

1 – CINÉTIQUE FORMELLE

Plan du chapitre

1	Vitesse de transformation des espèces chimiques	3
1.1	Cadre d'étude	3
1.2	Vitesse d'apparition, vitesse de disparition	3
1.3	Vitesse spécifique de réaction	4
2	Étude expérimentale de la vitesse d'une réaction	5
2.1	Méthodes d'étude	5
2.2	Les facteurs cinétiques	5
2.3	Ordre d'une réaction et constante de vitesse	5
3	Le facteur cinétique température	8
3.1	Influence de la température sur la vitesse	8
3.2	Loi empirique d'Arrhenius	8
3.3	Détermination expérimentale de l'énergie d'activation	9
4	Le facteur cinétique concentration ; lois cinétiques	11
4.1	Loi cinétique d'une réaction d'ordre nul	11
4.2	Loi cinétique d'une réaction du premier ordre	12
4.3	Loi cinétique d'une réaction du deuxième ordre	14
5	Méthodes de détermination de l'ordre	16
5.1	Méthode différentielle	16
5.2	Méthode intégrale	16
5.3	Détermination de l'ordre global à l'aide d'un mélange stœchiométrique	19
5.4	Détermination d'un ordre partiel par dégénérescence de l'ordre	20
	Exercices	21
	Travaux dirigés	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>

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Vitesse de transformation des espèces chimiques

1.1 Cadre d'étude

Dans tout le cours, on se place dans le cas :

- d'un système fermé (ni entrée ni sortie de matière),
- de volume V constant,
- dans lequel se déroule une unique réaction chimique.

1.2 Vitesse d'apparition, vitesse de disparition

Réaction $A \rightarrow 2B$. Au cours du temps :

- la quantité de matière et la concentration de A diminuent,
- la quantité de matière et la concentration de B augmentent.

Vitesse volumique de disparition d'un réactif

La vitesse volumique de disparition d'un réactif A dans un milieu de volume V constant, est :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} \quad \text{soit} \quad \boxed{v_{\text{disp A}} = -\frac{d[A]}{dt}}$$

Vitesse volumique d'apparition d'un produit

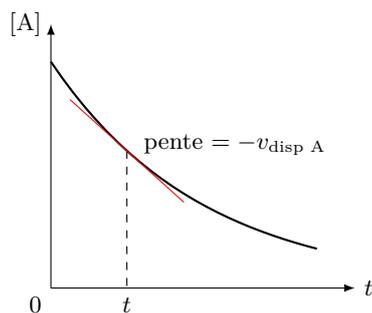
La vitesse volumique d'apparition d'un produit B dans un milieu de volume V constant, est :

$$v_{\text{app B}} = +\frac{1}{V} \times \frac{dn_B}{dt} \quad \text{soit} \quad \boxed{v_{\text{app B}} = +\frac{d[B]}{dt}}$$

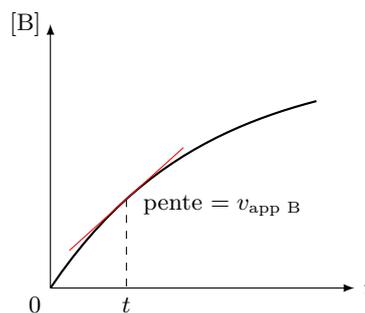
Unité des vitesses volumiques

v_{app} et v_{disp} sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Attention ! combinées avec une formule de physique, il faut convertir les L en m^3 .



(a) vitesse de disparition



(b) vitesse d'apparition

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 lorsqu'on parvient à l'état d'équilibre.

Temps de demi-vie d'un réactif d'une réaction totale

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

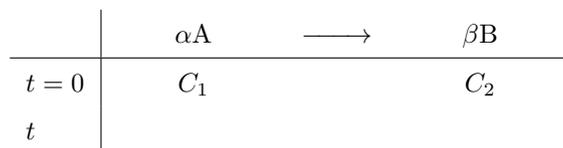
Si A et B n'ont pas le même coefficient stoechiométrique, $v_{\text{disp A}}$ et $v_{\text{app B}}$ n'ont pas la même valeur.

Vitesse volumique de réaction

La vitesse volumique d'une réaction d'avancement volumique y est :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt} \quad \text{soit} \quad \boxed{v = \frac{dy}{dt}}$$

1.3.2 Relation avec les vitesses de disparition et d'apparition



Relation entre les différentes vitesses

Pour n'importe quelle espèce en réaction avec un coefficient stoechiométrique algébrique ν ,

$$\boxed{v = \frac{1}{\nu} \times \frac{d[A]}{dt}}$$

Démonstration (à connaître)

Application 1 : vitesse de réaction

Soit la réaction : $2\text{NOBr}_{(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$

La vitesse de formation de NO vaut $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'instant initial. Calculer, à l'instant initial, la vitesse spécifique de la réaction, et la vitesse de disparition de NOBr.

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.

Lien avec le temps de demi-vie des réactifs

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

Pour étudier la vitesse d'une réaction, on peut :

- mesurer les variations au cours du temps d'une grandeur directement liée à la concentration d'une espèce (réactif ou produit) : concentration elle-même, absorbance, conductivité, pouvoir rotatoire, etc ;
- mesurer la vitesse aux premiers instants de la réaction (vitesse initiale) ;
- perturber un système à l'équilibre et mesurer la vitesse de retour à l'équilibre.

2.2 Les facteurs cinétiques

Facteurs cinétiques

On appelle **facteur cinétique** un paramètre qui influe sur la vitesse d'une réaction. Les plus importants sont la **concentration**, et la **température**.

Autres facteurs cinétiques : l'éclairement (réactions photochimiques), état de surface (réactions mettant en jeu un solide)¹, les variétés allotropiques², les catalyseurs ou les inhibiteurs de réaction, divers paramètres chimiques (pH, nature du solvant, présence d'ions spectateurs dans la solution, etc).

