps de demi-réaction

La **méthode des temps de demi-réaction** repose sur l'analyse de l'évolution du temps nécessaire pour que la concentration d'un réactif soit réduite de moitié ( $t_{1/2}$ ) en fonction de sa concentration initiale  $[A]_0$ . Elle constitue une méthode indirecte mais robuste pour déterminer l'ordre d'une réaction sans recourir à une linéarisation graphique complète.

Cette approche est fondée sur les lois intégrées de la cinétique chimique. En effet, pour chaque ordre cinétique, on peut extraire une expression analytique du temps de demi-réaction, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

| Ordre $n$  | Expression de $t_{1/2}$                           | Dépendance avec $[A]_0$                     |
|------------|---|---|
| 0          | $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$                      | Proportionnelle à $[A]_0$                   |
| 1          | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$                       | Indépendante de $[A]_0$                     |
| 2          | $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$                      | Inversement proportionnelle à $[A]_0$       |
| $n \neq 1$ | $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$ | Inversement proportionnelle à $[A]_0^{n-1}$ |

### 3.7 Récapitulatif

| Famille                  | Méthode                | Résumé des caractéristiques  |
|--------------------------|------------------------|--|
| Méthodes différentielles | Vitesse instantanée    | Données : $[A](t)$ à plusieurs instants proches.<br>Objectif : déterminer l'ordre via $v(t) = -\frac{d[A]}{dt}$ .<br>Avantages : méthode locale, rigoureuse.<br>Limites : très sensible au bruit; nécessite une dérivation fiable.   |
|                          | Vitesses initiales     | Données : $v_0$ pour différentes $[A]_0$ .<br>Objectif : obtenir les ordres partiels.<br>Avantages : robuste; évite les interférences postérieures.<br>Limites : nécessite plusieurs expériences; suppose réaction irréversible.   |
| Méthodes intégrales      | Méthode graphique      | Données : $[A](t)$ sur une large plage temporelle.<br>Objectif : tester des linéarisations associées à différents ordres.<br>Avantages : identification visuelle; simple à mettre en œuvre.<br>Limites : nécessite une hypothèse préalable sur l'ordre; sensible au bruit. |
|                          | Temps de demi-réaction | Données : $t_{1/2}$ pour différentes $[A]_0$ .<br>Objectif : estimer l'ordre global via $t_{1/2} = f([A]_0)$ .<br>Avantages : méthode simple, utile en exploration.<br>Limites : valable uniquement pour des réactions simples.  |

TABLE 3 – Comparaison des principales méthodes d'exploitation des données cinétiques