

1 – CINÉTIQUE FORMELLE

LA CINÉTIQUE CHIMIQUE est l'étude de la vitesse des processus chimiques. Celle-ci peut être envisagée à deux niveaux : au niveau macroscopique et au niveau moléculaire. Dans le premier cas, on étudie la vitesse de transformation d'un très grand nombre de molécules prises globalement ; on parle de cinétique formelle, qui fait l'objet de ce chapitre. Dans le second cas, on s'intéresse à la vitesse à laquelle une molécule entre en réaction ; c'est l'étude du mécanisme de la réaction, qui sera traitée au chapitre suivant.

Les vitesses de réaction sont très variées. Certains processus se font en quelques picoseconde, comme l'émission d'un électron par la rhodopsine suite à l'absorption d'un photon, dans le mécanisme de la vision. D'autres ont des durées de l'ordre du million d'années ou davantage. La cinétique recouvre donc des processus dont la vitesse varie sur plus de 15 ordres de grandeur. Il est clair que les méthodes d'étude et les techniques mises en jeu doivent également être très variées.

L'influence sur la vitesse des paramètres expérimentaux (température et concentrations principalement) a été décrite et théorisée par Svante ARRHENIUS et Wilhelm OSTWALD à la fin du 19^e siècle. Ces travaux ont été l'aboutissement de nombreuses observations et expérimentations plus ou moins empiriques réalisés tout au long du siècle, principalement d'ailleurs dans le but de trouver des catalyseurs permettant d'accélérer les réactions. La découverte et l'amélioration continue de ceux-ci a permis l'essor de l'industrie chimique en Europe. La cinétique, et en particulier la catalyse, fait encore aujourd'hui l'objet de travaux considérables, dont l'objectif est de réaliser des réactions destinées à remplacer les procédés actuels, gourmands en énergie et en matière première non renouvelable, ou des synthèses asymétriques. On essaie par exemple de réaliser des combustibles à partir de la biomasse, ou de réaliser la photosynthèse artificielle en utilisant un catalyseur mimant la chlorophylle.



Svante ARRHENIUS (1853 - 1932)
chimiste suédois



Wilhelm OSTWALD (1859 - 1927)
chimiste germano-letton

Plan du chapitre

1	Vitesse de transformation des espèces chimiques	4
1.1	Cadre d'étude	4
1.2	Vitesse volumique d'apparition, vitesse volumique de disparition	4
1.3	Vitesse spécifique de réaction	6
2	Étude expérimentale de la vitesse d'une réaction	7
2.1	Méthodes d'étude	7
2.2	Les facteurs cinétiques	8
2.3	Ordre d'une réaction et constante de vitesse	8
3	Le facteur cinétique température	10
3.1	Influence de la température sur la vitesse	10
3.2	Loi empirique d'Arrhenius	10
3.3	Interprétation physique de l'énergie d'activation	11
3.4	Détermination expérimentale de l'énergie d'activation	11
4	Le facteur cinétique concentration ; lois cinétiques	13
4.1	Loi cinétique d'une réaction d'ordre nul	13
4.2	Loi cinétique d'une réaction du premier ordre	14
4.3	Loi cinétique d'une réaction du deuxième ordre	17
5	Méthodes de détermination de l'ordre	20
5.1	Méthode différentielle	20
5.2	Méthode intégrale	20
5.3	Détermination de l'ordre global à l'aide d'un mélange stœchiométrique	23
5.4	Détermination d'un ordre partiel par dégénérescence de l'ordre	24

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.4.1 Modélisation macroscopique : lois de vitesse et loi d'Arrhenius</p> <p>Vitesse volumique de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Temps de demi-vie d'un réactif. Vitesse volumique de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires). Temps de demi-réaction d'une transformation totale ou non.</p>	<p>Relier la vitesse volumique de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse volumique de réaction.</p>
<p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réaction avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</p> <p>Loi empirique d'Arrhenius et énergie d'activation.</p>	<p>Exprimer la loi de vitesse dans le cas d'une réaction chimique admettant un ordre, en se limitant strictement à des cas d'ordre 0, 1 ou 2 pour un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Déterminer un temps de demi-réaction à partir d'une loi de vitesse. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou par la méthode intégrale. Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, déterminer les ordres partiels, la constante de vitesse et l'énergie d'activation. Établir une loi de vitesse, déterminer des ordres partiels, la constante de vitesse et l'énergie d'activation à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</p>
<p>Facteurs cinétiques (concentration et température) en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.</p>	<p>Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.</p>

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Vitesse de transformation des espèces chimiques

1.1 Cadre d'étude

Dans le cadre du programme de BCPST, on s'intéresse exclusivement à la vitesse des réactions chimiques se déroulant en système fermé, c'est-à-dire pouvant échanger de l'énergie avec le monde extérieur, mais pas de matière. Dans tout le cours, les systèmes étudiés seront toujours de masse constante. Cela est évidemment limitatif, par rapport aux préoccupations des biologistes et des géologues, qui étudient des systèmes ouverts. Cela ne permet pas non plus d'étudier de nombreux processus industriels, qui se déroulent dans des réacteurs ouverts. Cependant, la mise en équation des processus en système fermé est nettement plus simple.

1.2 Vitesse volumique d'apparition, vitesse volumique de disparition

1.2.1 Définition

Considérons la réaction de dissociation du tétroxyde de diazote en phase gazeuse :



Le tétroxyde de diazote N_2O_4 , noté A, disparaît au cours du temps ; sa quantité dans le milieu réactionnel diminue selon une loi qui a généralement l'allure représentée ci-dessous.

Pendant un intervalle de temps très court dt , le nombre de moles de A varie d'une petite quantité dn_A qui est négative, puisque A disparaît. Le rapport dn_A / dt est donc une mesure de la vitesse de disparition de A. Géométriquement, elle s'interprète comme la pente de la tangente à la courbe. Il s'agit d'une vitesse instantanée, c'est-à-dire définie à un instant donné, puisque la pente de la courbe n'est pas la même à tous les instants.

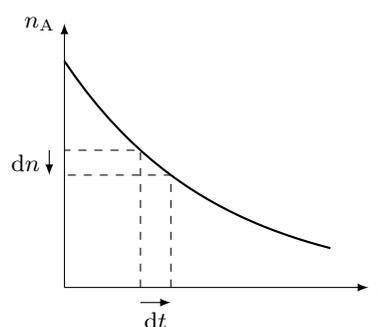


FIGURE 1 – Disparition d'un réactif.

Pour des raisons de commodité, on choisit de définir la vitesse de disparition de sorte qu'elle soit positive, ce qui se fait aisément en ajoutant un signe négatif, soit $-dn_A / dt$.

D'autre part, la définition précédente n'est pas satisfaisante pour une raison fondamentale. Supposons qu'on considère un volume V contenant à l'état initial n_0 moles de N_2O_4 , et d'autre part un volume $2V$ contenant à l'état initial $2n_0$ moles de N_2O_4 . Dans les mêmes conditions (même température, même pression, etc), il est évident que dans le même intervalle de temps, il aura disparu 2 fois plus de N_2O_4 dans le deuxième cas que dans le premier. En effet, le volume $2V$ peut être vu comme la juxtaposition de 2 volumes V .

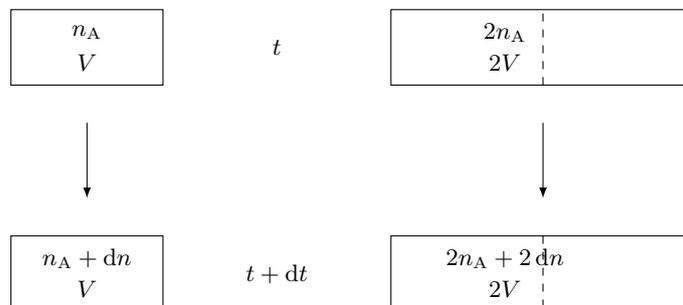


FIGURE 2 – Influence du volume sur la vitesse.

La vitesse de disparition de N_2O_4 est évidemment la même dans les deux cas, puisqu'il se déroule la même réaction dans les mêmes conditions. Il est donc nécessaire de rapporter la variation temporelle de la quantité de matière à l'unité de volume. On définit alors la **vitesse volumique de disparition** :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} \quad (1)$$

Dans le cas où le volume est constant, on peut le rentrer dans la dérivée. On obtient alors l'expression définitive de la vitesse de disparition, valable pour un système fermé de volume constant :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{d(n_A/V)}{dt} \quad \text{soit} \quad \boxed{v_{\text{disp A}} = -\frac{d[A]}{dt}} \quad (2)$$

Par un raisonnement analogue, on définit la vitesse volumique d'apparition de B, valable pour un système fermé de volume constant :

$$\boxed{v_{\text{app B}} = +\frac{d[B]}{dt}} \quad (3)$$

Les vitesses volumiques d'apparition et de disparition ont pour unité légale la $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Graphiquement, elles correspondent à la pente de la courbe donnant la concentration en fonction du temps.

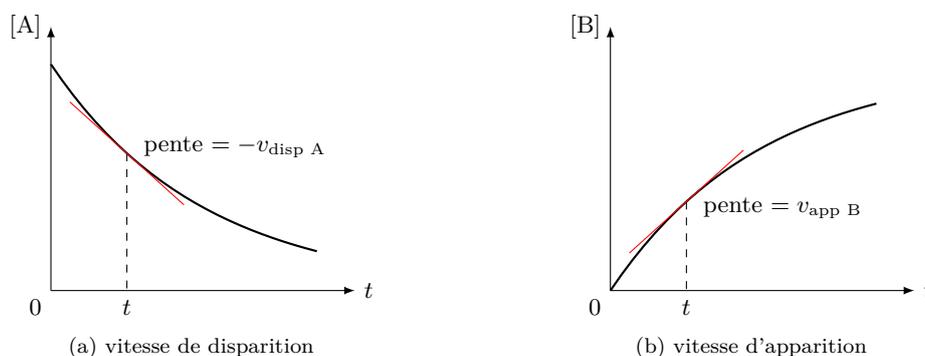


FIGURE 3 – Détermination graphique des vitesses d'apparition et de disparition.

1.2.2 Que signifie la vitesse ?

L'utilisation du terme « vitesse » pour parler de l'évolution de la quantité d'une espèce au cours du temps est une spécificité française. En Anglais, le terme utilisé est *rate*, et le symbole associé est d'ailleurs *r* et non *v*.