2.3 Ordre d'une réaction et constante de vitesse

Dans cette partie, on présente des constatations expérimentales = des lois empiriques modélisant la cinétique des réactions.

1. La nature chimique et la morphologie du solide, en particulier l'état de division (taille des grains) importe : plus les réactifs sont en grains petits, plus la surface de contact avec les autres réactifs est grande, et plus la vitesse est grande.

2. Autrement dit l'ordonnement des atomes dans les cristaux : le carbone est très réactif sous forme de graphite, et chimiquement inerte sous forme de diamant.

2.3.1 Réaction avec ordre

Réaction avec ordre

Une réaction présente un **ordre** si sa vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = k [A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} \dots [A_p]^{m_p} \quad \text{soit} \quad v = k \prod_{j=1}^p [A_j]^{m_j}$$

où A_1, A_2 , etc sont des réactifs de la réaction (et éventuellement, mais plus rarement, des produits).

Ordre partiel par rapport à une espèce

L'exposant m_j est l'**ordre partiel par rapport à** A_j .

C'est un nombre entier ou demi-entier, le plus souvent positif (mais peut parfois être négatif), usuellement compris entre -1 et $+3$.

Ordre global de la réaction

La somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction :

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

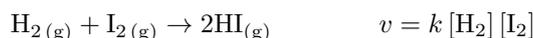
Constante de vitesse

Le paramètre k est la **constante de vitesse** de la réaction, caractéristique de la réaction.

La constante de vitesse est **toujours positive** et ne dépend que de la température. Son unité dépend de l'ordre global m .

Exemple d'une réaction avec ordre

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 :



Quels sont les ordres partiels et l'ordre global ? Quelle est l'unité de la constante de vitesse ?

Application 2 : vitesse d'une réaction avec ordre

Une réaction d'équation-bilan de la forme : $A + 3B \rightarrow 2P$ est d'ordre partiel 1 par rapport à A et d'ordre global 2. Sa constante de vitesse vaut : $k = 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Initialement, on mélange $4,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de A et $8,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de B dans $0,750 \text{ L}$ de solvant. Calculer les vitesses initiales de disparition de A et B, et d'apparition de P.

Application 3 : unité de k

Déterminer l'unité de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre global m .

Ordres partiels et coefficients stœchiométriques

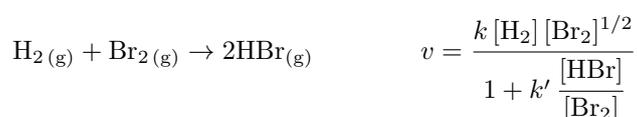
Il n'y a aucun rapport entre les ordres partiels (qui sont intrinsèques à la réaction) et les coefficients stœchiométriques (dont on peut choisir une infinité de jeux).

2.3.2 Réaction sans ordre

Réaction sans ordre

On appelle réaction sans ordre une réaction dont la vitesse ne peut pas s'écrire sous la forme d'un produit de puissances de concentrations.

L'expression de la vitesse peut avoir de nombreuses formes. Par exemple :



Si le milieu réactionnel ne contient pas de HBr à l'instant initial, la vitesse initiale vaut :

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

Ordre courant et ordre initial

Une réaction **sans ordre courant** (« au cours de la réaction ») peut avoir un **ordre initial** en fonction des conditions à la date initiale.

Application 4 : ordre de réaction

La réaction d'oxydation des ions iodure par les ions persulfate : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ obéit à la loi de vitesse :

$$v = k [\text{I}^-] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Quel est l'ordre global de la réaction, et quels sont les ordres partiels ?

La réaction de pyrolyse du pentane d'équation-bilan : $\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$ se fait avec une vitesse de la forme :

$$v = \frac{k_1 [\text{C}_5\text{H}_{12}]^{5/2} + k_2 [\text{C}_5\text{H}_{12}]^{3/2} [\text{C}_4\text{H}_8]}{k_3 [\text{C}_5\text{H}_{12}] + k_4 [\text{C}_4\text{H}_8]}$$

où k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont des constantes. La réaction admet-elle un ordre ? un ordre initial ?

3 Le facteur cinétique température

3.1 Influence de la température sur la vitesse

La température augmente la vitesse

Pour la plupart des réactions, la vitesse augmente lorsque la température augmente.

Exceptions :

- quelques réactions ont une vitesse plus grande à basse température,
- les réactions enzymatiques présentent une température à laquelle la vitesse est maximale.

Utilité du chauffage en synthèse

En synthèse organique, on réalise les réactions à reflux du solvant pour en augmenter la vitesse.

Trempe

Une trempe consiste à diminuer fortement la température du milieu réactionnel (mise dans un bain eau-glace, dans une chambre froide) pour diminuer la vitesse des réactions, voire les arrêter.

3.2 Loi empirique d'Arrhenius

Loi d'Arrhenius

Pour beaucoup de réactions chimiques, la constante de vitesse k varie avec la température selon une loi de la forme :

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

avec R est la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

Facteur de fréquence

A est le facteur de fréquence = facteur préexponentiel. C'est un nombre positif de même unité que k indépendant de T .

Énergie d'activation

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 en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Comment la vitesse d'une réaction suivant la loi d'Arrhenius évolue-t-elle lorsque T augmente ?

Imaginons qu'on puisse augmenter l'énergie d'activation d'une réaction :

- comment évolue la vitesse ?
- que doit-on faire pour maintenir la vitesse à sa valeur initiale ?

Interprétation physique de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation s'interprète 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 (sous forme de chaleur) au système.

Ordre de grandeur de l'énergie d'activation

E_a est typiquement de l'ordre de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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.

Application 5 : vitesse de formation des halogénures d'hydrogène

On étudie les réactions $\text{H}_2(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HX}(\text{g})$, avec X un halogène (chlore ou brome). On enferme dans une bouteille laissée sur une pailleuse du dihydrogène et du dihalogène. Dans quel cas observe-t-on un changement de couleur ?

nature de X	couleur de X_2	énergie d'activation
Cl	verdâtre	$23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Br	rouge	$165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.3 Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

Détermination d'une énergie d'activation

Soit une réaction pour laquelle la constante d'équilibre vaut :

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

Peut-on affirmer que la réaction suit la loi d'Arrhenius ?

