

- Evolution temporelle des systèmes chimiques: modélisation macroscopique -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> - 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. - Temps de demi-réaction d'une transformation totale ou non. 	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
<ul style="list-style-type: none"> - Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. - Loi empirique d'Arrhenius et énergie d'activation. 	<ul style="list-style-type: none"> - 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. - (TP) 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.
<ul style="list-style-type: none"> - Facteurs cinétiques (concentration et température) en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.

- Evolution temporelle des systemes chimiques: modelisation macroscopique -

Thermodynamique

Prévision du sens
d'évolution des systèmes

Mais à quelle vitesse ???

	E°		
	↑		
H_2O_2		H_2O	(1,77 V)
O_2		H_2O_2	(0,69 V)



$K^\circ = 10^{31}$ → réaction **TOTALE**
→ Mais réaction **LENTE**

	E°		
	↑		
I_2		I^-	(0,62 V)
$S_4O_6^{2-}$		$S_2O_3^{2-}$	(0,08 V)



$K^\circ = 10^{18}$ → réaction **TOTALE**
→ Mais réaction **RAPIDE**

I- Vitesses en cinétique chimique

1) Vitesse volumique de formation ou de consommation

Considérons un système physico-chimique de volume constant (**isochore**) dans lequel se produit une transformation chimique caractérisée par l'équation chimique :



A l'instant de date t , on définit :

- La vitesse volumique de formation du produit P_i = dérivée temporelle de sa concentration

$$v_{\text{FORM}}(P_i) = \frac{d[P_i]}{dt}$$

mol.L⁻¹

s

mol.L⁻¹.s⁻¹

⇒ Coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P_i] = f(t)$ à l'instant de date t .

- La vitesse volumique de consommation (ou de disparition) du réactif R_i

$$v_{\text{CONS}}(R_i) = -\frac{d[R_i]}{dt}$$

mol.L⁻¹

s

mol.L⁻¹.s⁻¹

= opposé de la dérivée temporelle de sa concentration

⇒ Opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R_i] = f(t)$ à l'instant de date t .

$$v_{\text{CONS}}(R_i) = - \frac{d[R_i]}{dt}$$

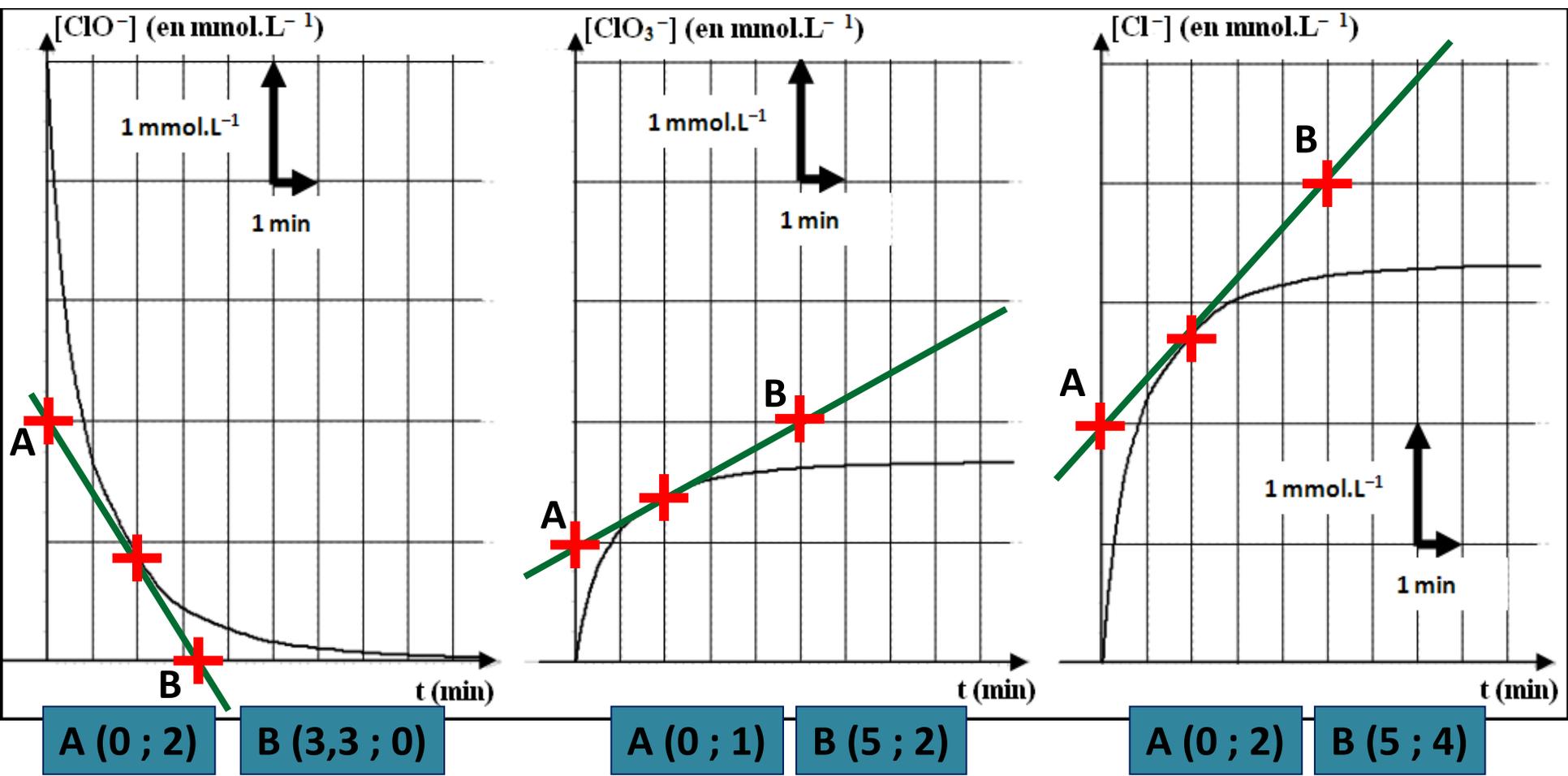
mol.L⁻¹

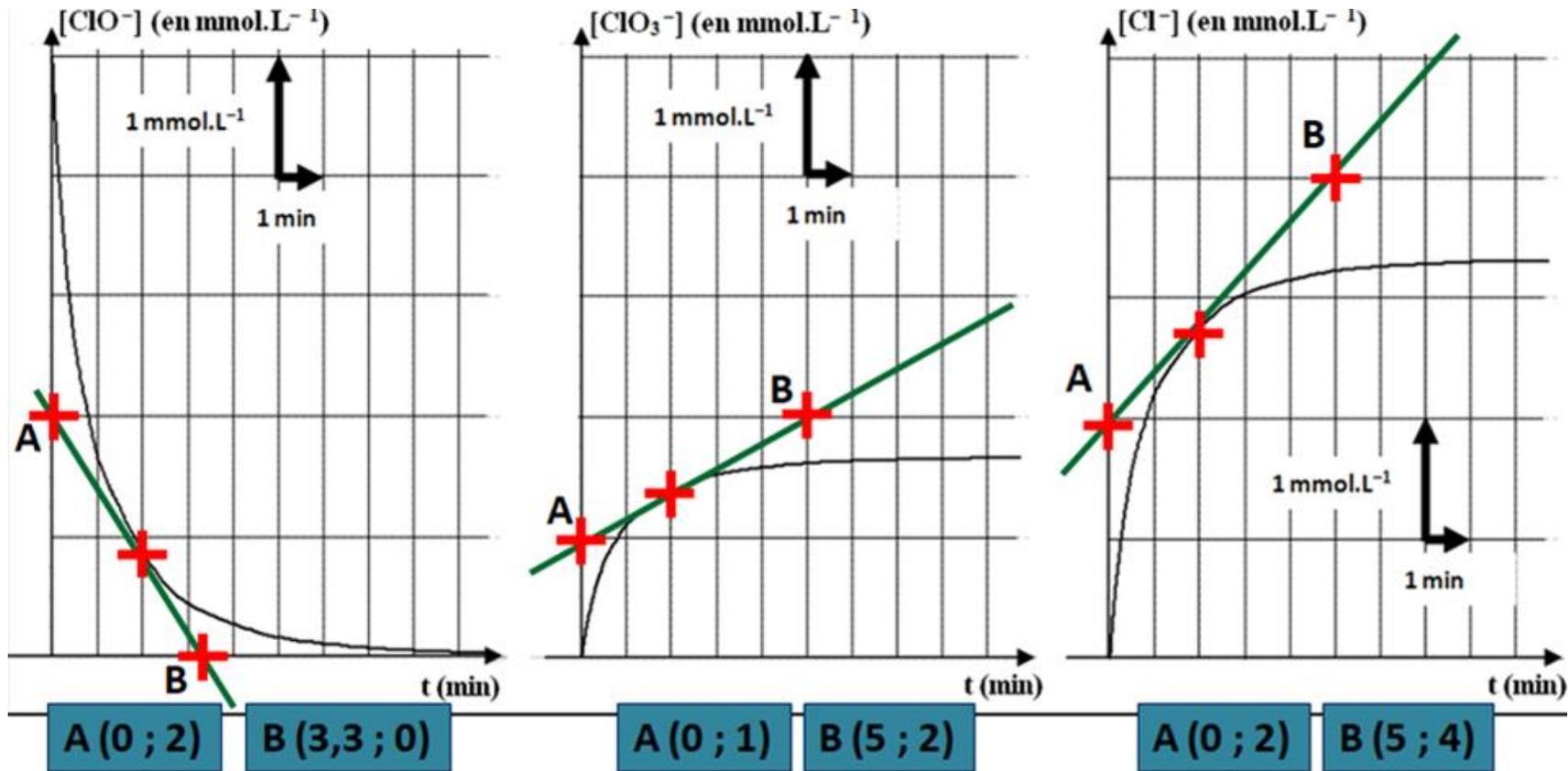
s

⇒ Opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe [R_i] = f(t) à l'instant de date t.

mol.L⁻¹.s⁻¹

Application 1 : A l'instant de date $t = 2$ min, calculer la vitesse volumique de disparition des ions hypochlorite ClO⁻ et la vitesse volumique de formation des ions chlorate ClO₃⁻ et chlorure Cl⁻ pour la transformation : $3 \text{ClO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ClO}_3^-_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$





$$v_{\text{CONS}}(\text{ClO}^-)_{2\text{min}} = - \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{B}} - [\text{ClO}^-]_{\text{A}}}{t_{\text{B}} - t_{\text{A}}} = - \frac{0 - 2}{3,3 - 0} = \underline{\underline{0,60 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}}$$

$$v_{\text{FORM}}(\text{ClO}_3^-)_{2\text{min}} = \frac{[\text{ClO}_3^-]_{\text{B}} - [\text{ClO}_3^-]_{\text{A}}}{t_{\text{B}} - t_{\text{A}}} = \frac{2 - 1}{5 - 0} = \underline{\underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}}$$

$$v_{\text{FORM}}(\text{Cl}^-)_{2\text{min}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{B}} - [\text{Cl}^-]_{\text{A}}}{t_{\text{B}} - t_{\text{A}}} = \frac{4 - 2}{5 - 0} = \underline{\underline{0,40 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}}$$

$$v_{\text{CONS}}(\text{ClO}^-)_{2\text{min}} = - \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{B}} - [\text{ClO}^-]_{\text{A}}}{t_{\text{B}} - t_{\text{A}}} = - \frac{0 - 2}{3,3 - 0} = \underline{0,60 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

$$v_{\text{FORM}}(\text{ClO}_3^-)_{2\text{min}} = \frac{[\text{ClO}_3^-]_{\text{B}} - [\text{ClO}_3^-]_{\text{A}}}{t_{\text{B}} - t_{\text{A}}} = \frac{2 - 1}{5 - 0} = \underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

$$v_{\text{FORM}}(\text{Cl}^-)_{2\text{min}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{B}} - [\text{Cl}^-]_{\text{A}}}{t_{\text{B}} - t_{\text{A}}} = \frac{4 - 2}{5 - 0} = \underline{0,40 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$



Cette première définition de la vitesse présente le défaut de conduire à plusieurs vitesses pour une même réaction chimique.