Le terme « vitesse » est imagé, mais quelque peu trompeur. Si on étudie un système ouvert, comme une cellule, et qu'on suit la quantité d'une espèce au cours du temps. Elle évolue *a priori* sous l'effet de deux phénomènes différents :

- des échanges de cette espèce entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, soit des entrées et sorties sans qu'aucun processus chimique n'intervienne,
- des apparitions ou des disparitions dans des réactions chimiques à l'intérieur de la cellule.

Or, les échanges entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, autrement dit le passage à travers la surface membranaire, se mesure par un flux (de diffusion ou de migration). En conséquence, ce qui est appelé la « vitesse » de disparition ou d'apparition correspond à un flux de transformation, qui peut se sommer à d'autres types de flux qui modifient la quantité d'une espèce dans un système.

1.2.3 Temps de demi-vie d'un réactif

On appelle temps de demi-vie d'un réactif le temps au bout duquel sa quantité est égale à la moyenne de sa valeur initiale et de sa valeur finale. C'est la durée au bout de laquelle la quantité de réactif consommée est égale à la moitié de la quantité consommée entre le début de la réaction et l'état d'équilibre.

Si la réaction est totale, le temps de demi-vie du réactif est le temps au bout duquel sa quantité est divisée par 2.

1.3 Vitesse spécifique de réaction

1.3.1 Définition

Dans le cas de la réaction précédente $A \rightarrow 2B$, il se forme deux fois plus de B par unité de temps qu'il ne disparaît de A, comme le montre le tableau d'avancement écrit entre l'instant initial et une date quelconque :

	A	\rightarrow	2B
$t = 0$	C_0		0
t	$C_0 - y$		$2y$

Il en résulte que $v_{\text{appB}} = 2v_{\text{dispA}}$. On désire définir une vitesse unique pour une réaction. On a vu précédemment, que l'avancement chimique est un paramètre permettant de quantifier l'évolution d'une réaction, indépendamment des espèces mises en jeu. Par définition, la vitesse volumique spécifique d'une réaction est :

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

Dans le cas où le volume du milieu réactionnel est constant, on peut rentrer le volume dans la dérivée, et faire apparaître l'avancement volumique y ; la **vitesse volumique spécifique** dans le cas d'un **système fermé de volume constant** est finalement :

$$\boxed{v = \frac{dy}{dt}} \quad (4)$$

Cette vitesse est indépendante des nombres stœchiométriques et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle est donc la même quel que soit le composé dont on étudie la vitesse de formation ou d'apparition¹.

1.3.2 Relation avec les vitesses de disparition et d'apparition

Effectuons un tableau d'avancement à volume constant pour une réaction mettant en jeu des coefficients stœchiométriques quelconques, et à partir d'un état initial quelconque :

	αA	\rightarrow	βB
$t = 0$	C_1		C_2
t	$C_1 - \alpha y$		$C_2 + \beta y$

1. Attention! Les énoncés des exercices demandent soit la vitesse de la réaction, soit la vitesse d'apparition ou de disparition d'une des espèces en réaction. Il faut lire attentivement le sujet et répondre à la question posée.

Exprimons la vitesse d'apparition de B en fonction de l'avancement volumique, en se rappelant que C_2 et β sont des constantes :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d(C_2 + \beta y)}{dt} = \frac{dC_2}{dt} + \frac{d(\beta y)}{dt} = \beta \frac{dy}{dt} = \beta v$$

Le composé B étant un produit, son nombre stœchiométrique algébrique est $\nu_B = \beta$. On a donc finalement : $v_{\text{app B}} = d[\text{B}]/dt = \nu_B v$. Procédons maintenant de même pour A. Comme C_1 et α sont des constantes, la vitesse de disparition de A vaut :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d(C_1 - \alpha y)}{dt} = \alpha v$$

Comme A est un réactif, son nombre stœchiométrique algébrique vaut $\nu_A = -\alpha$, donc : $v_{\text{disp A}} = -d[\text{A}]/dt = -\nu_A v$. En définitive, pour n'importe quelle espèce A_j intervenant dans la réaction étudiée avec un nombre stœchiométrique algébrique ν_j , la vitesse spécifique de réaction est :

$$v = \frac{1}{\nu_j} \times d[A_j] t \quad (5)$$

1.3.3 Temps de demi-réaction

On appelle **temps de demi-réaction** le temps au bout duquel l'avancement de la réaction parvient à la moitié de sa valeur finale.

Pour une transformation mettant en jeu une seule réaction, les temps de demi-vie des réactifs et le temps de demi-réaction sont égaux.

2 Étude expérimentale de la vitesse d'une réaction

2.1 Méthodes d'étude

Dans la plupart des cas, la vitesse d'une réaction est étudiée en mesurant les variations au cours du temps d'une grandeur directement liée à la concentration d'une espèce (réactif ou produit). Cette grandeur peut être la concentration elle-même (mesurée par dosage chimique ou à l'aide d'une électrode), l'absorbance, la conductivité, etc. À l'issue de ce travail expérimental, on dispose d'un tableau de valeurs donnant une concentration au cours du temps.

Il faut en tirer des renseignements pertinents. Le travail le plus complet consiste à tracer la courbe donnant la concentration en fonction du temps. La vitesse instantanée (apparition ou disparition) est évaluée à l'aide de la tangente à la courbe à un instant t . Cette méthode est longue et fastidieuse, mais naturellement facilitée par un traitement informatique.

On peut souvent tirer des renseignements intéressants en mesurant uniquement la vitesse initiale de la réaction, c'est-à-dire la vitesse aux premiers instants de la réaction. C'est particulièrement indiqué lorsqu'on étudie une réaction dont la durée globale est longue².

Enfin, il est également possible d'utiliser la méthode des perturbations : on provoque une perturbation dans un système à l'équilibre, par exemple en augmentant la température de quelques degrés en un temps extrêmement bref (par exemple une milliseconde voire moins) ; on étudie alors la vitesse à laquelle le système revient à l'équilibre.

2. Pour des réactions dont la durée est de l'ordre de centaines voire de milliers d'années, c'est évidemment la seule méthode possible. C'est le cas par exemple de l'étude de la dégradation du combustible nucléaire usé qu'on envisage de stocker pour des milliers d'années dans des entrepôts souterrains.

2.2 Les facteurs cinétiques

Plusieurs facteurs influent sur la vitesse d'une réaction ; on les appelle les **facteurs cinétiques**. Les deux facteurs cinétiques les plus importants sont la **concentration**, et la **température**. Généralement la vitesse augmente si les concentrations des réactifs augmentent. Par ailleurs, la plupart du temps, la vitesse augmente avec la température ; ainsi une étincelle ou une augmentation brutale de la température peuvent faire démarrer une réaction (initiation d'une réaction). À l'inverse, on peut bloquer le déroulement d'une réaction en refroidissement brutalement le milieu réactionnel, c'est le phénomène de **trempe**. Les aliments sont conservés au froid car les réactions de putréfaction sont fortement ralenties. Concentration et température sont des facteurs cinétiques qui interviennent sur la vitesse d'une très grande majorité de réactions³.

Il existe d'autres facteurs cinétiques⁴, moins généraux, mais qui peuvent s'avérer cruciaux dans certaines situations :

- l'éclairement dans le cas où les réactions sont initiées par la lumière ;
- l'état de surface (nature chimique et morphologie), en particulier l'état de division (taille des grains), dans les réactions faisant intervenir des réactifs solides (plus les réactifs sont en grains petits, plus la surface de contact avec les autres réactifs est grande, et plus la vitesse est grande) ;
- les variétés allotropiques, c'est-à-dire l'ordonnement des atomes dans les cristaux (le carbone est très réactif sous forme de graphite, et chimiquement inerte sous forme de diamant) ;
- les catalyseurs ou les inhibiteurs de réaction ;
- divers paramètres chimiques, par exemple le pH pour les réactions enzymatiques, la nature du solvant ou encore la présence d'ions spectateurs dans la solution.

2.3 Ordre d'une réaction et constante de vitesse

Dans cette partie, on présente des constatations expérimentales relatives à la vitesse à laquelle une réaction se déroule, autrement dit des lois empiriques modélisant la cinétique des réactions. On verra au chapitre suivant que ces lois peuvent donner des informations sur les processus qui ont lieu à l'échelle moléculaire.

2.3.1 Réaction avec ordre

On constate expérimentalement que certaines réactions ont une vitesse spécifique qui peut s'écrire sous la forme :

$$v = k [A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} \dots [A_p]^{m_p}$$

où A_1 , A_2 , etc sont des réactifs de la réaction (et éventuellement, mais plus rarement, des produits). Ceci peut encore s'écrire :

$$v = k \prod_{j=1}^p [A_j]^{m_j} \quad (6)$$

L'exposant m_j est appelé l'**ordre partiel** par rapport à A_j . C'est un nombre entier ou fractionnaire (il est alors la plupart du temps demi-entier). Il est le plus souvent positif, mais peut parfois être négatif. Les valeurs usuelles de m_j sont comprises entre -1 et 2 , voire 3 . Un ordre partiel peut être nul ; la concentration du composé correspondant n'est alors pas un facteur cinétique⁵. La somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction :

$$m = \sum_{j=1}^p m_j$$

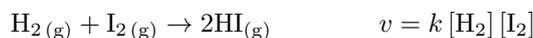
3. Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la concentration et de la température.

4. Ces facteurs ne sont pas au programme. Néanmoins, on évoquera l'influence des catalyseurs au chapitre suivant.

5. Les ordres partiels sont liés au mécanisme réactionnel, c'est-à-dire à la façon dont les composés réagissent au niveau moléculaire, ainsi qu'on le verra dans le prochain chapitre. Ce mécanisme est souvent beaucoup plus complexe que ne le laisse supposer l'équation-bilan.

Le paramètre k est appelé la **constante de vitesse** de la réaction. C'est une grandeur caractéristique de la réaction ; elle est **toujours positive**. Elle ne dépend que de la température ; c'est donc k qui modélise le facteur cinétique température. L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction. En effet, la vitesse est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\prod [A_j]^{m_j}$ est homogène à une concentration à la puissance m . La constante de vitesse est donc en $\text{L}^{m-1} \text{mol}^{-(m-1)} / \text{s}$.