Si la réaction suit la loi d'Arrhenius, calculer E_a .

Application 6 : effet d'une augmentation de température

La réaction de décomposition de l'éthanal suit la loi d'Arrhenius. Son énergie d'activation vaut $E_a = 184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Montrer que la vitesse de la réaction double entre 700 K et 716 K.

À quelle température la réaction est-elle 10 fois plus rapide qu'à 298 K ?

Validation graphique de la relation d'Arrhenius et détermination de E_a

La loi d'Arrhenius peut être validée graphiquement en traçant $\ln k$ en fonction de $1/T$. L'énergie d'activation est obtenue grâce au coefficient directeur de la courbe.

Démonstration (à connaître)

Pertinence de la méthode

Les mesures de k en fonction de T sont souvent peu précises.
Pour prouver la compatibilité des données avec la loi d'Arrhenius, il est indispensable de raisonner avec les barres d'incertitude des mesures.

Détermination graphique de l'énergie d'activation

On mesure la constante de vitesse d'une réaction à différentes températures. Les résultats sont les suivants :

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

Montrer que la réaction étudiée suit la loi d'Arrhenius, et calculer son énergie d'activation.

Application 7 : détermination d'une énergie d'activation

On mesure la constante de vitesse d'une réaction à différentes températures. Les résultats sont les suivants :

T ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	40	50
k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$5,22 \cdot 10^{-2}$

Montrer que la réaction étudiée suit la loi d'Arrhenius, et calculer son énergie d'activation.
Calculer la constante de vitesse à 10°C .

4 Le facteur cinétique concentration ; lois cinétiques

Dans toute cette partie, on considère une réaction d'équation-bilan : $\alpha A \longrightarrow$ produits, qui admet un ordre m connu. On veut déterminer comment $[A]$ varie au cours du temps.

Loi cinétique ou loi de vitesse

La loi cinétique = loi de vitesse est l'équation donnant l'évolution d'une concentration au cours du temps.

Établissement d'une loi cinétique

Si une réaction $\alpha A \longrightarrow$ produits admet un ordre m , la loi cinétique s'obtient en résolvant l'équation différentielle obtenue en égalant la définition de la vitesse et son expression en fonction de l'ordre :

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

4.1 Loi cinétique d'une réaction d'ordre nul

4.1.1 Réactions d'ordre zéro

Si une réaction est d'ordre nul, les concentrations ne sont pas des facteurs cinétiques :

- réactions se déroulant à la surface d'un catalyseur solide,
- réactions enzymatiques à saturation des sites actifs.

4.1.2 Établissement de la loi cinétique

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 0

Pour une réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ d'ordre 0, la concentration de A évolue selon la loi :

$$[A] = [A]_0 - \alpha kt$$

Démonstration (à connaître)

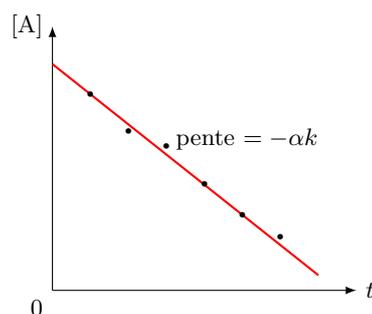
4.1.3 Mise en évidence d'un ordre 0 et détermination de k

Méthode d'analyse d'une réaction d'ordre 0

La réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ est d'ordre nul si et seulement si la grandeur $[A]$ est affine en fonction du temps.

Pour montrer que des données expérimentales sont en accord avec un ordre 0, on montre que les couples de points $(t; [A])$ sont alignés sur une droite affine.

La constante de vitesse est donnée par le coefficient directeur de la courbe précédente qui vaut $-\alpha \times k$.



Exemple d'une réaction d'ordre 0

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

4.2 Loi cinétique d'une réaction du premier ordre

4.2.1 Réactions du premier ordre

C'est un cas très fréquent. Attention! cela ne signifie pas qu'il n'y a qu'un seul réactif; exemples :

- pour la réaction $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$;
- pour la réaction $\text{RBr} + \text{HO}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Br}^-$, avec $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $v = k[\text{RBr}]$.

4.2.2 Établissement de la loi cinétique

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 1

Pour une réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ d'ordre 1, la concentration de A évolue au cours du temps selon la loi :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt \quad \text{soit} \quad \ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha kt$$

Démonstration (à connaître)

Temps de demi-réaction d'une réaction totale d'ordre 1

Le temps de demi-réaction d'une réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ totale d'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale et vaut :

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

Démonstration (à connaître)

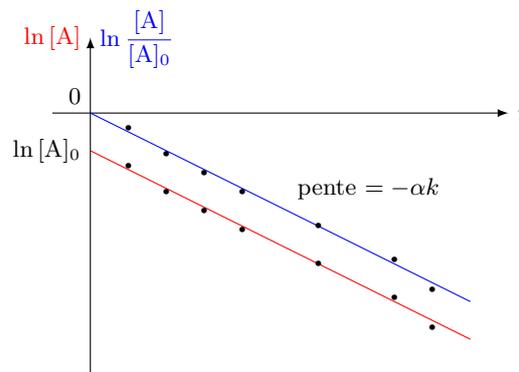
4.2.3 Mise en évidence d'un ordre 1 et détermination de k

Analyse graphique d'une réaction d'ordre 1

La réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ est d'ordre 1 si et seulement si la grandeur $\ln [A]$ est affine en fonction du temps.

Pour montrer que des données expérimentales sont en accord avec un ordre 1, on montre que les couples de points $(t; \ln [A])$ ou les couples de points $(t; \ln [A]/[A]_0)$ sont alignés sur une droite affine.

La constante de vitesse est donnée par le coefficient directeur de la courbe précédente qui vaut $-\alpha \times k$.



