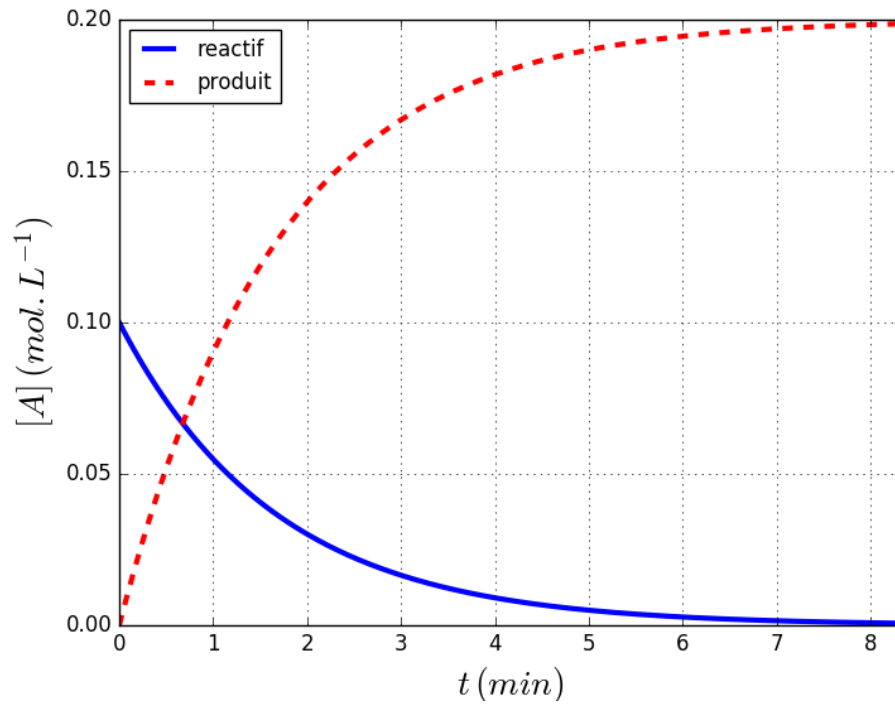


# COURS CH5

## CINÉTIQUE CHIMIQUE HOMOGENÈNE



David Malka

MPSI – 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry



## Table des matières

<b>1 Etude cinétique d'une transformation chimique</b>	<b>1</b>
1.1 Vitesse en cinétique chimique	1
1.1.1 Vitesse volumique de formation d'un réactif	1
1.1.2 Vitesse volumique de disparition d'un produit	1
1.1.3 Vitesse volumique de réaction	2
1.2 Temps de demi-réaction	3
1.3 Loi cinétique d'une réaction chimique	3
1.4 Facteurs cinétiques	4
<b>2 Influence des concentrations</b>	<b>4</b>
2.1 Cas général : réaction sans ordre	4
2.2 Réaction admettant un ordre	4
2.2.1 Loi cinétique d'une réaction admettant un ordre	4
2.2.2 Cas particulier des réactions d'ordre 0, 1 et 2	5
<b>3 Influence de la température</b>	<b>5</b>
3.1 Effet qualitatif	5
3.2 Loi d'Arrhénius : énergie d'activation	6
3.3 Approche microscopique des facteurs cinétiques*	6
<b>4 Etude expérimentale</b>	<b>7</b>
4.1 Détermination de l'ordre d'une réaction	7
4.1.1 Méthode différentielle	7
4.1.2 Méthode intégrale	7
4.1.3 Méthode du temps de demi-réaction	12
4.2 Se ramener à une loi cinétique de la forme $v = k[A]^q$	13
4.2.1 Méthode de la dégénérescence de l'ordre	13
4.2.2 Méthode du mélange stoechiométrique	14
4.3 En pratique : suivi des concentrations	14
4.3.1 Méthodes chimiques	14
4.3.2 Méthodes physiques	14

## Table des figures

1 Détermination de l'ordre de la réaction par la méthode différentielle	8
(a) La réaction n'admet pas d'ordre	8
(b) La réaction admet un ordre	8
2 Réaction d'ordre 1 : évolution de la concentration d'un réactif et d'un produit au cours du temps.	9
3 Méthode intégrale : la réaction est-elle d'ordre 1 ? Ici $A$ est un réactif de coefficient stoechiométrique algébrique $-1$ .	10
(a) La représentation graphique n'est pas une droite. L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est invalidée.	10
(b) La représentation graphique est une droite. L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est validée. La pente vaut alors $a = k\nu_A$ . On mesure $a \approx -0,10\text{s}^{-1}$	10

## Capacités exigibles

1. **Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.**
2. Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit, quand cela est possible.
3. **Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.**
4. Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
5. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
6. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
7. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.
8. **Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.**
9. Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

## Introduction

La thermodynamique prévoit l'état final d'un système physico-chimique connaissant son état initial<sup>1</sup>. Cependant elle ne dit pas en combien de temps le système atteint cet état. La cinétique chimique s'intéresse à l'évolution temporelle des systèmes physico-chimiques.