Par exemple, pour la réaction de formation de l'iodure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du diiode, des mesures expérimentales ont permis d'établir la vitesse suivante :

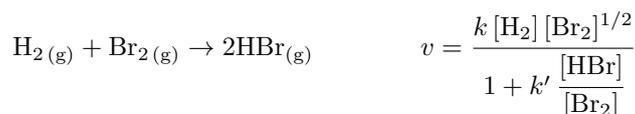


Les ordres partiels sont 1 par rapport au diiode et 1 par rapport au dihydrogène, soit un ordre global de 2. L'ordre partiel par rapport à l'iodure d'hydrogène est 0. La constante de vitesse est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est très important de bien comprendre que les ordres partiels sont totalement indépendants des coefficients stœchiométriques de la réaction. En effet, les coefficients stœchiométriques peuvent être arbitrairement multipliés par une constante, alors que les ordres partiels sont des données de l'expérience sur lesquelles le manipulateur n'a pas prise ⁶.

2.3.2 Réaction sans ordre

Il existe des réactions dont la loi de vitesse ne peut pas s'écrire sous la forme donnée par la relation (6). Par exemple, on a déterminé expérimentalement la loi de vitesse de la formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome :



Cette réaction est sans ordre dans le cas général ; on dit qu'elle est **sans ordre courant** ⁷. Elle a cependant un **ordre initial** ; en effet, aux premiers instants de la réaction, il n'y a pas de bromure d'hydrogène, soit $[\text{HBr}] = 0$, et la vitesse initiale se réduit à :

$$v_0 = k [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$$

L'ordre global initial est 3/2 ; les ordres partiels initiaux sont 1 par rapport au dihydrogène et 1/2 par rapport au dibrome. Cette loi de vitesse est particulière à la réaction considérée. D'autres réactions sans ordre ont des lois de vitesse de forme différente. Dans tous les cas, la loi de vitesse est une conséquence du déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire.

6. S'il y avait un lien direct entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels, il suffirait de multiplier les coefficients stœchiométriques par 10^3 dans l'équation-bilan, pour augmenter la vitesse de la réaction d'un facteur 10^3 ou plus, ce qui est évidemment absurde !

7. Cette expression doit être entendue dans le sens de « au cours de la réaction ».

3 Le facteur cinétique température

3.1 Influence de la température sur la vitesse

On constate que, dans le cas général, la vitesse d'une réaction augmente quand la température augmente. Travailler à chaud permet donc généralement de diminuer le temps nécessaire pour effectuer une réaction. Ainsi, on travaille souvent à reflux du solvant en chimie organique, c'est-à-dire à la température maximale possible dans le solvant (liquide) considéré. De même, on peut diminuer le temps de cuisson en utilisant un autocuiseur (type cocotte-minute™) dans lequel la température d'ébullition de l'eau est plus élevée que sous la pression atmosphérique.

Il existe cependant des exceptions, rares, à cette constatation. Par exemple, la réaction : $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ est plus rapide à basse température. Les réactions enzymatiques constituent un cas particulier, puisqu'il existe une température à laquelle la vitesse est maximale. Au-dessous de cette température, la vitesse augmente avec la température de façon classique, au-dessus, elle diminue car l'enzyme commence à être dénaturée.

À l'inverse, on peut ralentir la vitesse d'un processus réactionnel en diminuant la température. Une forte diminution de température visant à arrêter une réaction s'appelle une **trempe**. C'est par exemple ce qu'on fait lors de la fabrication du verre : le silicate fondu est refroidi très rapidement pour que la réaction de cristallisation ne puisse pas se faire et que le matériau reste amorphe et donc transparent. La conservation des aliments au réfrigérateur ou au congélateur a pour but de ralentir ou de quasiment arrêter le métabolisme des micro-organismes.

3.2 Loi empirique d'Arrhenius

Svante ARRHENIUS⁸ a établi que pour beaucoup de réactions chimiques, la constante de vitesse k varie avec la température selon une loi de la forme :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température exprimée en K. Le paramètre A , appelé **facteur de fréquence** ou facteur préexponentiel, est un nombre positif indépendant de la température⁹. Il est relié de façon complexe à l'arrangement géométrique des molécules les unes par rapport aux autres lors de la réaction.

Le paramètre E_a est l'**énergie d'activation** de la réaction. C'est une grandeur **toujours positive**, caractéristique de la réaction, homogène à une énergie molaire (son unité est donc le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). En première approximation, l'énergie d'activation est indépendante de la température. Ceci n'est cependant pas tout à fait exact, surtout si on s'intéresse à des plages de températures étendues¹⁰.

8. Svante ARRHENIUS (1859 - 1927) est un chimiste suédois récompensé par le prix Nobel de chimie en 1903, pour ses travaux sur la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions issues de la dissolution d'un sel. Il a montré que la dissociation des anions et des cations n'est pas le résultat d'une réaction électrochimique mais est due au caractère fortement dissociant de l'eau. ARRHENIUS est également connu pour avoir énoncé le principe de l'effet de serre atmosphérique en relation avec le taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Même si ses calculs se sont avérés faux, son intuition était remarquable. Il a aussi proposé une loi mettant en relation le nombre d'espèces dans une zone géographique donnée avec la surface de celle-ci, loi qui s'avère efficace pour décrire les populations de certaines espèces dans les territoires insulaires. Toujours en biologie, il a émis l'hypothèse que la vie sur Terre pourrait être le résultat d'un ensemencement à partir de l'espace, théorie très sérieusement soutenue par certains scientifiques aujourd'hui. Enfin, il a participé au programme de stérilisation forcée des personnes handicapées pour l'amélioration de la race humaine, qui a été officiellement mené par la Suède dans les années 1930.

9. Son unité est la même que celle de k , et dépend donc de l'ordre global de la réaction.

10. La dépendance de l'énergie d'activation avec la température est hors-programme. En BCPST, on considère que E_a est la même à toute température. On peut généraliser la relation d'Arrhenius au cas où l'énergie d'activation dépend de la température :

$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a(T)}{RT^2}$. La variation de k avec T s'obtient en effectuant une intégration, qui nécessite de connaître la loi de variation de E_a avec T . Dans la pratique, on suit la démarche inverse : connaissant les valeurs de k en fonction de T , on en déduit la loi de variation de E_a avec T . Notons que la relation d'Arrhenius peut se retrouver en intégrant la relation précédente dans le cas où E_a est indépendant de T , après séparation des variables : $d \ln k = \frac{E_a}{R} \times \frac{dT}{T^2}$ qui conduit à : $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + L$, où L est une constante

d'intégration. Il est toujours possible d'écrire L sous la forme $L = \ln A$ (il suffit de prendre $A = e^L$). On a alors : $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

soit $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

3.3 Interprétation physique de l'énergie d'activation

On peut tout d'abord remarquer que la relation d'Arrhenius interprète l'augmentation de vitesse avec la température : comme E_a et R sont positifs, une augmentation de T entraîne une diminution de E_a/RT , soit une augmentation de $-E_a/RT$, et donc une augmentation de k .

Afin d'interpréter physiquement l'énergie d'activation, faisons l'expérience de pensée suivante : on suppose qu'on puisse augmenter arbitrairement E_a pour une réaction donnée, A restant inchangé. Pour que la vitesse reste la même, il faut que E_a/RT reste le même, c'est-à-dire qu'on compense l'augmentation de E_a par une augmentation de T . Autrement dit, une augmentation de E_a nécessite un apport supplémentaire d'énergie de la part du manipulateur, s'il veut garder la vitesse constante. L'énergie d'activation s'interprète alors comme une **barrière d'énergie** que le système doit franchir pour passer des réactifs aux produits. Cette barrière est franchie d'autant plus aisément qu'on fournit de l'énergie (ici sous forme d'énergie thermique) au système.

Une réaction ne peut se faire à température ambiante avec une vitesse notable que si son énergie d'activation est peu élevée. C'est le cas de la réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$, pour laquelle $E_a = 23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En revanche, la réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ a pour énergie d'activation $E_a = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et ne peut se faire qu'à condition de chauffer assez fortement.

Certaines réactions ont des énergies d'activation si élevées qu'elles ne se font qu'à une vitesse infiniment lente... c'est-à-dire qu'elles n'ont pas lieu. C'est le cas de la transformation allotropique du diamant en graphite.

Concernant l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation des réactions usuelles, on peut retenir que :

- E_a est typiquement de l'ordre de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (c'est un ordre de grandeur : certaines réactions sont des énergies d'activation 10 fois plus faibles, ou 10 fois plus grandes),
- une réaction ne peut avoir lieu à température ambiante avec une vitesse notable que si E_a est de l'ordre de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou moins.

3.4 Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

3.4.1 Cas où on sait que la loi d'Arrhenius est suivie

Si on sait que la réaction suit la loi d'Arrhenius, alors l'expression (7) est admise, et il reste à déterminer les deux inconnues A et E_a . Pour cela, il suffit de connaître la constante de vitesse à deux températures différentes.

Déterminons l'énergie d'activation d'une réaction qui suit la loi d'Arrhenius, pour laquelle on a déterminé les deux valeurs de la constante de vitesse :

- $k_1 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $T_1 = 20^\circ\text{C}$,
- $k_2 = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $T_2 = 50^\circ\text{C}$.

Écrivons la relation d'Arrhenius à ces deux vitesses, et divisons membre à membre pour éliminer le facteur de fréquence :

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= A e^{-E_a/RT_1} \\ k_2 &= A e^{-E_a/RT_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)$$

Linéarisons l'expression en prenant le logarithme, et extrayons E_a :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

En n'oubliant pas d'utiliser les températures en kelvin, on obtient : $E_a = 27,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.4.2 Cas où on ne sait pas que la loi d'Arrhenius est suivie

Dans le cas où on ignore si la réaction étudiée suit la loi d'Arrhenius, il faut le mettre en évidence avant de pouvoir utiliser la relation (7). La relation d'Arrhenius est une loi exponentielle qu'il est difficile d'exploiter sous cette forme. On peut cependant linéariser la relation en prenant le logarithme népérien dans chaque membre de (7) :

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

Il apparaît donc que, si la réaction suit la loi d'Arrhenius, alors la grandeur $\ln k$ varie en fonction de $1/T$ selon une loi affine. À partir d'un tableau de valeurs expérimentales donnant k pour différentes valeurs de T , le tracé de $\ln k$ en fonction de $1/T$ permet :

- de vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius (les points expérimentaux sont alors alignés) ;
- de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation, à partir de la valeur de la pente de la droite, qui vaut $-E_a/R$;
- d'estimer la valeur du facteur de fréquence, grâce à l'ordonnée à l'origine, qui vaut $\ln A$.