2) Vitesse volumique de réaction

➤ Considérons un système physico-chimique isochore de volume V_s dans lequel se produit une transformation chimique caractérisée par l'équation chimique :



Si on note ξ l'avancement de cette réaction, on définit la vitesse volumique de la réaction par la relation :

$$v = \frac{1}{V_s} \times \frac{d\xi}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad v = -\frac{1}{r_i} \times \frac{d[R_i]}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{1}{p_i} \times \frac{d[P_i]}{dt}$$

Annotations: v is $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$; V_s is L ; $d\xi$ is mol ; dt is s .

2) Vitesse volumique de réaction

$$\underset{\substack{\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ \text{L}}}{v} = \frac{1}{V_s} \times \frac{d\xi}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad v = -\frac{1}{r_i} \times \frac{d[R_i]}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{1}{p_i} \times \frac{d[P_i]}{dt}$$

\swarrow mol
 \swarrow s

➔ Démonstration dans le cas d'un réactif R_i :

$$\text{On a } n(R_i) = n(R_i)_0 - r_i \times \xi \quad \Leftrightarrow \quad \xi = \frac{n(R_i)_0 - n(R_i)}{r_i} \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{1}{V_s} \times \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V_s} \times \frac{d}{dt} \left(\frac{n(R_i)_0 - n(R_i)}{r_i} \right)$$

$$\text{Comme } n(R_i)_0 \text{ et } r_i \text{ sont des constantes, } v = \frac{1}{V_s} \times \frac{d}{dt} \left(\frac{-n(R_i)}{r_i} \right) \quad \Leftrightarrow \quad v = -\frac{1}{r_i \times V_s} \times \frac{d(n(R_i))}{dt}$$

$$\text{Comme le système est isochore, } V_s = \text{constante, donc } v = -\frac{1}{r_i} \times \frac{d\left(\frac{n(R_i)}{V_s}\right)}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad v = -\frac{1}{r_i} \times \frac{d[R_i]}{dt}$$

➔ Démonstration dans le cas d'un produit P_i :

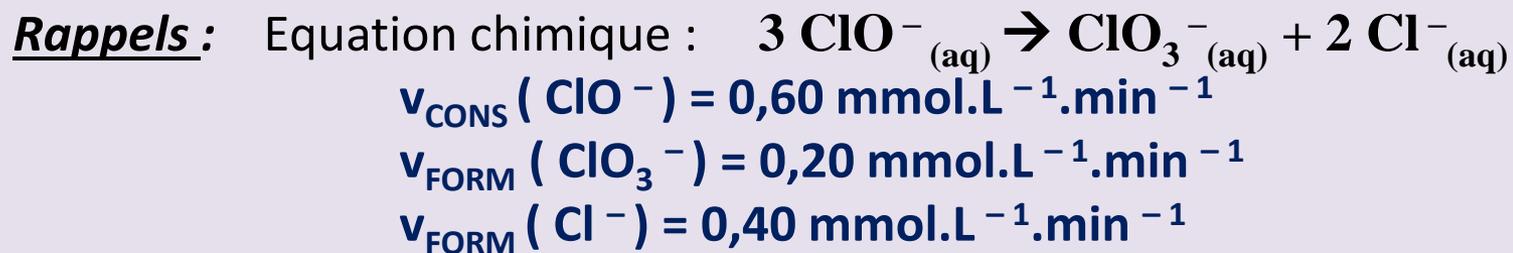
$$\text{On a } n(P_i) = n(P_i)_0 + p_i \times \xi \quad \Leftrightarrow \quad \xi = \frac{n(P_i) - n(P_i)_0}{p_i} \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{1}{V_s} \times \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V_s} \times \frac{d}{dt} \left(\frac{n(P_i) - n(P_i)_0}{p_i} \right)$$

$$\text{Comme } n(P_i)_0 \text{ et } p_i \text{ sont des constantes, } v = \frac{1}{V_s} \times \frac{d}{dt} \left(\frac{n(P_i)}{p_i} \right) \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{1}{p_i \times V_s} \times \frac{d(n(P_i))}{dt}$$

$$\text{Comme le système est isochore, } V_s = \text{constante, donc } v = \frac{1}{p_i} \times \frac{d\left(\frac{n(P_i)}{V_s}\right)}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{1}{p_i} \times \frac{d[P_i]}{dt}$$

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{v} = \frac{1}{V_s} \times \frac{d\xi}{dt} \\
 \begin{array}{l}
 \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \\
 \text{L} \\
 \text{s}
 \end{array}
 \end{array}
 \Leftrightarrow
 \boxed{\mathbf{v} = -\frac{1}{r_i} \times \frac{d[R_i]}{dt}}
 \Leftrightarrow
 \boxed{\mathbf{v} = \frac{1}{p_i} \times \frac{d[P_i]}{dt}}$$

🔗 **Application 2** : Exprimer la vitesse volumique de réaction en fonction des vitesses volumiques de formation et de consommation calculées dans l'Application 1. Montrer alors que sa valeur ne dépend pas du choix du constituant A_i .



$$\mathbf{v} = -\frac{1}{3} \times \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = \frac{1}{3} \times v_{\text{CONS}}(\text{ClO}^-) = \frac{1}{3} \times 0,60 = \underline{\underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}}$$

$$\mathbf{v} = \frac{1}{1} \times \frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = v_{\text{FORM}}(\text{ClO}_3^-) = \underline{\underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}}$$

$$\mathbf{v} = \frac{1}{2} \times \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{1}{2} \times v_{\text{FORM}}(\text{Cl}^-) = \frac{1}{2} \times 0,40 = \underline{\underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}}$$

La valeur de la vitesse volumique de réaction ne dépend pas du constituant qui a permis de la calculer

$$v = -\frac{1}{3} \times \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = \frac{1}{3} \times v_{\text{CONS}}(\text{ClO}^-) = \frac{1}{3} \times 0,60 = \underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

$$v = \frac{1}{1} \times \frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = v_{\text{FORM}}(\text{ClO}_3^-) = \underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

$$v = \frac{1}{2} \times \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{1}{2} \times v_{\text{FORM}}(\text{Cl}^-) = \frac{1}{2} \times 0,40 = \underline{0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

La valeur de la vitesse volumique de réaction ne dépend pas du constituant qui a permis de la calculer

3) Facteurs cinétiques

= paramètres ayant une influence sur la vitesse de réaction

Concentration molaire
des réactifs

Intensité de la radiation
lumineuse

Température

Polarité du
solvant

Pression

3) Facteurs cinétiques



Application 3 : Indiquer comment influent les différents facteurs cinétiques sur la vitesse d'évolution du système et proposer une explication basée sur la notion de «chocs efficaces».

Concentration molaire des réactifs :

On compare (a) et (b).

La réaction est d'autant **plus rapide** que la **concentration molaire des réactifs** est **grande**.

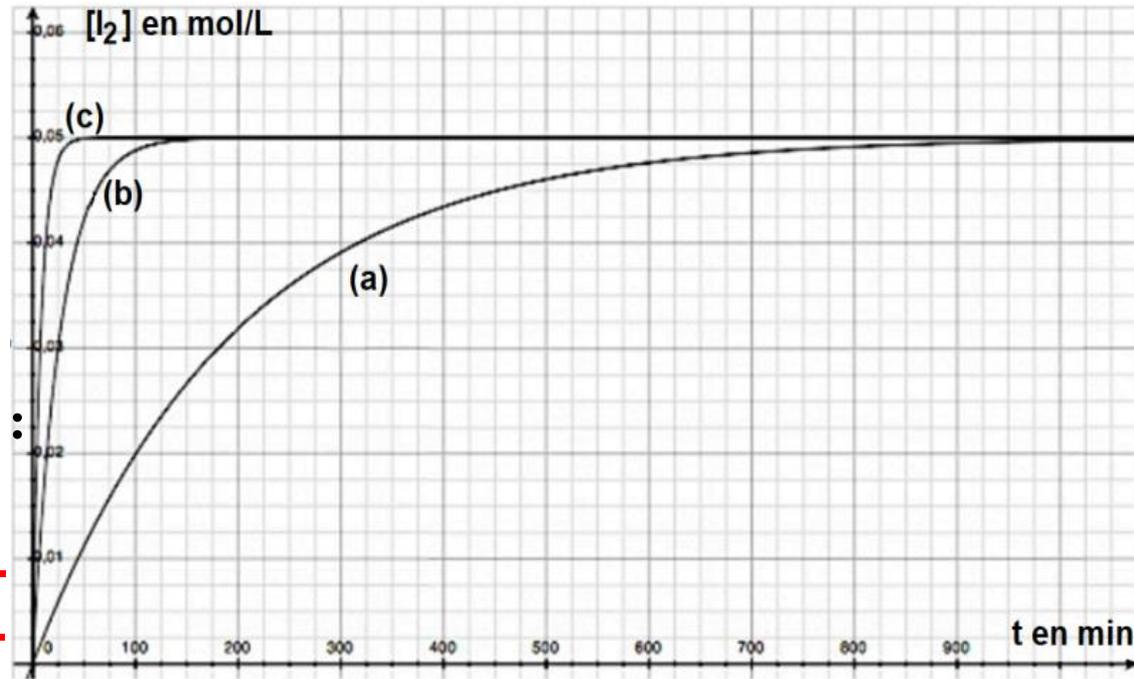
Température :

On compare (a) et (c).

La réaction est d'autant **plus rapide** que la **température** est **grande**.

Explication basée sur la notion de chocs efficaces :

Les **chocs** sont **d'autant plus efficaces** que la **concentration molaire** des réactifs est grande (**chocs plus nombreux**) et que la **température** est grande (**chocs plus forts**)



	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (en mol.L ⁻¹)	$[\text{I}^-]_0$ (en mol.L ⁻¹)	Température (en °C)
(a)	0,05	0,10	25
(b)	0,05	0,20	25
(c)	0,05	0,10	50

Concentration molaire des réactifs : On compare (a) et (b).

La réaction est d'autant **plus rapide** que la **concentration molaire des réactifs** est **grande**.

Température : On compare (a) et (c).

La réaction est d'autant **plus rapide** que la **température** est **grande**.

Explication basée sur la notion de chocs efficaces :

Les **chocs sont d'autant plus efficaces** que la **concentration molaire** des réactifs est grande (**chocs plus nombreux**) et que la **température** est grande (**chocs plus forts**)

Applications au « **chauffage à reflux** » et à la « **trempe** », cette dernière technique consistant à verser un grand volume d'eau glacée dans le mélange réactionnel.

✎ Application 4 : *Indiquer quels facteurs cinétiques sont mis en jeu dans les deux techniques citées précédemment.*

- Pour le chauffage à reflux, **l'augmentation de température ACCELERE la réaction** (le reflux évitant la perte de matière par condensation des vapeurs).

