

# Cinétique formelle.



La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques, et donc finalement l'étude de l'évolution d'un système chimique dans le temps, au cours de sa transformation.



## C.4 Transformations de la matière : évolution temporelle d'un système

### C.4.1 Modélisation macroscopique : lois de vitesse et loi d'Arrhenius

L'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique permet, dans un premier temps, de mettre en évidence expérimentalement les facteurs cinétiques concentration et température, et de les mettre en œuvre en stratégie de synthèse et d'analyse. Cette étude est prolongée par les premières modélisations macroscopiques d'évolution des concentrations avec des lois de vitesse d'ordre simple et d'influence de la température avec la loi d'Arrhenius. Les déterminations d'ordre global ou apparent mettent en œuvre la méthode différentielle ou intégrale, et peuvent s'effectuer à l'aide de tableurs ou de programmes élaborés en langage de programmation, pour l'exploitation des mesures dans le cadre d'un réacteur fermé parfaitement agité.

#### Notions et contenus

Vitesses volumiques 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.

#### Capacités exigibles

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>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</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.</p> <p>Déterminer un temps de demi-réaction à partir d'une loi de vitesse.</p> <p>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou par la méthode intégrale.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</p> <p><b>Capacité numérique :</b> 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.</p> <p><b>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.</b></p>
<p>Loi empirique d'Arrhenius et énergie d'activation.</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>

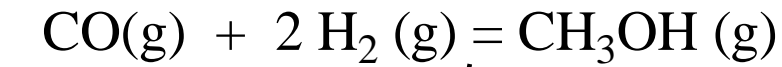
# La cinétique chimique se propose d'étudier l'évolution d'un système chimique au cours du temps.

- **Sur le plan macroscopique** : déterminer les lois d'évolution des concentrations des différentes espèces mises en jeu (**ce chapitre**).
- **Sur le plan microscopique** : déterminer le mécanisme de la réaction à l'échelle élémentaire (**chapitre suivant**).

## *Objets et objectifs de ce chapitre consacré à la cinétique formelle*

- ❑ Etudier **la vitesse d'une réaction chimique** qui rend compte de la transformation chimique de réactifs en produits au sein d'un **système fermé**.
- ❑ Etablir comment les concentrations des espèces participant à la réaction varient mathématiquement au cours du temps , ceci grâce à **l'établissement de lois de vitesse** (obtenues par la résolution d'équations différentielles).
- ❑ Etudier **l'influence de quelques facteurs** sur la vitesse de réaction, comme l'influence de la température, la concentration des réactifs ou la présence d'un catalyseur.

Constituant formé écrit dans le membre de droite  
**PRODUIT**



Constituants apportés écrits  
dans le membre de gauche =  
**Réactants ou réactifs**

= Symbole traduisant le bilan  
stoechiométrique de la réaction



Réaction se produisant dans ce sens



Réaction pouvant se produire dans les deux sens

**RENVERSABLE** ou **INVERSABLE**

Réversible à proscrire



Equilibre atteint

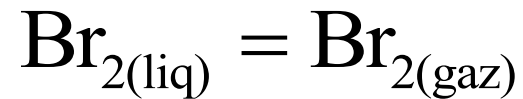


## GENERALISATION :

$$0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i \quad \nu_i \text{ coefficient stoechiometrique algebrique}$$

$\nu_i > 0$  produit et  $\nu_i < 0$  reactant

On utilise le même formalisme pour une transformation purement physique :



Les réactants sont en proportions stœchiométriques si les quantités apportés de ces réactants sont dans les proportions des nombres stœchiométriques.

Dans le cas contraire, l'évolution la plus complète de la réaction (parfois hypothétique) fait disparaître l'un des réactants. **Ce réactant est dit en défaut ou limite par rapport aux autres.**

# Avancement d'une réaction $\xi$

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

independant du constituant  $i$ , unité mol.

Avancement fini

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

**Attention  $\xi_{\text{final}}$  dépend de :**

- L'écriture de l'équation bilan.
- Des quantités initiales apportées.
- Une réaction est considérée comme totale si  $\xi$  est voisin de  $\xi_f$  (subjectif).

Par ex si  $\xi_f = 0,50$  mol et  $\xi = 0,49$  mol la réaction est totale à  $\frac{\xi_f - \xi}{\xi_f} = 2\%$

**Réacteur fermé** : la réaction est la seule cause des variations  $dn_i$

**Réacteur ouvert** :  $dn_i = dn_{i(\text{entrant})} + dn_{i(\text{par réaction})} + dn_{i(\text{sortant})}$  **(HP)**

Si  $\frac{dni(\text{total})}{dt} = 0$ , le régime est qualifié de **permanent**.



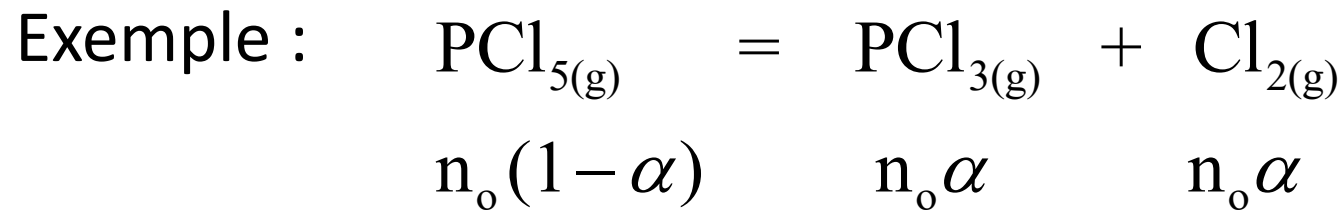
- Taux d'avancement d'une réaction  $\tau$ , rapporté à la quantité du réactant  $j$  en défaut

$$\tau = \frac{n_{j,0} - n_j}{n_{j,0}} \quad 0 \leq \tau \leq 1$$

- Facteur ou coefficient de dissociation  $\alpha$

$\alpha = \tau$  rapporté à un réactant qui se dissocie.

$$\alpha = \frac{\text{Quantite dissociée}}{\text{Quantite apportée}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$



- Rendement  $R$  d'une réaction, rapporté à un produit

$$R = \frac{m_{i(\text{equilibre})}}{m_{i(\text{en cas de disparition totale du reactant en default})}} = \frac{n_{i(\text{eq})}}{n_{i(\text{idem})}}$$

On constate que  $R = \tau$ .

# Vitesse instantanée de formation et de disparition de $B_i$

Dans le cadre du cours, toute étude cinétique concerne un système tel que :

- ❑ le système est **fermé** (c'est à dire qu'il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur),
- ❑ il est constitué d'une **seule phase** (par exemple, une phase aqueuse, ou bien une phase gazeuse)
- ❑ sa **composition est uniforme** (la même en tout point du réacteur) et  $B_i$  participe à une réaction à l'intérieur de ce réacteur.
- ❑ le volume  $V$  est constant : le système est **isochore**.

On définit : la **vitesse instantanée de formation de  $B_i$**  :

$$v_f(B_i) = + \frac{dn(B_i)}{dt}$$

la **vitesse instantanée de disparition de  $B_i$**  :

$$v_{disp}(B_i) = - \frac{dn(B_i)}{dt}$$

# Inconvénients

❑ Unité de  $v_{\text{disp}}$  ou  $v_f$  en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  :

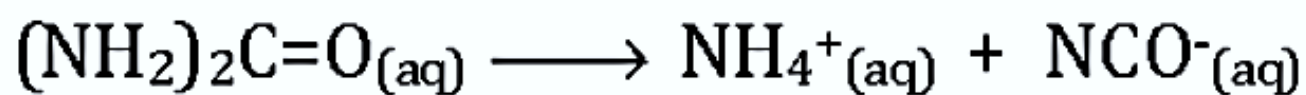
c'est une **grandeur extensive**, sa valeur dépend des quantités de matière de  $B_i$ .

❑ Chaque vitesse est relative à une seule espèce  $B_i$ .

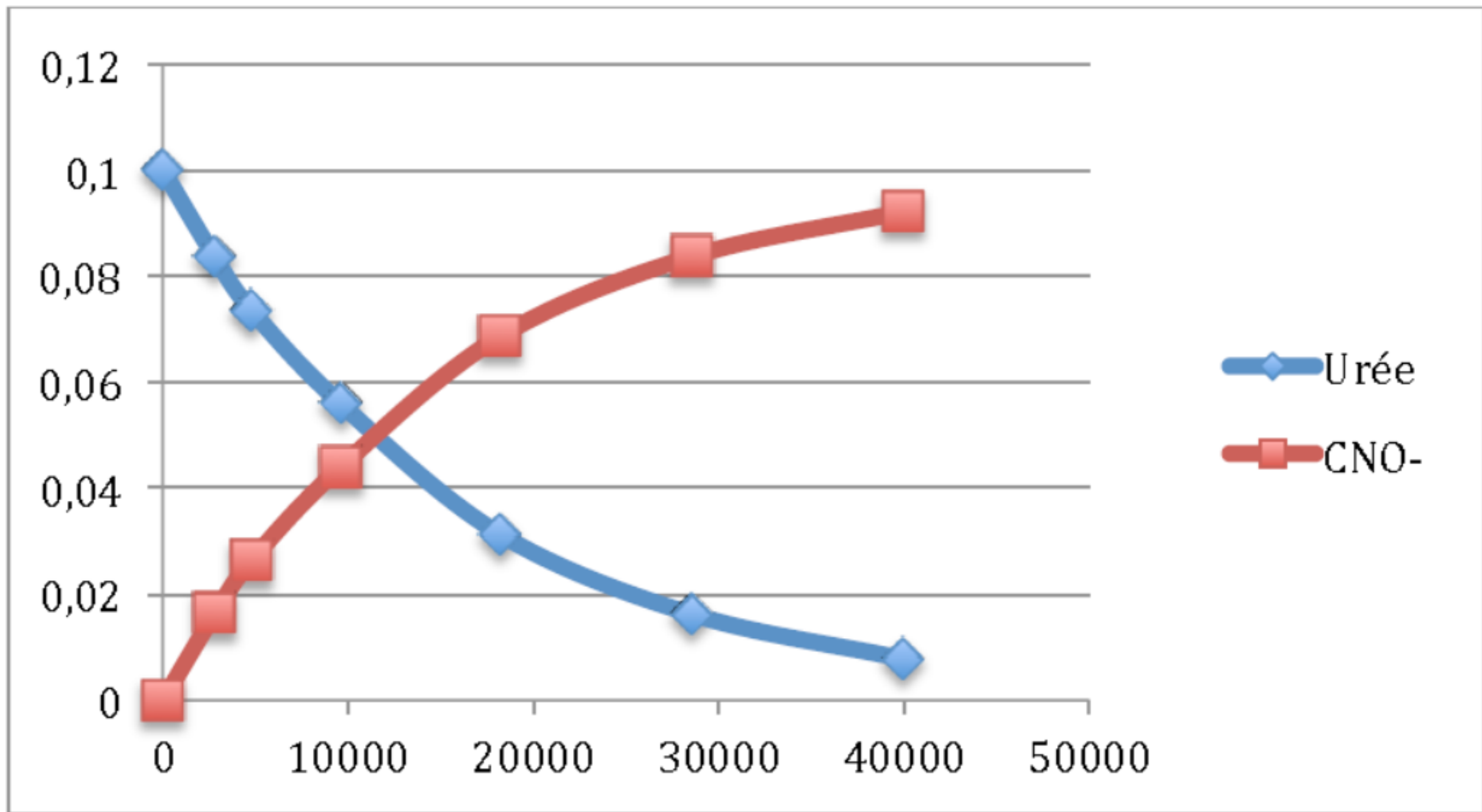
$v_{\text{disp}}$  ou  $v_f$  sont positives ou négatives suivant  $B_i$  (réactif ou produit ?).

