Introduction

- Qualitativement, on remarque qu'il existe :
  - des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage
  - et des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.

- La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions

  $\rightarrow$ Introduction de la variable **temps**

Objectifs de ce cours

- Savoir définir et déterminer les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit

- Savoir définir la vitesse de réaction et la relier aux vitesses de disparition et de formation des différentes espèces

- Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques :
  - Savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique, la dégénérescence de l'ordre
  - Loi empirique d'Arrhenius, énergie d'activation

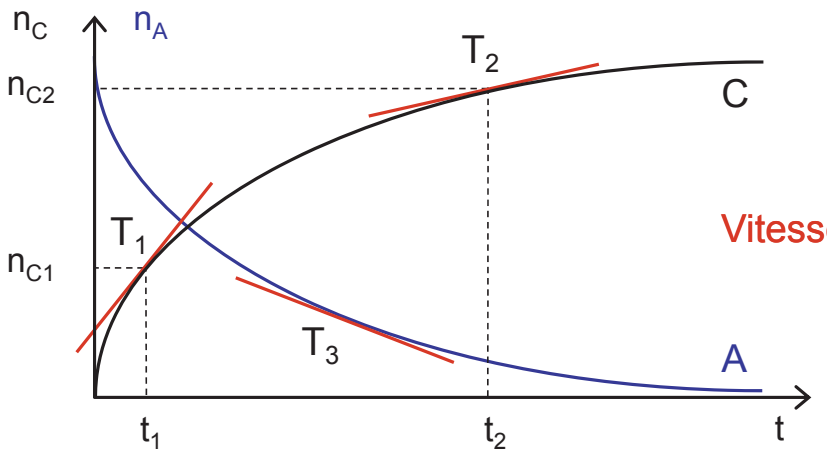
- Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples. Temps de demi-réaction

1. Vitesse de réaction

1.1. Vitesses de formation et de disparition

Réaction globale : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

Interprétation graphique des vitesses de formation et de disparition



Les vitesses de formation et de disparition sont proportionnelles à la pente de la tangente à la courbe.

Vitesse de disparition = pente

Variation dans le temps des quantités de matière du produit C et du réactif A

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

Définitions : vitesses instantanées (à un instant t)

Vitesse de formation des produits C et D : $\mathcal{V}_{fC}$ et $\mathcal{V}_{fD}$

$$\mathcal{V}_{fC}(t) = +\frac{dn_C}{dt} \qquad \mathcal{V}_{fD}(t) = +\frac{dn_D}{dt}$$

Vitesse de disparition des réactifs A et B : $\mathcal{V}_{dA}$ et $\mathcal{V}_{dB}$

$$\mathcal{V}_{dA}(t) = -\frac{dn_A}{dt} \qquad \mathcal{V}_{dB}(t) = -\frac{dn_B}{dt}$$

→ Exprimées **en mol.s^{-1}** (ou mol.min^{-1}, mol.h^{-1})

1.1. Vitesses de formation et de disparition (suite)

On peut aussi définir d'autres vitesses :

- Vitesse moyenne : $\mathcal{V}_{moy}$
  - Formation du produit C entre t_1 et t_2

$$\mathcal{V}_{f\,moy}(C) = \frac{n_{C2} - n_{C1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t}$$

  - Disparition du réactif A entre t_1 et t_2

$$\mathcal{V}_{d\,moy}(A) = -\frac{(n_{A2} - n_{A1})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$$

- Vitesse initiale : $\mathcal{V}_i$ ou $\mathcal{V}_0$ au temps t=0

Avancement de la réaction (rappels) : ξ

	α A	+	β B	=	γ C	+	δ D
Etat initial	$n_A(t=0)$		$n_B(t=0)$		$n_C(t=0)$		$n_D(t=0)$
Etat instant t	$n_A(0) - \alpha\,\xi$		$n_B(0) - \beta\,\xi$		$n_C(0) + \gamma\,\xi$		$n_D(0) + \delta\,\xi$

$$\xi = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{\alpha} = \frac{n_B(0) - n_B(t)}{\beta} = -\frac{n_C(0) - n_C(t)}{\gamma} = -\frac{n_D(0) - n_D(t)}{\delta}$$

Dérivée de l'avancement par rapport au temps en fonction de n_A :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{(n_A(0) - n_A(t))}{\alpha}\right) = -\frac{1}{\alpha}\frac{dn_A(t)}{dt}$$

Dérivée de l'avancement par rapport au temps en fonction de n_C :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt}\left(-\frac{(n_C(0) - n_C(t))}{\gamma}\right) = +\frac{1}{\gamma}\frac{dn_C(t)}{dt}$$

1.2. Vitesse de réaction

$$\alpha\,A + \beta\,B = \gamma\,C + \delta\,D$$

Les variations des quantités de matière des différents constituants ne sont pas indépendantes mais proportionnelles.

Mais attention :

$$\mathcal{V}_{dA} = -\frac{dn_A}{dt} \neq \mathcal{V}_{dB} = -\frac{dn_B}{dt} \neq \mathcal{V}_{fC} = +\frac{dn_C}{dt} \neq \mathcal{V}_{fD} = +\frac{dn_D}{dt}$$

1.2. Vitesse de réaction

Les vitesses de disparition et de formation sont proportionnelles entre elles de la manière suivante :

$$\frac{1}{\alpha}\mathcal{V}_{dA} = \frac{1}{\beta}\mathcal{V}_{dB} = \frac{1}{\gamma}\mathcal{V}_{fC} = \frac{1}{\delta}\mathcal{V}_{fD}$$

D'où :

$$-\frac{1}{\alpha}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{\gamma}\frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{\delta}\frac{dn_D}{dt} = \mathbf{\frac{d\xi}{dt}}$$

Définition

Vitesse de réaction : $\mathcal{V}$

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt}$$

en mol.s^{-1}
(ou mol.h^{-1}…)

On a donc aussi:

$$\mathcal{V} = -\frac{1}{\alpha}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{\gamma}\frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{\delta}\frac{dn_D}{dt}$$

1.3. Vitesses volumiques

En pratique, on préfère utiliser une définition de la vitesse de réaction indépendante de la quantité de matière que contient le système :

Définition

Vitesse volumique de la réaction : v

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

en $mol.L^{-1}.s^{-1}$ (ou $mol.L^{-1}.h^{-1}$…)