Notons que les mesures de k en fonction de T sont souvent peu précises, surtout si on ne dispose pas de matériel permettant de très bien contrôler la température ; en conséquence, pour prouver la compatibilité des données avec la loi d'Arrhenius, il est indispensable de raisonner avec les barres d'incertitude des mesures.

On mesure la constante de vitesse d'une réaction à différentes températures. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant. On veut montrer que ces valeurs montrent que la réaction suit la loi d'Arrhenius et trouver la valeur de l'énergie d'activation.

T (K)	773	786	797,5	810	824	834
k (min^{-1})	0,163	0,295	0,419	0,816	1,49	2,22

On sait que si la loi d'Arrhenius est suivie, alors $\ln k$ varie de façon affine avec $1/T$. Plaçons les valeurs du tableau sur un graphique donnant $\ln k$ en fonction de $1/T$.

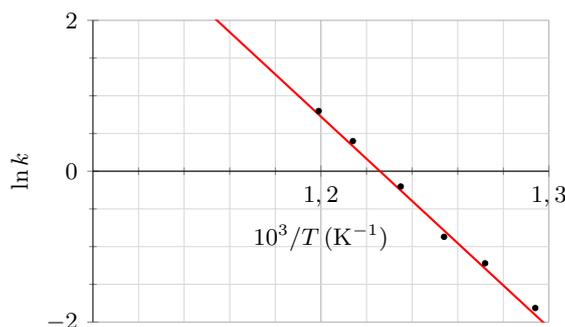


FIGURE 4 – Vérification de la loi d'Arrhenius.

Les points sont raisonnablement bien alignés, ce qui montre que la réaction suit la relation d'Arrhenius. À l'aide d'une régression linéaire, on obtient les paramètres de la meilleure droite passant par les points expérimentaux :

- l'ordonnée à l'origine vaut $\ln A = 34,3$, d'où on déduit $A = 8,1 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$,
- le coefficient directeur est $-E_a/R = -27980$, soit $E_a = 233 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4 Le facteur cinétique concentration ; lois cinétiques

Dans toute cette partie, on considère une réaction d'équation-bilan : $\alpha A \rightarrow$ produits, qui admet un ordre m connu. On appelle **loi de vitesse** ou **loi cinétique** l'équation donnant l'évolution d'une concentration au cours du temps. Son établissement se fait en résolvant l'équation différentielle du premier ordre à coefficients constants, obtenue en égalant deux expressions de la vitesse ; d'une part sa définition en fonction de $[A]$ et d'autre part son expression en fonction de $[A]$ connaissant l'ordre :

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

4.1 Loi cinétique d'une réaction d'ordre nul

4.1.1 Réactions d'ordre zéro

Si une réaction est d'ordre nul, c'est que les concentrations ne sont pas des facteurs cinétiques. Dans la plupart des cas, cela est dû au fait que l'influence des concentrations sur la vitesse est masquée du fait d'un autre facteur qui limite la vitesse. Un exemple typique est une réaction qui se déroule sur la surface d'un catalyseur solide : c'est alors la place disponible sur la surface qui limite la réaction, et ajouter des réactif n'augmente pas la vitesse. Une réaction enzymatique qui fonctionne dans des conditions de saturation est également d'ordre 0 : l'ajout de réactifs n'augmente pas la vitesse, puisque tous les sites de l'enzyme sont occupés.

4.1.2 Établissement de la loi cinétique

Considérons une réaction de la forme : $\alpha A \rightarrow$ produits, qui soit d'ordre 0. La vitesse est alors de la forme : $v = k[A]^0 = k$; elle est constante. En utilisant la définition de la vitesse (relation (5)), on obtient l'équation différentielle du premier ordre à coefficients constants vérifiée par $[A]$:

$$\boxed{-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k} \quad (8)$$

La résolution de cette équation est très simple, puisqu'il s'agit d'une simple intégration. En se rappelant que la concentration à la date initiale est connue, intégrons entre cette date $t = 0$ et une date quelconque :

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

Il est facile de montrer qu'il s'agit en réalité d'une équivalence. En conséquence :

Une réaction de la forme : $\alpha A \rightarrow$ produits est d'ordre 0 si et seulement si la concentration de A évolue suivant la loi cinétique :

$$\boxed{[A] = [A]_0 - \alpha kt} \quad (9)$$

4.1.3 Mise en évidence d'un ordre 0 et détermination de k

Graphiquement, la loi d'évolution de $[A]$ en fonction du temps est une droite décroissante de pente proportionnelle à la constante de vitesse : $-\alpha k$. En conséquence, si la réaction est d'ordre nul, la grandeur $[A]$ est affine du temps ; inversement, si $[A]$ est affine du temps, alors la réaction est d'ordre zéro.

La réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \text{produits}$
est d'ordre nul.
 \Updownarrow
La grandeur $[A]$ est affine en fonction du temps ;
la valeur de la pente est $-\alpha k$.

Pour une réaction $2A \xrightarrow{k} \dots$, on obtient les résultats suivants. Montrer qu'un ordre 0 est plausible, et déterminer k .

t (min)	0	10	15	45	60
$[A]$ (mol · L ⁻¹)	1	0,87	0,81	0,45	0,22

Reportons sur un graphe les valeurs $[A]$ en fonction du temps. Les points étant raisonnablement alignés, on en déduit que ces données sont compatibles avec un ordre 0. Par une régression linéaire, on trouve les paramètres de la meilleure droite passant par les points expérimentaux :

- son ordonnée à l'origine vaut 1,0 mol · L⁻¹, ce qui est compatible avec la valeur attendue $[A]_0$,
- sa pente est $-2k = -1,28 \cdot 10^{-2}$, soit $k = 6,4 \cdot 10^{-3}$ mol · L⁻¹ · min⁻¹.

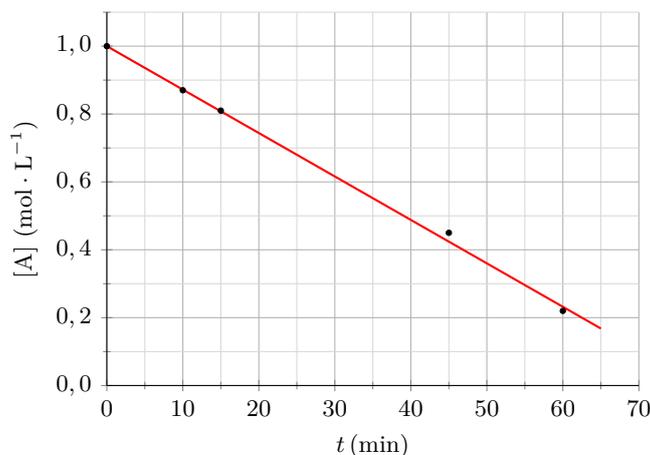


FIGURE 5 – Détermination graphique d'une cinétique d'ordre 0.

4.2 Loi cinétique d'une réaction du premier ordre

4.2.1 Réactions du premier ordre

Il existe plusieurs possibilité pour qu'une réaction soit du premier ordre. La réaction de décomposition du pentoxyde de diazote selon l'équation-bilan : $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, ne fait intervenir qu'un seul réactif, et présente expérimentalement une vitesse de la forme : $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$. Elle est donc d'ordre partiel 1 par rapport au réactif, et d'ordre global 1.

Certaines réactions mettant en jeu deux réactifs sont aussi du premier ordre. C'est le cas de la substitution nucléophile monomoléculaire : $\text{RBr} + \text{HO}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$, avec $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, pour laquelle la vitesse est de la forme $v = k[\text{RBr}]$. La concentration de l'ion HO^- n'intervient pas¹¹.

4.2.2 Établissement de la loi cinétique

Considérons une réaction de la forme : $\alpha A \rightarrow \text{produits}$, qui soit du premier ordre, sous-entendu d'ordre global 1 et d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A. La vitesse est alors de la forme : $v = k[A]$. Utilisons l'expression de la définition de v en fonction de $[A]$ (relation (5)), pour obtenir l'équation différentielle du premier ordre à coefficients constants :

$$-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (10)$$

11. Cette réaction sera étudiée en chimie organique, ainsi que dans le chapitre sur les mécanismes réactionnels.

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants et avec un second membre nul, qu'on peut écrire sous sa forme classique :

$$\frac{d[A]}{dt} + \alpha k [A] = 0$$

Sa solution est de la forme : $[A] = L e^{-\alpha k t}$, où L est une constante d'intégration. Celle-ci peut se déterminer à l'aide d'une condition à la limite, souvent la concentration à l'instant initial (mais ce peut être la valeur de la concentration à n'importe quel instant auquel elle est connue). À $t = 0$, on a : $[A]_0 = L e^0 = L$, d'où on déduit : $[A] = [A]_0 e^{-\alpha k t}$.

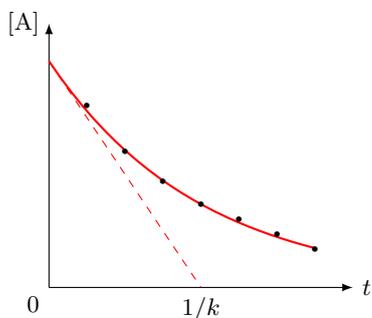
Il est cependant conseillé de résoudre l'équation par intégration entre deux bornes, dont une correspond à un instant où la concentration est connue (généralement l'instant initial $t = 0$ auquel la concentration est $[A]_0$) et un instant quelconque auquel la concentration est quelconque. Après séparation des variables, on obtient la même expression mais écrite sous forme logarithmique¹² :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha k t \Leftrightarrow \ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha k t$$

Cette seconde méthode a l'avantage de parvenir directement à l'expression linéarisée, qui est celle qui est utilisée pour l'analyse de la réaction. Il est aisé de montrer qu'il s'agit en fait d'une équivalence.