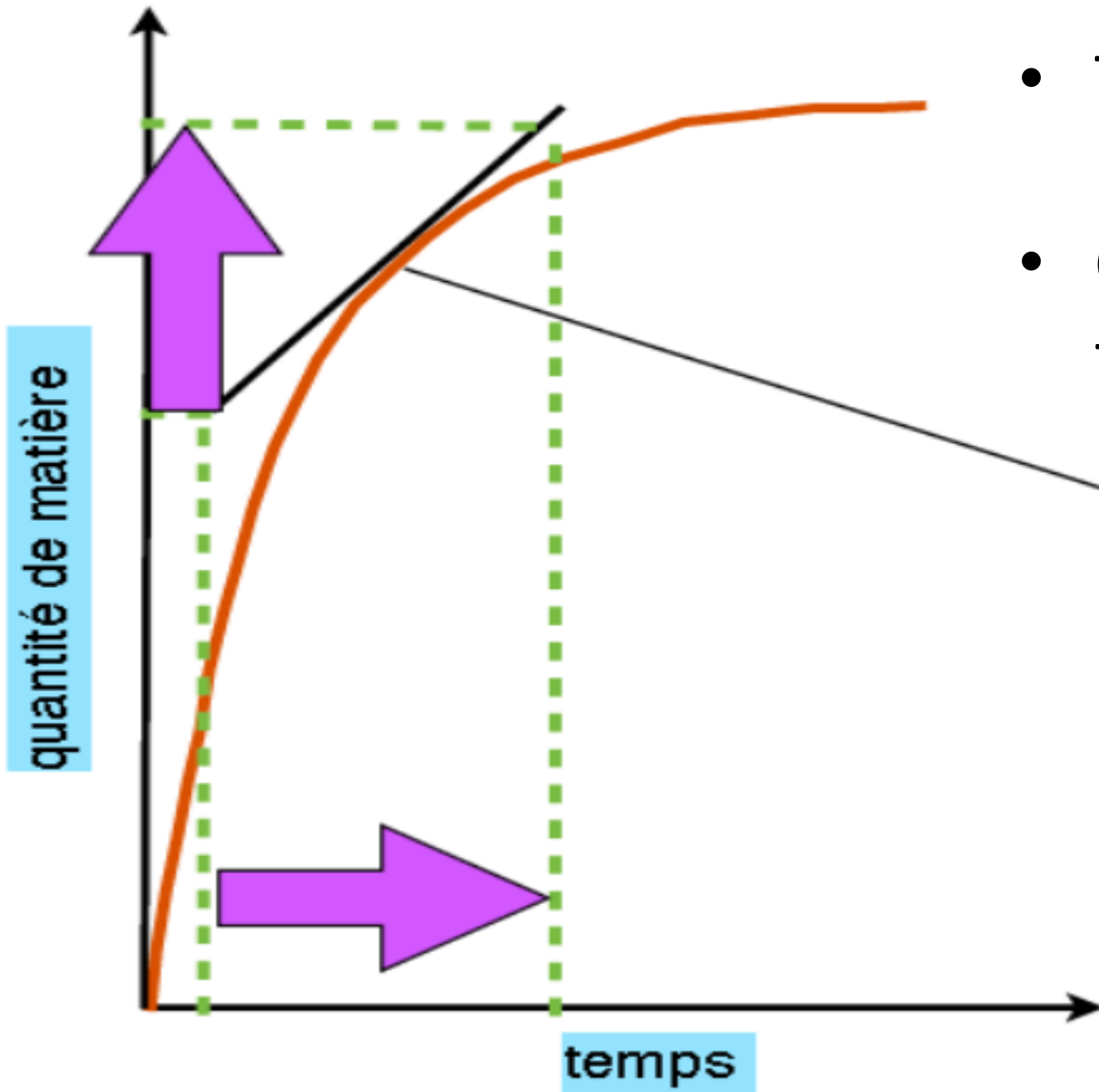
❑  **$v_{\text{disp}}$  ou  $v_f$  sont indépendantes de l'équation de la réaction** qui rend compte de la transformation.

en milieu aqueux, l'urée  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$  se transforme en ion  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NCO}^-$  :



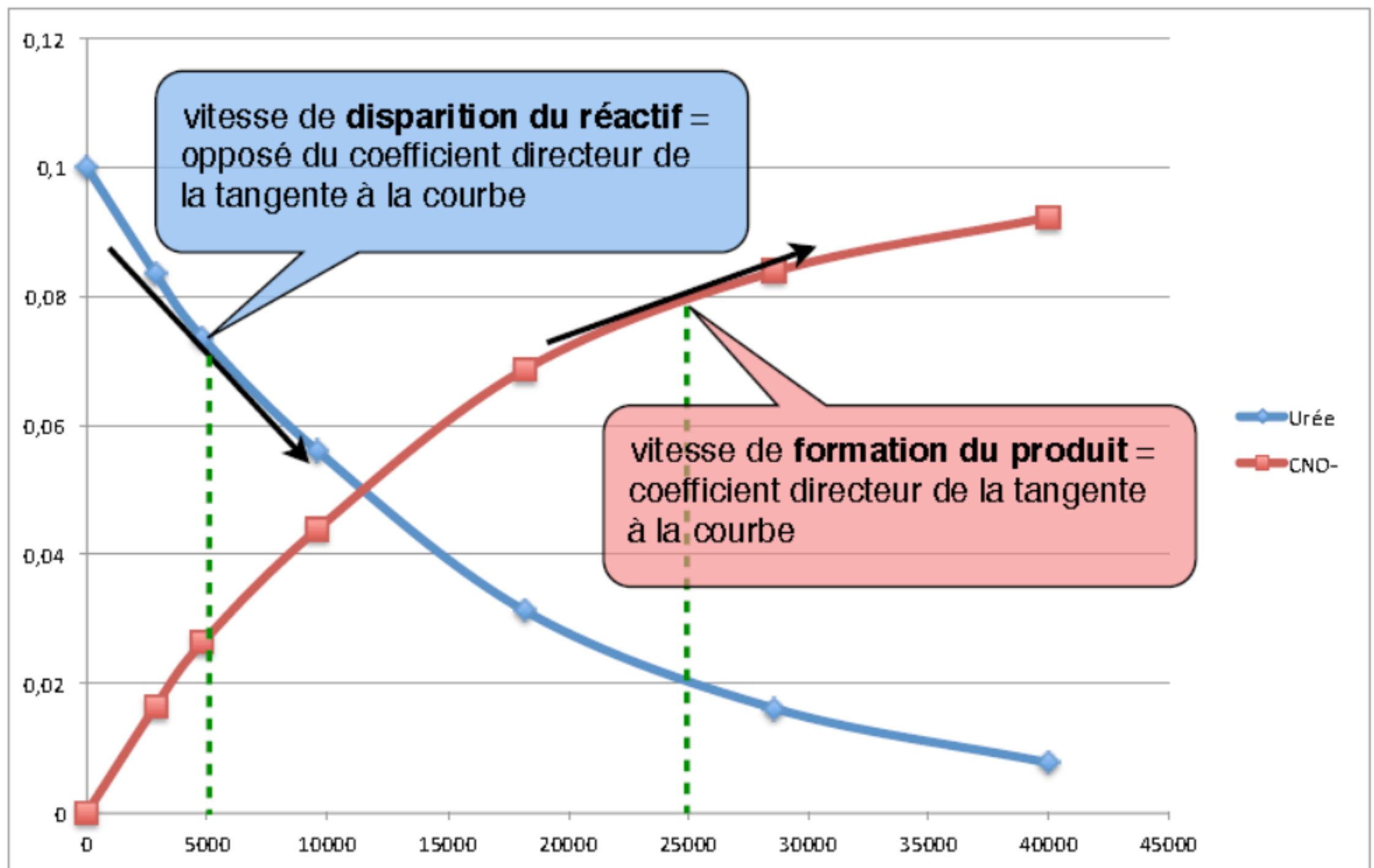
<b>t / min</b>	<b>n(Urée)/mol</b>	<b>n(NCO<sup>-</sup>)/mol</b>
<b>0</b>	0,1	0
<b>2818</b>	0,0836	0,0164
<b>4800</b>	0,0736	0,0264
<b>9600</b>	0,056	0,044
<b>18220</b>	0,0313	0,0687
<b>28600</b>	0,0162	0,0838
<b>40000</b>	0,0078	0,0922

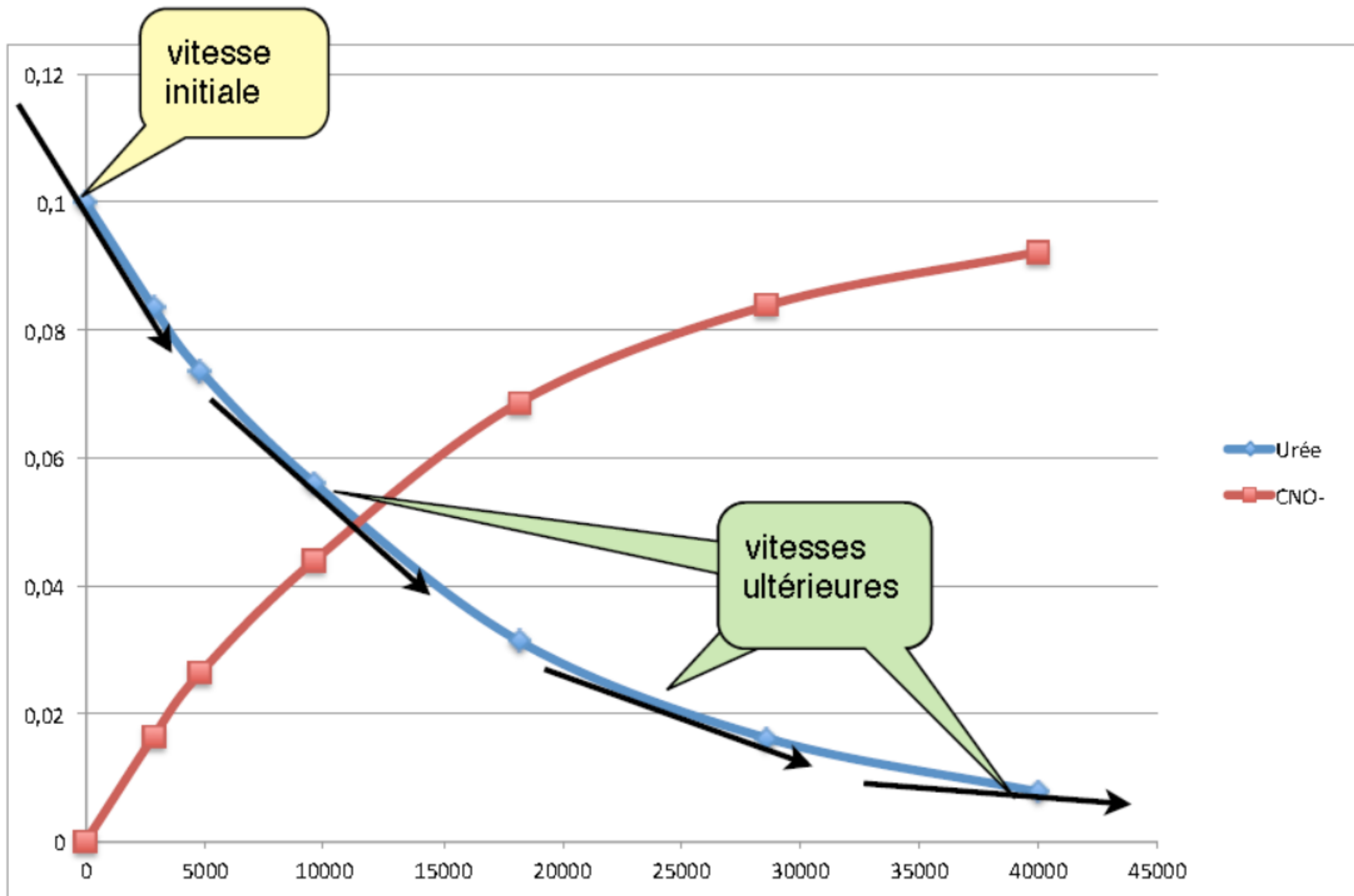




- Tangente à la courbe à un instant donné.
- Calcul la pente de cette tangente.

Tangente







## Vitesse de réaction $v_{\text{réaction}}$ de la réaction $0 = \sum v_i B_i$

Dans le réacteur, la transformation des réactifs a lieu au cours d'une réaction unique, décrite par l'équation de réaction :



On appelle vitesse de réaction la dérivée temporelle de l'avancement :

$$v_{\text{réaction}} = \frac{d\xi}{dt}$$

## Inconvénients

$v_{\text{réaction}}$  s'exprime en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  : c'est toujours une grandeur extensive.

## Avantages

$v_{\text{réaction}}$  ne dépend pas de l'espèce  $B_i$  choisie (réactif ou produit).

$v_{\text{réaction}}$  dépend de l'écriture de la réaction :  $v_{\text{réaction}}$  est associée à une équation-bilan.

Lien entre  $v_{\text{réaction}}$  et  $v_f$  et  $v_{\text{disp}}$  :

$$v_{\text{réaction}} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn(B_i)}{dt}$$

$$v_{\text{réaction}} = \frac{1}{\nu_i} v_f = -\frac{1}{\nu_i} v_d$$

# Vitesse volumique ou vitesse spécifique $v$ de la réaction $0 = \sum \nu_i B_i$

## Cas général d'un réacteur fermé

Le réacteur est fermé, la composition uniforme, et il n'y a qu'une seule réaction :  $0 = \sum \nu_i B_i$

$$v_{\text{réaction,volumique}} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(B_i)}{dt}$$

Cette vitesse volumique ou spécifique s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  : c'est une grandeur **intensive**, elle ne dépend pas des quantités de matière (de la taille du réacteur).