ATTENTION de ne pas confondre v et $\mathcal{V}$

Relation liant v et $\mathcal{V}$: $\boxed{v = \frac{\mathcal{V}}{V}}$

Pour le produit C : $\mathcal{V} = +\frac{1}{\gamma}\frac{dn_C}{dt}$

Donc : $v = \frac{\mathcal{V}}{V} = \frac{1}{\gamma V}\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d[C]}{dt} = v$

1.3. Vitesses volumiques (suite)

On peut donc définir la vitesse volumique v de la réaction en fonction des concentrations des différents constituants :

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

De même pour les vitesses volumiques de disparition et de formation :

$$v_{fC}(t) = \frac{\mathcal{V}_{fC}(t)}{V} = +\frac{1}{V}\frac{dn_C}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} \qquad v_{fD}(t) = +\frac{d[D]}{dt}$$

$$v_{dA}(t) = -\frac{d[A]}{dt} \qquad v_{dB}(t) = -\frac{d[B]}{dt}$$

On a donc : $$v = \frac{1}{\alpha}v_{dA} = \frac{1}{\beta}v_{dB} = \frac{1}{\gamma}v_{fC} = \frac{1}{\delta}v_{fD}$$

1.4. Facteurs cinétiques

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques :

- les concentrations des réactifs
- la température du milieu
- l'éclairement
- la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs)

2. Le facteur concentration : lois de vitesse

- 2.1. Loi de vitesse : définition

  La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

- 2.2. Exemples de lois de vitesse

  – La vitesse de décomposition, en phase gazeuse ou en solution, du pentaoxyde de diazote selon : $2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$
  obéit à la relation : $v = k \cdot [N_2O_5]^1$

  – Pour la réaction, en phase gazeuse, du dihydrogène avec le dibrome selon : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$
  la vitesse de formation de HBr est donnée par : $v = k \dfrac{[H_2]^1 \cdot [Br_2]^{\frac{3}{2}}}{k'[Br_2]^1 + k''[HBr]^1}$

2.3. Cas général : Réaction avec ou sans ordre

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

admet un **ordre** si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

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

k : constante de vitesse de la réaction

p, q : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B

p+q = n : ordre global de la réaction

Pas de lien entre les coefficients stoechiométriques et les ordres partiels

exemple pour la réaction : 2 NO + 2 H_2 = 2 H_2O + N_2

la vitesse s'exprime : $v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]^1$

3. Le facteur température

3.1. Constante de vitesse

Dans l'expression de la vitesse : $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$

- k est indépendant des concentrations et du temps
- k dépend de la réaction étudiée et de la température

Pour une réaction d'ordre global (p+q), on a : $k = \dfrac{v}{[A]^p \cdot [B]^q}$

L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global n = 0 : $k = \dfrac{v}{[A]^0 \cdot [B]^0}$ $\Rightarrow$ k en mol L^{-1} s^{-1}

Ordre global n = 1 : $k = \dfrac{v}{[A]^1 \cdot [B]^0}$ $\Rightarrow$ k en s^{-1}

Ordre global n = 2 : $k = \dfrac{v}{[A]^1 \cdot [B]^1}$ $\Rightarrow$ k en L mol^{-1} s^{-1}

3.2. Loi semi-empirique d'Arrhenius

- Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température.

  $\Rightarrow$ k est une fonction **croissante** de la température

- Loi d'Arrhenius : $$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

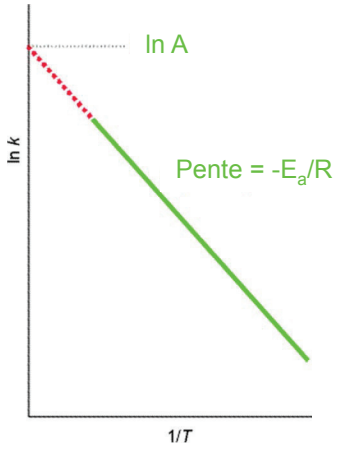
  - E_a : énergie d'activation en $kJ.mol^{-1}$
  - R : constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
  - T : température absolue (en K)

3.2. Loi semi-empirique d'Arrhenius (suite)

En intégrant cette expression par rapport à T (en supposant que E_a est indépendant de T), on obtient deux autres expressions de la loi d'Arrhenius :

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1) \qquad \text{et} \qquad k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$



A est appelé facteur pré-exponentiel d'Arrhenius

Si on trace ln k = f(1/T) :
droite de pente $-E_a/R$

3.2. Loi semi-empirique d'Arrhenius

Exemple : constante de vitesse de l'hydrolyse de l'éthanal

Equation : $CH_3CHO = CH_4 + CO$

d'ordre 2 : $v = k(T) \cdot [CH_3CHO]^2$

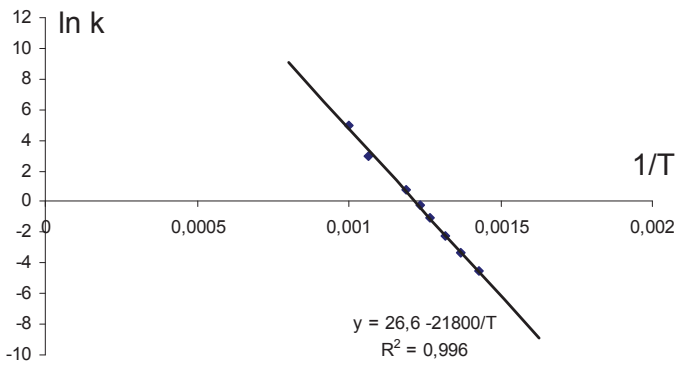
T (K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
k ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Loi d'Arrhenius : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Si on trace ln k = f(1/T) :
droite d'équation : ln k = 26,6 -21800 /T

Donc : $A = e^{26,6} = 3,57.10^{11}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$

Et $E_a = 21800 * 8,314 = 181$ $kJ.mol^{-1}$



3.3. Variation de la vitesse avec la température

- Soit une réaction dont la loi de vitesse s'exprime par :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$ dans le domaine de température considéré

à la température T_1 : $v_1 = k_1 \cdot [A]^p \cdot [B]^q$

à la température T_2 : $v_2 = k_2 \cdot [A]^p \cdot [B]^q$

D'où : $$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 \cdot [A]^p \cdot [B]^q}{k_1 \cdot [A]^p \cdot [B]^q} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)}$$