### Pourquoi la cinétique chimique ?



<https://vimeo.com/davidmalka/ch51>

Intérêt de l'étude cinétique d'une réaction :

- rendement horaire d'une synthèse industrielle ;
- contrainte sur le mécanisme réactionnel d'une transformation chimique.

Cadre :

- système homogène ;
- transformation isochore :  $V = cste$  ;
- transformation isotherme :  $T = cste$  ;
- réacteur fermé.

## 1 Etude cinétique d'une transformation chimique



### Objectif(s)

- ! Connaître les différentes vitesses définies en cinétiques chimiques et savoir les relier entre elles.

### 1.1 Vitesse en cinétique chimique



#### Vitesse de réaction



<https://vimeo.com/davidmalka/ch52>

#### 1.1.1 Vitesse volumique de formation d'un réactif



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

Soit  $R_i$  un réactif et  $[R_i]$  sa concentration à l'instant  $t$ , on définit la *vitesse volumique de disparition* de  $R$  par :

$$v_{R_i} = -\frac{d[R_i]}{dt}$$

$v_{R_i}$  s'exprime usuellement en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

#### 1.1.2 Vitesse volumique de disparition d'un produit

---

1. Voir cours CH4 - Equilibres chimiques

### Vitesse volumique de formation d'un produit

Soit  $P_i$  un produit et  $[P_i]$  sa concentration à l'instant  $t$ , on définit la *vitesse volumique de formation* de  $P$  par :

$$v_{P_i} = \frac{d[P_i]}{dt}$$

$v_{P_i}$  s'exprime usuellement en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

### 1.1.3 Vitesse volumique de réaction

On souhaite définir une vitesse de réaction qui s'affranchit du réactif ou produit considéré. On sait l'avancement volumique de réaction  $x$  est indépendant de l'espèce chimique considéré. On définit donc la vitesse volumique de réaction à partir de  $x$ .

### Vitesse volumique de réaction

Soit une réaction chimique dont note  $\xi$  l'avancement à l'instant  $t$  et  $V$  le volume constante du système. On appelle avancement volumique  $x$  :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

On définit alors la vitesse volumique de la réaction chimique par :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

$v$  s'exprime usuellement en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Par définition,  $x$  est relié à la concentration d'une espèce chimique quelconque  $A_i$  mis en jeu dans la réaction par :

$$x = \frac{[A](t) - [A]_0}{\nu_i}$$

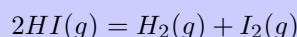
où  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrique de  $A_i$  et  $[A_i]$  sa concentration.

On déduit l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration de  $A_i$  :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

### Application 1

On considère la réaction chimique d'équation :



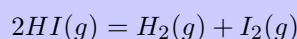
Exprimer la vitesse de réaction  $v$  en fonction des concentrations de chacune des espèces chimiques mises en jeu.

#### Réponse

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

### Application 2

On considère la réaction chimique d'équation :



Sachant qu'au  $[HI](t = 0) = 4,00 \text{ mmol.L}^{-1}$  et que  $[HI](t = 100 \text{ s}) = 3,50 \text{ mmol.L}^{-1}$ , définir et calculer la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  de réaction.

**Réponse**

On peut définir la vitesse moyenne de réaction sur une durée  $\Delta t$  par :

$$\langle v \rangle = \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t}$$

et à partir du réactif  $HI$  :

$$\langle v \rangle = \frac{[HI](\Delta t) - [HI](t + \Delta t)}{\Delta t}$$

Pour  $t = 0$  et  $\Delta t = t = 100$ s, on trouve :  $v = 5 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**1.2 Temps de demi-réaction****Temps de demi-réaction**

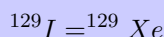
Pour une réaction totale, le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$  est la durée au bout de laquelle le réactif limitant a été à moitié consommé<sup>a</sup>. En notant  $A$  le réactif limitant et  $[A]_0$  sa concentration initiale :

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

a. Pour une réaction limitée, le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$  est la durée au bout de laquelle l'avancement  $\xi$  est égal à la moitié de sa valeur finale  $\xi_f$  :  $\xi(\tau_{1/2}) = \frac{\xi_f}{2}$

**Application 3**

On considère la désintégration de l'isotope  $^{129}I$  radioactif de l'iode. Il se désintègre selon la réaction nucléaire :



On montre que sa concentration s'écrit :  $[I](t) = [I](t = 0)e^{-k \cdot t}$  avec  $k = 1,39 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ . Calculer le temps de demi-réaction de la désintégration de  $^{129}I$ .