## Cas général d'un réacteur fermé de volume constant (conditions isochores)



$$v_{\text{réaction,volumique}} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[B_i]}{dt} \text{ ou vitesse spécifique}$$

cette expression de la vitesse  $v$  que nous utiliserons dans toute la suite.

Pour la réaction :  $\mathbf{N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3}$

Si  $A_i$  est un réactif,  $v_i$  vitesse de disparition volumique du constituant par :

$$v_i = - \frac{d[A_i]}{dt}$$

Si  $A_i$  est un produit,  $v_i$  vitesse de formation volumique du constituant par :

$$v_i = + \frac{d[A_i]}{dt}$$

Ainsi,  $\mathbf{v} = \frac{v_i}{\nu_i}$ .

$$\mathbf{v} = + \frac{1}{2} v_{NH_3} = v_{N_2} = \frac{1}{3} v_{H_2} = + \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = - \frac{d[N_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt}$$

# Ordre partiel et global d'une réaction

La réaction étudiée est décrite par l'équation de réaction :  $\mathbf{0} = \sum \nu_i \mathbf{B}_i$ .

## Facteur concentration à T constante

En général, la vitesse d'une réaction diminue lorsque les concentrations en réactifs diminuent. C'est pourquoi la vitesse décroît au fur et à mesure que l'avancement augmente (sauf réactions autocatalytiques cf plus loin).

En se plaçant à volume et température constants, on constate de manière expérimentale que pour certaines réactions chimiques, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k \prod_{i=\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}.$$

$$v = k \prod_{i=\text{réactifs}} [A_i]^{\alpha_i}$$

Les coefficients  $\alpha_i$  (réels souvent entiers) sont appelés ordres partiels

$\alpha = \sum_i \alpha_i$  est l'ordre global de la réaction.

En général, parmi les  $A_i$ , seuls les réactifs interviennent.

A priori les ordres partiels sont différents des coefficients stœchiométriques non algébriques, mais il existe des réactions pour lesquelles cela se produit.

On dit alors que la réaction obéit à **la loi de Van't Hoff**.



Si la relation précédente n'est pas vérifiée, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

Ex : pour la réaction  $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2 \text{HBr}$  : 
$$\mathbf{v} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Il existe des réactions qui n'admettent qu'un ordre initial et pas d'ordre courant.

Ex : ci-dessus,  $v_0 = k [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$ , ordre initial global de 3/2.

Ordre **courant** = ordre global de la réaction à la date t.

Ordre **initial** = ordre global au tout début de la réaction, au voisinage de t=0.

La réaction ci-dessus est dite **auto-inhibée** (HBr produit étant l'inhibiteur) car plus [HBr] augmente, plus v diminue.

Dans le cas contraire où un produit accélère la réaction, on dit que la réaction est **auto-catalysée**.

# Loi de Van't Hoff

**Van't Hoff**  
(Jacobus Henricus  
1852-1911  
P.Nobel en 1901)

Soit une réaction  $a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3 + \dots \rightarrow$  **produits**

Avec  $a_i$  les **coefficients stœchiométriques non algébriques**.

Si pour tout réactif  $A_i$ ,  $\alpha_i = a_i$  et  $\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i a_i$

Alors on dit que **la réaction obéit à la loi de Van't Hoff**

$$v = k \prod_{i=\text{réactifs}} [A_i]^{a_i}$$





les ordres partiels et l'ordre global de chacune des réactions suivantes.

Réaction chimique	Loi expérimentale: $v =$	Ordre partiel par rapport à :		Ordre global de la réaction
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{HI}(\text{g})$	$k \cdot [\text{H}_2][\text{I}_2]$	$\text{H}_2$	$\text{I}_2$	
$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$	$k \cdot [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	$\text{NO}$	$\text{O}_2$	
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	$[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$		
$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Cl}_2\text{CO}(\text{g})$	$k \cdot [\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$	$\text{Cl}_2$	$\text{CO}$	
$t\text{BuCl} + \text{HO}^- = t\text{BuOH} + \text{Cl}^-$	$k \cdot [t\text{BuCl}]$	$t\text{BuCl}$	$\text{HO}^-$	

tBu représente le groupe *tertiobutyle* :  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

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

**la constante de vitesse k est dimensionnée**

l'unité d'une constante de vitesse k dépend de l'ordre global de la réaction.

- **L'ordre de la réaction est égal à 0 :**

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

- **L'ordre de la réaction est égal à 1 :**

k s'exprime en  $(\text{temps})^{-1} : \text{s}^{-1}, \text{min}^{-1} \dots$

- **L'ordre de la réaction est égal à 2 :**

k s'exprime en  $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}, \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$

# HEY LADIES



# TAKE MY NUMBER

6.0221415  
x  $10^{23}$

6.0221415  
x  $10^{23}$

6.0221415  
x  $10^{23}$

6.0221415  
x  $10^{23}$

6.0221415  
x  $10^{23}$

6.0221415  
x  $10^{23}$

# Dégénérescence de l'ordre

Soit la réaction :  $v_1 A_1 + v_2 A_2 + v_3 A_3 + \dots = 0$

On suppose que la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = k[A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2}.$$

Si  $A_2$  est en large excès, alors  $[A_2]_t \simeq [A_2]_0 = c^{\text{ste}}$  et

$$v = k_{\text{app}} [A_1]^{\alpha_1}$$

avec  $k_{\text{app}} = k[A_2]_0^{\alpha_2}$  (constante de vitesse apparente).

L'ordre global apparent est désormais  $\alpha_1$  au lieu de  $\alpha_1 + \alpha_2$  :  
il y a dégénérescence de l'ordre.

Rq : si l'un des réactifs est le solvant, il y a automatiquement dégénérescence de l'ordre par rapport au solvant.



## The Nobel Prize in Chemistry 1909

"in recognition of his work on catalysis and for his investigations into the fundamental principles governing chemical equilibria and rates of reaction"

**Wilhelm OSTWALD**  
**Chimiste allemand**  
**1853 - 1932**

# Influence de la température : loi d'Arrhénius

Vu en terminale, de manière qualitative :

- une réaction est d'autant plus rapide que la température à laquelle elle est menée est importante
- si l'on souhaite stopper une réaction rapidement il suffit d'effectuer ce que l'on appelle une trempe, c'est-à-dire un refroidissement brutal.

Quantitativement, à partir de nombreux résultats expérimentaux et théorique, S.A. Arrhénius a montré que la constante spécifique de vitesse de réaction vérifie la loi suivante :

$$\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{forme différentielle})$$

*si  $E_a$  ne dépend pas de  $T$ :*

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{forme intégrale})$$

**R** : constante des gaz parfaits ( J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), **T** : température en Kelvin, **E<sub>a</sub>** (J.mol<sup>-1</sup>): énergie d'activation en que l'on considère généralement constante dans l'intervalle de température considéré, énergie minimale qu'il faut fournir au système pour que la réaction ait lieu (pour passer la barrière énergétique), **A** : facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence), même unité que k, lié à la fréquence des chocs efficaces (qui permettent à la réaction d'avoir lieu).



**SVANTE ARRHENIUS**

**1859-1927 Chimiste suédois**

**Prix Nobel de chimie en 1903**



## The Nobel Prize in Chemistry 1903

"in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation"

# Détermination expérimentale des constantes $E_a$ et $A$

Grâce à une analyse cinétique expérimentale d'une réaction chimique on peut remonter aux valeurs de  $E_a$  et  $A$  d'une réaction :

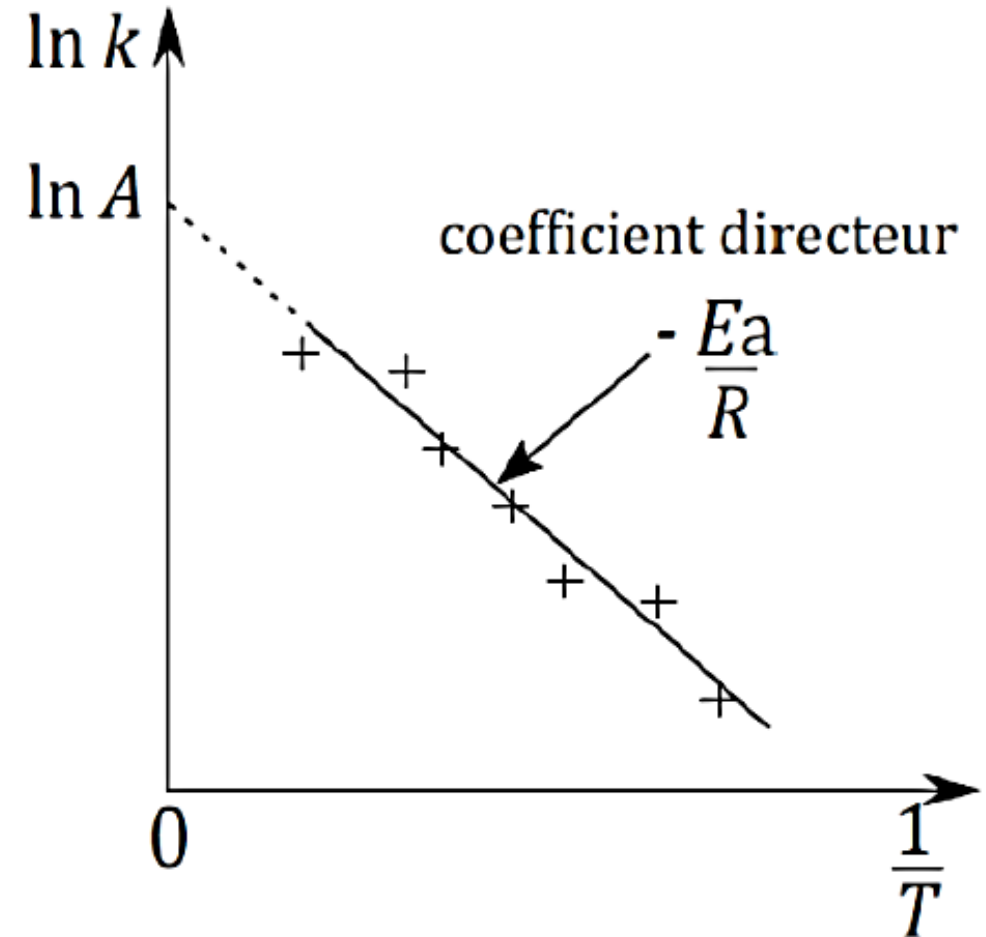
- On mesure  $k$  pour différentes valeurs de  $T$
- On linéarise l'expression :  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$
- On trace à l'aide des points expérimentaux :

$\ln(k)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$

- On effectue une modélisation affine
- On vérifie que les points expérimentaux valident le modèle
- Par identification :

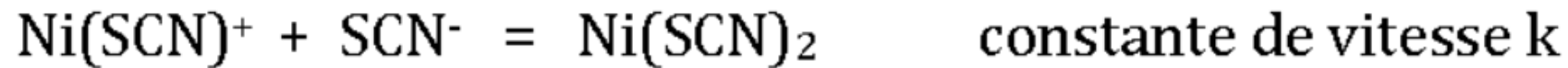
$$\text{Coefficient directeur} = -\frac{E_a}{R}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \ln(A)$$





L'ion  $\text{Ni}^{2+}$  forme des *complexes* (composés chimiques généralement colorés) avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  ; on s'intéresse à un équilibre mettant en jeu deux complexes :



On a mesuré la constante de vitesse  $k$  à plusieurs températures différentes et les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