- Pour la trempe, la **baisse de température** et **la dilution RALENTISSENT très fortement la réaction**, permettant de **figer le système** et de l'étudier à différentes dates.

🦋 Application 4 : Indiquer quels facteurs cinétiques sont mis en jeu dans les deux techniques citées précédemment.

- Pour le chauffage à reflux, **l'augmentation de température ACCELERE la réaction** (le reflux évitant la perte de matière par condensation des vapeurs).
- Pour la trempe, la **baisse de température** et **la dilution RALENTISSENT très fortement la réaction**, permettant de **figer le système** et de l'étudier à différentes dates.

II- Influence de la concentration

1) Loi de vitesse – Ordre d'une réaction



- Valeurs de $[R_1]$, $[R_2]$, $[P_1]$, $[P_2]$, etc ... déterminées expérimentalement
- Valeurs de v déterminées par les formules :

$$v = -\frac{1}{r_i} \times \frac{d[R_i]}{dt}$$

$$v = \frac{1}{p_i} \times \frac{d[P_i]}{dt}$$

➡ v s'exprime en fonction de $[R_1]$, $[R_2]$, $[P_1]$, $[P_2]$, etc ...

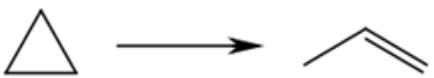
LOI DE VITESSE

II- Influence de la concentration

1) Loi de vitesse – Ordre d'une réaction

➔ v s'exprime en fonction de $[R_1]$, $[R_2]$, $[P_1]$, $[P_2]$, etc ...

LOI DE VITESSE

	Équation de la réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	Ordre global courant	Unité de k
1	$S_2O_8^{2-} + 2I^- \xrightarrow{\text{solvant } H_2O} 2SO_4^{2-} + I_2$	$v = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$		
2	$CO + Br_2 \longrightarrow COBr_2$	$v = k_2 \cdot [CO] \cdot [COBr_2]^{\frac{3}{2}}$		$L^{3/2} \cdot mol^{-3/2} \cdot s^{-1}$
3		$v = k_3 \cdot [\text{cyclopropane}]$		
4	$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + HCHO$	$v = k_4 \cdot [CH_3OCH_3]^2$		
5	$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$v = k_5 \cdot [N_2O_5]$		
6	$2NO + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$	$v = k_6 \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$		$L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
7	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$v = k_7 \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$		$L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
8	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	$v = k_8 \cdot [SO_2] \cdot [SO_3]^{-\frac{1}{2}}$		$mol^{1/2} \cdot L^{-1/2} \cdot s^{-1}$
9	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	$v = \frac{k[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$		$L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$

Selon l'expression de la loi de vitesse, on distingue deux types de réactions chimiques :

Les réactions chimiques qui ONT UN ORDRE

$$v = k \times \prod_{\text{Réactifs}} [R_i]^{\alpha_i} = k \times [R_1]^{\alpha_1} \times [R_2]^{\alpha_2} \times \dots$$

$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

k est la constante de vitesse : c'est une grandeur positive ne dépendant que de la température. Son unité dépend de la loi de vitesse ;

$[R_i]$ sont les concentrations molaires des réactifs (en mol.L^{-1}) ;

α_i est un nombre qui peut prendre n'importe quelle valeur : on l'appelle « ordre partiel par rapport au réactif R_i » ;

On appelle « ordre global (courant) » la SOMME des ordres partiels ;

Les réactions chimiques qui N'ONT PAS D'ORDRE

Ce sont les réactions chimiques dont la loi de vitesse ne s'écrit pas sous la forme précédente.

Les réactions chimiques qui ONT UN ORDRE

$$v = k \times \prod_{\text{Réactifs}} [R_i]^{\alpha_i} = k \times [R_1]^{\alpha_1} \times [R_2]^{\alpha_2} \times \dots$$

$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

α_i est un nombre qui peut prendre n'importe quelle valeur : on l'appelle « **ordre partiel** par rapport au réactif R_i » ;

On appelle « **ordre global (courant)** » la **SOMME des ordres partiels** ;

Application 5 : Parmi les exemples du tableau ci-dessus, indiquer les réactions chimiques qui ont un ordre et celles qui n'en ont pas ; préciser la valeur de l'ordre global courant quand il existe et indiquer l'unité de k pour chacune.

	Équation de la réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	Ordre global courant	Unité de k
1	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{solvant H}_2\text{O}} 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$	$v = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$	2	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
2	$\text{CO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{COBr}_2$	$v = k_2 \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{COBr}_2]^{\frac{3}{2}}$	Pas d'ordre	$\text{L}^{3/2}.\text{mol}^{-3/2}.\text{s}^{-1}$
3		$v = k_3 \cdot [\text{cyclopropane}]$	1	s^{-1}
4	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$	$v = k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^2$	2	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

	Équation de la réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	Ordre global courant	Unité de k
1	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{solvant H}_2\text{O}} 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$	$v = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$	2	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
2	$\text{CO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{COBr}_2$	$v = k_2 \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{COBr}_2]^{\frac{3}{2}}$	Pas d'ordre	$\text{L}^{3/2}.\text{mol}^{-3/2}.\text{s}^{-1}$
3		$v = k_3 \cdot [\text{cyclopropane}]$	1	s^{-1}
4	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$	$v = k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^2$	2	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
5	$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k_5 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$	1	s^{-1}
6	$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$v = k_6 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$	3	$\text{L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$
7	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$v = k_7 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$	3	$\text{L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$
8	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	$v = k_8 \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{SO}_3]^{-\frac{1}{2}}$	Pas d'ordre	$\text{mol}^{1/2}.\text{L}^{-1/2}.\text{s}^{-1}$
9	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	$v = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$	Pas d'ordre	$\text{L}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{s}^{-1}$



- Il n'existe a priori aucune relation entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique.
- Certaines réactions qui n'admettent pas d'ordre au cours du temps peuvent cependant admettre un **ordre initial** ($t \approx 0$).

➤ **Application 6** : Montrer que la réaction 9 admet un ordre global initial.

7	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$v = k_7 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$	3	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
8	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	$v = k_8 \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{SO}_3]^{-\frac{1}{2}}$	Pas d'ordre	$\text{mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$
9	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	$v = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$	Pas d'ordre	$\text{L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$



- Il n'existe a priori **aucune relation entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques** de l'équation chimique.
- Certaines réactions qui n'admettent pas d'ordre au cours du temps peuvent cependant admettre un **ordre initial** ($t \approx 0$).

➤ Application 6 : Montrer que la réaction 9 admet un ordre global initial.

A $t = 0$, $[\text{HBr}]_0 = 0$

Donc

$$v_0 = \frac{k[\text{H}_2]_0 \sqrt{[\text{Br}_2]_0}}{1 + k' \times \frac{0}{[\text{Br}_2]_0}}$$

Soit $v_0 = k[\text{H}_2]_0 \sqrt{[\text{Br}_2]_0}$

Ordre partiel 1 + Ordre partiel 1/2 = Ordre global initial 3/2

Application 6 : Montrer que la réaction 9 admet un ordre global initial .

A t = 0, [HBr] = 0

Donc

$$v_0 = \frac{k[H_2]_0 \sqrt{[Br_2]_0}}{1 + k' \times \frac{0}{[Br_2]_0}}$$

Soit $v_0 = k[H_2]_0 \sqrt{[Br_2]_0}$

Ordre partiel 1 + Ordre partiel 1/2 = Ordre global initial 3/2

2) Lois de vitesse ne dépendant que d'une seule concentration

aA → produit(s)



loi de vitesse $v = k \times [A]^\alpha$

Valeur calculée avec :

$$v(t) = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt}$$

Valeur déterminée expérimentalement (dosages, spectrophotométrie, conductimétrie ...)

Comment trouver la valeur de alpha et celle de k ?

2) Lois de vitesse ne dépendant que d'une seule concentration

$aA \rightarrow \text{produit(s)}$

loi de vitesse $v = k \times [A]^\alpha$.

Valeur calculée avec :

$$v(t) = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt}$$

Valeur déterminée expérimentalement
(dosages, spectrophotométrie,
conductimétrie ...)

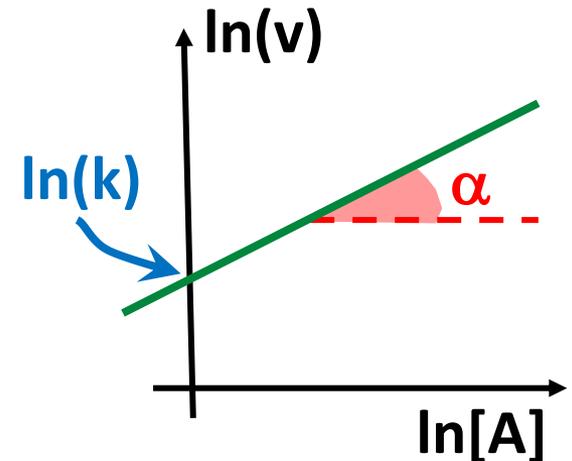
Comment trouver la valeur de α et celle de k ?

a/ Méthode différentielle :

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

Conclusion : Le tracé du graphique $\ln(v) = f(\ln[A])$ donnera une droite :

- de coefficient directeur α ;
- d'ordonnée à l'origine $\ln k$, ce qui permettra de déduire « k » à la température de l'expérience.



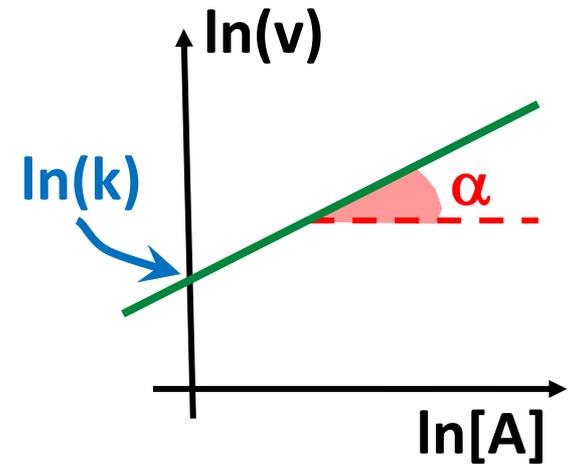
A moins de disposer d'un ordinateur, cette méthode n'est pas très précise car le tracé des tangentes à la courbe $[A] = f(t)$ est parfois approximatif.

a/ Méthode différentielle :

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

Conclusion : Le tracé du graphique $\ln(v) = f(\ln[A])$ donnera une droite :

- de coefficient directeur α ;
- d'ordonnée à l'origine $\ln k$, ce qui permettra de déduire « k » à la température de l'expérience.



Application 7 : Soit la réaction totale $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$, effectuée dans un réacteur de volume constant. Estimer l'ordre global courant (supposé entier) de cette réaction par la méthode différentielle.

t (s)	0	180	360	540	720	900
$[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2]$ (mol.L ⁻¹)	$12,3 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

En utilisant le mode régression linéaire de la calculatrice, on trace le graphique $\ln(v) = f(\ln[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2])$

On obtient une droite d'équation : $\ln(v) = 1,28 \times \ln[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2] - 5,30$

➤ Application 7 : Soit la réaction totale $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$, effectuée dans un réacteur de volume constant. Estimer l'ordre global courant (supposé entier) de cette réaction par la méthode différentielle.