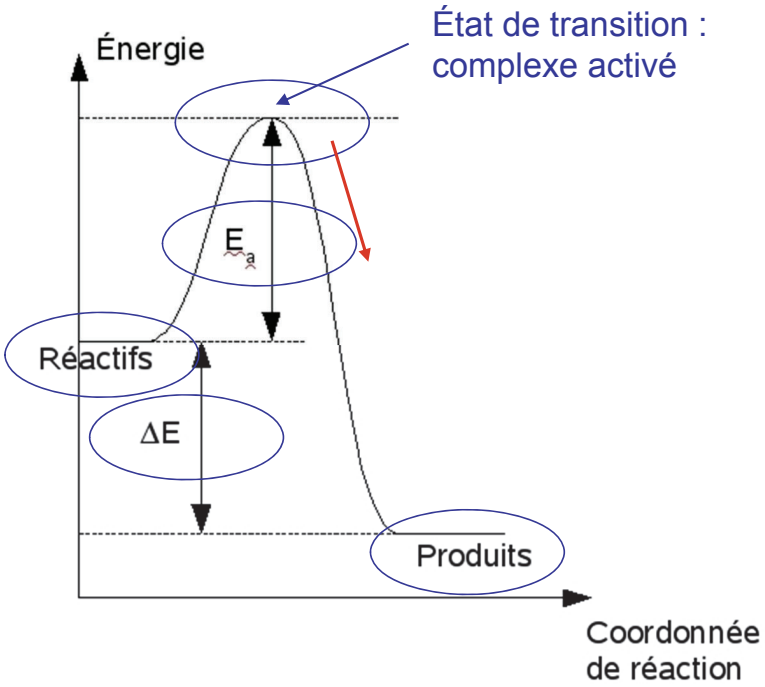
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

On a donc : $$E_a = R\left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\right) \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Cette expression permet de calculer E_a quand on connaît les constantes de vitesse à 2 températures différentes.

3.4. Interprétation des paramètres : Energie d'activation

Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction élémentaire**



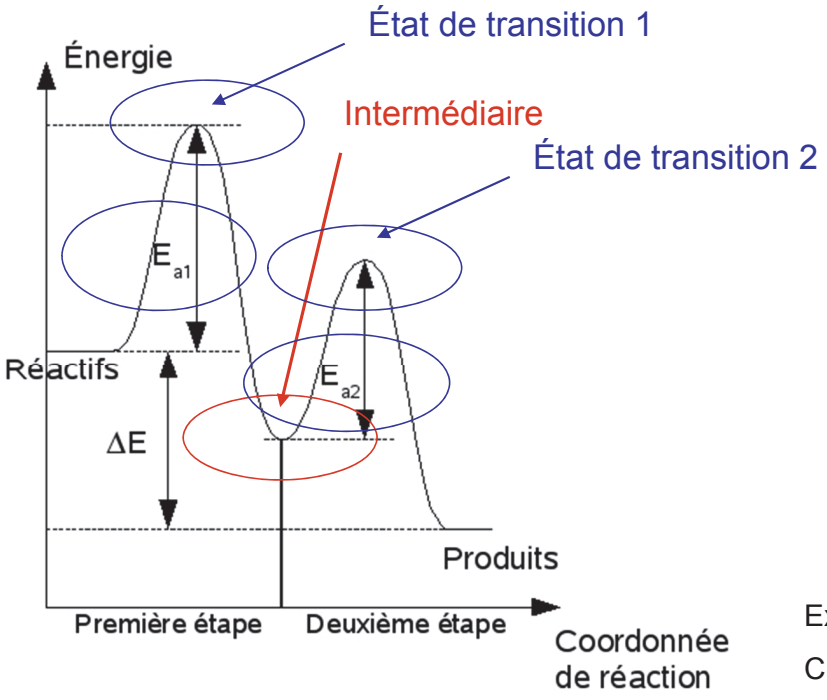
Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques

$\Delta E = E_{p\ final} - E_{p\ initial}$

= (Somme des énergies des liaisons rompues) - (Somme des énergies des liaisons formées)

3.4. Interprétation des paramètres : Energie d'activation (suite)

Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction complexe** :
2 états de transition ou plus



Différence entre état de transition et intermédiaire :

- Etat de transition :
  Espèce imaginaire, impossible à isoler

- Intermédiaire :
  Espèce pouvant être caractérisée et ayant une durée de vie

Exemple :

$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow [CH_3\text{-}CH_2^+] + Cl^- \rightarrow CH_3\text{-}CH_2Cl$

3.4. Interprétation des paramètres : Lois de vitesse

- **Molécularité** : nombre d'entités (atomes, molécules, ions…) participant à une réaction.

- **Réaction élémentaire** : réaction se déroulant en une seule étape

Ex : $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$

- **Réaction complexe** : suite de réactions élémentaires successives

Ex : $2\ HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2\ H_2O$

étape 1 : $HI + H_2O_2 \rightarrow IOH + H_2O$

étape 2 : $HI + IOH \rightarrow I_2 + H_2O$

IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

3.4. Interprétation des paramètres :
Lois de vitesse et mécanismes
Etape cinétiquement déterminante

• Exemple : $2\ NO_2Cl \rightarrow 2\ NO_2 + Cl_2$

Mécanisme : $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$ (lente)
$NO_2Cl + Cl \rightarrow NO_2 + Cl_2$

Loi de vitesse : $v = k[NO_2Cl]$

• Définition :

La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape la plus lente. Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

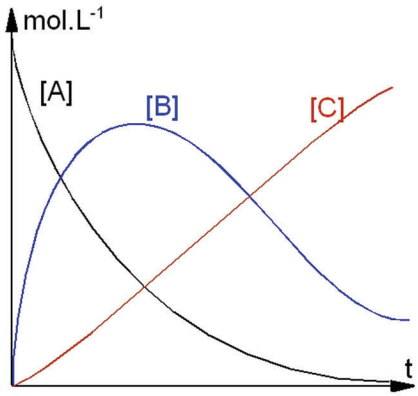
3.4. Interprétation des paramètres :
Lois de vitesse et mécanismes
La cinétique des réactions successives

- Premier cas : $A \longrightarrow C$

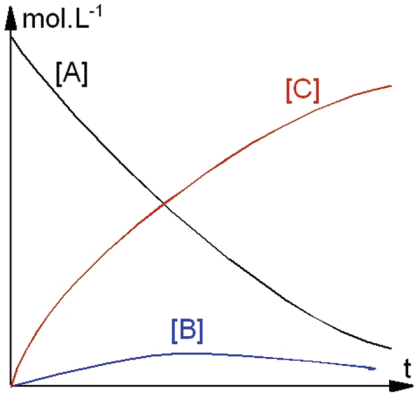
Mécanisme : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $\quad v_1 = k_1 \cdot [A]$ $\quad v_2 = k_2 \cdot [B]$