Exemple d'une réaction d'ordre 1

Pour une réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$, on obtient les résultats suivants. 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

Utilisation du temps de demi-réaction

La réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ est d'ordre 1 si et seulement si le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale de A.

La constante de vitesse est donnée le temps de demi-réaction : $k = \frac{\ln 2}{\alpha t_{1/2}}$.

Exemple d'une réaction d'ordre 1

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 $C_0 = 2,57 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il reste quasiment identique si on double la concentration initiale.

Conclure sur l'ordre et calculer la constante de vitesse.

Application 8 : réaction du premier ordre

On étudie la réaction $A \rightarrow B$, en suivant l'évolution de la concentration de A au cours du temps :

t (min)	5,0	8,0	13,0	20,0	30,0	50,0
$[A]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$

Montrer graphiquement que ces données sont compatibles avec un ordre 1. Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction à la température de l'expérience.

4.3 Loi cinétique d'une réaction du deuxième ordre

4.3.1 Réactions du deuxième ordre

Les réactions du deuxième ordre peuvent avoir une loi de vitesse que fait intervenir un ou deux réactifs :

- pour la recombinaison de deux radicaux méthyle en éthane en phase gazeuse $\text{H}_3\text{C}^\bullet + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$,
 $v = k [\bullet\text{CH}_3]^2$;
- pour la réaction : $\text{CH}_3\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$, $v = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{HO}^-]$.

4.3.2 Établissement de la loi cinétique

Loi cinétique d'une réaction d'ordre 2

Pour une réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ d'ordre 2, la concentration de A évolue au cours du temps selon la loi :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$$

Démonstration (à connaître)

Temps de demi-réaction d'une réaction totale d'ordre 2

Le temps de demi-réaction d'une réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ totale d'ordre 2 est inversement proportionnel à la concentration initiale et vaut :

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

Démonstration (à connaître)

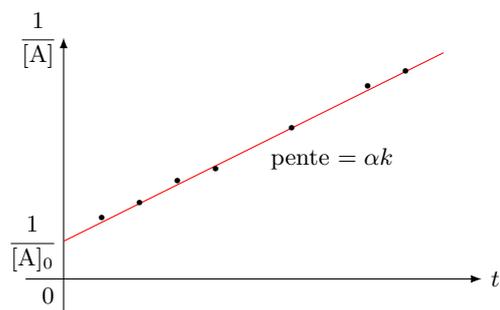
4.3.3 Mise en évidence d'un ordre 2 et détermination de k

Analyse graphique d'une réaction d'ordre 2

La réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ est d'ordre 2 si et seulement si la grandeur $1/[A]$ est affine en fonction du temps.

Pour montrer que des données expérimentales sont en accord avec un ordre 2, on montre que les couples de points $(t; 1/[A])$ sont alignés sur une droite affine.

La constante de vitesse est donnée par le coefficient directeur de la courbe précédente qui vaut $\alpha \times k$.



Exemple d'une réaction d'ordre 2

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

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

Application 9 : réaction du deuxième ordre

On étudie la réaction $A \rightarrow B$, en suivant la concentration de B au cours du temps. À l'instant initial, la concentration en A vaut $1,300 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹. On relève les valeurs suivantes :

t (s)	25,0	50,0	75,0	100,0	150,0	300,0
$[B]$ (mol · L ⁻¹)	$0,49 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$

Montrer que les données sont compatibles avec un ordre 2. Calculer la constante de vitesse, et le temps au bout duquel A a disparu à 90%.

Application 10 : temps de demi-réaction dans le cas d'un ordre 2

On mesure le temps de demi-réaction de la réaction d'hydrolyse basique du nitrobenzoate d'éthyle, noté A, pour différentes concentrations initiales en A.

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

Pourquoi peut-on affirmer que la réaction n'est pas du premier ordre ? Montrer graphiquement que $t_{1/2}$ est vraisemblablement proportionnel à l'inverse de la concentration initiale ; conclure sur l'ordre. Estimer la constante de vitesse de la réaction par une analyse statistique.

5 Méthodes de détermination de l'ordre

Dans la pratique de la cinétique chimique, on étudie une réaction quelconque, et on cherche à déterminer :

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

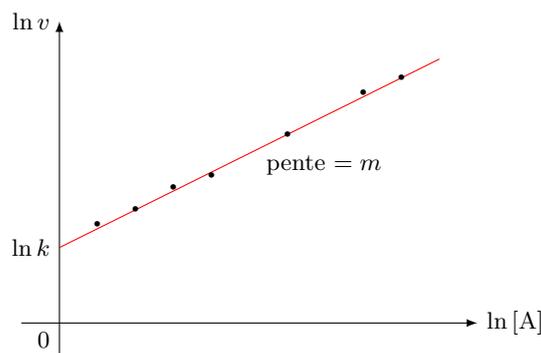
5.1 Méthode différentielle

Principe de la méthode différentielle

Pour une réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ d'ordre m par rapport à A , la vitesse est de la forme :

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

En traçant $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$, les points s'alignent sur une droite dont le coefficient directeur est l'ordre partiel m , et l'ordonnée à l'origine est $\ln k$.



Avantages

La méthode est utilisable pour un ordre quelconque totalement inconnu.
La méthode est facile à mettre en œuvre pour déterminer l'ordre initial, en mesurant la vitesse initiale.

Inconvénients

La détermination de la vitesse est souvent peu précise (calcul de la dérivée de $[A]_{(t)}$).
La relation utilisée est imprécise, car il y a une perte d'information par passage au logarithme en abscisses et en ordonnées.

Dans la pratique de la chimie, la méthode différentielle est utilisée pour déterminer l'ordre le plus probable. On confirme ensuite la valeur de l'ordre et on détermine la constante de vitesse avec la méthode intégrale.

5.2 Méthode intégrale

Principe de la méthode intégrale

Pour une réaction de la forme : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$, on postule une valeur de l'ordre m par rapport à A , et on vérifie que les données expérimentales sont compatibles avec la loi cinétique correspondante.