**Réponse**

Par définition :

$$\begin{aligned} [I](t_{1/2}) &= \frac{[I](t = 0)}{2} \\ \Leftrightarrow [I](t = 0)e^{-k \cdot t_{1/2}} &= \frac{[I](t = 0)}{2} \\ \Leftrightarrow t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} \end{aligned}$$

A.N. :  $t_{1/2} = 4,98 \times 10^{14} \text{ s} = 1,58 \times 10^7 \text{ ans}$

**1.3 Loi cinétique d'une réaction chimique**

La loi cinétique – ou loi de vitesse – d'une réaction chimique est l'expression de la vitesse de réaction en fonction des concentrations des espèces chimiques mis en jeu.

➤ **Exemple :** la réaction d'équation  $Br_2 + H_2 = 2HBr$  suit la loi cinétique :

$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

## 1.4 Facteurs cinétiques

La vitesse d'une réaction chimique en milieu homogène dépend essentiellement <sup>2</sup> :

- les concentrations des réactifs et produits;
- la température.

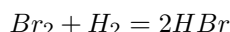
## 2 Influence des concentrations

### 2.1 Cas général : réaction sans ordre

#### Objectif(s)

— Savoir que la vitesse de réaction augmente avec la concentration des réactifs.

➔ **Exemple :** *hydrogénation du dibrome.*



Expérimentalement, on montre que la loi cinétique de cette réaction s'écrit :

$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Sur cet exemple, on peut faire quelques constatations qu'on généralisera :

- la vitesse de réaction augmente avec la concentration en  $\text{Br}_2$  et en  $\text{H}_2$ ;
- la vitesse de réaction diminue avec la concentration en  $\text{HBr}$ .

#### Effet qualitatif de la concentration

En général, la vitesse d'une réaction chimique augmente avec la concentration des réactifs.

L'hydrogénation du dibrome est un exemple de réaction sans ordre. La grande majorité des réactions chimiques n'admet pas d'ordre.

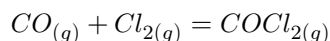
### 2.2 Réaction admettant un ordre

#### Objectif(s)

— Savoir écrire la loi cinétique d'une réaction admettant un ordre. Savoir reconnaître si une réaction admet un ordre.

#### 2.2.1 Loi cinétique d'une réaction admettant un ordre

➔ **Exemple :**



La loi cinétique de cette réaction prend la forme particulière :  $v = k[\text{Cl}_2][\text{CO}]^{\frac{3}{2}}$ . L'ordre partiel  $\alpha_{\text{CO}}$  de la réaction par rapport à  $\text{CO}$  vaut  $\frac{3}{2}$ , l'ordre partiel  $\alpha_{\text{Cl}_2}$  de la réaction par rapport à  $\text{Cl}_2$  vaut 1. L'ordre global de la réaction vaut  $q = \alpha_{\text{CO}} + \alpha_{\text{Cl}_2} = \frac{5}{2}$ .

2. Nous ne considérons pas ici les catalyseurs, l'influence du solvant...

**Ordre d'une réaction**

Soit la réaction chimique d'équation :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

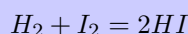
On dit que cette réaction admet un ordre si sa loi cinétique peut se mettre sous la forme :

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}$$

- $[A_i]$  est la concentration de l'espèce chimique  $A_i$ ,
- $k$  est la constante de vitesse de la réaction dépendant de la température et de la réaction chimique,
- $\alpha_i$  l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce chimique  $A_i$ ,
- $q = \sum_i \alpha_i$  est l'ordre global de la réaction.

**Application 4**

Soit la réaction d'hydrogénation du diiode :



Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à  $[H_2]$  et d'ordre 1 par rapport à  $[I_2]$ . Ecrire formellement la loi cinétique de cette réaction et calculer l'ordre total de la réaction.

**Réponse**

La loi cinétique de cette réaction est :  $v = k[I_2][H_2]$ . L'ordre total vaut  $q = \alpha_{H_2} + \alpha_{I_2} = 1 + 1 = 2$ .