Vitesses de variation des concentrations de A, B et C :

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 \cdot [A] \qquad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \qquad \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B]$$



$k_1 > k_2$



$k_1 < k_2$

Dans le cas $k_1 < k_2$:
approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] = 0$$

$$k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A] = v_1$$

3.4. Interprétation des paramètres :
Lois de vitesse et mécanismes.
La cinétique des réactions successives (suite)

- Deuxième cas : $A + B \rightarrow C$ avec $k_1 >> k_2$

Mécanisme : $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{=}} I \overset{k_2}{\rightarrow} C$ $\quad v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$ $\quad v_{-1} = k_{-1} \cdot [I]$ $\quad v_2 = k_2 \cdot [I]$

A l'équilibre : $v_1 = v_{-1}$

D'où : $\dfrac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [I] - k_2 \cdot [I]$

Dans l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) pour I :

$\dfrac{d[I]}{dt} = 0$ D'où : $k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_{-1} \cdot [I]$ et $[I] = \dfrac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B]$

La vitesse de formation de C peut alors s'exprimer par :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [I] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$$

3.4. Interprétation des paramètres :
Lois de vitesse et mécanismes : illustration

La renaturation d'une double hélice d'ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{=}} ADN^*(\textit{hélice instable}) \xrightarrow{k_2} ADN(\textit{double hélice})$$

Donner l'expression de la vitesse d'apparition (formation) de l'ADN dans le cas où on applique l'AEQS à l'hélice instable (cas 1), puis dans l'hypothèse supplémentaire où l'on considère l'équilibre comme très rapide (cas 2).

• Cas 1 : AEQS appliquée à l'hélice instable.

– Vitesses : $v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$ $v_{-1} = k_{-1} \cdot [ADN^*]$ $v_2 = k_2 \cdot [ADN^*]$

– AEQS pour ADN* : $\frac{d[ADN^*]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [ADN^*] - k_2 \cdot [ADN^*] = 0$ (1)

– vitesse d'apparition de l'ADN : $v_{app}(ADN) = \frac{d[ADN]}{dt} = k_2 \cdot [ADN^*] = v_2$

– or d'après (1) : $k_1 \cdot [A] \cdot [B] = (k_{-1} + k_2) \cdot [ADN^*] \quad \Rightarrow \quad [ADN^*] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} + k_2}$

– donc : $v_{app}(ADN) = k_2 \cdot [ADN^*] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \cdot [B]$

3.4. Interprétation des paramètres :
Lois de vitesse et mécanismes : illustration (suite)

La renaturation d'une double hélice d'ADN à partir de deux brins A et B peut être décrite par le mécanisme suivant :

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{=}} ADN^*(\text{hélice instable}) \xrightarrow{k_2} ADN(\text{double hélice})$$

Donner l'expression de la vitesse d'apparition de l'ADN dans le cas où on applique l'AEQS à l'hélice instable (cas 1), puis dans l'hypothèse supplémentaire où l'on considère l'équilibre comme très rapide (cas 2).

• Cas 2 : L'étape 2 est l'étape cinétique déterminante.

– étape 2 cinétiquement déterminante : $k_2 << k_1$ et $k_2 << k_{-1}$

– vitesse d'apparition de l'ADN : $v_{app}(ADN) = k_2 \cdot [ADN^*] = \dfrac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[A]\cdot[B]$

– devient $v_{app}(ADN) = \dfrac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]\cdot[B]$

Remarque : comme l'équilibre est rapide, on peut supposer que A, B et ADN* sont en équilibre :

$$K = \frac{[ADN^*]}{[A]\cdot[B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \text{car} \qquad v_1 = k_1 \cdot [A]\cdot[B] = v_{-1} = k_{-1}\cdot[ADN^*]$$

4. Théorie cinétique des gaz

Pourquoi k dépend de R constante des gaz parfaits ?

- 4.1. Généralités

  L**a théorie cinétique des gaz** rend compte des propriétés macroscopiques des gaz (température, pression, volume…) à partir de leur comportement à l'échelle microscopique.

Le gaz y est décrit comme un milieu constitué de particules (atomes ou molécules) :

- très éloignées les unes des autres
- se déplaçant en continu, aléatoirement à très grandes vitesses et en ligne droite
- et entrant fréquemment en collisions (parfaitement élastiques)

4.1. Energie cinétique et vitesse moyennes

Les molécules d'un gaz sont en mouvement :

- Energie cinétique : d'une particule $E = \frac{1}{2} m v^2$

  m : masse de la particule
  v : vitesse de la particule

- Pour l'ensemble des particules : Energie cinétique **moyenne** : $\overline{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$

  $\overline{v^2}$: moyenne des carrés des vitesses

  → dépend uniquement de la température :

  $$\overline{E} = \frac{3}{2} k_B T$$

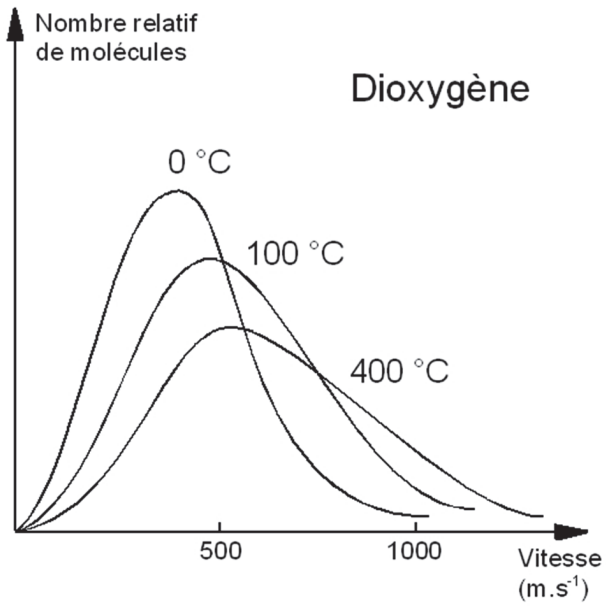
  k_B : constante de Boltzmann
  k_B = 1,381.10^{-23} J.K^{-1}

- A T donnée, les molécules de 2 gaz différents n'ont pas la même vitesse moyenne.

  Exemple de vitesse moyenne pour l'argon : $\overline{v} = 380 \text{ m.s}^{-1}$

4.2. Distribution de la vitesse entre les molécules

A un instant donné, et à une température donnée, les molécules d'un gaz n'ont pas toutes la même énergie cinétique.