Avantages

La méthode ne nécessite de connaître que l'évolution d'une concentration en fonction du temps, qu'on peut mesurer plus précisément que la vitesse.
Elle est beaucoup plus précise que la méthode différentielle, en particulier pour la valeur de k .

Inconvénient

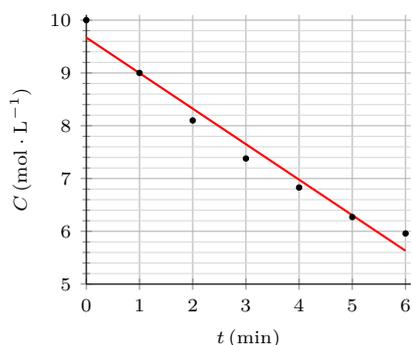
Il faut procéder par tâtonnement si on n'a aucune idée de la valeur de m . Les ordres les plus fréquents sont 1 et 2 à tester en premier.
Si on ne dispose que de peu de points expérimentaux, la méthode est parfois imprécise. Il faut vérifier que les points sont réellement compatibles avec une loi affine.

Pour la réaction $A \xrightarrow{k} \dots$, on recueille les données expérimentales suivantes, avec C la concentration de A. On teste les ordres 0, 1 et 2.

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

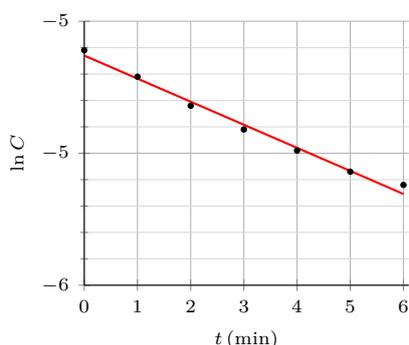
Hypothèse ordre 0

$$C = C_0 - k \times t$$



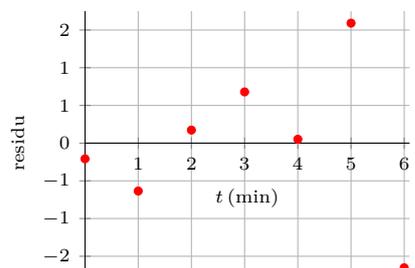
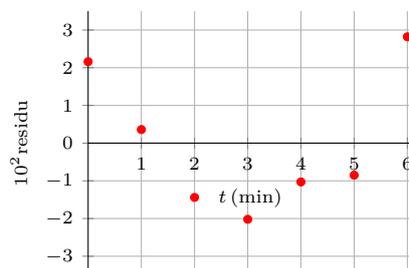
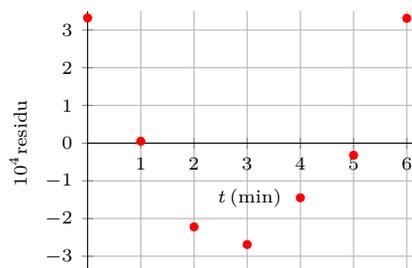
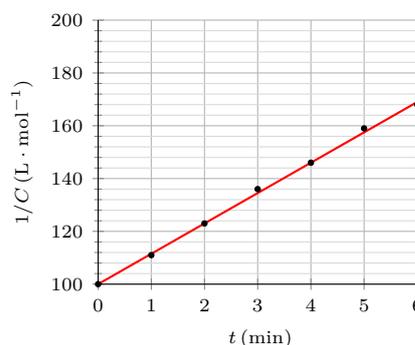
Hypothèse ordre 1

$$\ln C = \ln C_0 - k \times t$$



Hypothèse ordre 2

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} - k \times t$$

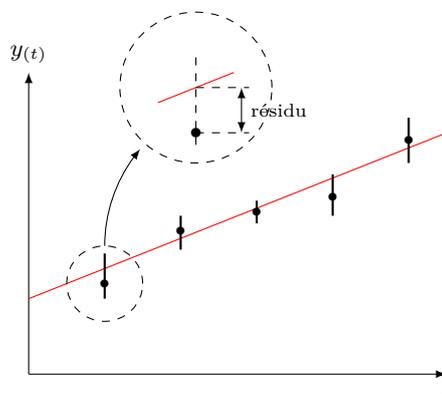


Interpréter les résultats d'une régression linéaire

La régression linéaire est une méthode permettant de calculer l'équation de la « meilleure » droite passant par un ensemble de points.

La pertinence du modèle linéaire peut être testée en calculant les résidus, définis comme l'écart entre l'ordonnée d'un point expérimental et la droite de régression. Le modèle n'est pas rejeté si les résidus sont distribués aléatoirement autour de 0.

La pertinence du modèle linéaire peut être testé en positionnant les barres d'incertitude des points de mesure. Le modèle n'est pas rejeté si la droite de régression passe par toutes les barres d'incertitude.