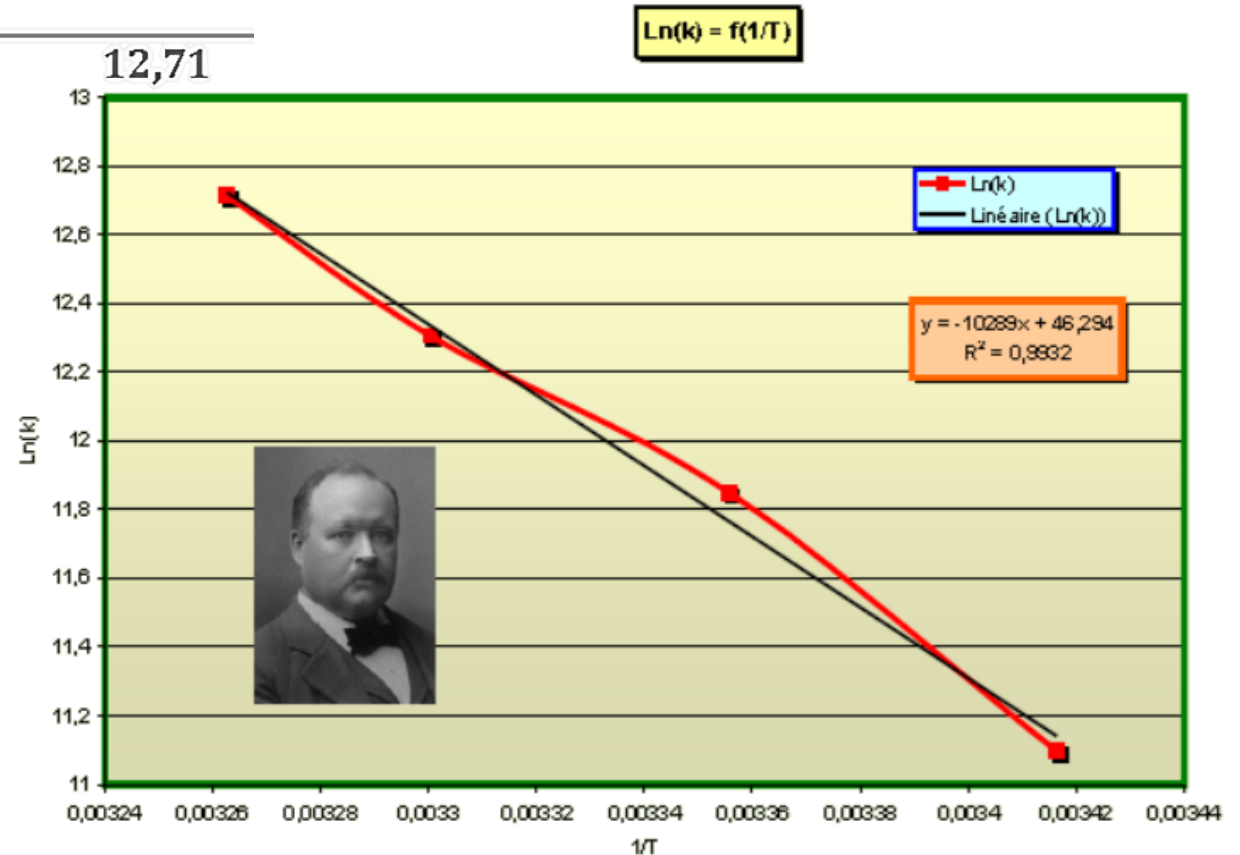
T en °C	19,7	25	30	33,5
k en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$	$0,66.10^5$	$1,40.10^5$	$2,21.10^5$	$3,32.10^5$

1. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction, soit en vous effectuant une représentation graphique, soit en effectuant une régression linéaire. Calculer également la valeur du facteur préexponentiel  $A$ .
2. Calculer la constante de vitesse à  $40^\circ\text{C}$ .

*Données :*

- Constante des gaz parfaits:  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $T / \text{K} = T / ^\circ\text{C} + 273$  (273,15 rigoureusement)

T en °C	19,7	25	30	33,5
k en mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup>	0,66.10 <sup>5</sup>	1,40.10 <sup>5</sup>	2,21.10 <sup>5</sup>	3,32.10 <sup>5</sup>
T en K	292,7	298	303	306,5
1/T	3,42.10 <sup>-3</sup>	3,36.10 <sup>-3</sup>	3,30.10 <sup>-3</sup>	3,26.10 <sup>-3</sup>
Ln(k)	11,10	11,85	12,30	12,71



à  $40+273 = 313$  K :

$$\ln(k) = -10\,289/313 + 46,294$$

$$\ln(k) = 13,42 \quad k = \mathbf{6,74 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

La droite a pour équation :  $\ln k = -E_a/R \cdot T + \ln A = -10\,289/T + 46,294$

D'où :  $E_a/R = 10\,289$

$$E_a = 10\,289 \cdot R = 85\,542,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

# Autres facteurs cinétiques

D'autres facteurs peuvent influencer la vitesse d'une réaction :

- le solvant dans lequel est menée la réaction
- la présence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique possible thermodynamiquement sans subir lui-même de modifications permanentes.

Il ne figure pas dans l'équation de la réaction et ne modifie pas l'état d'équilibre du système.

un catalyseur est capable de catalyser la réaction dans l'autre sens si les conditions thermodynamiques permettent la réaction inverse.

# Traitements possibles pour déterminer l'ordre

## La méthode différentielle - principe de la méthode

On veut déterminer l'ordre global de la réaction suivante :  $\alpha A \rightarrow \beta B$

Conditions initiales : à  $t = 0$  :  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = 0$ .

**On cherche  $v = k [A]^p$**

- Si on nous donne un tableau  $[A] = f(t)$  avec un tableur on peut déterminer à chaque instant,

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

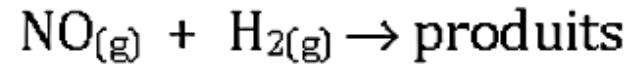
- Si on nous donne directement un tableau  $v = f(t)$

Il suffit de tracer  **$\ln(v) = f(t)$  car  $\ln(v) = \ln(k) + p \ln([A])$ .**

La méthode précédente est souvent utilisée avec les vitesses initiales. On fait plusieurs expériences et l'on trace  $\text{Ln}(v_0) = f(\text{Ln}[A]_0)$  : on obtient une droite dont le coefficient directeur est l'ordre  $p$ .

**Si pas assez de valeurs, on ne trace pas de droite, on fait des rapports.**

Déterminer la loi de vitesse pour la réaction suivante



à partir des vitesses initiales du tableau ci-dessous : utiliser pour cela la méthode différentielle appliquée aux vitesses initiales pour déterminer les ordres partiels  $a$  de la réaction par rapport à NO et  $b$  par rapport à  $\text{H}_2$ .

$[\text{H}_2] / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{NO}] / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
0.5	0.199	0.0425
0.5	0.375	0.156
0.361	0.5	0.200
0.256	0.5	0.137
0.184	0.5	0.099

2. Déterminer la constante de vitesse  $k$ .

$$a = 2 \quad b = 1$$

$$\text{Ainsi : } v_0 = k \cdot [\text{NO}]_0^2 [\text{H}_2]_0$$

$$\text{Par régression linéaire } \mathbf{k = 2,18 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

# La méthode intégrale - principe de la méthode

On étudie la réaction  $\alpha A + \beta B \rightarrow$  produits :

$\alpha$  et  $\beta$  étant les nombres stœchiométriques non algébriques. On notera  $p$  et  $q$  les ordres partiels par rapport respectivement à  $A$  et  $B$ .

On cherchera à déterminer  $[A] = f(t)$  par la méthode générale suivante :

## Méthode générale :

1. On définit la vitesse volumique spécifique de réaction en fonction de la dérivé de la concentration en  $A$  :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

2. On pose la loi d'ordre :  $v = k[A]^p[B]^q$

3. On obtient ainsi une équation différentielle à résoudre :  $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^p [B]^q$

4. On a une équation différentielle à 3 variables, c'est un problème

- Soit c'est un cas simple : on sait qu'un des ordres partiels est nul.

- Soit c'est un cas complexe : les deux ordres peuvent être non nuls et il faudra utiliser des astuces expérimentales comme la dégénérescence de l'ordre.

# Réaction d'ordre zéro pour tous les réactifs

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

Séparation des variables :  $d[A] = -\alpha k dt$

Intégration de  $t = 0$  à  $t$  quelconque pour connaître  $[A]$  à chaque instant  $t$  :

$$\int_{[A](0)}^{[A](t)} d[A] = \int_0^t -\alpha k dt' \Leftrightarrow [A](t) - [A]_0 = -\alpha kt$$

$$[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$$



# Réaction d'ordre 1 par rapport à A et 0 pour les autres réactifs

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt$$

$$\int_{[A](0)}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha k dt' \Leftrightarrow \ln[A](t) - \ln[A]_0 = -\alpha kt$$

$$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - \alpha kt$$

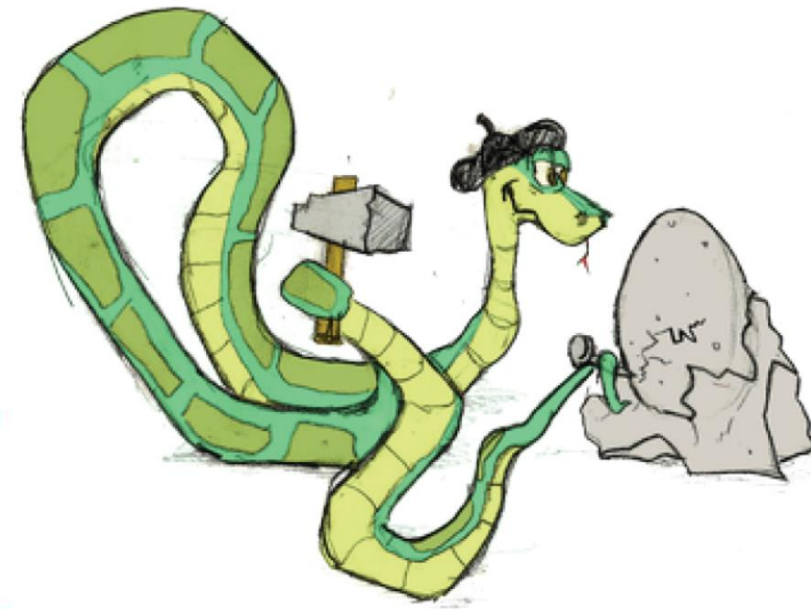
$$[A](t) = [A]_0 \exp(-\alpha kt)$$

Remarque : on trouve le même résultat en analysant l'équation comme étant une équation linéaire du premier ordre, à coefficient constant, homogène :