**2.2.2 Cas particulier des réactions d'ordre 0, 1 et 2**

Expérimentalement, nous nous limiterons ou nous nous ramènerons à l'étude des réactions d'ordre 0, 1 et 2 ne dépendant que de la concentration d'un des réactifs :

- ordre 0 :  $v = k$  ;
- ordre 1 :  $v = k[A]$  ;
- ordre 2 :  $v = k[A]^2$ .

**3 Influence de la température****Objectif(s)**

! Savoir que la vitesse de réaction augmente avec la température. Connaître la loi d'Arrhenius.

**3.1 Effet qualitatif**

Au cours de la cuisson des aliments, les espèces chimiques les constituant subissent des transformations. Ces transformations sont d'autant plus rapides que la cuisson est réalisée à haute température. Au contraire, pour ralentir les réactions de décompositions naturelles de ces mêmes aliments, on les réfrigère ou on les congèle. Cet effet de la température sur la vitesse d'une réaction peut-être généralisé à toutes les réactions chimiques.

**Effet qualitatif de la concentration**

La vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température.



### Ordre de grandeur

$$T' = T + \Delta T, \Delta T \sim 10 \text{ K} \Rightarrow v(T') \approx 2v(T)$$

En ordre de grandeur, la vitesse de réaction double chaque fois que la température augmente de 10 K.

## 3.2 Loi d'Arrhénius : énergie d'activation

Une étude de la vitesse de différentes réactions chimiques en fonction de la température a permis à Arrhénius de déterminer la loi empirique (1889) suivante :

$$\frac{d \ln(k(T))}{dT} = \frac{E_A(T)}{RT^2}$$

avec  $k(T)$  la constante de vitesse,  $E_A$  l'énergie d'activation de la réaction et  $R$  la constante du gaz parfait.

Sur une plage de température assez faible ( $\sim 50 \text{ K}$ ), on peut considérer  $E_A$  comme constante. La loi s'intègre alors facilement donnant une dépendance exponentielle de la constante de vitesse avec la température.

### Loi d'Arrhénius

La dépendance de la constante de vitesse d'une réaction chimique avec la température est donnée par :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

avec  $k(T)$  la constante de vitesse,  $E_A$  l'énergie d'activation de la réaction et  $R$  la constante du gaz parfait.

Plus la température est élevée, plus la constante de vitesse est élevée : on retrouve bien l'effet qualitatif de la température sur la vitesse de réaction.

Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la constante de vitesse est faible : les réactions lentes sont associés à une grande énergie d'activation les réactions rapides sont associés à une faible énergie d'activation. De plus, les réactions à grande énergie d'activation ont une vitesse plus sensible à la température.

### Ordre de grandeur

Energie d'activation d'une réaction :  $E_A \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Loi d'Arrhénius



<https://vimeo.com/davidmalka/ch53>

*La loi d'Arrhénius est empirique. Toutes les réactions ne vérifient pas cette loi.*

## 3.3 Approche microscopique des facteurs cinétiques\*

### Approche microscopique des facteurs cinétiques cinétiques\*



<https://vimeo.com/davidmalka/ch54>

## 4 Etude expérimentale

Dans ce paragraphe, on montre comment savoir expérimentalement si une réaction admet un ordre et, si oui, comment déterminer cet ordre : on utilise la *méthode différentielle* et/ou la *méthode intégrale*.

Nous nous restreignons au loi cinétique du type :  $v = k[A]^q$  avec  $q = 0$ ,  $q = 1$  ou  $q = 2$ . En général, les lois cinétiques sont plus complexes mais nous verrons ensuite comment se ramener expérimentalement à une loi de cette forme (*méthode de la dégénérescence de l'ordre* et *méthode du mélange stœchiométrique*).

### 4.1 Détermination de l'ordre d'une réaction

#### 4.1.1 Méthode différentielle



##### Objectif(s)

Déterminer à partir de données expérimentales si une réaction admet un ordre à l'aide de la méthode différentielle. Le cas échéant, évaluer l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse par un ajustement des points expérimentaux.