En utilisant le mode régression linéaire de la calculatrice, on trace le graphique

$$\ln(v) = f(\ln[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2])$$

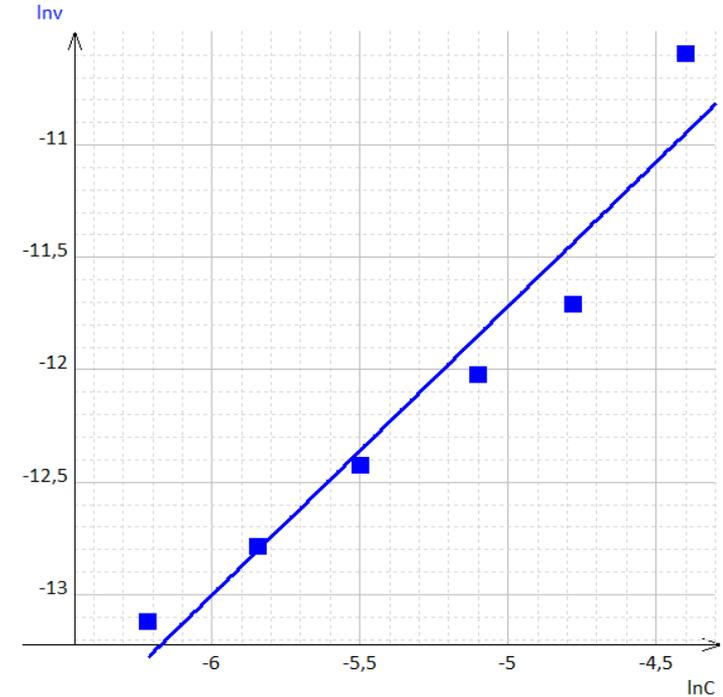
On obtient une droite d'équation :

$$\ln(v) = 1,28 \times \ln[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2] - 5,30$$

Par identification avec la relation :

$$\ln(v) = \ln(k) + \alpha \times \ln[A]$$

on constate que $\alpha = 1,28$, soit $\alpha \approx 1$.



b/ Méthode intégrale :

« aA → produit(s) »

Réaction d'ordre 0

Loi de vitesse : $v = k \times [A]^0 \Rightarrow v = k \Rightarrow -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k$

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

b/ Méthode intégrale :

« $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ »

Réaction d'ordre 0

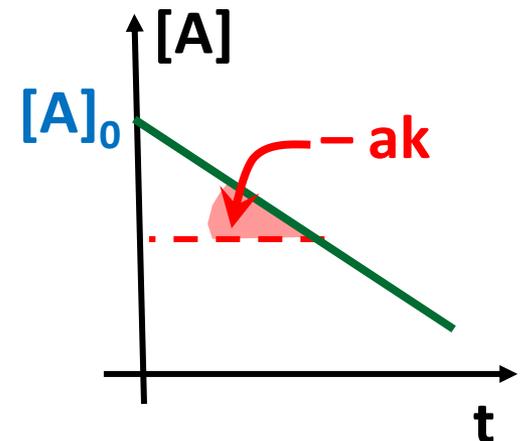
• Loi de vitesse : $v = k \times [A]^0 \Rightarrow v = k \Rightarrow -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k$

• Séparation des variables : $d[A] = -a \times k \times dt$

• Intégration entre les instants de date $t = 0$ et t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a \times k \times \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A]_0 = -a \times k \times t$$
$$\Rightarrow [A] = -a \times k \times t + [A]_0$$

• Conclusion : Pour vérifier qu'une réaction du type « $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ » est d'ordre 0, on trace le **graphique $[A] = f(t)$** qui doit être une droite :
de **coefficient directeur** « $-ak$ » ;
d'ordonnée à l'origine $[A]_0$.

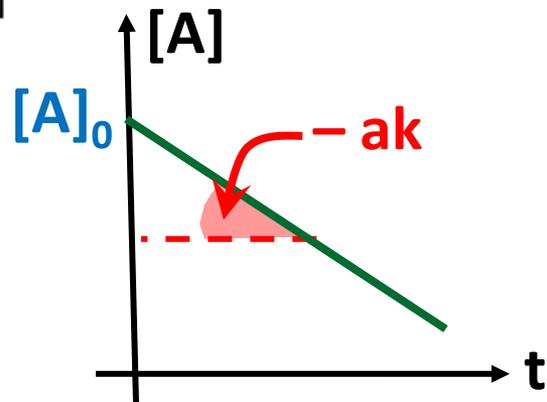


$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a \times k \times \int_0^t dt \Rightarrow [A] - [A]_0 = -a \times k \times t$$

$$\Rightarrow \boxed{[A] = -a \times k \times t + [A]_0}$$

☛ **Conclusion** : Pour vérifier qu'une réaction du type « $aA \rightarrow$ produit(s) » est d'ordre 0, on trace le graphique $[A] = f(t)$ qui doit être une droite :

- # de **coefficient directeur** « $-ak$ » ;
- # d'**ordonnée à l'origine** $[A]_0$.



Réaction d'ordre 1

« $aA \rightarrow$ produit(s) »

☛ Loi de vitesse : $v = k \times [A]^1 \Rightarrow v = k \times [A] \Rightarrow -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$

☛ Séparation des variables : $\frac{d[A]}{[A]} = -a \times k \times dt$

☛ Intégration entre les instants de date $t = 0$ et t :

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

$$\Rightarrow \boxed{\ln[A] = -a \times k \times t + \ln[A]_0}$$

Réaction d'ordre 1

« $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ »

• Loi de vitesse : $v = k \times [A]^1 \Rightarrow v = k \times [A] \Rightarrow -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$

• Séparation des variables : $\frac{d[A]}{[A]} = -a \times k \times dt$

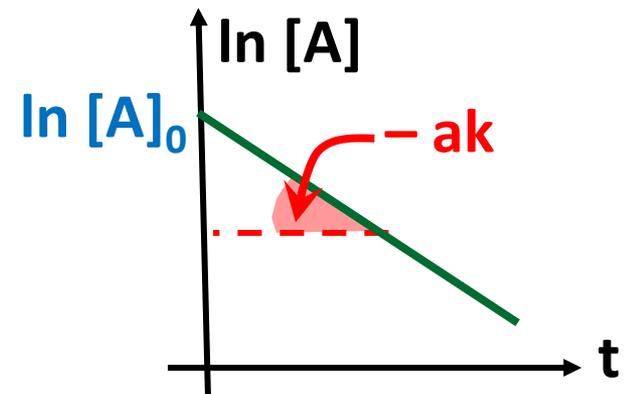
• Intégration entre les instants de date $t = 0$ et t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a \times k \times \int_0^t dt \Rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -a \times k \times t$$
$$\Rightarrow \boxed{\ln[A] = -a \times k \times t + \ln[A]_0}$$

• **Conclusion** : Pour vérifier qu'une réaction du type « $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ » est d'ordre 1, on trace le **graphique $\ln[A] = f(t)$** qui doit être une droite :

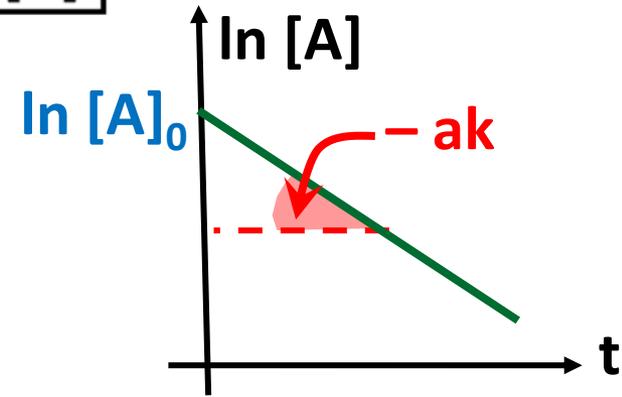
de **coefficient directeur** « $-ak$ » ;

d'ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$.



$$\Rightarrow \boxed{\ln[A] = -a \times k \times t + \ln[A]_0}$$

➤ **Conclusion** : Pour vérifier qu'une réaction du type « $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ » est d'ordre 1, on trace le graphique $\ln[A] = f(t)$ qui doit être une droite :
 # de **coefficient directeur** « $-ak$ » ;
 # d'**ordonnée à l'origine** $\ln[A]_0$.



Réaction d'ordre 2

« $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ »

➤ Loi de vitesse : $v = k \times [A]^2 \Rightarrow -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^2$

➤ Séparation des variables : $-\frac{d[A]}{[A]^2} = a \times k \times dt$

➤ Intégration entre les instants de date $t = 0$ et t :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = a \times k \times \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = a \times k \times t$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}}$$

Réaction d'ordre 2

• Loi de vitesse : $v = k \times [A]^2 \Rightarrow -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^2$

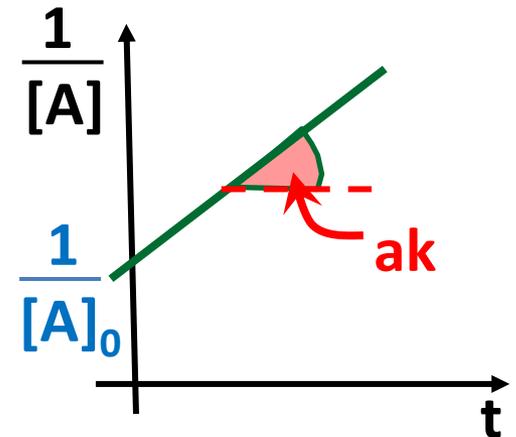
• Séparation des variables : $-\frac{d[A]}{[A]^2} = a \times k \times dt$

• Intégration entre les instants de date $t = 0$ et t :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = a \times k \times \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = a \times k \times t$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}}$$

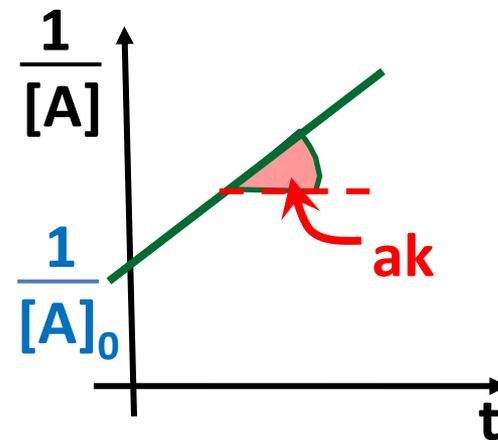
• Conclusion : Pour vérifier qu'une réaction du type « $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ » est d'ordre 2, on trace le graphique $1/[A] = f(t)$ qui doit être une droite :
de **coefficient directeur** « ak » ;
d'**ordonnée à l'origine** $1/[A]_0$.