Distributions de Maxwell-Boltzmann

Quand T augmente, davantage de molécules possèdent une grande vitesse.

4.3. Modèle cinétique et lois des gaz parfaits

Modèle cinétique :

$$\rightarrow \quad PV = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot N_A \cdot \overline{v^2}$$

n : nombre de moles
m : masse des molécules
N_A : nombre d'Avogadro
$\overline{v^2}$: moyenne des carrés des vitesses
V : volume ; P : pression

Nous avons vu que : $\overline{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ d'où $m\overline{v^2} = 3 k_B T$

Donc : $PV = \frac{1}{3} n \cdot N_A \cdot 3 \cdot k_B \cdot T = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot T$

Or pour un gaz parfait : $PV = n \cdot R \cdot T$

On retrouve donc : $R = N_A \cdot k_B$

5. Réactions d'ordre simple

- 5.1. 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 volumique v est par définition :

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

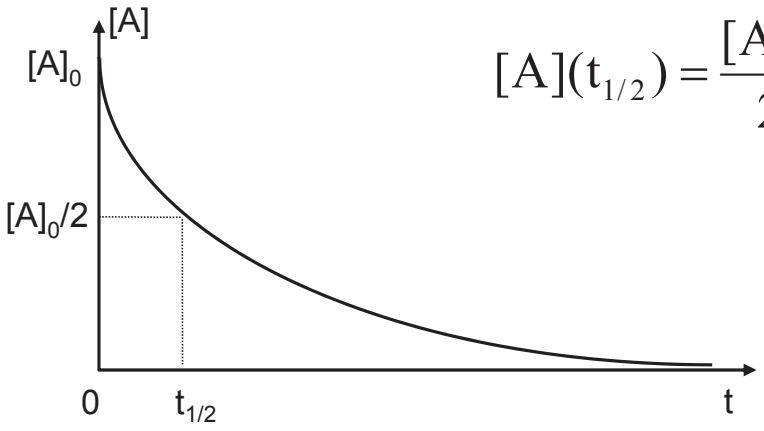
– Par définition de l'ordre : $v = k \cdot [A]^p$ (2)

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

5.2. Temps de demi-réaction

- **Définition :**

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



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

5.3. 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 (mol.L^{-1}.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 :

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

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

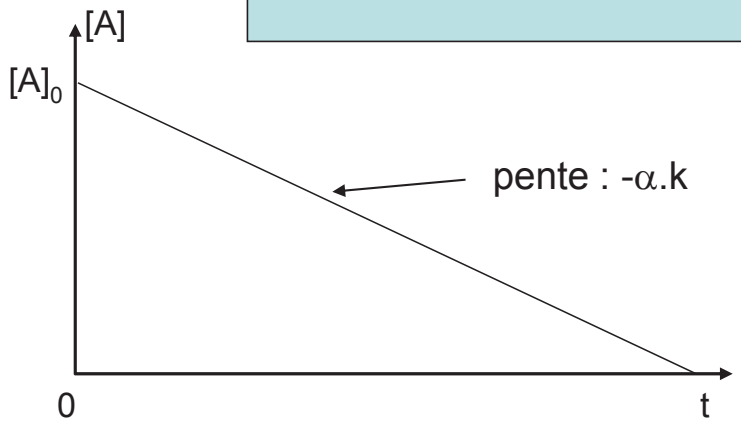
On note $[A](0) = [A]_0$ d'où $$\boxed{[A](t) = [A]_0 - \alpha\cdot k\cdot t}$$

5.3. 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 :

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



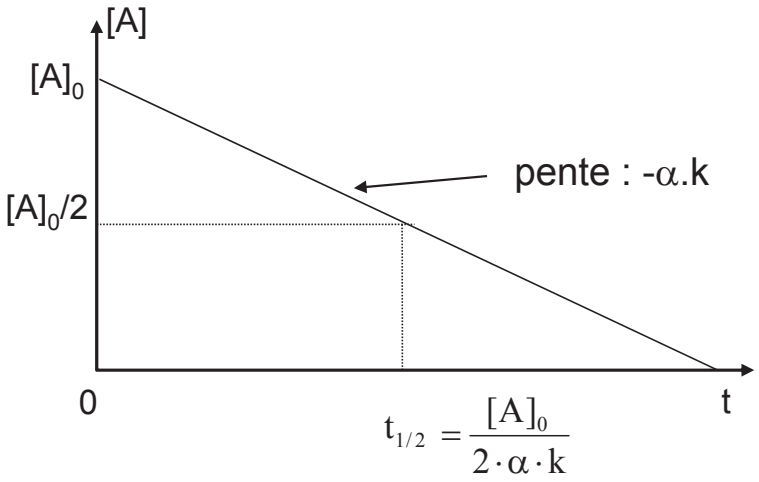
Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

5.3. 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 :

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

5.4. 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 volumique 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 : $\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha \cdot k \cdot dt$

⇒ 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 $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$

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

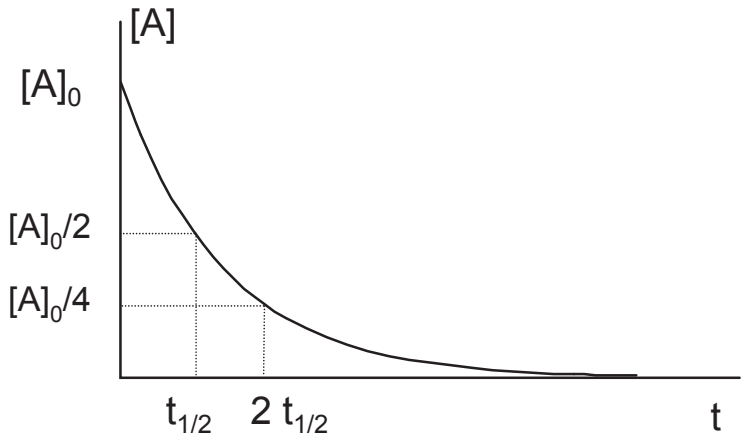
$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -\alpha \cdot k \cdot t \qquad \text{d'où} \qquad [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$$

5.4. 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 :