La régression linéaire peut se faire avec la fonction polyfit du module numpy.

```
# Importation des bibliothèques

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Entrée des données dans des numpy array

t = np.array([0,1,2,3,4,5,6]) # en minute
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

# Calcul de la droite de régression des valeurs de C en fonction de t.
# L'argument 1 signifie qu'on fait une régression avec un polynôme de degré 1.
# Les paramètres de la droite de régression sont placés dans le np array p0
# avec p0[0] l'ordonnée à l'origine et p0[1] le coefficient directeur,
# soit l'équation de la droite de régression: p0[0]+x*p0[1]

p0 = np.polyfit(t,C,1)
print('Coefficient directeur = ',format(p0[0], "#.2e"), 'en mol/L/min')
print('Ordonnée à l origine = ',format(p0[1], "#.2e"))

# Tracé des points et de la droite de régression

plt.figure(1)
plt.plot(t, C, 'bo')
plt.plot(t, np.polyval(p0,t), 'r')
# np.polyval crée un np array contenant pour chaque valeur de t
# la valeur prise par la droite de régression
plt.xlabel('t en min')
plt.ylabel('C en mol/L')
plt.title('test ordre 0')
plt.grid()
plt.show()

# Calcul des résidus
# Dans le np array z0, on calcule pour chaque valeur de t
# la différence entre la valeur de C et la valeur prise
# par la droite de régression

z0 = (C-np.polyval(p0,t))

# Tracé de résidus

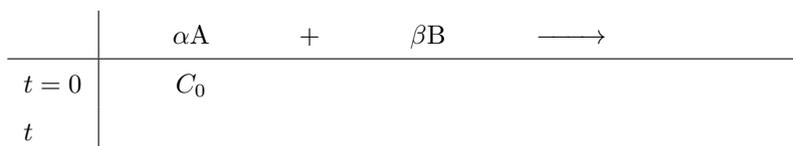
plt.figure(2)
plt.plot(t, z0, 'ro')
plt.plot(t, np.zeros(len(C)))
# Tracer la droite y=0 pour matérialiser l'axe des abscisse.
plt.xlabel('t en min')
plt.ylabel('residu')
plt.ticklabel_format(axis = 'both', style = 'sci', scilimits= (0,0))
plt.title('Résidus pour l ordre 0')
plt.grid()
plt.show()
```

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

Propriété d'un mélange stœchiométrique

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

Démonstration (à connaître)



Détermination d'un ordre global

L'étude de la vitesse de réaction d'un mélange stœchiométrique permet de déterminer l'ordre global de la réaction, en utilisant la méthode différentielle ou la méthode intégrale.

Démonstration (à connaître)

Soit la réaction $\alpha A + \beta B \xrightarrow{k} \dots$, d'ordres partiels p et q et d'ordre global $m = p + q$.

Détermination d'un ordre global

La réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle a pour équation-bilan : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

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. Montrer que les données expérimentales sont compatibles avec un ordre global égal à 2.

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

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

Dégénérescence de l'ordre

Soit la réaction $\alpha A + \beta B \xrightarrow{k} \dots$, avec $v = k [A]^p [B]^q$.

On dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre** par rapport à B si on opère dans des conditions telles que la concentration de B reste constante au cours de la réaction, soit $[B] = [B]_0$ à tout instant.

Réalisation pratique

	αA	+	βB	\longrightarrow
$t = 0$				
t				

Ordre apparent et constante apparente de vitesse

S'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à B, alors la vitesse ne dépend plus que de [A] :

- l'ordre apparent de la réaction est l'ordre partiel p par rapport à A,
- il apparaît une **constante apparente de vitesse** k_{app} qui dépend de [B].

Avec la méthode différentielle ou la méthode intégrale, on peut déterminer p et k_{app} .

Démonstration (à connaître)

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

La réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle a pour équation-bilan : $CH_3CO_2C_2H_5 + HO^- \longrightarrow CH_3CO_2^- + C_2H_5OH$.

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 E. La concentration en ion éthoate d'éthyle est mesurée au cours du temps. 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
$[E]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$

Exercices

Application du cours

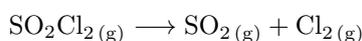
Exercice 1 : réaction d'ordre n quelconque

Soit une réaction de la forme : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ d'ordre n par rapport à A . On note k la constante de vitesse et $[A]_0$ la concentration initiale en A .

1. Établir puis résoudre l'équation différentielle vérifiée par A dans le cas où $n \neq 1$. Expliciter la relation trouvée si $n = 0$ et si $n = 1/2$, en précisant à chaque fois l'unité de la constante de vitesse.
2. En déduire le temps de demi-réaction dans le cas général d'un ordre n ($n \neq 1$) en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration initiale $[A]_0$. Appliquer la relation aux cas $n = 0$ et $n = 1/2$.

Exercice 2 : dissociation du chlorure de sulfuryle (Concours spécial T' 1996)

Au delà de 500 K, la dissociation du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est quasi-totale sous la pression ordinaire selon l'équation-bilan :



L'étude de la pression d'un mélange gazeux contenant initialement SO_2Cl_2 et N_2 , confiné dans une enceinte de volume et de température fixes, a permis de suivre l'augmentation au cours du temps du taux de dissociation α du réactif, défini par :

$$\alpha = \frac{\text{nb de moles de } \text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ dissociées}}{\text{nb de moles de } \text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ initiales}}$$

On a obtenu, à la température $T = 573,15 \text{ K}$, les valeurs suivantes :

t (min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
α	0,181	0,327	0,450	0,547	0,630

1. Établir la relation entre α et le temps, dans l'hypothèse d'une réaction du premier ordre.
2. Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette relation. En déduire la valeur de la constante de vitesse.
3. Le temps de demi-réaction prend, à deux autres températures, les valeurs suivantes :
 - $t_{1/2} = 189,7 \text{ min}$ à $T_1 = 552,3 \text{ K}$,
 - $t_{1/2} = 4,213 \text{ min}$ à $T_2 = 602,4 \text{ K}$.

En déduire l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel.

Exercice 3 : dismutation de l'eau oxygénée (d'après ENGEES 2000)

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , utilisée comme désinfectant ou comme oxydant. Sa décomposition produit un dégagement de dioxygène. Elle est très lente en l'absence de catalyseur ; on l'étudie en présence d'une enzyme extraite du foie du porc, la catalase, qui permet d'accélérer la réaction. Celle-ci est effectuée à $\text{pH} = 6,8$ (pH de fonctionnement optimum de l'enzyme), et suivie en mesurant le volume total, noté V , de dioxygène dégagé, sous une pression et à une température constantes.

1. L'eau oxygénée intervient dans les couples rédox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Écrire la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
2. Justifier que V soit proportionnel à la quantité de matière de H_2O_2 décomposée.
3. Montrer que, dans l'hypothèse d'un ordre cinétique égal à 1 par rapport à H_2O_2 , le volume V est relié à la date t par la relation :

$$\ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{fin}} - V} = 2kt$$

où k est une constante, et V_{fin} un volume dont on précisera le sens physique.