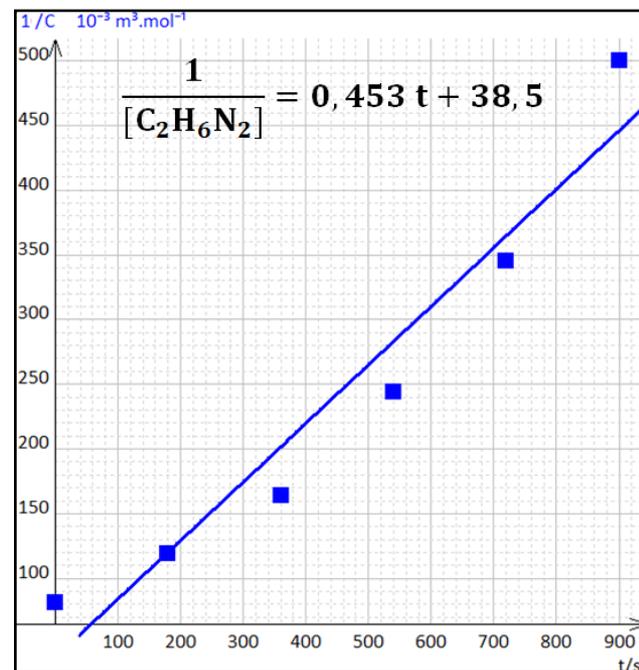
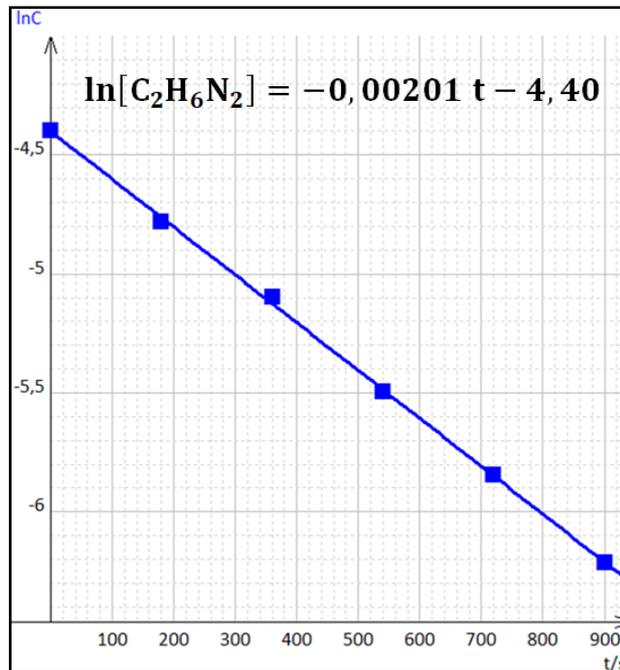
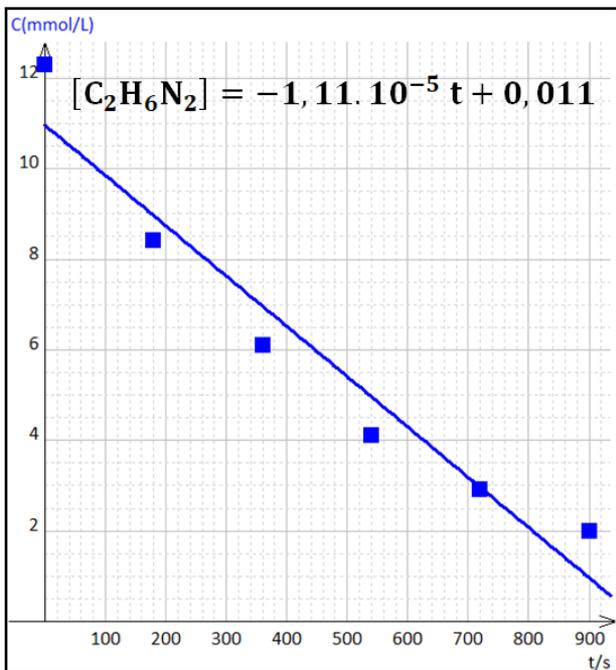
⇒

$$\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}$$

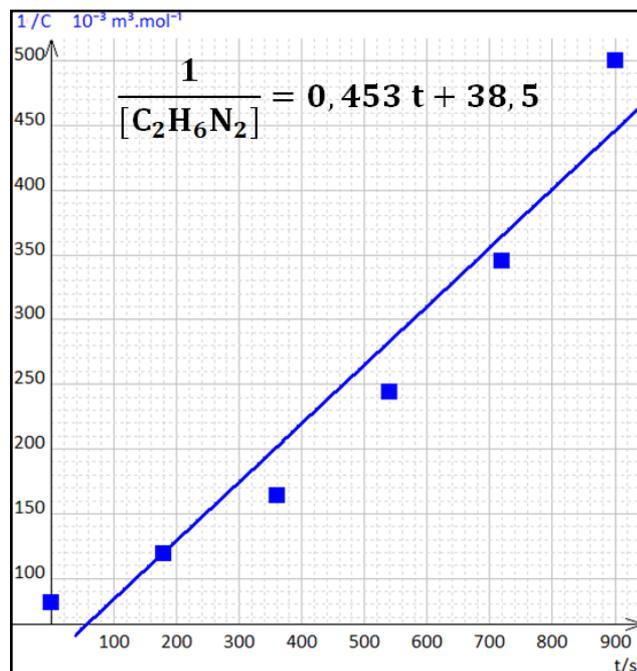
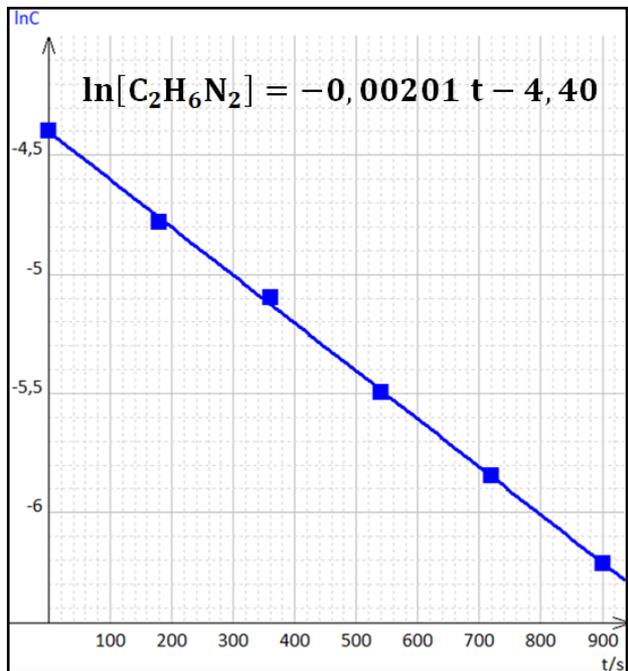
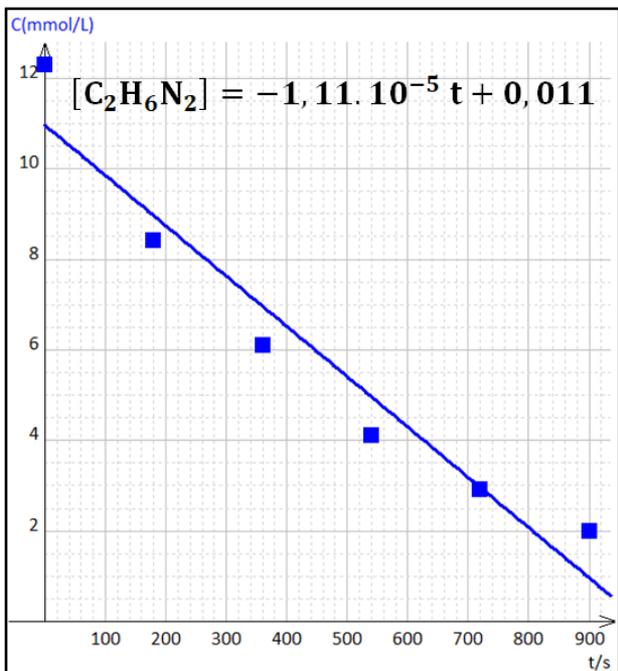
➔ **Conclusion** : Pour vérifier qu'une réaction du type « $aA \rightarrow \text{produit(s)}$ » est d'ordre 2, on trace le **graphique $1/[A] = f(t)$** qui doit être une droite :
 # de **coefficient directeur** « ak » ;
 # **d'ordonnée à l'origine** $1/[A]_0$.



➤ **Application 8** : Vérifier que l'ordre global α estimé dans l'Application 7 est le bon en utilisant la méthode intégrale. En déduire la valeur de la constante de vitesse k .



Application 8 : Vérifier que l'ordre global α estimé dans l'Application 7 est le bon en utilisant la méthode intégrale. En déduire la valeur de la constante de vitesse k .



Points mal alignés
Ordre 0 non vérifié

Points bien alignés
Ordre 1 vérifié

Points mal alignés
Ordre 2 non vérifié

« $\ln[C_2H_6N_2] = -0,00201 t - 4,40$ »

A comparer avec : « $\ln[A] = -a \times k \times t + \ln[A]_0$ »

$k = 0,00201 / a$, avec $a = 1$
donc $k = 0,00201 \text{ s}^{-1}$

$[A]_0 = \exp(-4,40)$
donc $[A]_0 = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\ll \ln[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2] = -0,00201 \times t - 4,40 \gg$$

A comparer avec : $\ll \ln[A] = -a \times k \times t + \ln[A]_0 \gg$

$k = 0,00201 / a$, avec $a = 1$
donc $k = 0,00201 \text{ s}^{-1}$

$[A]_0 = \exp(-4,40)$
donc $[A]_0 = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

c/ Méthode des temps de demi-réaction :

☛ Définition : Temps nécessaire au système physico-chimique pour **atteindre la moitié de son avancement final** (à $t_{1/2}$, $\xi = \xi_F / 2$).

Pour une TRANSFORMATION TOTALE, $t_{1/2}$ = durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant



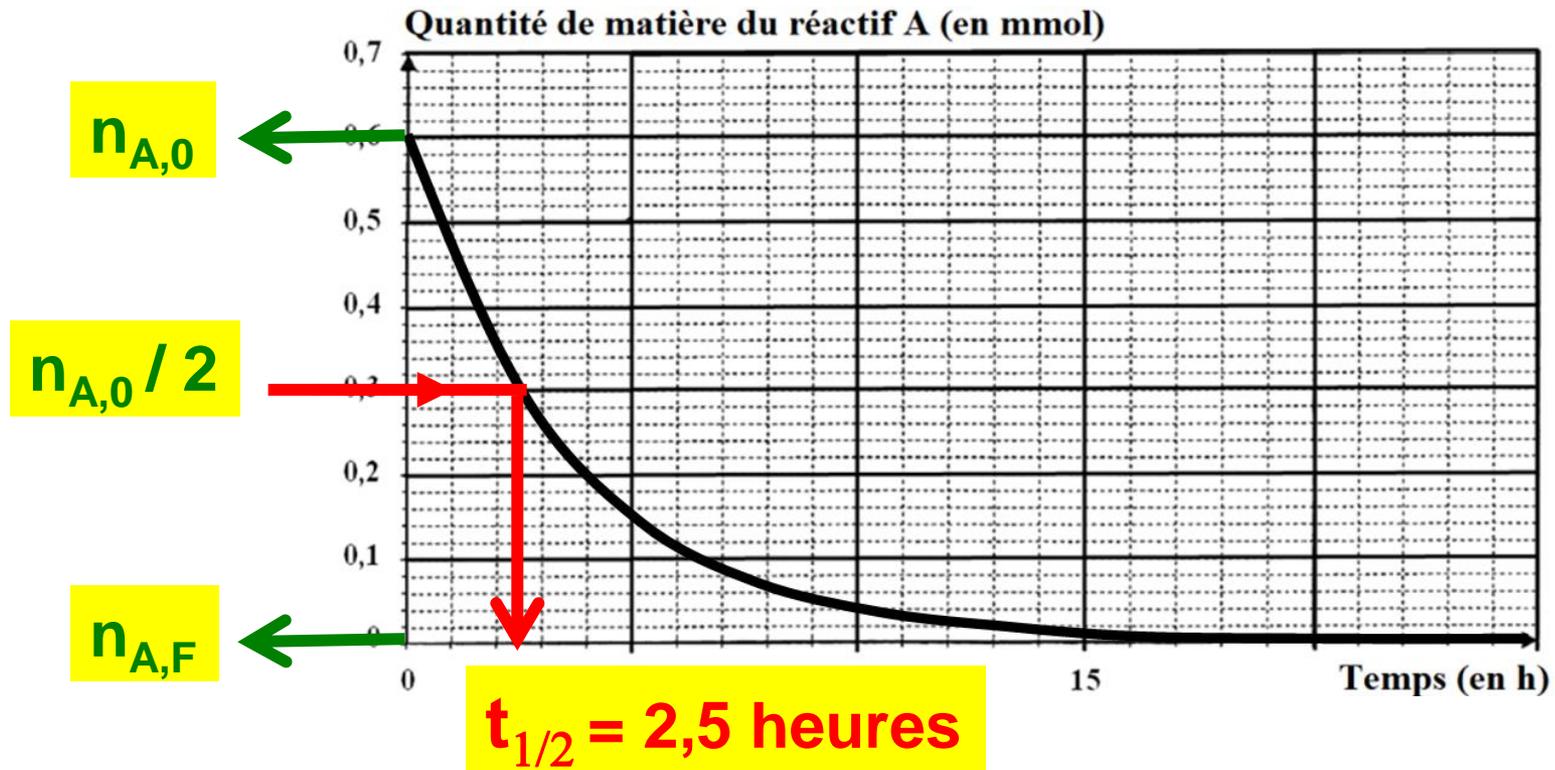
Le temps de demi-réaction est égal au temps de demi-vie d'un réactif : il s'agit de la durée nécessaire pour que la concentration du réactif devienne égale à la moyenne arithmétique entre sa concentration à l'état initial et celle à l'état final.