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



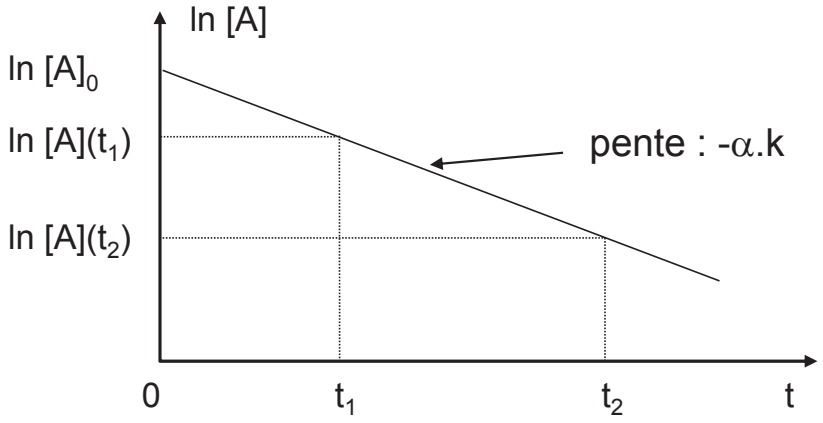
Variation de la concentration du réactif A en fonction du temps

5.4. 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 : - α.k



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

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

Si A est le réactif limitant, on a, par définition de $t_{1/2}$: $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ (1)

En utilisant la représentation linéarisée : $\ln[A](t_{1/2}) = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$ (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 α=1, on a : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

5.5. 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 volumique v et de l'ordre conduisent à l'équation différentielle :

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

Séparons les variables [A] et t : $\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt$

⇒ 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 ($L.mol^{-1}.s^{-1}$).

Intégrons entre 0 et t $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt$

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

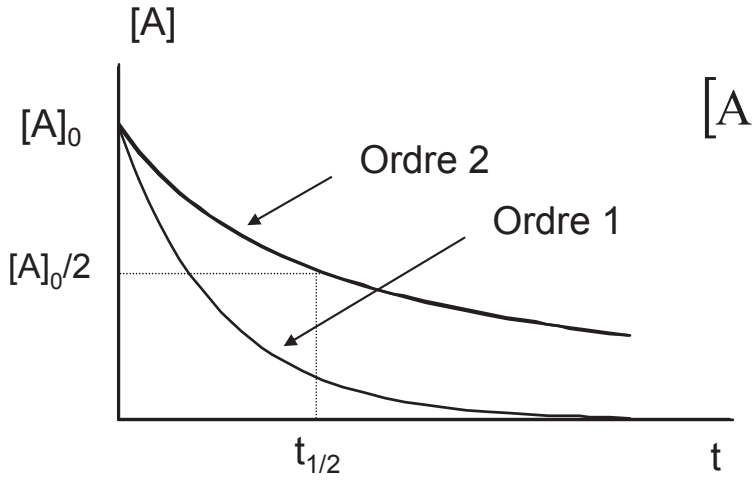
d'où $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$

5.5. 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

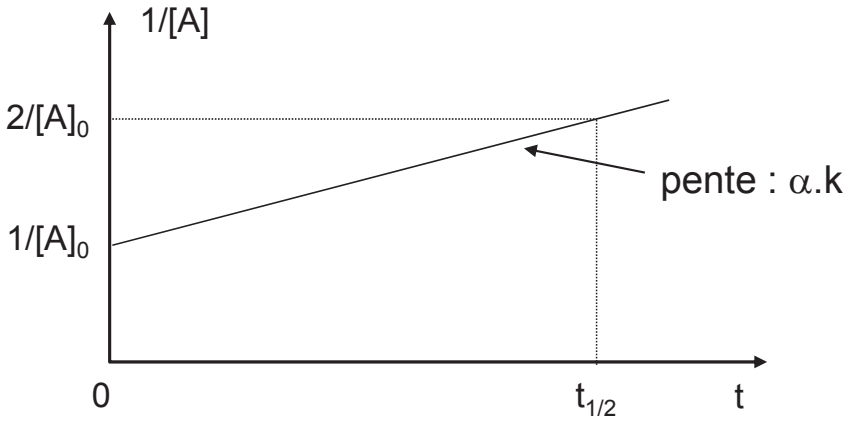
5.5. Réaction du deuxième ordre par rapport à A : représentation linéarisée

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

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

$\Rightarrow$droite de pente : + α.k

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



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

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

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

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

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

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : Avancement volumique

- Définition :

  Avancement volumique : $\xi_V = \frac{\xi}{V}$

  – ξ_V est homogène à une concentration ($mol.L^{-1}$)

En $mol.L^{-1}$	α A	+	β B	=	γ C	+	δ D
Etat initial	[A] (t=0)		[B] (t=0)		[C] (t=0)		[D] (t=0)
Etat instant t	$[A]_0 - \alpha\,\xi_V$		$[B]_0 - \beta\,\xi_V$		$[C]_0 + \gamma\,\xi_V$		$[D]_0 + \delta\,\xi_V$

Tableau d'avancement en fonction des concentrations

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : mise en équation

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

- d'ordre **1** par rapport au constituant A
- et d'ordre **1** par rapport au constituant B

La vitesse volumique v de la réaction s'exprime ainsi :

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

La loi de vitesse s'écrit : $v = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$

Or d'après la définition de la vitesse volumique : $v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\frac{\xi}{V}}{dt} = \frac{d\xi_V}{dt}$

D'où : $v = \frac{d\xi_V}{dt} = k \cdot ([A]_0 - \alpha \cdot \xi_V)^1 \cdot ([B]_0 - \beta \cdot \xi_V)^1$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique

- Mélange stoechiométrique si : $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$

- On en déduit : $\frac{[A]_0}{\alpha} - \xi_V(t) = \frac{[B]_0}{\beta} - \xi_V(t)$

- Qui peut encore s'écrire : $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$

- Cette relation montre que si un mélange est initialement stoechiométrique, il le reste à tout instant.

- Et on peut exprimer [B] en fonction de [A] : $[B] = \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]$

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique (suite)

La loi de vitesse devient donc : $v = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2$

D'où $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot [A]^2$

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

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

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

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique cas où α =1 et β = 1

Dans le cas du mélange stoechiométrique
et α = 1 et β = 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 :

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

5.6. Réaction du premier ordre par rapport à A et B : cas du mélange initial stoechiométrique
cas où α =1 et β = 1 : $t_{1/2}$

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

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

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

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

5.7. 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	$[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$[A](t) = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	$mol.L^{-1}.s^{-1}$
1	$[A]_0 \cdot e^{-\alpha \cdot k \cdot t}$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	s^{-1}
2	$\frac{[A]_0}{1 + \alpha \cdot k \cdot t \cdot [A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$	$L.mol^{-1}.s^{-1}$

6. Etude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction

Généralités :

- Il faut étudier l'évolution de la composition du système.
- On détermine la concentration à différents instants de l'espèce choisie : C = f(t)

2 types de méthodes : chimiques et physiques

6.1. Méthodes chimiques

- Définition :
  - Une méthode est qualifiée de **chimique** quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.