Une réaction de la forme : $\alpha A \rightarrow$ produits est d'ordre 1 si et seulement si la concentration de A évolue suivant la loi cinétique :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha k t \quad \text{soit} \quad \ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha k t \quad (11)$$



La loi d'évolution de $[A]$ en fonction du temps est une exponentielle, de pente à l'origine proportionnelle à la concentration initiale et dont la tangente à l'origine coupe l'axe des abscisses en $1/\alpha k$.

Cette représentation n'est pas très utile, car une exponentielle est peu reconnaissable. Il vaut mieux utiliser une loi linéarisée, c'est-à-dire mettant en jeu deux grandeurs qui varient de façon affine l'une par rapport à l'autre.

FIGURE 6 – Cinétique du premier ordre.

4.2.3 Mise en évidence d'un ordre 1 et détermination de k

La relation (11) suggère de tracer $\ln [A]/[A]_0$ en fonction du temps ; on obtient alors une droite passant par l'origine (figure 7a). Une représentation alternative et totalement équivalente est de tracer $\ln [A]$ en fonction du temps, qui donne une droite d'ordonnée à l'origine $\ln [A]_0$ (figure 7b). Dans les deux cas, la pente est égale à $-\alpha k$.

12. On peut remarquer que la grandeur sous le logarithme est un rapport de concentrations ; elle est donc sans unité. Il en est de même dans l'exponentielle de la relation $[A] = [A]_0 e^{-\alpha k t}$. Ceci est tout à fait attendu ; il n'y a jamais d'unité dans un logarithme ou une exponentielle.

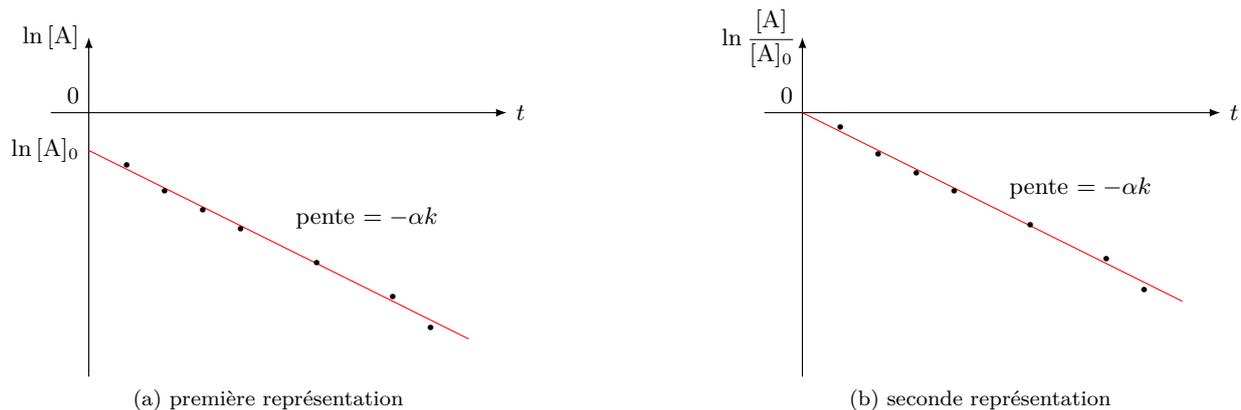


FIGURE 7 – Représentation linéarisée d'une loi cinétique du premier ordre.

La réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \text{produits}$
est du premier ordre.
 \Updownarrow
La grandeur $\ln [A]$ ou $\ln [A]/[A]_0$ est affine en fonction du temps ;
la valeur de la pente est $-\alpha k$.

Pour une réaction $2A \xrightarrow{k} \dots$, on obtient les résultats suivants. On veut montrer qu'un ordre 1 est plausible, et déterminer k .

t (min)	0	5	15	25	35
$[A]$ (mol · L ⁻¹)	1	0,92	0,78	0,66	0,56

Reportons sur un graphe les valeurs $\ln [A]$ en fonction du temps. Les points étant raisonnablement alignés, on en déduit que ces données sont compatibles avec un ordre 1. Par une régression linéaire, on trouve les paramètres de la meilleure droite passant par les points expérimentaux :

- son ordonnée à l'origine vaut 0, ce qui est compatible avec la valeur attendue $\ln [A]_0$,
- sa pente est $-2k = -1,66 \cdot 10^{-2}$, soit $k = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

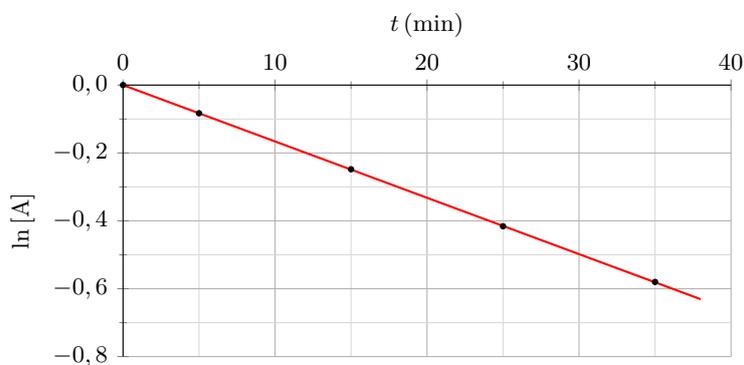


FIGURE 8 – Détermination graphique d'une cinétique d'ordre 1.

4.2.4 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif en défaut a été consommé. Dans notre exemple, A étant le seul réactif, il est à moitié consommé au temps demi-réaction ; il en reste donc la moitié de sa valeur initiale à cette date :

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

Reportons dans la loi cinétique (11) et extrayons $t_{1/2}$:

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

On constate que, pour une **réaction du premier ordre**, le **temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale**. Ceci est caractéristique des réactions du premier ordre. En outre, le temps de demi-réaction donne directement accès à la constante de vitesse :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k} \quad (12)$$

Il est donc possible de montrer qu'une réaction est du premier ordre en mettant en évidence que le temps de demi-réaction est le même pour différentes valeurs de la concentration initiale. Ainsi, pour la réaction de dissociation du pentoxyde de diazote, d'équation-bilan : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, le temps de demi-réaction est : $t_{1/2} = 2\text{ h } 51\text{ min}$ si $C_0 = 2,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et il reste quasiment identique si on double la concentration initiale. On en déduit que la réaction est du premier ordre, puisque $t_{1/2}$ semble indépendant de C_0 ; en outre :

$$k = \frac{\ln 2}{2 t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2 \times (2 \times 60 + 51)} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

La désintégration ou la désexcitation d'un noyau radioactif obéit à une loi formellement analogue à la loi cinétique d'une réaction du premier ordre. Si N est le nombre de noyaux, alors son évolution obéit à la loi : $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$, dans laquelle λ est la constante radioactive, analogue de la constante de vitesse k . L'analogue du temps de demi-réaction est le temps de demi-vie $T = \ln 2/\lambda$.

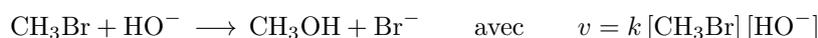
4.3 Loi cinétique d'une réaction du deuxième ordre

4.3.1 Réactions du deuxième ordre

Plusieurs types de bilans réactionnels peuvent correspondre à une réaction d'ordre 2. Les réactions de dimérisation, c'est-à-dire la combinaison de deux molécules identiques, peuvent être du deuxième ordre, comme par exemple de la recombinaison de deux radicaux méthyle en éthane en phase gazeuse : $\text{H}_3\text{C} \bullet + \bullet \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$. Autrement dit, certaines réactions d'équation-bilan $2\text{A} \rightarrow \text{A}_2$ sont du deuxième ordre, c'est-à-dire que leur vitesse est de la forme : $v = k [\text{A}]^2$.

On peut aussi envisager une réaction mettant en jeu deux réactifs, dont l'équation-bilan est de la forme : $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \text{produits}$. Si les ordres partiels sont 2 par rapport à A et 0 par rapport à B, on est ramené au cas précédent : $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]^0 = k [\text{A}]^2$.

En revanche, si les ordres partiels sont 1 par rapport à chaque réactif, la loi de vitesse est plus complexe : $v = k [\text{A}] [\text{B}]$. C'est le cas des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire¹³ comme la réaction entre le bromométhane et l'ion hydroxyde :



On verra dans la partie suivante qu'on peut se ramener à une loi du type $v = k [\text{A}]^2$ dans certaines conditions expérimentales bien choisies.

13. Cette réaction sera étudiée dans le cours de chimie organique.

4.3.2 Établissement de la loi cinétique

Considérons une réaction de la forme : $\alpha A \rightarrow$ produits, qui soit du deuxième ordre ; sa vitesse est alors de la forme : $v = k[A]^2$. D'autre part, on sait exprimer la vitesse en fonction de la variation temporelle de $[A]$, à l'aide de la relation (5). La concentration de A vérifie donc une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants :

$$\boxed{-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2} \quad (13)$$

La séparation des variables dans la relation précédente permet d'obtenir une relation qu'il est facile de résoudre :

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

Intégrons entre la date initiale $t = 0$, pour lequel la concentration est $[A]_0$, et une date quelconque t , pour lequel la concentration prend une valeur quelconque :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t \alpha k dt = \alpha k \int_0^t dt \Rightarrow \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = \alpha k (t - 0)$$

On obtient immédiatement la loi de vitesse sous une forme linéarisée¹⁴. Il est facile de montrer qu'il s'agit en fait d'une équivalence.

Une réaction de la forme : $\alpha A \rightarrow$ produits est d'ordre 2 si et seulement si la concentration de A évolue suivant la loi cinétique :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt \quad (14)$$

4.3.3 Mise en évidence d'un ordre 2 et détermination de k

La relation (14) montre que $1/[A]$ est affine du temps. Graphiquement, il est donc pertinent de placer sur un graphique les valeurs de $1/[A]$ en fonction de t ; si la réaction est du second ordre, alors les points sont alignés, et réciproquement. En outre, le coefficient directeur est αk et donne accès à la constante de vitesse.

La réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \text{produits}$
est du deuxième ordre.

\Updownarrow

La grandeur $1/[A]$ est affine en fonction du temps ;
la valeur de la pente est αk .