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



# Et la réaction d'ordre 1 en Python ?



```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np##la bibliothèque numpy fournit ce qui permet de manipuler des tableaux ("array").
from scipy.integrate import odeint ## scipy est une librairie de calcul basée sur numpy.
from math import *

k1 = 0.01##c'est la constante de vitesse de la réaction du premier ordre A->B

x0y0 = [1.0,0.0]##c'est une liste précisant les valeurs initiales de [A] et de [B] : [A]0 = 1 mol.L-1 et [B]0 = 0 mol.L-1

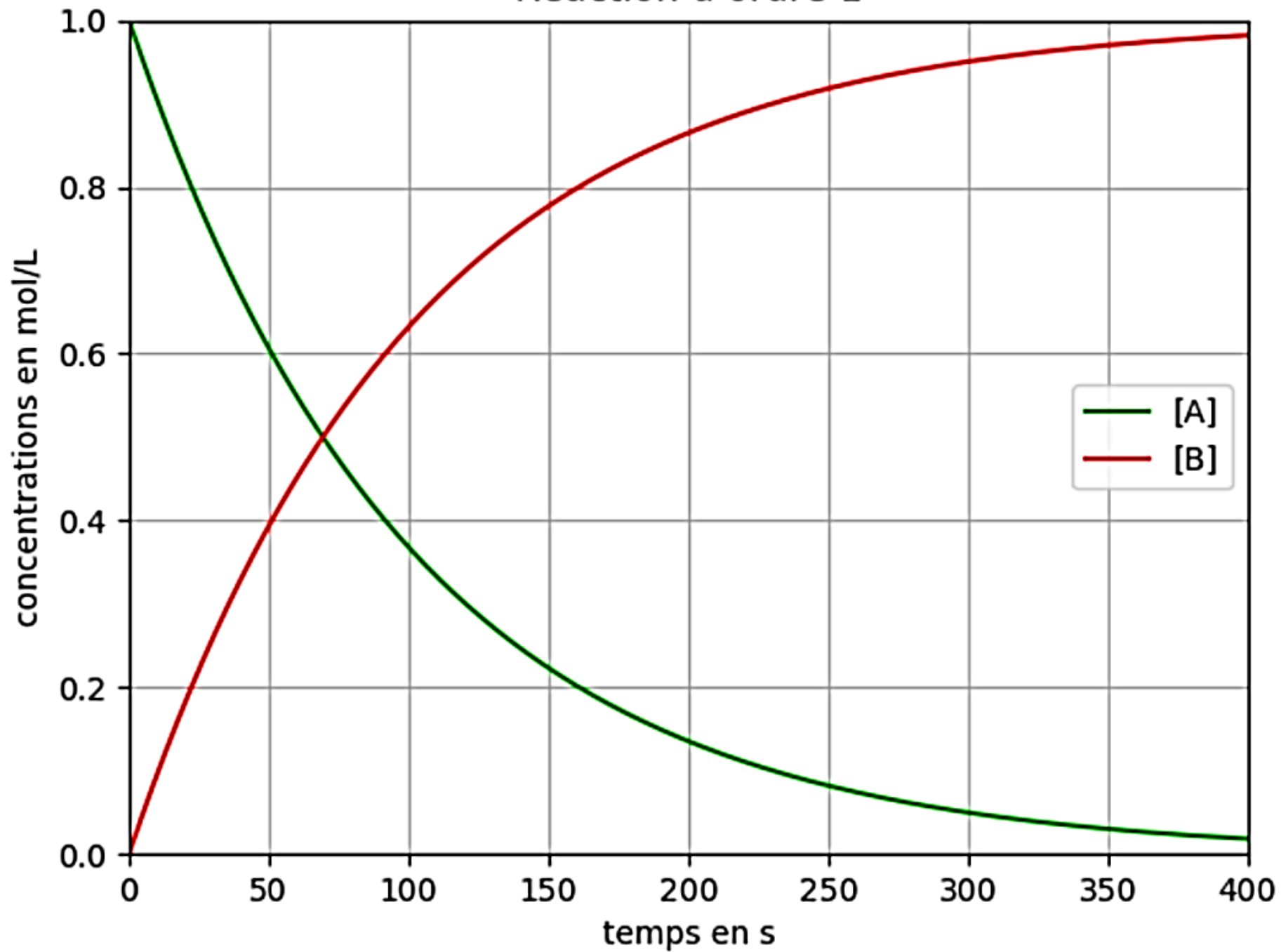
def cinetiqueordre1(concentration,t):##renvoie une liste : concentration[0] = [A] et concentration [1] = [B] ici.
    return [concentration[0]*(-k1),concentration[0]*k1]##on a écrit : -k1[A] et + +k1[A]

t=np.linspace(0,400,1500)##nous travaillons entre t = 0 et t = 400 s avec 1500 intervalles
concentration = odeint(cinetiqueordre1,x0y0,t)##renvoie un array (tableau) ; "odeint" permet d'intégrer numériquement des équations différentielles

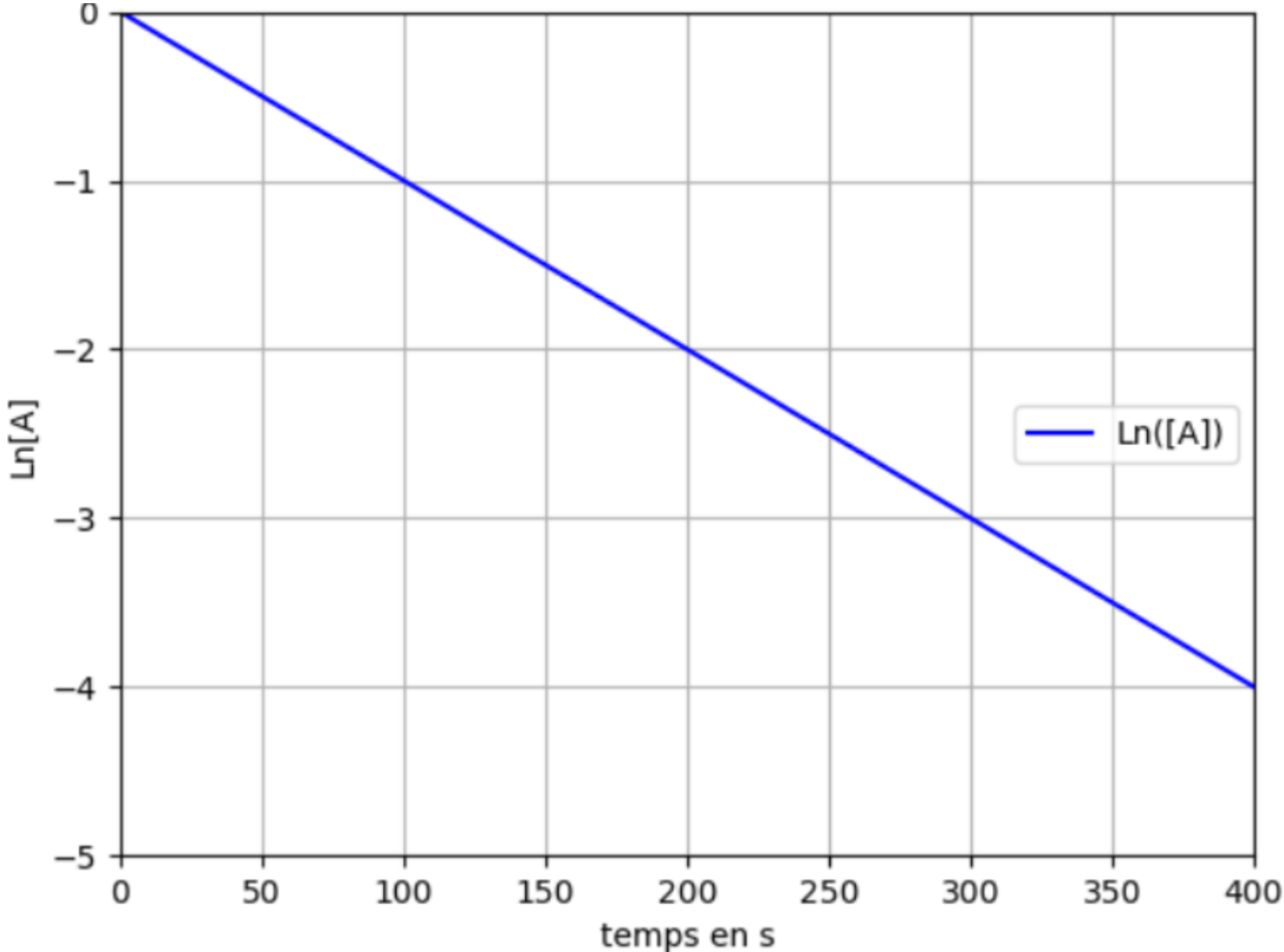
##print (concentration.shape)
##première figure
plt.grid()
plt.plot(t,concentration[:,0],'g',label='[A]')
##plt.plot(t,np.log(concentration[:,0]),'g',label='[A]')
plt.plot(t,concentration[:,1],'r',label='[B]')
plt.legend(loc=5)
plt.axis([0,400,0,1])
plt.xlabel('temps en s')
plt.ylabel('concentrations en mol/L')
plt.title('Réaction d ordre 1')
plt.show()
```

**Attention, python ne fait pas de calculs formels, la résolution est purement numérique :**  
**Cas  $A \rightarrow B$**

# Réaction d ordre 1



# $\ln([A]) = f(t)$ : régression linéaire correspondante à une réaction d'ordre 1



## Réaction d'ordre 2 par rapport à A et 0 pour les autres réactifs

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

$$\int_{[A](0)}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -\alpha k dt' \Leftrightarrow -\frac{1}{[A](t)} + \frac{1}{[A]_0} = -\alpha kt$$

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

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

# Et la réaction d'ordre 2 en Python ?

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np##la bibliothèque numpy fournit ce qui permet de manipuler des tableaux ("array").
from scipy.integrate import odeint ## scipy est une librairie de calcul basée sur numpy.
from math import *

k1 = 0.01##c'est la constante de vitesse de la réaction d'ordre 2 : A->B

x0y0 = [1.0,0.0]##c'est une liste précisant les valeurs initiales de [A] et de [B] : [A]0 = 1 mol.L-1 et [B]0 = 0 mol.L-1

def cinetiqueordre1(concentration,t):##renvoie une liste : concentration[0] = [A] et concentration [1] = [B] ici.
    return [concentration[0]*concentration[0]*(-k1),concentration[0]*concentration[0]*k1]##on a écrit : -k1[A][A] et + +k1[A][A]

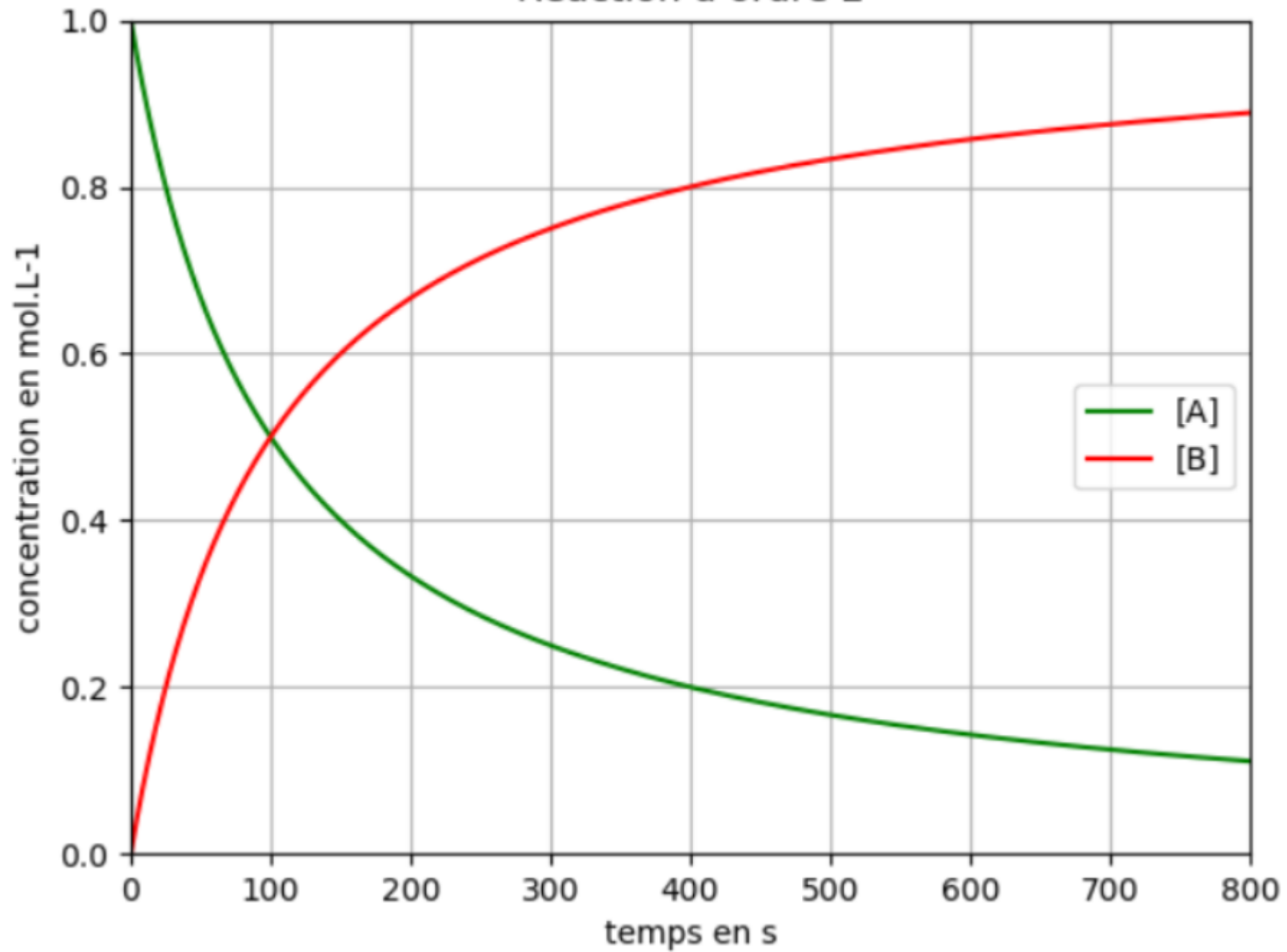
t=np.linspace(0,800,1500)##nous travaillons entre t = 0 et t = 800 s avec 1500 intervalles
concentration = odeint(cinetiqueordre1,x0y0,t)##renvoie un array (tableau) ;