On réalise l'expérience suivante. À 10 mL d'eau oxygénée de concentration $0,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute 10 mL d'un tampon de $\text{pH} = 6,8$ et 10 mL de la solution d'enzyme. Le volume total de O_2 dégagé au cours du temps a été mesuré :

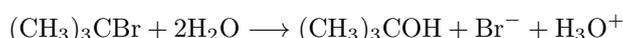
t (s)	9	18	33	38	47	62	79	99	113	125	179
V (mL)	0,7	2,2	4,2	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,2	9,7	10,7

4. Calculer la valeur théorique de V_{fin} (la température du laboratoire est 20°C , et la pression $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Comparer au dernier volume mesuré.

5. Vérifier graphiquement que ces valeurs sont compatibles avec un ordre 1. En déduire la valeur de k avec son unité.

Exercice 4 : cinétique d'une substitution nucléophile

On étudie la réaction d'hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane :



en solution dans l'eau. La concentration C en bromoalcane $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ est mesurée à différents instants :

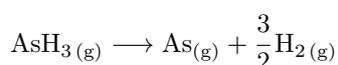
t (min)	200	600	1000	1400	2000	3000
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,101	0,072	0,052	0,037	0,022	0,010

1. Montrer que l'ordre de la réaction par rapport à $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ vaut 1.
2. Calculer la concentration initiale en $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, ainsi que la constante de vitesse.
3. Que peut-on dire de l'ordre de la réaction par rapport à H_2O ? De quel phénomène s'agit-il? Que représente en réalité la constante de vitesse calculée à la question précédente?

Entraînement

Exercice 5 : décomposition en phase gazeuse (d'après oral ENSTIM 2000)

La décomposition de l'hydrure d'arsenic en phase gazeuse est une réaction d'ordre 1 :

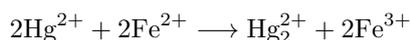


Tous les constituants sont des gaz supposés parfaits. Initialement, on introduit, dans un volume V constant maintenu à température T constante, de l'hydrure d'arsenic seul. La pression initiale est : $P_0 = 0,368 \text{ bar}$. À l'instant $t = 138 \text{ min}$, on mesure une pression totale $P = 0,487 \text{ bar}$. On rappelle que $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

1. Faire un tableau d'avancement à l'instant initial et à un instant t quelconque. On appellera C_0 la concentration initiale en AsH_3 et C la concentration en As à un instant t .
2. En déduire C_0 et C en fonction de P_0 , P et T .
3. Écrire l'équation différentielle vérifiée par $[\text{AsH}_3]$. En déduire l'équation différentielle vérifiée par C .
4. Établir la loi de variation de la pression totale en fonction du temps.
5. Calculer le temps de demi-réaction.

Exercice 6 : réduction des ions mercuriques (d'après concours Agro)

Les ions mercure (II) peuvent être réduits par les ions fer (II) selon la réaction :



La loi de vitesse est de la forme :

$$v = k [\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q$$

On suit la réaction par spectrophotométrie, ce qui permet de déterminer le rapport des concentrations en mercure (II) à un instant t et à l'instant initial, soit $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$. On réalise deux expériences, menées à 80°C .

Expérience 1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (s)	0	$1,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1,000	0,500	0,333	0,250	0

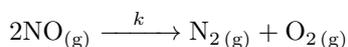
Expérience 2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (s)	0	$0,5 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1,000	0,585	0,348	0,205	0,122	0

1. Montrer à l'aide des données que l'ordre global vaut $n = 2$.
2. Déterminer, à l'aide des données, l'ordre partiel q (faire plusieurs hypothèses). En déduire p .
3. Calculer la valeur de k .

Exercice 7 : décomposition du monoxyde d'azote (DEUG Orsay 2000)

La décomposition à 1151°C du monoxyde d'azote a lieu suivant la réaction :



À volume constant, la vitesse initiale (c'est-à-dire à $t = 0$) de disparition de NO a été mesurée pour différentes pressions initiales de NO :

P_0 (bar)	0,133	0,200	0,267	0,400	0,533
v_0 ($\text{bar} \cdot \text{min}^{-1}$)	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$14,66 \cdot 10^{-3}$	$33,32 \cdot 10^{-3}$	$60,00 \cdot 10^{-3}$

Toujours à volume constant, et pour une pression initiale de monoxyde d'azote $P_0 = 0,267 \text{ bar}$, la pression partielle de NO varie en fonction du temps de la manière suivante :

t (min)	0	5	10	15	20	25
P_{NO} (bar)	0,267	0,208	0,171	0,144	0,125	0,111

1. Déterminer une valeur plausible de l'ordre initial de la réaction par rapport à NO.
2. Montrer que la réaction admet un ordre courant égal à l'ordre initial. Calculer la constante de vitesse à la température de l'expérience. On rappelle que $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Une étude en fonction de la température a donné les résultats suivants :

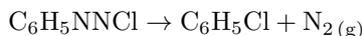
T ($^\circ\text{C}$)	974	1057	1260
$2k$ ($\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	20	87	2100

3. Évaluer l'énergie d'activation de la réaction et le facteur pré-exponentiel.

Travaux dirigés

Exercice 1 : détermination d'un ordre

On cherche l'ordre et la constante de vitesse de la réaction de décomposition en solution :



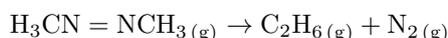
Pour cela, on prépare $V = 10,0$ mL d'une solution de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNCl}$ à la concentration initiale $C_0 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et on mesure la quantité de matière de diazote gazeux dégagées au cours du temps, à température constante $T = 20^\circ\text{C}$.

t (min)	116	192	355	481	1282	1429	∞
n_{N_2} ($1 \cdot 10^{-3}$ mol)	0,408	0,681	1,105	1,416	2,160	2,282	2,521

1. Exprimer la concentration de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNCl}$ à un instant donné, en fonction C_0 , n_{N_2} et V . Faire l'application numérique pour les différents instants du tableau ci-dessus.
2. Établir la loi cinétique dans l'hypothèse où la réaction serait du premier ordre, puis dans l'hypothèse où elle serait du second ordre.
3. Déterminer graphiquement l'ordre de la réaction. En utilisant une régression linéaire, calculer la constante de vitesse.