##### Détermination de l'ordre d'une réaction par la méthode différentielle



<https://vimeo.com/davidmalka/ch55>

On suppose que la réaction admet un ordre mais on n'a aucune idée sur sa valeur. Alors<sup>3</sup> :

$$v = k[A]^q \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$$

1. On mesure  $[A](t)$ .
2. On en déduit  $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$  par dérivation numérique de  $[A](t)$ .
3. On trace alors la courbe représentative de la fonction  $\ln(v) = f(\ln([A](t)))$ .
4. Si la courbe n'est pas une droite, la réaction n'admet pas d'ordre (fig.1(a)).
5. Si la courbe peut-être modélisée par une droite alors la réaction admet un ordre (fig.1(b)) et :
  - le coefficient directeur est l'ordre  $q$  de la réaction,
  - l'ordonnée à l'origine vaut  $\ln k$  : on en déduit la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

#### 4.1.2 Méthode intégrale



##### Objectif(s)

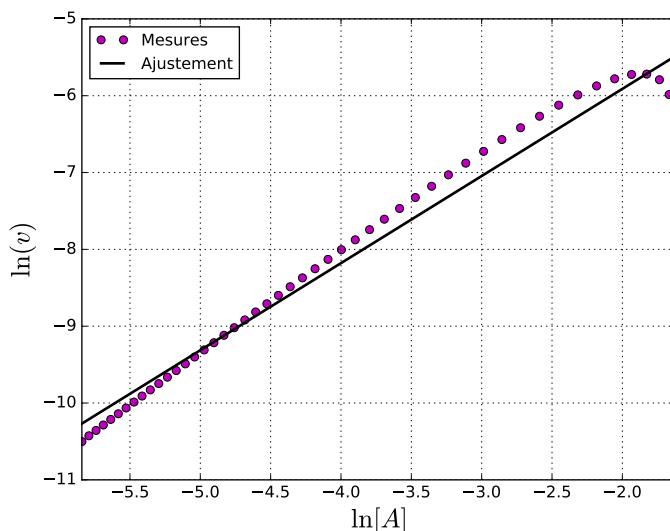
Savoir écrire l'équation différentielle vérifiée par la concentration d'une espèce chimique mise en jeu dans une réaction. Savoir déterminer l'évolution de la concentration d'une espèce chimique au cours du temps par résolution de cette équation différentielle. Déterminer à partir de données expérimentales si une réaction admet un ordre supposé à l'aide de la méthode intégrale. Le cas échéant, évaluer la valeur de la constante de vitesse par un ajustement des points expérimentaux.

La méthode intégrale en bref :

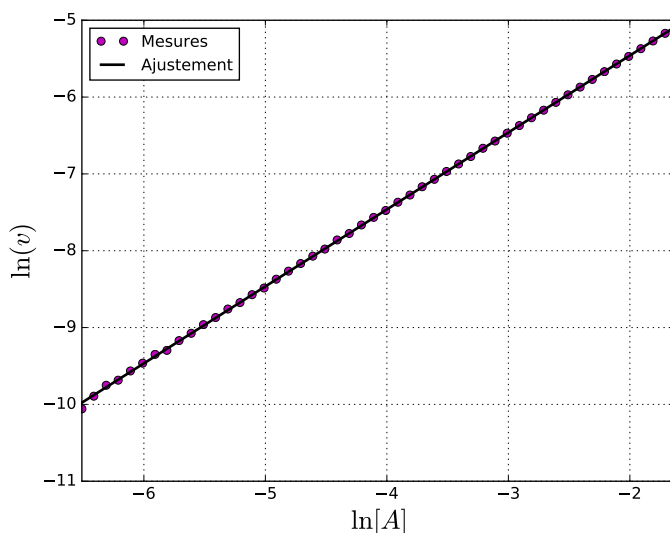
1. On mesure la concentration d'un réactif ou d'un produit  $[A](t)$  au cours du temps.
2. On suppose que la réaction admet un ordre et on émet une hypothèse sur sa valeur.
3. On teste ensuite cette hypothèse par un ajustement d'une certaine fonction de  $f([A])$  variant linéairement avec  $t$ . la fonction  $f$  dépend de l'ordre testé.

La méthode intégrale nécessite de connaître la loi intégrale  $[A](t)$  de la concentration de  $A$  au cours du temps. On examine, ici, les cas des réactions d'ordre 0, 1 et 2 de loi de vitesse  $v = k[A]^q$ .

<sup>3</sup> On manipule des logarithmes dont les arguments ne sont pas adimensionnés ce qui est peu rigoureux du point de vue dimensionnel. Les puristes corrigeront.



(a) La réaction n'admet pas d'ordre



(b) La réaction admet un ordre

FIGURE 1 – Détermination de l'ordre de la réaction par la méthode différentielle

**Hypothèse : la réaction est d'ordre 1**

Faisons l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1.