Pour une réaction $A \xrightarrow{k} \dots$, on obtient les résultats suivants. On veut montrer qu'un ordre 2 est plausible, et déterminer k .

t (h)	0	30	60	120	240
$[A]$ (mol · L ⁻¹)	1	0,49	0,32	0,19	0,11

14. Il est sans intérêt d'extraire $[A]$ en fonction du temps, ce qui donnerait une formule peu aisée à exploiter.

Reportons sur un graphe les valeurs $1/[A]$ en fonction du temps. Les points étant raisonnablement alignés, on en déduit que ces données sont compatibles avec un ordre 2. Par une régression linéaire, on trouve les paramètres de la meilleure droite passant par les points expérimentaux :

- son ordonnée à l'origine vaut 1,06, ce qui est compatible avec la valeur attendue $1/[A]_0$,
- sa pente est $k = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

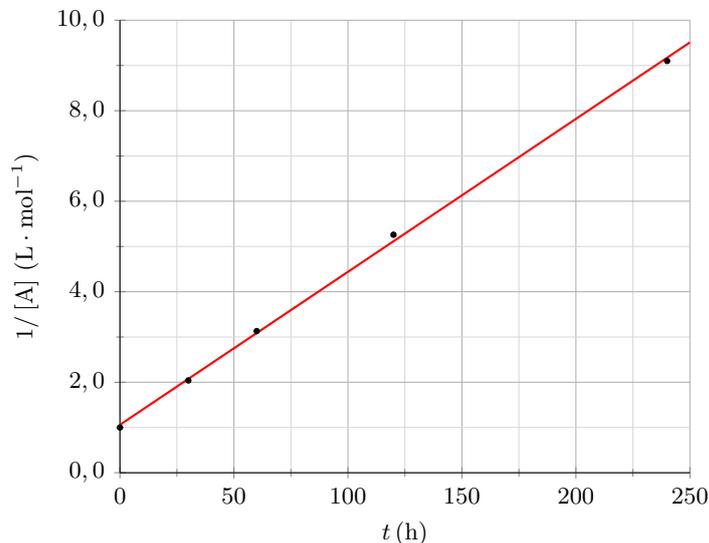


FIGURE 9 – Détermination graphique d'une cinétique d'ordre 2.

4.3.4 Temps de demi-réaction

Écrivons la loi cinétique (14) au temps de demi-réaction temps de demi-réaction, soit lorsque la concentration de A a été divisée par 2 et vaut $[A]_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$:

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0} \quad (15)$$

Autrement dit, pour une **réaction du deuxième ordre**, le **temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale**. Ceci est caractéristique des réactions du deuxième ordre.

Par exemple, le temps de demi-réaction de la réaction d'hydrolyse basique du nitrobenzoate d'éthyle, noté A, a été mesuré pour différentes concentrations initiales en A.

$[A]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$
$t_{1/2} \text{ (s)}$	240	270	300	345	400	450

On peut immédiatement affirmer que la réaction n'est pas du premier ordre, puisque le temps de demi-réaction n'est pas indépendant de la concentration initiale. On peut facilement mettre en évidence que la grandeur $1/t_{1/2}[A]_0$ est constante ; en effet, pour les différentes valeurs du tableau, elle vaut : 0,0833 ; 0,0823 ; 0,0833 ; 0,0828 ; 0,0833 ; 0,0808. Ceci est compatible avec la relation (15), ce qui prouve que la réaction est de deuxième ordre. Une analyse statistique donne :

- une moyenne de $k = 8,26 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
- un écart-type de $\sigma = 9 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
- et pour 6 valeurs, une incertitude-type de $\sigma/\sqrt{6} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

5 Méthodes de détermination de l'ordre

Dans la pratique de la cinétique chimique, on étudie une réaction quelconque, et on cherche à déterminer si la réaction admet un ordre, et dans l'affirmative :

- l'ordre global,
- les ordres partiels par rapport à chaque réactif,
- la constante de vitesse de la réaction.

Pour une réaction qui n'a encore jamais été étudiée, la valeur éventuelle de l'ordre global est *a priori* totalement inconnue. Il existe deux types de déterminations : la méthode différentielle, qui ne nécessite aucune hypothèse, et la méthode intégrale, qui est basée sur les lois cinétiques établies dans la partie précédente.

5.1 Méthode différentielle

Considérons une réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$. La **méthode différentielle** permet de déterminer si la réaction admet un ordre, et d'évaluer sa valeur. Elle nécessite de connaître les variations de la vitesse v de la réaction en fonction de la concentration en réactif $[A]$.

Si la réaction admet un ordre m , on peut obtenir une forme linéarisée de l'expression de la vitesse, en prenant le logarithme népérien :

$$v = k [A]^m \Leftrightarrow \boxed{\ln v = \ln k + m \ln [A]} \quad (16)$$

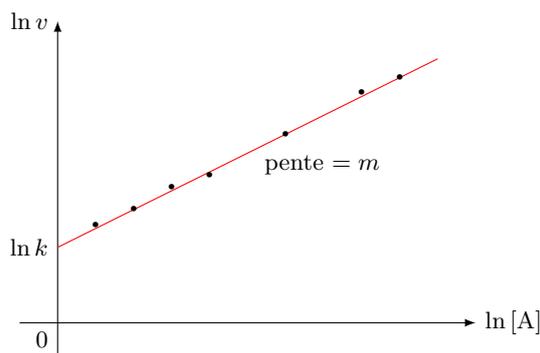


FIGURE 10 – Méthode différentielle.

La réciproque est évidente. Ainsi, si la réaction admet un ordre, alors les points expérimentaux reportés sur un graphique donnant $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$, sont alignés le long d'une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine $\ln k$. L'obtention d'une droite montre que la réaction admet un ordre. Dans le cas contraire, la réaction est sans ordre.

La méthode présente deux avantages.

- Aucune hypothèse n'est nécessaire sur l'ordre de la réaction. On peut donc l'utiliser sans rien connaître sur m .
- Elle est facile à mettre en œuvre pour déterminer l'ordre initial d'une réaction : il suffit de mesurer la vitesse aux premiers instants de la réaction, pour des préparations contenant diverses concentrations initiales en A. On en déduit alors l'ordre initial.

Cependant, la méthode présente deux inconvénients.

- Pour déterminer l'ordre courant, il faut mesurer la vitesse à différents instants. Or on n'a généralement pas accès directement à la vitesse mais à une concentration en fonction du temps, à partir de laquelle il faut extraire v . La vitesse est la dérivée de la concentration ; il faut donc évaluer la dérivée d'une courbe dont on ne connaît que quelques points, ce qui est imprécis.
- La relation (16) est un logarithme en fonction d'un autre logarithme. Or, l'utilisation des logarithmes entraîne nécessairement une perte de précision. Les logarithmes « écrasent » les résultats¹⁵. De ce fait, la pente m et l'ordonnée à l'origine $\ln k$ ne sont déterminées qu'avec une précision médiocre.

Dans la pratique de la chimie, la méthode différentielle permet de se faire une idée de la valeur de l'ordre m et de la constante de vitesse k . Il est cependant indispensable de vérifier ces valeurs par une méthode plus précise. Par exemple, si on obtient une pente de 1, 2, on peut raisonnablement supposer que l'ordre de la réaction vaut $m = 1$, ou éventuellement $m = 3/2$. En revanche, on peut exclure $m = 2$.

15. Des grandeurs qui sont dans un rapport 10^3 ont des logarithmes qui diffèrent de 3 unités.

5.2 Méthode intégrale

La **méthode intégrale** permet de vérifier que l'ordre d'une réaction vaut une valeur m donnée, connaissant les variations de $[A]$ en fonction du temps. En pratique, on postule un ordre m , et on en déduit la loi cinétique correspondant, comme dans la partie précédente; on vérifie ensuite que les valeurs expérimentales sont compatibles avec cette loi. Un traitement adéquat des données permet de déduire la constante de vitesse de la réaction.

La méthode intégrale présente deux avantages par rapport à la méthode différentielle.

- Elle ne nécessite de connaître que l'évolution d'une concentration en fonction du temps (et pas la vitesse), ce qui conduit à traiter des valeurs connues avec une bien plus grande précision.
- Le traitement est beaucoup plus précis car on n'utilise pas un graphe logarithmique; en particulier la valeur de k est bien mieux déterminée.

La méthode présente cependant deux inconvénients.

- Si on n'a aucune idée de la valeur de m , il faut procéder par tâtonnements. Les ordres les plus courants sont 1 et 2, et sont donc les premières valeurs à essayer¹⁶.
- Si on ne dispose que de peu de points expérimentaux, la méthode peut s'avérer imprécise; par exemple, il arrive que $\ln[A]$ et $1/[A]$ paraissent tous les deux affines du temps. La plupart du temps, le problème doit être résolu en étudiant les réactions sur une durée plus longue. Il faut alors analyser les résidus pour parvenir à une conclusion satisfaisante.

Prenons l'exemple d'une réaction $A \xrightarrow{k} \dots$, pour laquelle on mesure la concentration C du réactif A au cours du temps.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6
C (mol · L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$8,10 \cdot 10^{-3}$	$7,38 \cdot 10^{-3}$	$6,83 \cdot 10^{-3}$	$6,27 \cdot 10^{-3}$	$5,96 \cdot 10^{-3}$

La méthode intégrale consiste à tester l'adéquation des valeurs expérimentales aux lois cinétiques obtenues; on choisit de tester les trois ordres les plus courants : 0, 1 et 2, pour lesquels les lois cinétiques ont été établies :

- hypothèse ordre 0 : $C = C_0 - k \times t$ (relation (9)),
- hypothèse ordre 1 : $\ln C = \ln C_0 - k \times t$ (relation (11)),
- hypothèse ordre 2 : $1/C = 1/C_0 + k \times t$ (relation (14)),

et on place les points expérimentaux sur les graphes correspondants.