- Inconvénients :
  - Prélèvements nécessaires
  - Réaction de titrage très rapide par rapport à la réaction étudiée
    → « trempe » parfois nécessaire

6.2. Méthodes physiques

- Définition :
  - La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, …) opportunément choisie.

- Avantages :
  - Mesures en continu
  - Faibles quantités de réactifs possibles
  - Pas de perturbation du milieu réactionnel
  - Permettent de suivre des réactions très rapides
  - Très grande sensibilité

6.2.1. Mesure de pression

- Si un gaz présent dans le système, on peut suivre l'évolution de la pression au cours de la réaction.

- Gaz parfait : $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$
- Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_T}$
- Pression partielle : $P_i = x_i P_T \qquad P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

	$N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$			n_T
Etat initial	n_0	0	0	n_0
Etat instant t	$n_0 - \xi$	2ξ	$\xi/2$	$n_0 + 3/2\ \xi$
	$n_0\ (1- x)$	$2xn_0$	$½\ xn_0$	$n_0(1 + 3/2\ x)$

Avec x le taux d'avancement : $x = \xi/n_0$

A t=0 : $P_T = P_0$ car $P_T = n_T RT/V = n_0 RT/V = P_0$

A t : $P_T = (1 + 3/2\ x)\ P_0$ car $P_T = n_T RT/V = n_0(1+3/2\ x)RT/V = (1+3/2\ x)P_0$

A t final (x=1) : $P_T = 5/2\ P_0$

6.2.2. Mesure d'absorbance

- Utile quand une substance présente une forte absorption (espèce colorée par exemple)

- Loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$

- A : absorbance
- ε : coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
- l : longueur (cm)
- C : concentration ($mol.L^{-1}$)

6.2.3. Mesure de conductance

- Pour des réactions mettant en jeu des ions (charge)
- Lorsque leur concentration varie, la conductivité de la solution est modifiée.

$\Rightarrow$ Suivi de la réaction avec un conductimètre

7. Détermination des ordres partiels

- 7.1. 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

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

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 : $k_{app} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$

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

7.2. 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

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot ([A]_0 - \alpha \cdot \xi_V)^p \cdot ([B]_0 - \beta \cdot \xi_V)^q$$

Si le mélange initial comporte un excès du réactif A par rapport au réactif B, B est le réactif limitant. L'avancement volumique maximal est donc tel que :

$$[B]_0 - \beta \cdot (\xi_V)_{max} = 0 \qquad \text{d'où} \quad (\xi_V)_{max} = \frac{[B]_0}{\beta}$$

[A] est minimale pour $\xi_V = (\xi_V)_{max}$ et on a : $[A]_{min} = [A]_0 - \alpha \cdot (\xi_V)_{max} = [A]_0 - \frac{\alpha}{\beta} \cdot [B]_0$

Si grand excès de A par rapport à B : $\frac{[A]_0}{\alpha} >> \frac{[B]_0}{\beta}$

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

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

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.

7.3. 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.

7.3. Méthode des temps de demi-réaction (illustration)

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

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

Question 1 : Que peut-on en conclure ?

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

Question 2 : Que peut-on en conclure ?

Question 3 : Donner l'ordre global de la réaction

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

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

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

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

Question 2 : $[Sn^{2+}]_0 >> [Fe^{3+}]_0$

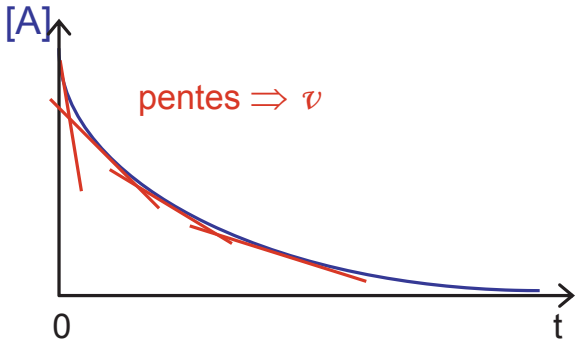
Dégénérescence de l'ordre en Sn^{2+} $\Rightarrow v = k'_{app} \cdot [Fe^{3+}]^p$

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

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

7.4. Méthode différentielle

Si on connaît [A] = f(t), on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants.



Si la réaction admet un ordre : $v = k \cdot [A]^p$

Soit : $\ln v = \ln k + p \cdot \ln[A](t)$

⇒ Si la réaction admet un ordre **p**, la courbe représentant ln v en fonction de ln [A] est une droite de pente **p**.

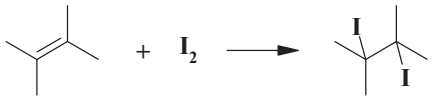
7.5. Méthode intégrale

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

7.5. Méthode intégrale : illustration

On étudie la réaction : 

Au temps t = 0, on mélange : 50 mL d'une solution à 0,60 mol.L^{-1} d'alcène dans un solvant d'étude et 50 mL de solution à 0,04 mol.L^{-1} de diiode I_2 dans ce même solvant

Étude expérimentale

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

t (s)	***0***	***300***	***600***	***900***	***1200***	***1500***	***1800***
[I_2] (mol/L)	***2,0.10^{-2}***	***1,0.10^{-2}***	***5,4.10^{-3}***	***2,8.10^{-3}***	***1,4.10^{-3}***	***7,5.10^{-4}***	***4,0.10^{-4}***

A l'aide de la représentation graphique appropriée, déterminer l'ordre partiel supposé entier par rapport à I_2.