Exercice 2 : réaction en phase gazeuse

On étudie la décomposition à $T = 600$ K de l'azométhane, noté Az, en éthane et en diazote, selon la réaction d'équation bilan :



Toutes les espèces sont en phase gazeuse, et sont assimilées à des gaz parfaits. À partir d'azométhane pur, on mesure, en fonction du temps, l'évolution de la pression totale P dans le milieu réactionnel, de volume constant V . Les résultats sont les suivants.

t (s)	0	1000	2000	3000	4000
P (bar)	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$3,76 \cdot 10^{-4}$

1. En appelant n la quantité de matière initiale d'azométhane, faire un tableau d'avancement faisant apparaître l'instant initial et un instant t quelconque.
2. Exprimer la pression initiale P_0 et la pression totale P à un instant t , en fonction de l'avancement volumique y , de n , T et V . En déduire y en fonction de P et P_0 .
3. Dans l'hypothèse d'une réaction du premier ordre, établir l'équation différentielle vérifiée par y puis la loi d'évolution de y au cours du temps.
4. En déduire la loi d'évolution de P au cours du temps.
5. Vérifier graphiquement que l'hypothèse sur l'ordre est vérifiée. Calculer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 3 : étude cinétique d'une saponification

On étudie la saponification du méthanoate d'éthyle par l'ion hydroxyde, dans l'eau à 25 °C, selon l'équation-bilan :



Dans une première expérience, les concentrations initiales de l'ion hydroxyde et du méthanoate d'éthyle sont égales à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par une méthode appropriée, on mesure la concentration d'éthanol formé dans le milieu réactionnel au cours du temps.

t (s)	0	180	240	300	360
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (mol/L)	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$

1. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs, établir la loi d'évolution de la concentration en ester au cours du temps dans les conditions de l'expérience.
2. Montrer que les données sont en accord avec l'hypothèse faite sur les ordres partiels. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 25 °C.

Dans une seconde expérience, on opère à 0 °C à partir d'un mélange de concentrations initiales $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ester et $C = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion HO^- . Le temps de demi-réaction est alors 4,7 s. En divisant par 2 la concentration en ester, le temps de demi-réaction est inchangé.

3. En déduire la valeur d'un ordre partiel, puis conclure sur l'ordre de la réaction.
4. Déduire des données la constante de vitesse de la réaction à 0 °C.
5. Calculer l'énergie d'activation de la réaction en supposant qu'elle suit la loi d'Arrhenius.

Exercice 4 : détermination d'ordres partiels

En milieu basique et à température suffisante, on observe la dismutation non inversable de l'ion hypochlorite suivant l'équation-bilan :



On cherche à déterminer l'influence de la concentration du réactif ClO^- et de la concentration de l'ion hydroxyde sur la vitesse. On réalise deux expériences à la même température de 60 °C mais à des pH différents, et pour des concentrations initiales différentes en ions hypochlorite, notées $[\text{ClO}^-]_{0,(1)}$ et $[\text{ClO}^-]_{0,(2)}$. Pour chacune d'elles, on suit l'évolution de la concentration en ion hypochlorite en fonction du temps t .

Première expérience : $[\text{ClO}^-]_{0,(1)} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{0,(1)} = 0,260 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$10^{-3} t$ (s)	1	3	10	20	40	100
$10^3 [\text{ClO}^-]$, (mol · L ⁻¹)	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

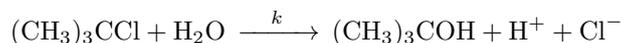
Seconde expérience : $[\text{ClO}^-]_{0,(2)} = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{0,(2)} = 0,495 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$10^{-3} t$ (s)	2	10	20	30	50	100
$10^3 [\text{ClO}^-]$ (mol · L ⁻¹)	23,0	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7

1. Quel est le rôle éventuel de l'ion hydroxyde dans la réaction ?
2. Dans chaque série de mesures, comparer les concentrations initiales des espèces introduites. Que conclure ?
3. En supposant une loi de vitesse de la forme : $v = k [\text{HO}^-]^p [\text{ClO}^-]^q$, montrer que les deux séries de mesures sont compatibles avec un ordre partiel $q = 2$.
4. Déterminer l'ordre partiel p et calculer la valeur de la constante de vitesse k à la température de l'expérience.

Exercice 5 : étude cinétique par conductimétrie

Le 2-chloro-2-méthylpropane s'hydrolyse de façon totale dans l'eau suivant la réaction d'équation-bilan :



On dissout le 2-chloro-2-méthylpropane dans un grand volume d'eau, et on suit l'évolution de la réaction par conductimétrie. On appelle λ_j° la conductivité molaire limite de l'ion A_j .

On place sur un agitateur magnétique un bécher contenant 80 mL d'un mélange eau-propanone. On introduit la cellule conductimétrique, puis 20 mL de 2-chloro-2-méthylpropane de concentration égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la propanone. On enregistre σ en fonction du temps, et on établit le tableau de valeurs ci-dessous :

$t \text{ (s)}$	0	29	60	80	100	120
$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

1. Justifier que la conductimétrie soit une méthode pertinente pour l'étude cinétique de cette réaction.
2. En supposant la cinétique d'ordre 1 et de constante de vitesse k , établir la relation entre C , C_0 , k et t , où C est la concentration en 2-chloro-2-méthylpropane à l'instant t , et C_0 sa concentration à l'instant initial $t = 0$.
3. En appelant σ représente la conductivité de la solution à l'instant t , et σ_∞ sa valeur après un temps très long, établir que :

$$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = -k \times t$$

4. Vérifier graphiquement que l'ordre vaut 1. En déduire k .