##print (concentration.shape)
##première figure
plt.grid()
plt.plot(t,concentration[:,0],'g',label='[A]')
##plt.plot(t,np.log(concentration[:,0]),'b',label='[A]')
plt.plot(t,concentration[:,1],'r',label='[B]')
plt.legend(loc=5)
plt.axis([0,800,0,1])
plt.xlabel('temps en s')
plt.ylabel('concentration en mol.L-1')
plt.title('Réaction d ordre 2')
plt.show()
```

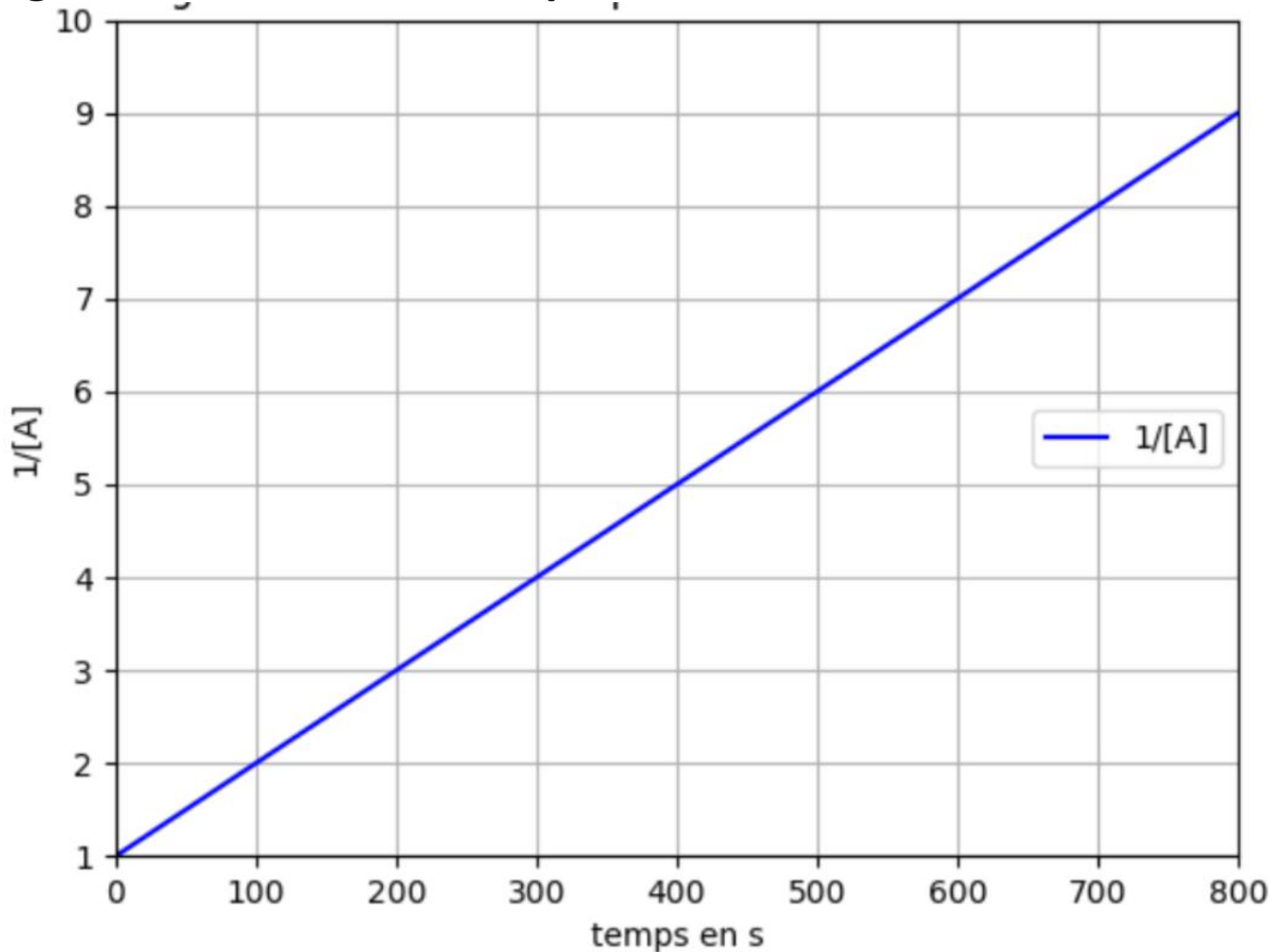
**Attention, python ne fait pas de calculs formels, la résolution est purement numérique :**

**Cas  $A \rightarrow B$**

## Réaction d ordre 2

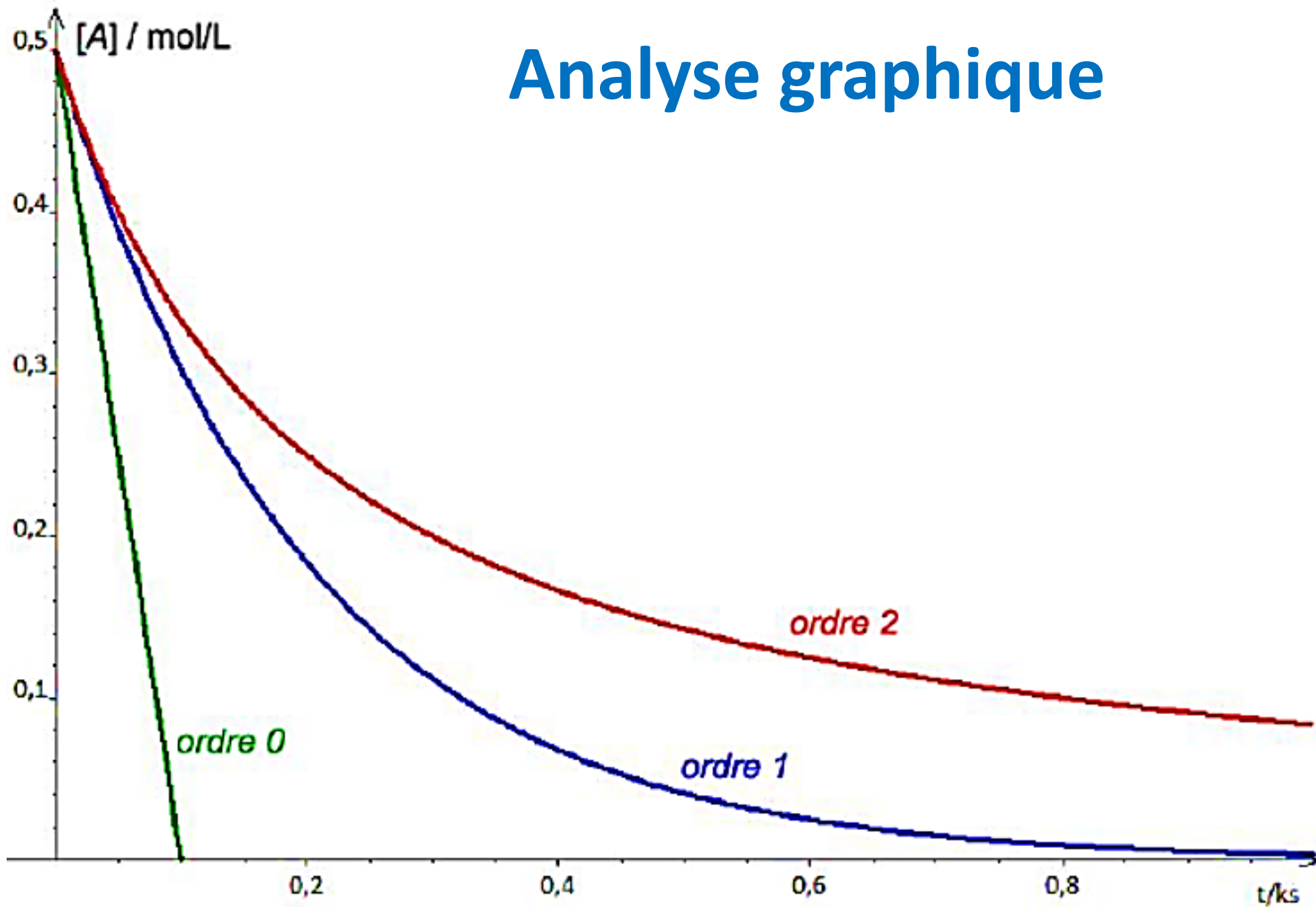


**$1/[A] = f(t)$  : régression linéaire correspondante à une réaction d'ordre 2**





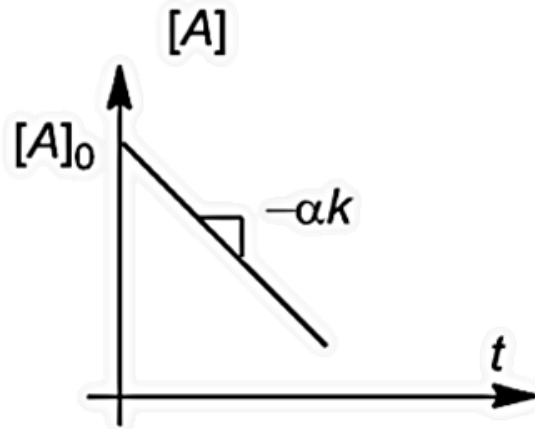
# Analyse graphique



# Linéarisation des équations pour une analyse graphique par régression linéaire

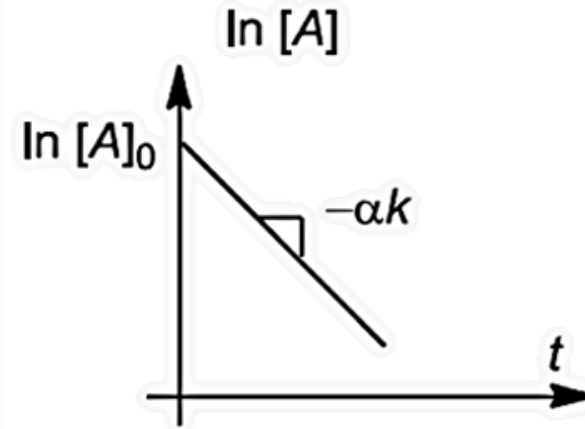
**Ordre zéro :** L'expression est déjà linéaire

$$[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$$



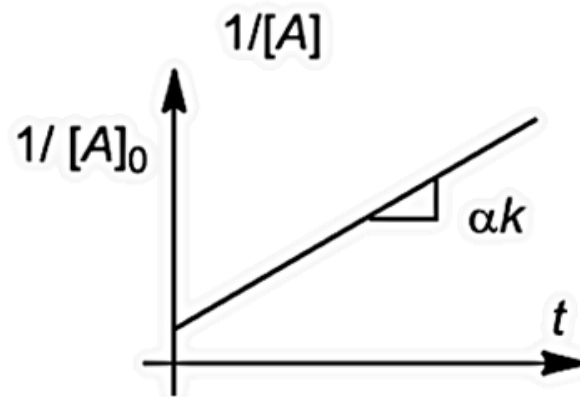
**Ordre 1 :** L'expression logarithmique est linéaire

$$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - \alpha kt$$



**Ordre 2 :**

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



# Retour sur la dégénérescence de l'ordre

la transformation étudiée est  $A + D \rightarrow B$

$v = k[A]^p[D]^q$  devient  $v = k[A]_0^p[D]^q = k_{app}[D]^q$  en posant  $k_{app} = k[A]_0^p$

L'ordre de la réaction a diminué : **il y a dégénérescence de l'ordre.**

L'ordre  $q$  est déterminé par les méthodes précédentes.

Plusieurs expériences permettent d'étudier  $k_{app} = f([A])$  et d'en déduire alors l'ordre partiel de la réaction par rapport à A.

## Etude de l'addition de $\text{Br}_2$ sur le (*E*)-4,4-diméthylpent-2-ène (Al).

Deux expériences désignées par *Exp1* et *Exp2* sont réalisées dans des réacteurs protégés de la lumière et maintenus à 25°C.

Ils contiennent au départ de l'alcène dans du chloroforme. On ajoute en une seule fois du dibrome en solution dans le chloroforme de façon à obtenir des concentrations initiales en alcène et en dibrome, notées  $[\text{Al}]_0$  et  $[\text{Br}_2]_0$ . La réaction démarre instantanément et on suit l'évolution de la concentration en  $\text{Br}_2$  par spectrophotométrie.

Les résultats cinétiques sont consignés dans les tableaux suivants :

**Tableau 1 : Expérience Exp<sub>1</sub>**

Conditions	$[A_1]_0 = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$				$[Br_2]_0 = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$			
t (min)	0	1	5	10	20	40	60	120
$10^4 \cdot [Br_2] / (\text{mol.L}^{-1})$	3,00	2,96	2,80	2,62	2,29	1,75	1,33	0,594

**Tableau 2 : Expérience Exp<sub>2</sub>**

Conditions	$[A_1]_0 = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$[Br_2]_0 = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
t (min)	Les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience précédente mais le temps de demi-réaction a pour valeur $t_{1/2} = 25,6 \text{ min}$ .	
$10^4 \cdot [Br_2] / (\text{mol.L}^{-1})$		

**La loi de vitesse est de la forme :  $v = k \cdot [A_1]^p \cdot [Br_2]^q$ . Déduire de ces deux expériences les ordre partiels p et q :**

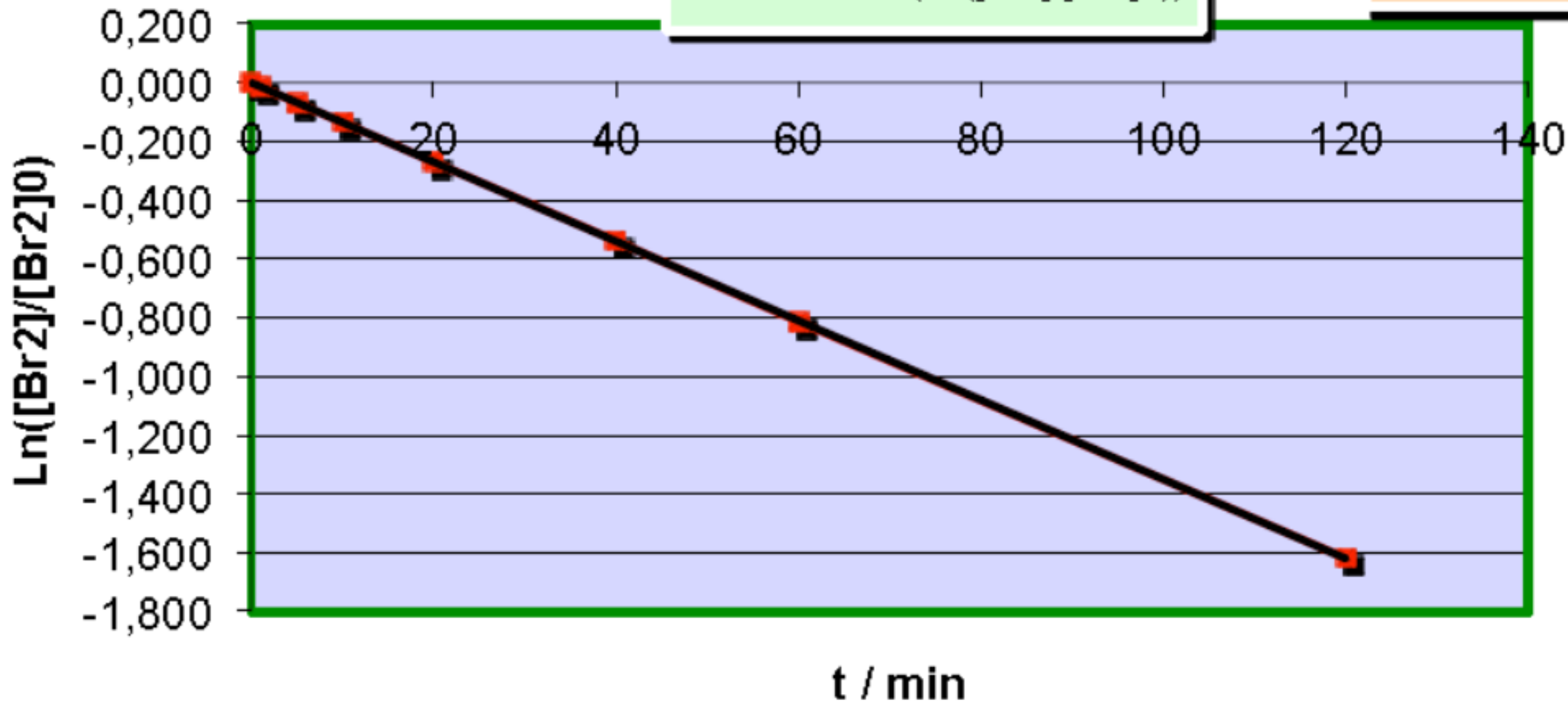
- 1) en montrant que la première expérience permet d'établir que q vaut 1.
- 2) en déterminant ensuite l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'alcène.

$$\ln([\text{Br}_2]/[\text{Br}_2]_0) = f(t)$$

—■—  $\ln([\text{Br}_2]/[\text{Br}_2]_0)$

— Linéaire ( $\ln([\text{Br}_2]/[\text{Br}_2]_0)$ )

$$y = -0,0135x$$
$$R^2 = 1$$



Et ce sont bien des points alignés sur la droite de régression : la réaction est bien d'ordre partiel  $q=1$  par rapport à  $\text{Br}_2$  On en déduit :  $k_{\text{app}1} = 0,0135 \text{ min}^{-1}$

Dans la deuxième expérience, il y a encore une dégénérescence de l'ordre, l'alcène étant encore en très large excès. Cette fois, on déterminerait, comme pour la première expérience une constante de vitesse  $k_{\text{app}2}$ .

Comme l'ordre partiel par rapport à  $\text{Br}_2$  vaut 1, le temps de demi-réaction est  $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k$ .

Ainsi : Expérience 1 :  $t_{1/2(1)} = \text{Ln}2 / k_{\text{app}1}$

Expérience 2 :  $t_{1/2(2)} = \text{Ln}2 / k_{\text{app}2}$

et :  $k_{\text{app}1} = k.[A_1]_{0,1}^p = 0,0135$

$k_{\text{app}2} = k.[A_2]_{0,1}^p = \text{Ln}2 / t_{1/2(2)} = 0,0271$

$k.(0.03)^p = 0,0135$

$k.(0.06)^p = 0,0271$  effectuons le rapport de ces deux égalités :

$p.\text{Ln}(0,06/0,03) = \text{Ln}(0,0271/0,0135)$

$p = 1$

L'ordre partiel de la réaction par rapport à l'alcène vaut également 1.

$v = k. [A_1]. [Br_2]$  la réaction est d'ordre global 2

## Avec plus de deux expériences ( linéarisation, meilleure précision)

Pour chaque expérience on a  $k_{app} = k [B]_0^q$

En linéarisant cette expression, on obtient :  $\ln(k_{app}) = \ln(k) + q \ln[B]_0$

On trace  $\ln(k_{app,exp})$  en fonction de  $\ln[B]_{0,exp}$

La modélisation affine, une fois validée, permettra par identification de déterminer  $k$  et  $q$ .