☞ Application 9 : Déterminer le temps de demi-réaction pour les deux situations ci-dessous représentant l'évolution de la concentration du réactif A au cours du temps pour une réaction du type $a \text{ A} \rightarrow \text{produit(s)}$.

c/ Méthode des temps de demi-réaction :

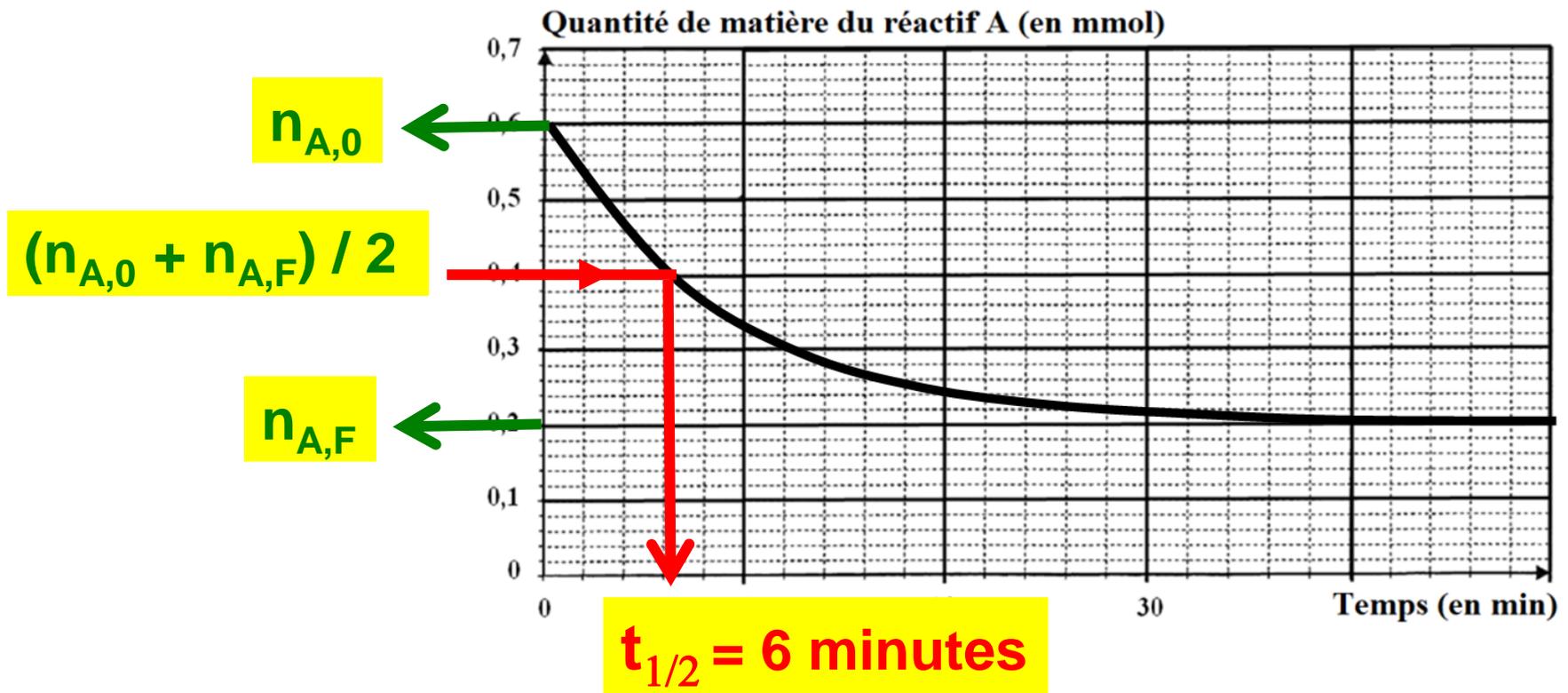
☛ Définition : Temps nécessaire au système physico-chimique pour **atteindre la moitié de son avancement final** (à $t_{1/2}$, $\xi = \xi_F / 2$).

☞ Application 9 : Déterminer le temps de demi-réaction pour les deux situations ci-dessous représentant l'évolution de la concentration du réactif A au cours du temps pour une réaction du type **a A → produit(s)**.



Dans l'état final, $n_{A,F} = 0 \rightarrow$ réaction totale.

A $t_{1/2}$, $n_A = n_{A,0} / 2$ avec $n_{A,0} = 0,6 \text{ mmol}$



Dans l'état final, $n_{A,F} = 0,2 \text{ mmol} \rightarrow$ réaction limitée.
 A $t_{1/2}$, $n_A = (n_{A,0} + n_{A,F}) / 2$ avec $n_{A,0} = 0,6 \text{ mmol}$

Réaction d'ordre 0

$aA \rightarrow$ produit(s) supposée TOTALE

$$[A] = -a \times k \times t + [A]_0 \quad \text{et pour } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = -a \times k \times t_{1/2} + [A]_0 \Rightarrow$$

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

Réaction d'ordre 0

aA → produit(s) supposée TOTALE

$$[A] = -a \times k \times t + [A]_0 \quad \text{et pour } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = -a \times k \times t_{1/2} + [A]_0 \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \times a \times k}$$

$t_{1/2}$ est proportionnel à la concentration initiale en réactifs

Réaction d'ordre 1

aA → produit(s) supposée TOTALE

$$\ln [A] = -a \times k \times t + \ln [A]_0 \quad \text{et pour } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) = -a \times k \times t_{1/2} + \ln[A]_0 \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{a \times k}$$

$t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale en réactifs

Réaction d'ordre 1**aA → produit(s) supposée TOTALE**

$$\ln [A] = -a \times k \times t + \ln [A]_0 \quad \text{et pour } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) = -a \times k \times t_{1/2} + \ln[A]_0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{a \times k}}$$

 $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale en réactifs**Réaction d'ordre 2****aA → produit(s) supposée TOTALE**

$$\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{et pour } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{2}{[A]_0} = a \times k \times t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{a \times k \times [A]_0}}$$

 $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale en réactifs

Réaction d'ordre 2

aA → produit(s) supposée TOTALE

$$\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{et pour } t = t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{2}{[A]_0} = a \times k \times t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{a \times k \times [A]_0}$$

$t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale en réactifs

3) Lois de vitesse dépendant de plusieurs concentrations

aA + bB → produit(s)

loi de vitesse $v = k \times [A]^\alpha \times [B]^\beta$

a/ Dégénérescence de l'ordre (isolation d'Ostwald) :

• 1^{ère} étape : on utilise un large excès du réactif A par rapport au réactif B : $[A]_0 \gg [B]_0$

A étant très peu consommé, $[A] \approx [A]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [A]_0^\alpha \times [B]^\beta$$

$$\Rightarrow v = k' \times [B]^\beta$$

avec $k' = k \times [A]_0^\alpha$.

3) Lois de vitesse dépendant de plusieurs concentrations



$$\text{loi de vitesse } v = k \times [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

a/ Dégénérescence de l'ordre (isolation d'Ostwald) :

• 1^{ère} étape : on utilise un large excès du réactif A par rapport au réactif B : $[A]_0 \gg [B]_0$

A étant très peu consommé, $[A] \approx [A]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [A]_0^\alpha \times [B]^\beta \quad \Rightarrow \quad v = k' \times [B]^\beta \quad \text{avec } k' = k \times [A]_0^\alpha.$$

→ Loi de vitesse d'ordre global apparent β ;

→ Constante de vitesse apparente k' ;

→ Accès aux valeurs de β et k' par les méthodes du II-2).

• 2^{ème} étape : on utilise un large excès du réactif B par rapport au réactif A : $[B]_0 \gg [A]_0$

B étant très peu consommé, $[B] \approx [B]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [A]^\alpha \times [B]_0^\beta \quad \Rightarrow \quad v = k'' \times [A]^\alpha \quad \text{avec } k'' = k \times [B]_0^\beta.$$

→ Loi de vitesse d'ordre global apparent α ;

→ Constante de vitesse apparente k'' ;

→ Accès aux valeurs de α et k'' par les méthodes du II-2).

☛ 2^{ème} étape : on utilise un large **excès du réactif B** par rapport au réactif A : $[B]_0 \gg [A]_0$

B étant très peu consommé, $[B] \approx [B]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [A]^\alpha \times [B]_0^\beta \quad \Rightarrow v = k'' \times [A]^\alpha \quad \text{avec } k'' = k \times [B]_0^\beta.$$

→ Loi de vitesse d'ordre global apparent α ;

→ Constante de vitesse apparente k'' ;

→ Accès aux valeurs de α et k'' par les méthodes du II-2).

☞ Application 10 : **triglycéride + 3 HO⁻ → savon + glycérol**

- Loi de vitesse : $v = k \times [\text{triglycéride}] \times [\text{HO}^-]$

- On mélange un peu d'huile (contenant les triglycérides) avec un **large volume de lessive de soude** (solution aqueuse saturée en hydroxyde de sodium (Na⁺_(aq), HO⁻_(aq)).

a) Que vaut l'ordre global de cette réaction de saponification ?

Ordre global = somme des ordres partiels = **1 + 1 = 2**

b) Que vaut l'ordre global apparent α_{app} de la réaction et quelle est l'expression de la constante de vitesse apparente k_{app} dans les conditions décrites ci-dessus ?

$[\text{HO}^-] \gg [\text{Triglycéride}]$ donc $[\text{HO}^-] \approx [\text{HO}^-]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [\text{Triglycéride}] \times [\text{HO}^-]_0 \quad \Rightarrow v = k_{\text{app}} \times [\text{Triglycéride}]$$

Application 10 : **triglycéride + 3 HO⁻ → savon + glycérol**

- Loi de vitesse : $v = k \times [\text{triglycéride}] \times [\text{HO}^-]$

- On mélange un peu d'huile (contenant les triglycérides) avec un large volume de lessive de soude (solution aqueuse saturée en hydroxyde de sodium (Na⁺_(aq), HO⁻_(aq)).

a) Que vaut l'ordre global de cette réaction de saponification ?