D'une part  $v = k[A]$ , d'autre part  $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$ , d'où :

$$\frac{d[A]}{dt} = \nu_A k[A]$$

Qui s'intègre entre 0 et  $t$  en la loi intégrale vérifiée par  $[A](t)$  (graphe fig.2) :

$$[A](t) = [A]_0 e^{\nu_A k t} (*)$$

On cherche une fonction de  $[A]$  affine par rapport au temps. En prenant le logarithme de (\*), on trouve :

$$\ln([A](t)) = \ln([A]_0) + \nu_A k t$$

On teste alors l'hypothèse, en modélisant la fonction  $\ln([A]) = f(t)$  par une droite.

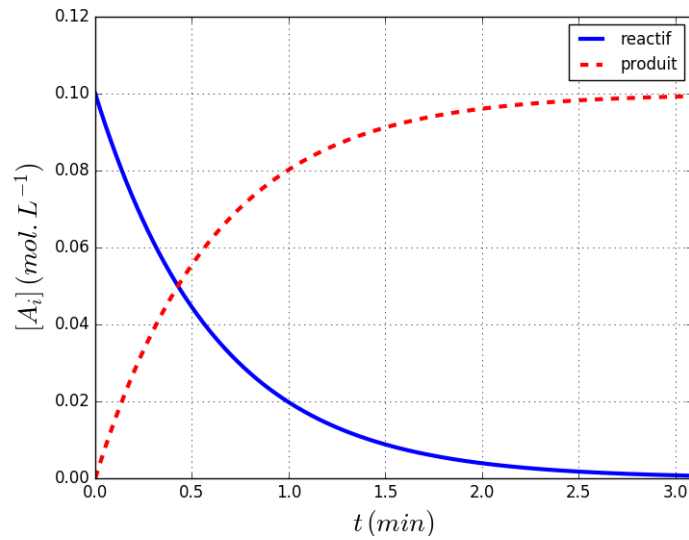
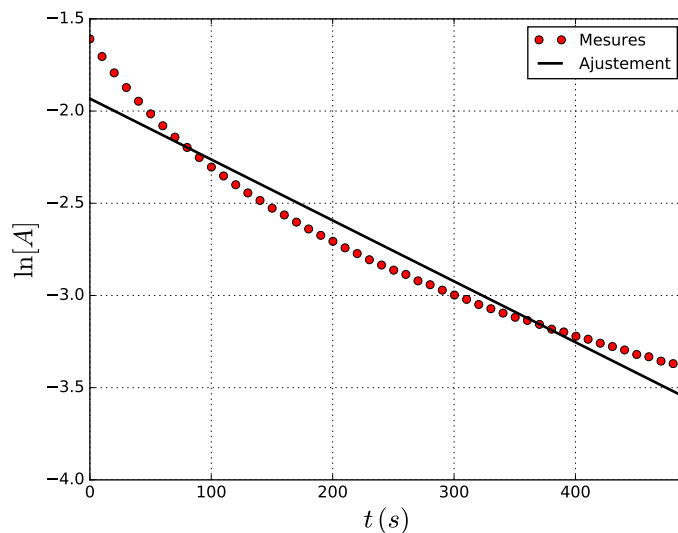
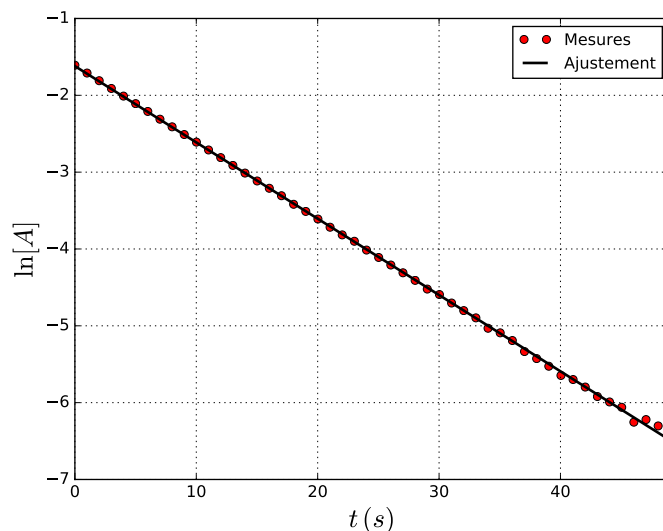


FIGURE 2 – Réaction d'ordre 1 : évolution de la concentration d'un réactif et d'un produit au cours du temps.

- si la modélisation est incorrecte (fig.3(a)), la réaction n'est pas d'ordre 1 ;
- si la modélisation est correcte (fig.3(b)), la réaction est d'ordre 1 et la pente de la droite donne la constante de vitesse  $k$ .



(a) La représentation graphique n'est pas une droite. L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est invalidée.