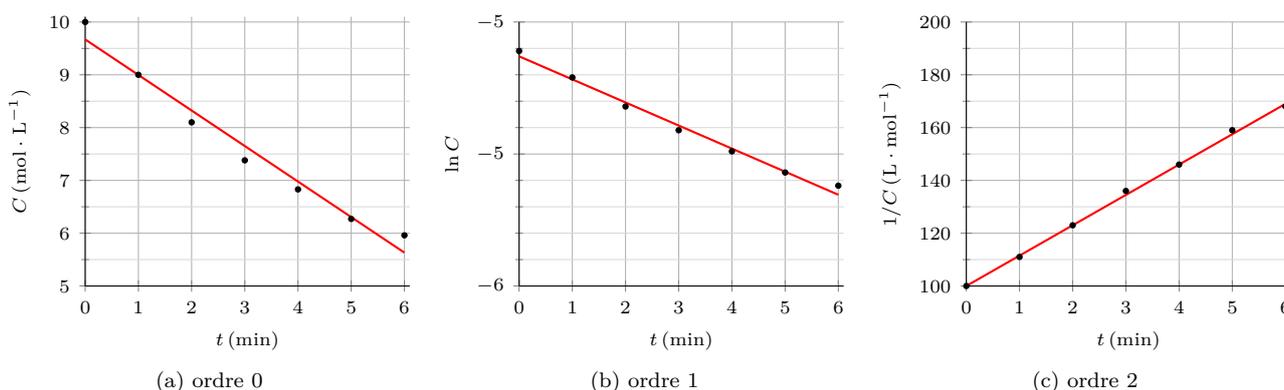


FIGURE 11 – Test des ordres 0, 1 et 2.

Les données sont compatibles avec l'ordre supposé si les points expérimentaux sont alignés; il apparaît que ce n'est clairement pas le cas pour l'ordre 0 qu'on peut d'emblée éliminer. Pour les ordres 1 et 2, la différence

16. L'avènement de l'informatique a beaucoup amélioré ce point. Pour les réactions un peu spéciales, dont l'ordre n'est pas habituel, cela peut néanmoins rester fastidieux.

est moins nette. À première vue, les points semblent moins bien alignés dans le graphe correspondant à l'ordre 1, mais il faut se méfier des conclusions hâtives ; par exemple, si on élimine le dernier point en imaginant qu'il soit expérimentalement moins précis que les autres, alors l'alignement paraît bien meilleur.

Pour aller plus loin, il faut faire une analyse plus quantitative. Tout d'abord, on effectue une régression linéaire, qui est une méthode permettant de déterminer l'équation de la « meilleure » droite passant par un ensemble de points. Elle est basée sur un calcul d'optimisation, qu'il n'est pas utile de connaître dans le cadre de ce cours, consistant à trouver la droite qui passe le plus près de tous les points pris collectivement ¹⁷. L'importance de l'écart entre la droite de régression et les points est donnée par le coefficient de corrélation ou coefficient de détermination, noté usuellement R ou r (les machines donnent souvent son carré R^2 ou r^2) : plus R^2 est proche de 1, plus les points sont proches de la droite de régression. Les droites de régression ont été tracées dans les trois hypothèses faites sur l'ordre ; on constate que dans le cas de l'ordre 0, l'organisation des points est clairement différente d'un alignement.

Une première analyse possible est d'ajouter sur le graphe les barres d'erreur associées à chaque point. Si la droite de régression ne passe pas par toutes les barres d'erreur, alors le modèle peut être rejeté. Il peut cependant arriver que cela ne permette pas de discriminer entre deux modèles différents, surtout si la précision des mesures n'est pas bonne, et donc que les barres d'erreur sont assez grandes.

Pour trancher entre les ordres 1 et 2, pour lesquels les points sont très proches des droites de régression, on peut analyser les résidus. Le résidu en un point correspond à l'écart entre l'ordonnée d'un point expérimental et la droite de régression à la même abscisse. Si le mauvais alignement des points est dû à des imprécisions de mesure, alors la différence entre l'expérience et le modèle ne doit pas présenter de régularité, et les points expérimentaux sont aléatoirement distribués au-dessus et en-dessous de la droite de régression, autrement dit les résidus sont distribués aléatoirement autour de 0 ; dans ce cas, le modèle n'est pas rejeté. Dans le cas contraire d'une distribution régulière des résidus autour de 0, on ne peut invoquer le hasard, et c'est le signe qu'en réalité, les points expérimentaux ne satisfont pas au modèle affine.

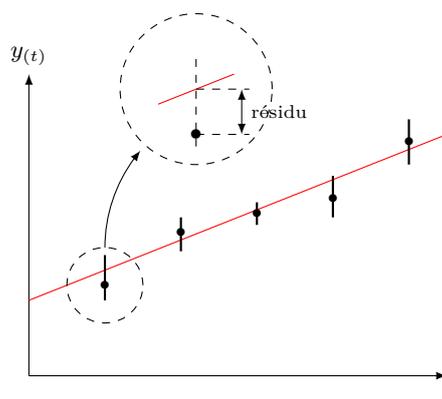


FIGURE 12 – Visualisation du résidu.

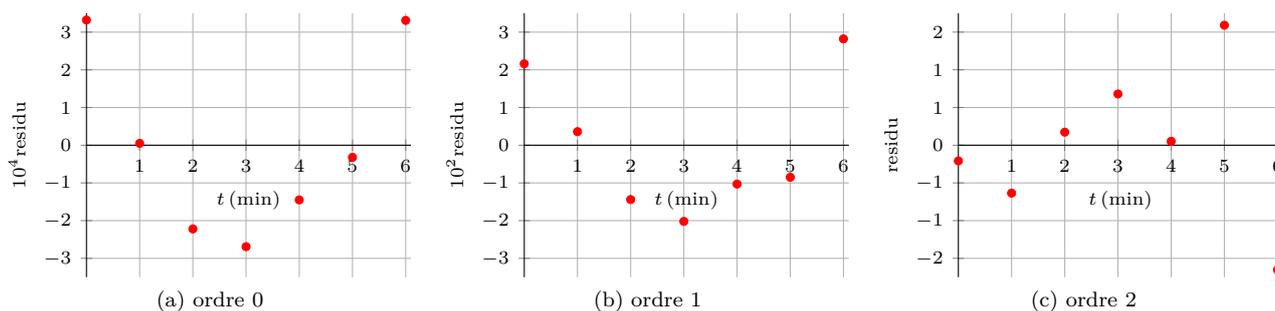


FIGURE 13 – Analyse des résidus.

On voit que dans le cas de l'ordre 1 (ou de l'ordre 0 mais celui-ci a déjà été écarté, les résidus ne sont pas aléatoirement distribués autour de 0, puisqu'ils sont clairement positifs, puis négatifs puis à nouveau positifs. Dans le cas de l'ordre 2, au contraire, la distribution des résidus autour de 0 ne présente pas de régularité. En conséquence, l'hypothèse d'un ordre 2 est celle qui est la plus compatible avec les données expérimentales.

17. En substance, il s'agit de trouver l'équation de la droite tel que la somme des écarts (en valeur absolue) entre la droite et les points expérimentaux est minimale. La régression linéaire est un programme implanté par défaut sur n'importe quelle calculatrice scientifique.

La régression linéaire et le calcul des résidus peut se faire avec la fonction polyfit du module numpy.

```
1
2 # Importation des bibliothèques
3
4 import numpy as np
5 import matplotlib.pyplot as plt
6
7 # Entrée des données dans des numpy array
8
9 t = np.array([0,1,2,3,4,5,6]) # en minute
10 C = np.array([1E-2,9.0E-3,8.10E-3,7.38E-3,6.83E-3,6.27E-3,5.96E-3]) # en mol/L
11
12 # Calcul de la droite de régression des valeurs de C en fonction de t.
13 # L'argument 1 signifie qu'on fait une régression avec un polynôme de degré 1.
14 # Les paramètres de la droite de régression sont placés dans le np array p0
15 # avec p0[0] l'ordonnée à l'origine et p0[1] le coefficient directeur,
16 # soit l'équation de la droite de régression: p0[0]+x*p0[1]
17
18 p0 = np.polyfit(t,C,1)
19 print('Coefficient directeur = ',format(p0[0], "#.2e"), 'en mol/L/min')
20 print('Ordonnée à l'origine = ',format(p0[1], "#.2e"))
21
22 # Tracé des points et de la droite de régression
23
24 plt.figure(1)
25 plt.plot(t, C, 'bo')
26 plt.plot(t, np.polyval(p0,t), 'r')
27 # np.polyval crée un np array contenant pour chaque valeur de t
28 # la valeur prise par la droite de régression
29 plt.xlabel('t en min')
30 plt.ylabel('C en mol/L')
31 plt.title('test ordre 0')
32 plt.grid()
33 plt.show()
34
35 # Calcul des résidus
36 # Dans le np array z0, on calcule pour chaque valeur de t
37 # la différence entre la valeur de C et la valeur prise
38 # par la droite de régression
39
40 z0 = (C-np.polyval(p0,t))
41
42 # Tracé de résidus
43
44 plt.figure(2)
45 plt.plot(t, z0, 'ro')
46 plt.plot(t, np.zeros(len(C)))
47 # Tracer la droite y=0 pour matérialiser l'axe des abscisse.
48 plt.xlabel('t en min')
49 plt.ylabel('residu')
50 plt.ticklabel_format(axis = 'both', style = 'sci', scilimits= (0,0))
51 plt.title('Résidus pour l'ordre 0')
52 plt.grid()
53 plt.show()
```

5.3 Détermination de l'ordre global à l'aide d'un mélange stœchiométrique

Considérons une réaction de la forme : $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits. Cette réaction est supposée admettre un ordre global m , c'est-à-dire que sa vitesse s'écrit sous la forme : $v = k [A]^p [B]^q$, avec $m = p + q$. On va montrer que **l'ordre global est déterminable en analysant l'évolution cinétique d'un mélange stœchiométrique**.

Pour cela, on va commencer par montrer une propriété fondamentale des mélanges stœchiométriques. Supposons que la concentration initiale de A soit C_0 , le mélange est stœchiométrique si la concentration initiale de B est $\beta/\alpha \times C_0$. Le tableau d'avancement s'écrit :

	αA	+	βB	\rightarrow	produits
$t = 0$	C_0		$\frac{\beta}{\alpha} \times C_0$		
t	$C_0 - \alpha y$		$\frac{\beta}{\alpha} \times C_0 - \beta y$		

À un instant quelconque, la concentration de B vaut :

$$[B] = \frac{\beta}{\alpha} \times C_0 - \beta y = \frac{\beta}{\alpha} (C_0 - \alpha y) = \frac{\beta}{\alpha} \times [A]$$

autrement dit, les concentrations de A et B sont dans le même rapport à n'importe quelle date, égal au rapport entre les nombres stœchiométriques. On en déduit la propriété fondamentale des mélanges stœchiométriques :

si les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, ils restent dans les proportions stœchiométriques à tout instant au cours de la réaction.