Ordre global = somme des ordres partiels = **1 + 1 = 2**

b) Que vaut l'ordre global apparent α_{app} de la réaction et quelle est l'expression de la constante de vitesse apparente k_{app} dans les conditions décrites ci-dessus ?

$[\text{HO}^-] \gg [\text{Triglycéride}]$ donc $[\text{HO}^-] \approx [\text{HO}^-]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [\text{Triglycéride}] \times [\text{HO}^-]_0$$

$$\Rightarrow v = k_{\text{app}} \times [\text{Triglycéride}]$$

avec $k_{\text{app}} = k \times [\text{HO}^-]_0$.

Ordre global apparent **$\alpha_{\text{app}} = 1$**

c) Quel graphique faudrait-il tracer pour vérifier que l'ordre global apparent vaut bien la valeur α_{app} déterminée en b) ?

$$\text{En écrivant } v = k_{\text{app}} \times [\text{Triglycéride}] = - \frac{1}{1} \times \frac{d[\text{Triglycéride}]}{dt}$$

on va aboutir à $\ln[\text{Triglycéride}] = -k_{\text{app}} \times t + \ln[\text{Triglycéride}]_0$ (voir **II.2.b**)

➔ En traçant **$\ln[\text{Triglycéride}] = f(t)$** , on obtiendra une **droite de coefficient directeur $-k_{\text{app}}$**

b) Que vaut l'ordre global apparent α_{app} de la réaction et quelle est l'expression de la constante de vitesse apparente k_{app} dans les conditions décrites ci-dessus ?

$[\text{HO}^-] \gg [\text{Triglycéride}]$ donc $[\text{HO}^-] \approx [\text{HO}^-]_0 = \text{Constante}$.

$$v = k \times [\text{Triglycéride}] \times [\text{HO}^-]_0$$

$$\Rightarrow v = k_{app} \times [\text{Triglycéride}]$$



avec $k_{app} = k \times [\text{HO}^-]_0$.

Ordre global apparent $\alpha_{app} = 1$

c) Quel graphique faudrait-il tracer pour vérifier que l'ordre global apparent vaut bien la valeur α_{app} déterminée en b) ?

$$\text{En écrivant } v = k_{app} \times [\text{Triglycéride}] = - \frac{1}{1} \times \frac{d[\text{Triglycéride}]}{dt}$$

on va aboutir à $\ln[\text{Triglycéride}] = -k_{app} \times t + \ln[\text{Triglycéride}]_0$ (voir II.2.b)

➔ En traçant $\ln[\text{Triglycéride}] = f(t)$, on obtiendra une droite de coefficient directeur $-k_{app}$

b/ Conditions initiales stœchiométriques :



☛ Comme son nom l'indique, il suffit d'introduire les réactifs dans des conditions stœchiométriques ; or, un mélange stœchiométrique le demeure tout au long de la transformation chimique.

$$\text{A chaque instant, on a : } \frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} \Rightarrow \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b} \Rightarrow [B] = \frac{b}{a}[A].$$

c) Quel graphique faudrait-il tracer pour vérifier que l'ordre global apparent vaut bien la valeur α_{app} déterminée en b) ?

$$\text{En écrivant } v = k_{app} \times [\text{Triglycéride}] = - \frac{1}{1} \times \frac{d[\text{Triglycéride}]}{dt}$$

on va aboutir à $\ln[\text{Triglycéride}] = -k_{app} \times t + \ln [\text{Triglycéride}]_0$ (voir II.2.b)

➔ En traçant $\ln[\text{Triglycéride}] = f(t)$, on obtiendra une droite de coefficient directeur $-k_{app}$

b/ Conditions initiales stœchiométriques : $aA + bB \rightarrow \text{produit(s)}$

☛ Comme son nom l'indique, il suffit d'introduire les réactifs dans des conditions stœchiométriques ; or, un mélange stœchiométrique le demeure tout au long de la transformation chimique.

A chaque instant, on a : $\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} \Rightarrow \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b} \Rightarrow [B] = \frac{b}{a}[A]$.

La loi de vitesse $v = k \times [A]^\alpha \times [B]^\beta$ s'écrit alors :

$$\Rightarrow v = k \times [A]^\alpha \times \left(\frac{b}{a}[A] \right)^\beta$$

$$\Rightarrow v = k \times \left(\frac{b}{a} \right)^\beta \times [A]^{(\alpha + \beta)}$$

b/ Conditions initiales stœchiométriques :

On a donc la relation : $\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b} \Rightarrow \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b} \Rightarrow [B] = \frac{b}{a}[A]$.

La loi de vitesse $v = k \times [A]^\alpha \times [B]^\beta$ s'écrit alors :

$$\Rightarrow v = k \times [A]^\alpha \times \left(\frac{b}{a}[A]\right)^\beta$$

$$\Rightarrow v = k \times \left(\frac{b}{a}\right)^\beta \times [A]^{(\alpha + \beta)}$$

$$\Rightarrow v = k' \times [A]^{(\alpha + \beta)} \quad \text{avec } k' = k \times \left(\frac{b}{a}\right)^\beta$$

Application 11 : **triglycéride + 3 HO⁻ → savon + glycérol**

- Loi de vitesse : $v = k \times [\text{triglycéride}] \times [\text{HO}^-]$.

- On réalise un mélange initial stœchiométrique en triglycéride et en HO⁻.

a) Donner l'expression de la loi de vitesse en fonction de **k** et de **[HO⁻]** ?

Dans les conditions stœchiométriques, $\frac{[\text{Triglycéride}]}{1} = \frac{[\text{HO}^-]}{3}$

$$\Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{k} \times \left(\frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} \right)^\beta \times [\mathbf{A}]^{(\alpha + \beta)}$$

$$\Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{k}' \times [\mathbf{A}]^{(\alpha + \beta)} \quad \text{avec } \mathbf{k}' = \mathbf{k} \times \left(\frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} \right)^\beta$$

Application 11 : **triglycéride + 3 HO⁻ → savon + glycérol**

- Loi de vitesse : $\mathbf{v} = \mathbf{k} \times [\text{triglycéride}] \times [\text{HO}^-]$.

- On réalise un mélange initial stœchiométrique en triglycéride et en HO⁻.

a) Donner l'expression de la loi de vitesse en fonction de \mathbf{k} et de [HO⁻] ?

Dans les conditions stœchiométriques, $\frac{[\text{Triglycéride}]}{1} = \frac{[\text{HO}^-]}{3}$

Donc la loi de vitesse s'écrit : $\mathbf{v} = \mathbf{k} \times \frac{[\text{HO}^-]}{3} \times [\text{HO}^-] \Leftrightarrow \mathbf{v} = \frac{\mathbf{k}}{3} \times [\text{HO}^-]^2$

b) Quel graphique peut-on tracer pour vérifier la validité de cette loi de vitesse ?

C'est une loi de vitesse d'**ordre 2** qu'on doit vérifier.

En écrivant $\mathbf{v} = \mathbf{k}_{\text{app}} \times [\text{HO}^-]^2 = - \frac{1}{3} \times \frac{d[\text{HO}^-]}{dt}$

on va aboutir à $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = 3 \mathbf{k}_{\text{app}} \times t + \frac{1}{[\text{HO}^-]_0}$ (voir **II.2.b**)

Donc la loi de vitesse s'écrit : $v = k \times \frac{[\text{HO}^-]}{3} \times [\text{HO}^-] \Leftrightarrow v = \frac{k}{3} \times [\text{HO}^-]^2$

b) Quel graphique peut-on tracer pour vérifier la validité de cette loi de vitesse $\rightarrow k_{\text{app}}$

C'est une loi de vitesse d'**ordre 2** qu'on doit vérifier.

En écrivant $v = k_{\text{app}} \times [\text{HO}^-]^2 = -\frac{1}{3} \times \frac{d[\text{HO}^-]}{dt}$

on va aboutir à $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = 3 k_{\text{app}} \times t + \frac{1}{[\text{HO}^-]_0}$ (voir II.2.b)

On trace donc le graphique $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = f(t)$.

\rightarrow On devrait obtenir une droite de coefficient directeur $3 k_{\text{app}} \equiv k$

III- Influence de la température Loi d'Arrhenius

1) Expression de la constante de vitesse

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- k = **constante de vitesse** (unité variable) ;
- T = **température** (en K) ;
- R = **constante des gaz parfaits** ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

b) Quel graphique peut-on tracer pour vérifier la validité de cette loi de vitesse ?

$$\text{En écrivant } v = k_{\text{app}} \times [\text{HO}^-]^2 = \frac{1}{3} \times \frac{d[\text{HO}^-]}{dt}$$

$$\text{on va aboutir à } \frac{1}{[\text{HO}^-]} = 3 k_{\text{app}} \times t + \frac{1}{[\text{HO}^-]_0} \quad (\text{voir II.2.b})$$

On trace donc le graphique $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = f(t)$ ➔ On devrait obtenir une droite de coefficient directeur $3 k_{\text{app}} = k$

III- Influence de la température Loi d'Arrhenius

1) Expression de la constante de vitesse

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- **k** = constante de vitesse (unité variable) ;
- **T** = température (en K) ;
- **R** = constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;
- **E_a** = Energie d'activation (en J.mol^{-1}) : barrière d'énergie à franchir par les réactifs pour qu'ils se transforment en produits ;
- **A** = Facteur pré-exponentiel ou Facteur de fréquence (même unité que **k**) : grandeur liée au nombre de chocs efficaces ;

- **k = constante de vitesse** (unité variable) ;
- **T = température** (en K) ;
- **R = constante des gaz parfaits** ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
- **E_a = Energie d'activation** (en J.mol^{-1}) : barrière d'énergie à franchir par les réactifs pour qu'ils se transforment en produits ;
- **A = Facteur pré-exponentiel** ou **Facteur de fréquence** (même unité que **k**) : grandeur liée au nombre de chocs efficaces ;

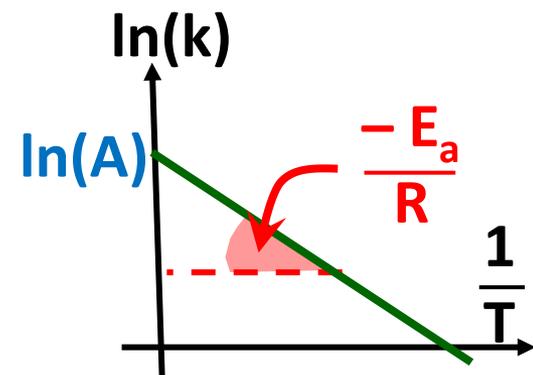
$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

2) Vérification de la loi d'Arrhenius

Pour vérifier si une constante de vitesse **k** suit la loi d'Arrhenius, il suffit de déterminer la valeur de **k** pour différentes températures puis de *linéariser la relation d'Arrhenius* :