(b) La représentation graphique est une droite. L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est validée. La pente vaut alors  $a = k\nu_A$ . On mesure  $a \approx -0,10\text{s}^{-1}$

FIGURE 3 – Méthode intégrale : la réaction est-elle d'ordre 1? Ici  $A$  est un réactif de coefficient stoechiométrique algébrique  $-1$ .

### Hypothèse : la réaction est d'ordre 2



Expression intégrée de la concentration pour une réaction d'ordre 2



<https://vimeo.com/davidmalka/ch56>



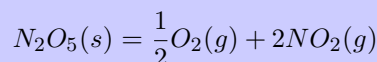
Détermination de l'ordre d'une réaction par la méthode intégrale



<https://vimeo.com/davidmalka/ch57>

**Hypothèse : la réaction est d'ordre 0****Application 5**

On considère la réaction :



En supposant que cette réaction est d'ordre 0 (de constante de vitesse  $k$ ), déterminer l'évolution de la concentration en dioxygène et en dioxyde d'azote

**Réponse**

Réaction d'ordre 0 :  $v = k$

Par définition :  $v = 2 \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$ .

D'où :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}k$$

Qui s'intègre facilement entre 0 et  $t$  en la loi intégrale vérifiée par  $[O_2](t)$  :

$$[O_2](t) = [O_2]_0 + \frac{1}{2}k.t$$

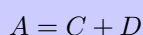
De même :

$$[NO_2](t) = [NO_2]_0 + 2k.t$$

Pour une réaction d'ordre 0, les concentrations des espèces chimiques mises en jeu varient linéairement avec le temps.

**Application 6**

On considère la réaction :



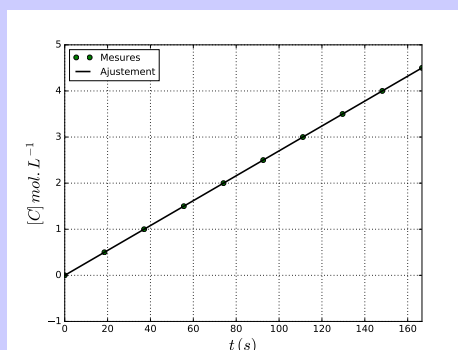
On enregistre l'évolution de la concentration de  $C$  au cours du temps.

$t$ s	0.	19.	37.	56.	74.	93.	111.	130.	148.	167.
$[C]$ , mol · L <sup>-1</sup>	0.	0.5	1.	1.5	2.	2.5	3.	3.5	4.	4.5

La réaction est-elle d'ordre 0? Si oui, déterminer la valeur de la constante de vitesse.

**Réponse**

La concentration de  $C$  varie linéairement au cours du temps.



Donc la réaction est bien d'ordre 0. La pente de la droite vaut  $0,027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Elle est égale à la constante de vitesse  $k\nu_C$ . Or  $\nu_C = 1$  donc  $0,027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

☞ Les réactions d'ordre 0 sont rares. Elles font a priori intervenir des phénomènes indépendants de la concentration des réactifs comme le contact entre phase dans les milieux hétérogènes.

### 4.1.3 Méthode du temps de demi-réaction

#### Objectif(s)

Savoir exprimer le temps de demi-réaction d'une réaction totale de loi cinétique  $v = k[A]^q$  pour  $q = 0$ ,  $q = 1$  ou  $q = 2$ . Déterminer l'ordre de réaction par évolution du temps de demi-réaction avec la concentration de  $A$ .

On suit toujours la cinétique de la réaction via le réactif  $A$ .

#### Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 0

On a montré que la loi intégrale d'une réaction d'ordre 0 s'écrivait :

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

en fonction d'une espèce chimique  $A$  mise en jeu de coefficient stœchiométrique algébrique  $\nu_A$ .

Par définition, le temps de demi-réaction, en supposant la réaction totale et  $A$  le réactif limitant, s'écrit :

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

Il vient donc :

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

$$\Leftrightarrow \tau_{\frac{1}{2}} = -\frac{[A]_0}{2k\nu_A}$$

Le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale en réactif  $[A]_0$ .

#### Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1

##### Application 7

Montrer que pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif  $[A]_0$  et s'écrit :

$$\tau_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln 2}{k\nu_A}$$

##### Réponse

Intégrer  $\frac{d[A]}{dt} = -k\nu_A[A]$  pour trouver  $[A](t)$  puis utiliser la définition du temps de demi-réaction.

#### Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 2

##### Application 8

Montrer que pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel de la concentration initiale en réactif  $[A]_0$  et s'écrit :

$$\tau_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{k\nu_A[A]_0}$$

**Réponse**

Intégrer  $\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$  pour trouver  $[A](t)$  puis utiliser la définition du temps de demi-réaction.

**Méthode du temps de demi-réaction**

Pour différentes valeurs de la concentration initiale  $[A]_0$  en réactif  $A$ , on mesure le temps de demi-réaction

$\tau_{\frac{1}{2}}$  :

- si  $\tau_{\frac{1}{2}}$  est proportionnel à  $[A]_0$  alors la réaction est d'ordre 0 ;
- si  $\tau_{\frac{1}{2}}$  est indépendant de  $[A]_0$  alors la réaction est d'ordre 1 ;
- si  $\tau_{\frac{1}{2}}$  est inversement proportionnel à  $[A]_0$  alors la réaction est d'ordre 2.

**4.2 Se ramener à une loi cinétique de la forme  $v = k[A]^q$** **4.2.1 Méthode de la dégénérescence de l'ordre****Objectif(s)**

- 1 Reconnaître ou choisir des conditions expérimentales de dégénérescence de l'ordre.

**Méthode de la dégénérescence de l'ordre**

<https://vimeo.com/davidmalka/ch58>

La méthode de la dégénérescence de l'ordre permet de se ramener une loi cinétique du type :  $v = k[A]^q$  :

1. Soit une réaction de loi cinétique  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ .
2. On introduit  $B$  en large excès :  $[B]_0 \gg [A]_0$ .
3. Au cours du temps  $[B](t) \approx [B]_0$ .
4. La loi cinétique apparente est alors :

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

5. On détermine alors  $\alpha$  par la méthode intégrale ou la méthode différentielle par exemple.
6. Pour déterminer  $\beta$ , on procède à une dégénérescence de l'ordre mais en introduisant  $A$  en large excès.
7. L'ordre global vaut alors  $\beta + \alpha$ .
8. On peut déterminer la constante de vitesse comme  $k = \frac{k_{app}}{[B_0]^\beta}$ .

**Méthode de dégénérescence de l'ordre**

La méthode de la dégénérescence de l'ordre consiste à introduire en large excès toutes les espèces chimiques supposées intervenir dans la loi cinétique de la réaction chimique sauf une espèce  $A$ . La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = k_{app}[A]^\alpha$$

avec  $\alpha$  ordre apparent de la réaction et  $k_{app}$  constante de vitesse apparente de la réaction.



### 4.2.2 Méthode du mélange stoechiométrique

1. Soit une réaction de loi cinétique  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ .
2. Un mélange est stoechiométrique si les quantités de réactifs initiales sont telles que :

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

où  $a$  et  $b$  sont les coefficients stoechiométriques absolues de  $A$  et  $B$ .

3. Dans ces conditions à chaque instant ultérieur :

$$\frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b}$$

4. La loi cinétique apparente est alors :

$$v = k_{app}[A]^q$$

avec  $q = \alpha + \beta$  l'ordre global et  $k_{app} = k \left(\frac{b}{a}\right)^\beta$

5. On détermine alors  $q$  par la méthode intégrale ou la méthode différentielle par exemple.

## 4.3 En pratique : suivi des concentrations

### 4.3.1 Méthodes chimiques



#### Trempe

On appelle *trempe* un refroidissement et une dilution brutale d'un milieu réactionnel. La trempe a pour effet de ralentir considérablement la ou les réactions chimiques dont le milieu réactionnel est le siège.

Principe de suivi chimique de la cinétique d'une réaction : à différentes dates  $t$ , on prélève un échantillon du milieu réactionnel et on réalise une trempe qui fixe les concentrations des espèces chimiques à leurs valeurs à  $t$ . On dose alors un réactif ou un produit  $A$  du milieu. On relève ainsi point par point la concentration  $[A](t)$  de cette espèce chimique.

### 4.3.2 Méthodes physiques

Principe général : on mesure en continu une grandeur physique dépendant de la concentration d'un réactif ou d'un produit  $A$  intervenant dans la réaction chimique. Exemples :

1. le  $pH$  pour les réaction acido-basique (pH-mètre),
2. la conductivité  $\sigma$  pour les espèces ioniques (conductimètre),
3. l'absorbance  $A$  d'une espèce colorée (spectrophotomètre),
4. potentiométrie (voltmètre)
5. pression pour un gaz (manomètre),
6. ...

On déduit de cette grandeur la concentration  $[A(t)]$ . Cette aspect sera développé davantage en TP et en TD.