L'expression de la vitesse de la réaction devient alors :

$$v = k [A]^p \left(\frac{\beta}{\alpha} \times [A] \right)^q = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q [A]^{p+q} = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q [A]^m$$

avec m l'ordre global. On est ramené au cas classique d'une vitesse ne dépendant que d'une seule concentration, qu'on peut étudier par les méthodes vues précédemment : méthode différentielle ou méthode intégrale. L'utilisation de cette dernière implique d'établir la loi cinétique relative à l'ordre postulé (voir partie précédente), en adaptant les résultats. En effet, l'équation différentielle vérifiée par $[A]$ est :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q [A]^m \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^m} = -\alpha k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q dt$$

dans laquelle le facteur constant devant t n'est pas αk , mais dépend d'un ordre partiel, qu'on ne connaît pas. La pente de la courbe obtenue ne donne donc pas directement accès à la constante de vitesse.

Prenons l'exemple de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle (noté E) d'équation-bilan : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

À la date $t = 0$, on mélange 0,50 L d'une solution contenant $1 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanoate d'éthyle et 0,50 L d'une solution contenant $1 \cdot 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de sodium. La concentration en ion HO^- est mesurée au cours du temps. On veut montrer que les données expérimentales sont compatibles avec un ordre global égal à 2.

t (min)	5	10	20	30	60	90	180
$[\text{HO}^-]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

À la date $t = 0$, après le mélange des deux solutions, les concentrations initiales sont $[E]_0 = [HO^-]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc préparé un mélange stœchiométrique, et on sait qu'à tout instant ultérieur : $[E] = [HO^-]$. Si la réaction est d'ordre global 2, alors :

$$v = k [E]^p [HO^-]^q = k [HO^-]^p [HO^-]^q = [HO^-]^{p+q} = [HO^-]^2$$

La loi cinétique s'obtient en résolvant l'équation différentielle :

$$-\frac{d[HO^-]}{dt} = k [HO^-]^2 \Rightarrow \int_{[HO^-]_0}^{[HO^-]_t} -\frac{d[HO^-]}{[HO^-]^2} = \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{[HO^-]_t} = \frac{1}{[HO^-]_0} + kt$$

Traçons $1/[HO^-]$ en fonction du temps. On obtient des points très bien alignés, ce qui montre que les données sont compatibles avec l'hypothèse de l'ordre global 2.

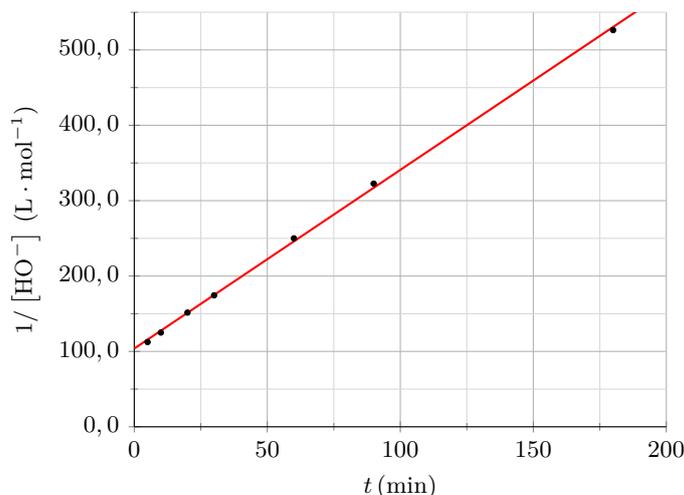


FIGURE 14 – Détermination de l'ordre global d'une réaction de saponification.

Une régression linéaire donne la pente de la droite, qui est égale à la constante de vitesse dans ce cas particulier puisque les nombres stœchiométriques valent 1 : $k = 2,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Cette analyse ne permet pas de connaître la totalité des informations sur la cinétique de la réaction, car on ne connaît pas les ordres partiels, qui peuvent être 0 et 2, ou 1 et 1, ou 1/2 et 3/2, etc.

5.4 Détermination d'un ordre partiel par dégénérescence de l'ordre

Considérons à nouveau le cas de la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$, admettant un ordre global ; sa vitesse est de la forme : $v = k [A]^p [B]^q$. Supposons qu'on s'arrange pour que la concentration d'un des réactifs, par exemple B, reste constante au cours de la réaction, soit : $[B] = [B]_0$ à tout instant. Tout se passe alors comme si $[B]$ n'était plus un facteur cinétique ; c'est la **dégénérescence de l'ordre** ou méthode d'Ostwald¹⁸ ; en effet est ramené à une vitesse ne dépendant que d'une seule concentration :

$$v = k [A]^p [B]^q \approx k [B]_0^q [A]^p = k_{\text{app}} [A]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [B]_0^q$$

On peut alors facilement déterminer l'ordre partiel p par les méthodes usuelles (méthode différentielle ou méthode intégrale), qui donneront également la valeur de la **constante apparente de vitesse** k_{app} .

18. Wilhelm OSTWALD (1853 - 1932) est un chimiste germano-balte (il est né à Riga, capitale de l'actuelle Lettonie) qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1909 pour ses travaux sur les vitesses de réaction, et en particulier la catalyse, et l'équilibre chimique. C'est lui qui a énoncé la « loi de dilution » qui porte son nom et qu'on a rencontré dans le cours sur l'acidobasicité. Il a été également un des promoteurs de l'esperanto.

En pratique, comment peut-on s'arranger pour que la concentration d'un réactif reste quasiment constante ? Une première solution est de l'introduire en large excès devant l'autre réactif. En effet, considérons par exemple un mélange initial tel que $[B]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une introduction de B en quantité 100 fois plus grande que A. En supposant que A soit entièrement consommé, le tableau d'avancement est le suivant :

	αA	+	βB	\rightarrow	produits
$t = 0$	10^{-2}		1		
$t \rightarrow \infty$	ϵ		$1 - \frac{\beta}{\alpha} \times 10^{-2}$		

où ϵ représente une quantité très petite. Les nombres stœchiométriques α et β étant de l'ordre de 1, on voit qu'à l'état final, la concentration de B n'a presque pas évolué (elle a diminué d'environ 1%); elle est donc restée quasiment égale à sa concentration initiale tout au long de la réaction.

Un autre méthode classique de dégénérescence de l'ordre est le cas où un des réactifs, par exemple B, est l'ion oxonium H_3O^+ ou l'ion hydroxyde HO^- . On peut maintenir sa concentration constante au cours de la réaction, à condition d'opérer dans une solution tampon, dont le pH est constant.

Considérons à nouveau la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle d'équation-bilan : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

À la date $t = 0$, dans 1,0 L d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on introduit $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'éthanoate d'éthyle, noté E. La concentration en ion éthoate d'éthyle est mesurée au cours du temps. On veut montrer que les données expérimentales sont compatibles avec un ordre partiel par rapport à l'éthanoate d'éthyle égal à 1.

t (min)	0,5	1	2	3	4
$[E]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$

Les concentrations initiales sont telles que $[\text{HO}^-]_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[E]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc $[\text{HO}^-]_0 \gg [E]_0$; on peut donc faire l'hypothèse que la concentration des ions hydroxyde va très peu varier, soit $[\text{HO}^-] \approx [\text{HO}^-]_0$. Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions hydroxyde, et la vitesse est de la forme :

$$v = k [\text{HO}^-]^q [E]^p \approx k [\text{HO}^-]_0^q [E]^p = k_{\text{app}} [E]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k [\text{HO}^-]_0^q$$

Dans l'hypothèse où la réaction est du premier ordre par rapport à l'ester, alors $p = 1$, et la loi cinétique est :

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_{\text{app}} [E] \Rightarrow \int_{[E]_0}^{[E](t)} -\frac{d[E]}{[E]} = \int_0^t k_{\text{app}} dt \Rightarrow \ln [E](t) = \ln [E]_0 - k_{\text{app}} t$$

Traçons $\ln [E]$ en fonction du temps. On obtient des points très bien alignés, ce qui montre que les données sont compatibles avec l'hypothèse de l'ordre partiel $p = 1$. Comme on a déjà déterminé que l'ordre global vaut 2, on en déduit l'autre ordre partiel : $q = 1$.

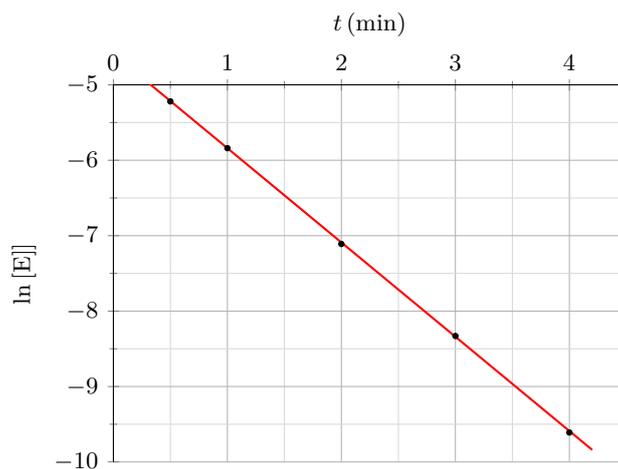


FIGURE 15 – Détermination d'un ordre partiel d'une réaction de saponification.

Une régression linéaire donne la pente de la droite, qui est égale à la constante apparente de vitesse : $k_{\text{app}} = 1,25 \text{ min}^{-1}$. À partir de l'expression de k_{app} , et connaissant les valeurs de $[\text{HO}^-]_0$ et de q , on en déduit la constante de vitesse :

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{HO}^-]_0^q} = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{HO}^-]_0} = 2,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

valeur compatible avec celle trouvée lors de la détermination de l'ordre global. On peut vérifier que l'ordonnée à l'origine est cohérente avec ce qu'on doit trouver : $\ln [\text{E}]_0 \approx -4.6$.

Pour terminer, on attire l'attention sur les unités : k est la constante de vitesse d'une réaction du second ordre, alors que k_{app} est la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre. Elles n'ont donc pas la même unité !