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

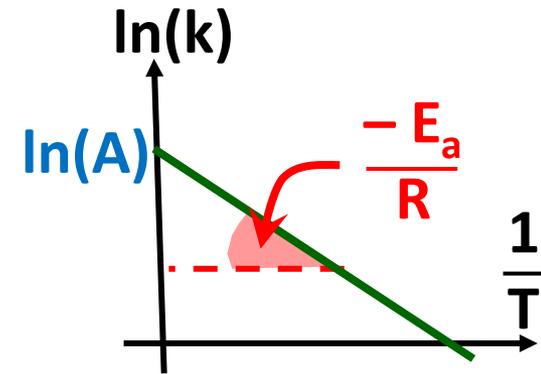
☛ Conclusion : Le tracé du **graphique $\ln(k) = f(1/T)$** doit être une droite :
 # de **coefficient directeur** « $-E_a / R$ », ce qui permettra de déduire **E_a** ;
 # d'**ordonnée à l'origine** **$\ln(A)$** , ce qui permettra de déduire **A** ;



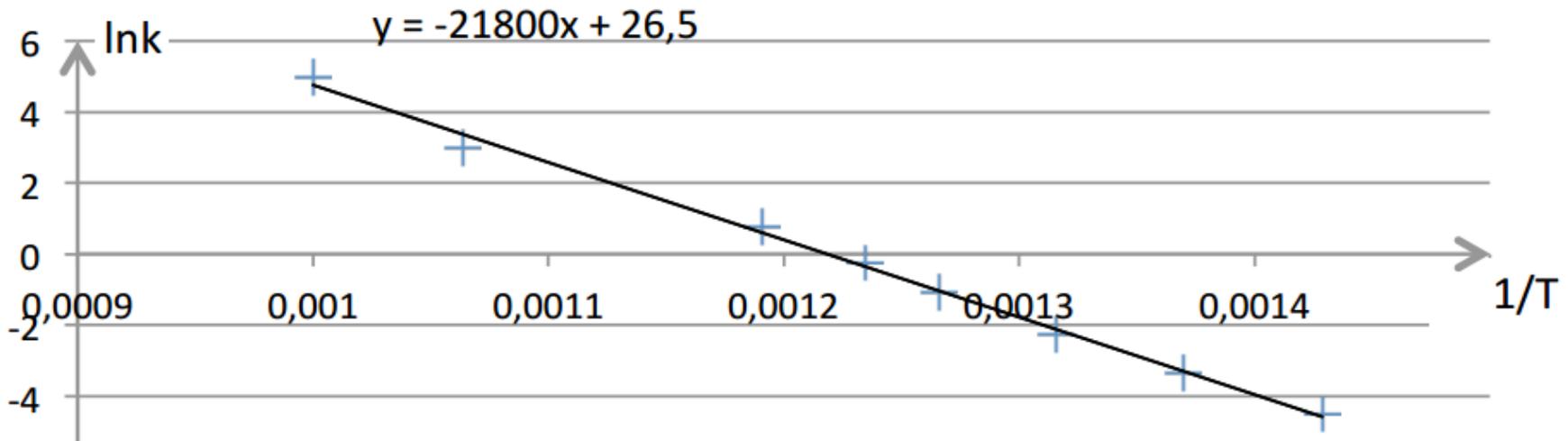
2) Vérification de la loi d'Arrhenius

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

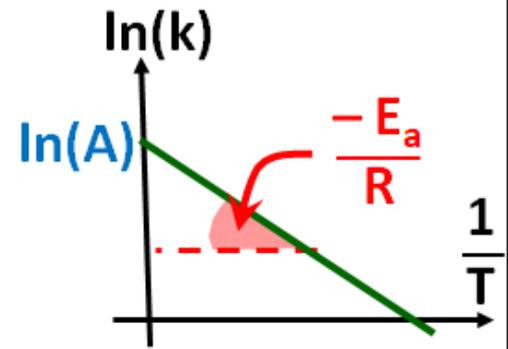
☛ **Conclusion** : Le tracé du **graphique $\ln(k) = f(1/T)$** doit être une droite :
de **coefficient directeur** « $-E_a / R$ », ce qui permettra de déduire E_a ;
d'**ordonnée à l'origine** $\ln(A)$, ce qui permettra de déduire A ;



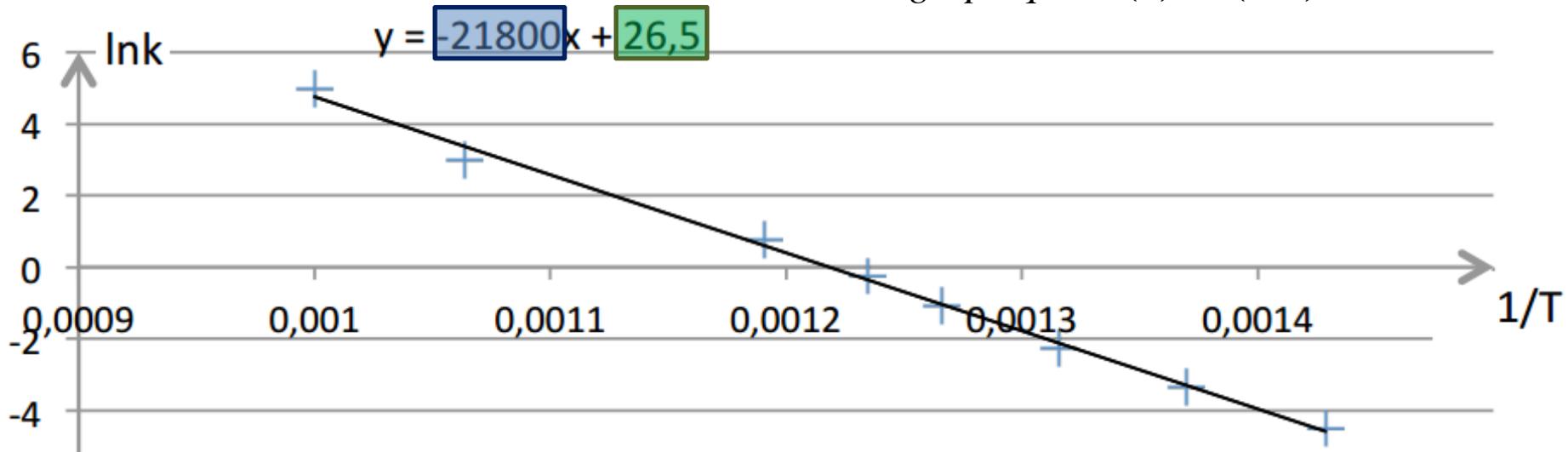
☞ **Application 12** : : La pyrolyse de l'éthanal est une réaction d'ordre global 2. Elle a lieu selon l'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. On réalise la réaction à plusieurs températures et on mesure la constante de vitesse k . On trace alors le graphique $\ln(k) = f(1/T)$. Conclure.



➔ **Conclusion** : Le tracé du **graphique $\ln(k) = f(1/T)$** doit être une droite :
 # de **coefficient directeur** « $-E_a / R$ », ce qui permettra de déduire E_a ;
 # d'**ordonnée à l'origine** $\ln(A)$, ce qui permettra de déduire A ;



✎ **Application 12** : : La pyrolyse de l'éthanal est une réaction d'ordre global 2. Elle a lieu selon l'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. On réalise la réaction à plusieurs températures et on mesure la constante de vitesse k . On trace alors le graphique $\ln(k) = f(1/T)$. Conclure.

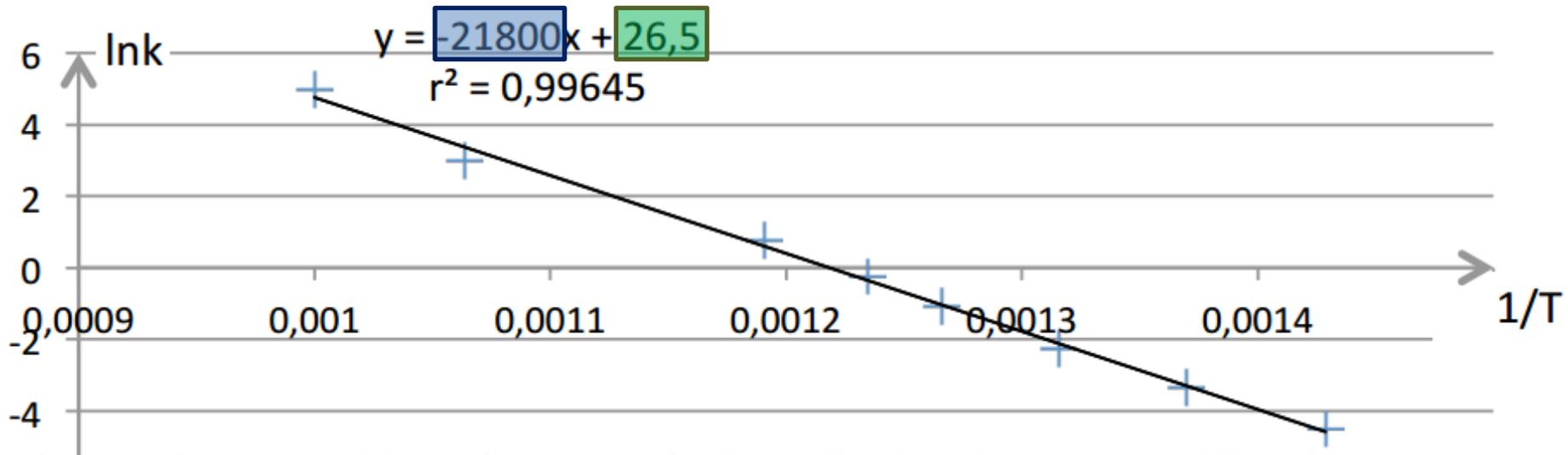


Les points sont bien alignés \Rightarrow **la loi d'Arrhenius est vérifiée !**

Or, $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$

$\rightarrow E_a = 21800 \times R$
 donc $\underline{E_a = 180 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\rightarrow A = \exp(26,5)$ soit $\underline{A = 3,23 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$



Les points sont bien alignés \Rightarrow la loi d'Arrhenius est vérifiée !

Or, $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$ $\rightarrow E_a = 21800 \times R$
 donc $E_a = 180 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\rightarrow A = \exp(26,5)$ soit $A = 3,23 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Si on ne dispose que de deux valeurs de k et qu'on sait que la constante de vitesse vérifie la loi d'Arrhenius, on peut quand même calculer les valeurs de E_a et de A . La méthode est évidemment moins précise mais elle fournit un ordre de grandeur pour ces données.

Application 13 : Calculer les valeurs de E_a et de A de la réaction envisagée dans l'Application 12 en considérant qu'on connaît la valeur de k pour $T_1 = 700 \text{ K}$ ($k_1 = 0,011 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $T_2 = 1000 \text{ K}$ ($k_2 = 145 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Or, $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$ $\rightarrow E_a = 21800 \times R$
 donc $\underline{E_a = 180 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\rightarrow A = \exp(26,5)$ soit $\underline{A = 3,23 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$

➤ **Application 13** : Calculer les valeurs de E_a et de A de la réaction envisagée dans l'Application 12 en considérant qu'on connaît la valeur de k pour $T_1 = 700 \text{ K}$ ($k_1 = 0,011 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $T_2 = 1000 \text{ K}$ ($k_2 = 145 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\frac{k_1 = A \times e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{k_2 = A \times e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

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

$$\Rightarrow E_a = \frac{-R \times \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{-8,314 \times \ln \frac{0,11}{145}}{\frac{1}{700} - \frac{1}{1000}} = \underline{1,84 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}}$$

$$\text{Puis, } A = k_1 \times e^{\frac{E_a}{RT_1}} = 0,011 \times e^{\frac{1,84 \cdot 10^5}{8,314 \times 700}} = \underline{5,9 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$