**Coefficient directeur :  $q$**

**Ordonnée à l'origine :  $\ln k$**



S'il y a trois réactifs A, B et C, il faut effectuer une double dégénérescence de l'ordre par rapport à B et C pour pouvoir déterminer l'ordre partiel par rapport à A. B et C devront être mis en large excès et  $k_{app} = k [B]_0^q [C]_0^r$



# Utilisation d'un mélange stœchiométrique

Réactifs A et B dans les proportions stœchiométriques :  $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$

Conséquences : à *chaque instant*  $\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$

La loi de vitesse devient :

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

La réaction se comportera comme celle d'une réaction p+q par rapport à A, 0 par rapport à B et de constante de vitesse

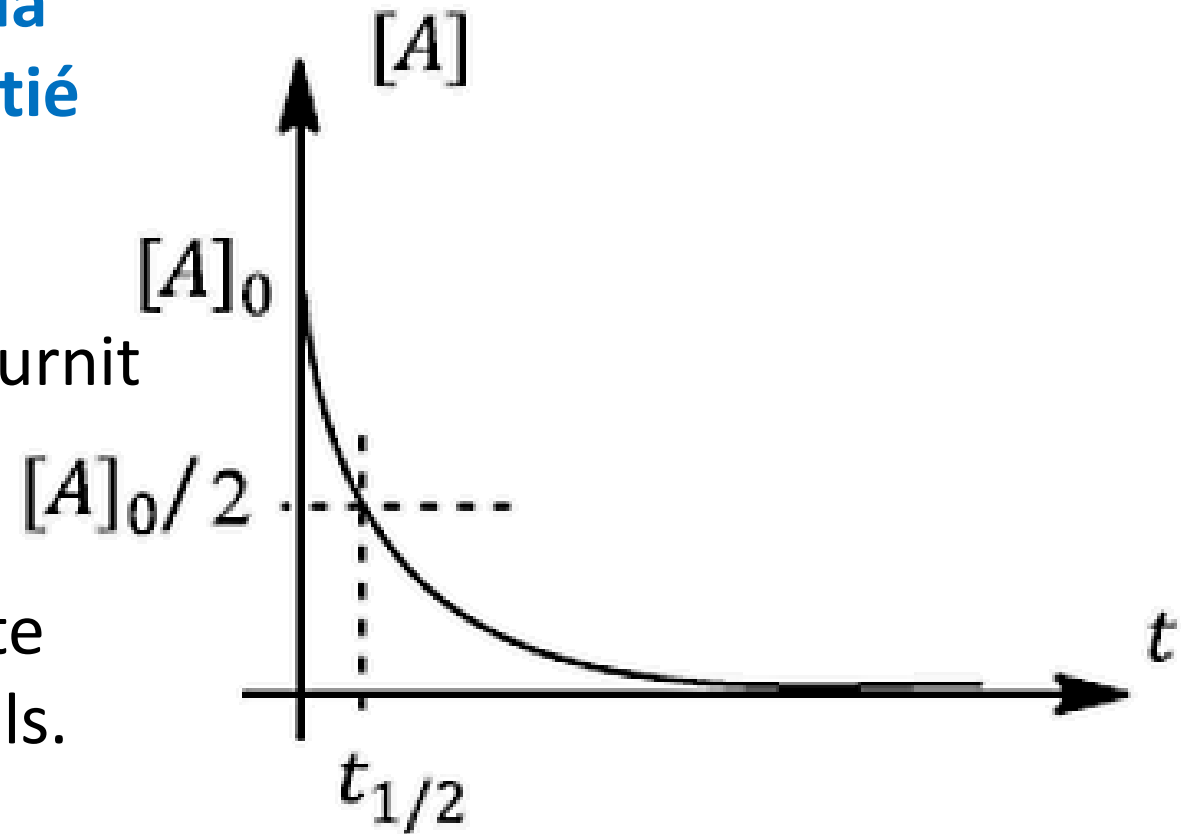
$$k_{app} = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$$

On détermine ainsi l'ordre global mais pas les ordres partiels. Il faudra d'autres informations pour les déterminer.

# Temps de demi-réaction

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

C'est une grandeur intéressante car elle fournit une échelle de temps de l'évolution du système et de plus elle dépend de la concentration initiale en réactifs, mais cette dépendance est fonction des ordres partiels.



## Expression de $t_{1/2}$ selon l'ordre

On étudie toujours la même réaction :  $\alpha A + \beta B \rightarrow$  produits :  
 $\alpha$  et  $\beta$  étant les nombres stœchiométriques non algébriques.  
et A est le réactif limitant.

### - Ordre 0 par rapport à tous les réactifs :

Pour  $t_{1/2}$ , on a :  $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$

À l'ordre 0 :  $[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$

Ainsi :

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha kt_{1/2} \Leftrightarrow -\frac{[A]_0}{2} = -\alpha kt_{1/2}$$

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

# Réaction d'ordre 1 par rapport à A et 0 pour les autres réactifs

À l'ordre 1 :  $\ln[A](t) = \ln[A]_0 - \alpha kt$

Ainsi :

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

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

Le temps de demi-réaction dans le cadre de l'ordre 1 est indépendant de la concentration initiale

**Remarque** : les décroissances radioactives sont d'ordre 1 et le temps de demi-réaction est appelé temps de demi-vie.

# Cas des désintégrations radioactives :

les désintégrations radioactives sont des réactions d'ordre 1.

Le bilan général est :

**Noyau-parent** → **Noyau-fille + rayonnement**

**Ordre 1** : la relation entre la vitesse de désintégration et le nombre  $N$  de noyaux radioactifs est de la forme :  $v = k.N$

La constante de vitesse  $k$  est appelée **constante de désintégration**.

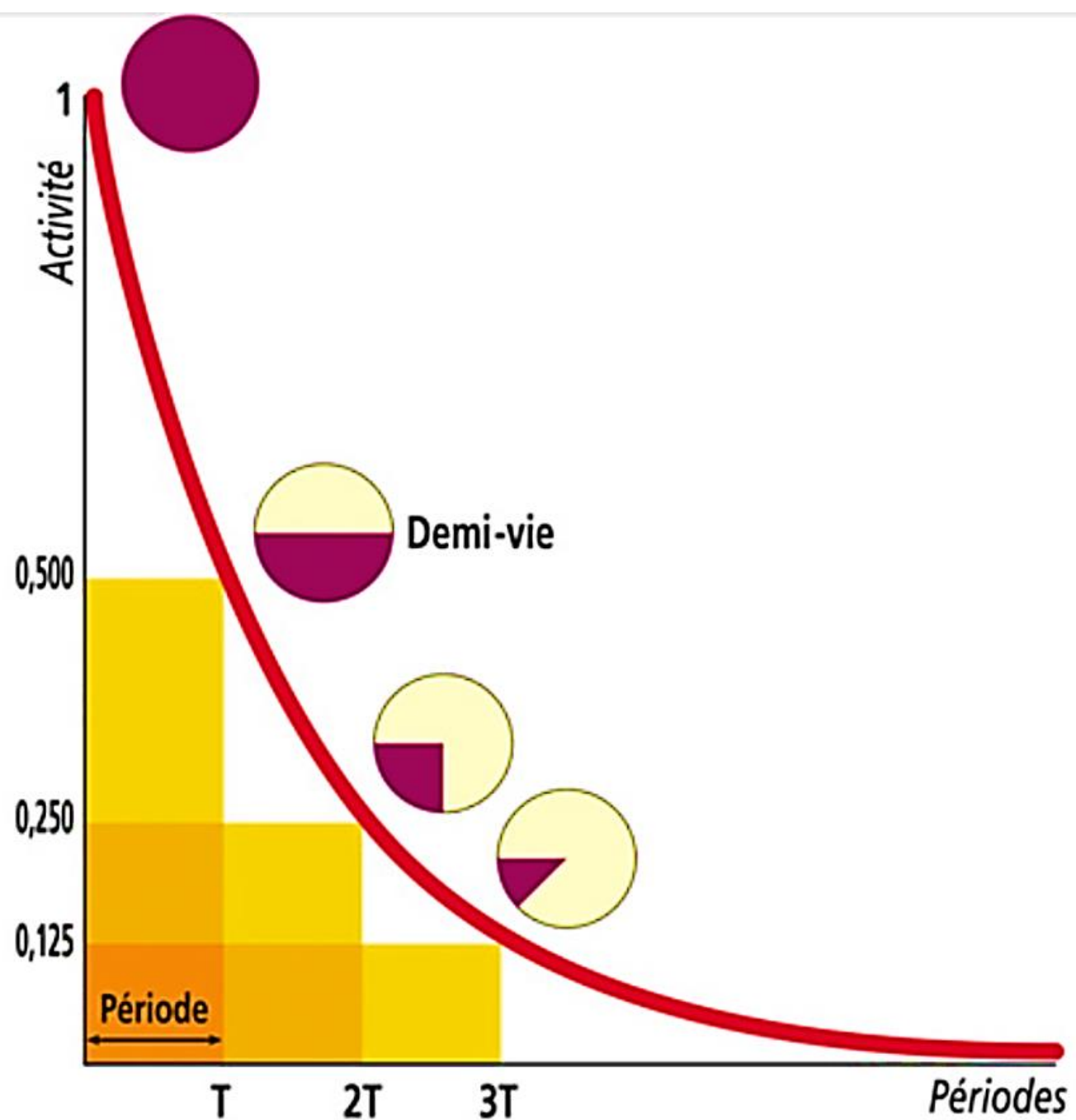
Le nombre de noyaux qui restent au temps  $t$  est donné par :

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} \text{ où } N_0 \text{ est le nombre de noyaux initial, à } t = 0.$$

Le temps de demi-réaction est appelé demi-vie.

Cette demi-vie peut varier de quelques fractions de seconde à des milliards d'année.

Nucléide	Demi-vie
Tritium	12,3 années
Carbone-14	$5,73 \cdot 10^3$ années
Carbone-15	2,4 s
Potassium-40	$1,26 \cdot 10^9$ années
Cobalt-60	5,26 années
Strontium-90	28,1 années
Iode-131	8,05 jours
Césium-137	30,17 années
Uranium-235	$7,1 \cdot 10^8$ années
Uranium-238	$4,5 \cdot 10^9$ années
Fermium-244	3,3 ms



A propos des radionucléides  
*L'actualité chimique n° Juillet 2013*

## Réaction d'ordre 2 par rapport à A et 0 pour les autres réactifs

À l'ordre 2 :  $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$

Ainsi :

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

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

	Equation différentielle	Forme intégrée de la loi de vitesse	Temps de demi-réaction	Unité de k
0	$\frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$	$[A] = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot \alpha \cdot k}$	mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
1	$\frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1 = k \cdot [A]$	$\text{Ln}[A] = \text{Ln}[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{\alpha \cdot k}$	s <sup>-1</sup>
2	$\frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha \cdot k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$	mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup>

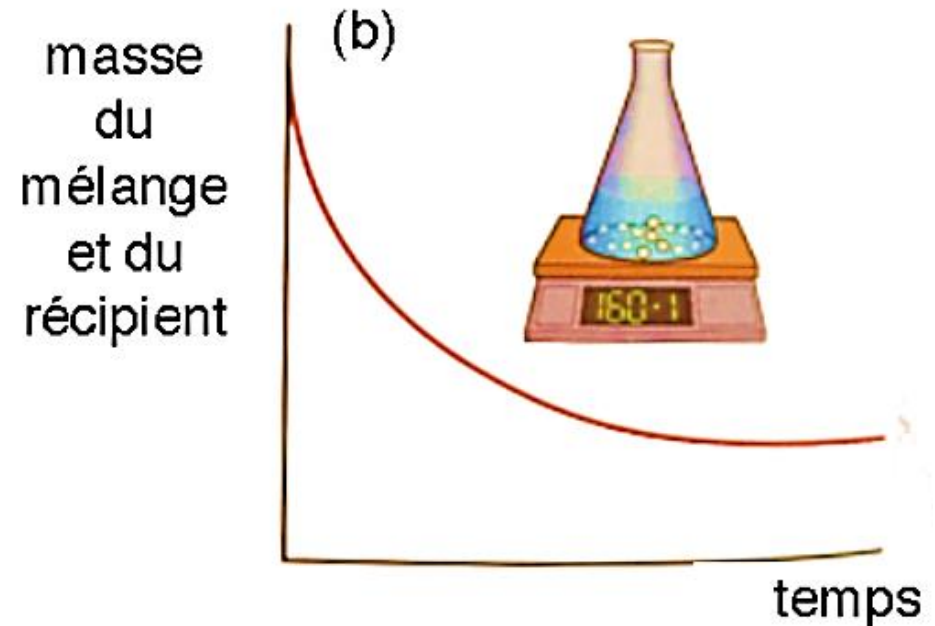
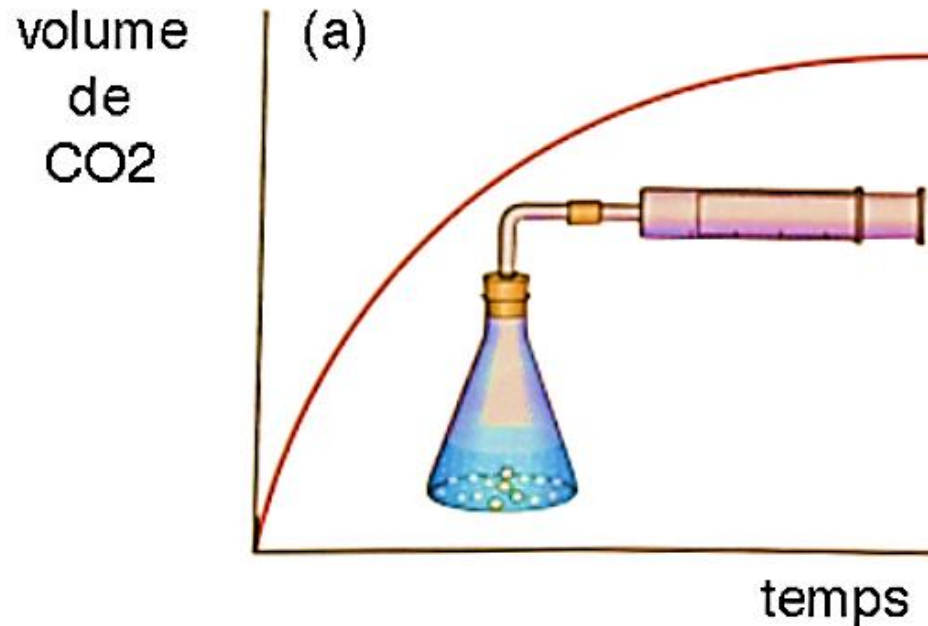


# Méthode de détermination de l'ordre d'une réaction

## Techniques expérimentales utilisées pour accéder aux concentrations.

Soit la réaction schématique  $A \rightarrow B$ . Expérimentalement, le plus souvent, l'on mesure une grandeur physique  $Y$  en fonction du temps ; ensuite, il faut établir la relation qui lie cette grandeur et la concentration en réactif.

L'acide chlorhydrique dilué réagit sur des copeaux de marbre. Etude de la vitesse de la réaction soit en mesurant le volume de  $\text{CO}_2$  produit, soit en mesurant la masse du mélange réactionnel et du récipient au cours du temps.