- Vitesse : $v = k \cdot [\text{alcène}]^p \cdot [I_2]^q$

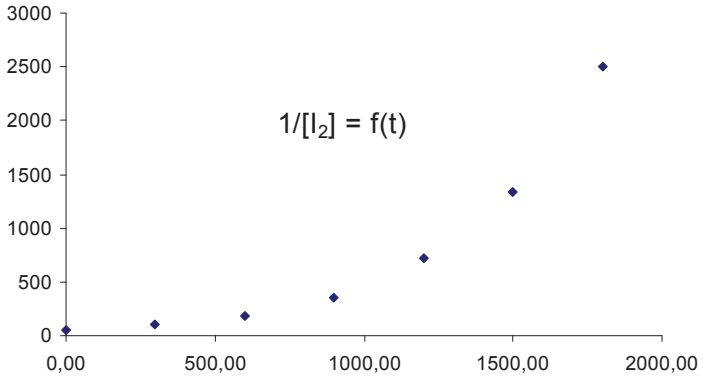
- à t = 0 : $n_{(\text{alcène})_0} = V_{(\text{alcène})} * C_{(\text{alcène})} = 0,05 * 0,6 = 0,03$ mol

  $n_{(I_2)_0} = V_{(I_2)} * C_{(I_2)} = 0,05 * 0,04 = 0,002$ mol $\quad \Rightarrow n_{(\text{alcène})_0} >> n_{(I_2)_0}$

$\Rightarrow$ dégénérescence de l'ordre : $v = k \cdot [\text{alcène}]_0^{\,p} \cdot [I_2]^q = k_{app} \cdot [I_2]^q$

7.5. Méthode intégrale : illustration (suite)

- Ordre 0 :



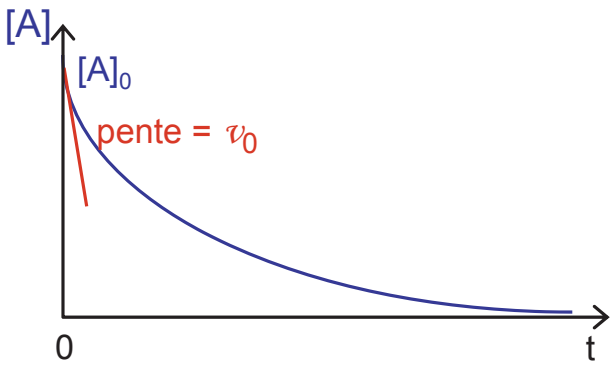
$\Rightarrow$ non linéaire $\Rightarrow$ ordre 1

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

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

7.6. Méthode des vitesses initiales

– On réalise une série d'expériences à une même température.
– On étudie l'évolution de [A](t) pour une concentration $[A]_0$ connue.
– On en déduit la valeur de la vitesse initiale : pente de la tangente à l'origine de la courbe [A](t).



– Pour différentes valeurs de $[A]_0$, on obtient différentes valeurs de v_0.

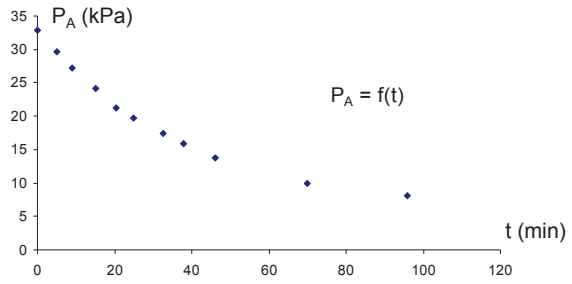
Or : $v_0 = k \cdot [A]_0^{\,p}$

– On trace $\ln v_0 = f(\ln[A]_0)$

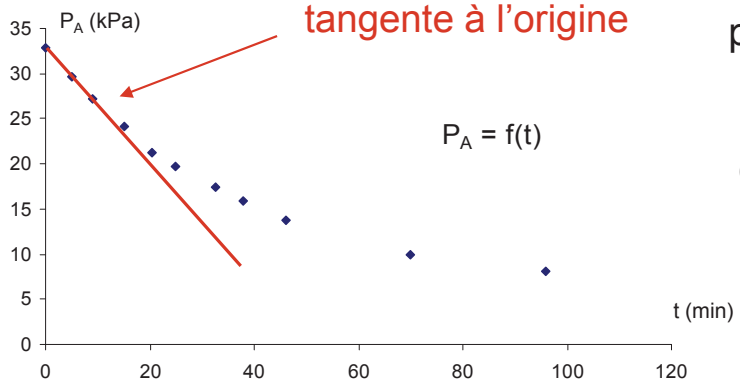
$\Rightarrow$On obtient une droite de pente **p** et d'ordonnée à l'origine ln k

7.6. Méthode des vitesses initiales : illustration

On étudie la pyrolyse du composé A à 504 °C : A $\rightarrow$ produits
On note P_A la pression partielle de A.
Voici l'évolution de P_A en fonction du temps.



Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse initiale v_{0p} dans les conditions de l'expérience.



pente : $\left(+\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0}$

or $v_{0p} = \left(-\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0} = 685\ \text{Pa.min}^{-1}$

7.6. Méthode des vitesses initiales : illustration (suite)

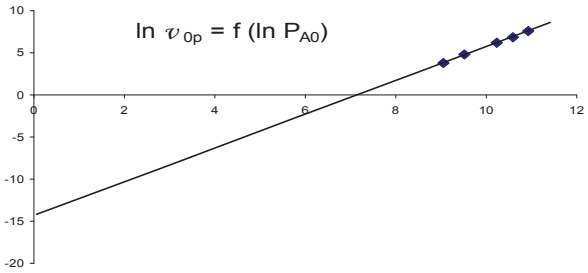
On a déterminé, à 504 °C, la vitesse initiale v_{0p} de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale P_{A0} du composé A :

P_{A0} (Pa)	8550	13700	27600	39500	55300
v_{0p} (Pa.min^{-1})	46,2	119	484	989	1936

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au composé A et la constante de vitesse k_P.

Vitesse initiale : $v_{0p} = k_p \cdot P_{A0}{}^{p} = -\dfrac{dP_{A0}}{dt}$

Méthode des vitesses initiales :
→ on trace $\ln v_{0p} = f(\ln P_{A0})$



→ on aura donc une équation de la forme : ln v_{0p} = ln k_p + p ln P_{A0}

droite d'équation : ln v_{0p} = – 14,28 + 2,001 ln P_{A0}
pente : 2 = p
ordonnée à l'origine : ln k_p = - 14,28 $\Rightarrow$ k_p = 6,28.10^{-7} Pa^{-1}.min^{-1}

CQFR

1. – Vitesses de disparition et de formation
   – Vitesse volumique de réaction
2. – Loi de vitesse, ordre (partiel et global)
3. – Constante de vitesse, loi d'Arrhenius
   – Etape cinétiquement déterminante, AEQS
4. – Relation grandeurs microscopiques et macroscopiques
5. – TRES IMPORTANT
6. – Connaître les différentes méthodes d'étude de la cinétique de réactions
7. – TRES IMPORTANT