# Méthodes chimiques

## Mise en œuvre :

- On prélève à temps régulier un échantillon du milieu réactionnel
- Il faut bloquer la réaction dans chaque échantillon :
  - **Par une trempe chimique (bain glacé)** : la température permet de baisser la vitesse de la réaction
  - **Par dilution** : on ajoute à l'échantillon une grande quantité de solvant afin de diminuer la concentration des réactifs et donc diminuer la vitesse
- On effectue ensuite **un titrage (pHmétrique, conductimétrique etc)** pour déterminer la concentration d'un réactif ou d'un produit.

## Inconvénients :

- Une quantité importante de réactifs est nécessaire car on effectue de nombreux prélèvements de volume non négligeable.
- Il faut une réaction de titrage très rapide par rapport à la réaction étudiée, même si on effectue une trempe, la réaction continue.

# Méthodes physiques

## Mise en œuvre :

On mesure en continu une grandeur physique qui dépend de la concentration de l'espèce étudiée

## Avantages :

- Mesures en continu qui ne nécessitent pas de prélèvement.
- Il n'est pas nécessaire d'utiliser une quantité importante de réactif.
- On ne perturbe pas le système réactionnel (pas besoin d'effectuer de trempe).
- Les mesures peuvent se faire sur des intervalles de temps courts, donc il est possible d'étudier des réactions rapides.

Il existe plusieurs méthodes physiques adaptées aux types de réactions étudiées.

## Exemples de suivis de réaction par des méthodes physiques :

- mesure de la **conductivité**  $\sigma$  de solution, adaptée lorsqu'il y a des variations de quantités et/ou de nature des ions.
- mesure du **pH** de la solution, si la réaction produit ou consomme des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- mesure de la **pression** ou du volume  $V$  de gaz, si un dégagement gazeux a lieu  
Nous utiliserons l'équation d'état des gaz parfait  $PV = nRT$  MAIS attention, on mesure souvent **la pression TOTALE** alors que l'on doit déterminer souvent la **pression PARTIELLE** d'un réactif : comment lier les deux ?
- mesure d'une **absorbance** par suivi spectrophotométrique UV-visible, si une substance est colorée (loi de Beer-Lambert).
- mesure du **pouvoir rotatoire** d'une solution, si une substance est optiquement active ( loi de Biot).
- ...Voir exercices et travaux pratiques

## Méthode manométrique (mesure de pression)

On mesure  $P$  du mélange à  $T$  et  $V$  constants. On suit ainsi l'évolution de la composition du mélange.

**Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

On ne peut l'utiliser que si la pression du mélange évolue au cours de la réaction donc si la quantité de matière de gaz totale évolue aussi.

	$2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	$= 4 \text{NO}_2(\text{g})$	$+ \text{O}_2(\text{g})$	total gaz
$t_0$	$n_0$	0	0	$n_0$
$t$	$n_0 - 2\xi$	$4\xi$	$\xi$	$n_0 + 3\xi$

$$p(t) = (n_0 + 3\xi) \frac{RT}{V} = p_0 + \frac{3\xi RT}{V}$$

	$\text{H}_2(\text{g})$	$+ \text{Br}_2(\text{g})$	$= 2\text{HBr}(\text{g})$	total gaz
$t_0$	$n_0$	$n_0$	0	$2n_0$
$t$	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	$2\xi$	$2n_0$

$$p(t) = p_0 \forall t$$

$n_{\text{tot,gaz}} = 2n_0 \forall t$ , donc la réaction ne peut pas être suivie par mesure de pression du mélange.

# Méthode conductimétrique

On mesure la conductivité de la solution au cours de la réaction.

**Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

Il faut que la réaction mette en jeu des ions et que la concentration en ions varie au cours de la réaction. Ainsi la conductivité de la solution variera de même.

**Rappels sur la conductimétrie**

Soit une solution ionique contenant des ions  $B_i^{z_i^+}$  de conductivité ionique molaire  $\lambda_i^\circ/z_i$ .

En solution diluée on utilise la formule suivante :  $\sigma = \sum_{i,ions} \lambda_i/z_i \cdot |z_i| \cdot [B_i^{z_i^+}]$

- $\sigma$  : conductivité de la solution ( $S.m^{-1}$ )
- $\lambda_i^\circ/z_i$  : conductivité ionique molaire équivalente limite de l'ion  $i$  ( $S.m^2.mol^{-1}$ )
- $[B_i^{z_i^+}]$  : concentration de l'espèce ( $mol.m^3$ )

# Méthode spectrophotométrique

On mesure l'absorbance de la solution au cours de la réaction.

**Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

Il faut que la réaction mette en jeu des espèces qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse : à notre niveau le visible.

**Rappels sur la spectrophotométrie**

On mesure l'absorbance de la solution à une longueur d'onde précise  $\lambda$ . Le lien entre l'absorbance et les concentrations des espèces s'obtient à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \ell \sum_i \varepsilon_i(\lambda) C_i$$

## Méthode polarimétrique

On mesure le pouvoir rotatoire de la solution au cours de la réaction.

**Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

Il faut que la réaction mette en jeu des espèces possédant une activité optique qui sera modifiée au cours de la réaction.

### Rappels sur la polarimétrie

Le lien entre le pouvoir rotatoire de la solution et les concentrations est du à la loi de Biot :

$$\alpha = \ell \sum_i [\alpha]_{D,i}^{\theta} C_i$$