

Chapitre C2 : Cinétique chimique

Plan du cours

I. Notion de vitesse en cinétique chimique	2
I. 1 - Vitesse de formation d'un produit	2
I. 2 - Vitesse volumique de disparition d'un réactif	2
I. 3 - Vitesse volumique d'une réaction chimique	2
II. Paramètres influençant la vitesse de réaction chimique	3
II. 1 - Concentration des réactifs	3
II. 2 - Température	4
II. 3 - Catalyse	5
III. Cinétique des réactions chimiques d'ordre simple	5
III. 1 - Réactions chimiques du type $\alpha A \rightarrow \text{produits}$ (ordre 0, ordre 1 et ordre 2)	5
III. 2 - Réactions chimiques du type $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \rightarrow \text{produits}$	6
IV. Méthodes usuelles pour rechercher l'ordre d'une réaction chimique	8
IV. 1 - Comment mesurer expérimentalement l'ordre d'une réaction ?	8
IV. 2 - Méthode différentielle : estimation de l'ordre apparent	8
IV. 3 - Méthode intégrale : validation d'un ordre	9
IV. 4 - Méthode des vitesses initiales : validation d'un ordre	10
IV. 5 - Méthode du temps de demi-réaction : validation d'un ordre	10

Introduction

► La cinétique chimique étudie l'évolution au cours du temps de la composition d'un système chimique. Prendre en compte le facteur temps en chimie est essentiel dans de nombreux contextes :

- industriel : plus rapide = moins cher ;
- biologique : temps d'action d'un médicament par exemple ;
- vie courante : conservation des aliments, rouille, etc.

La cinétique est un domaine qui devient vite complexe. Ce chapitre se limite au cas suivant :

- le réacteur est **fermé** : pas d'entrée ni de sortie de matière (pas évident dans une chaîne de production) ;
- sa composition est **uniforme**, c'est-à-dire les concentrations sont les mêmes en tout point du système : on dit qu'il est parfaitement agité (là non plus ce n'est pas évident dans une chaîne de production avec une entrée et une sortie) ;
- la transformation se fait à **température constante et à volume constant** (évident pour un liquide, mais pas forcément pour des gaz) ;
- Cette transformation est **totale** : en fin de transformation, le réactif limitant est épuisé.

I. Notion de vitesse en cinétique chimique

▷ Considérons une réaction chimique dans le cas le plus général, modélisée par l'équation : $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$.

I. 1 - Vitesse de formation d'un produit

▷ Pour rappel du chapitre C1, l'**avancement** ξ d'une réaction chimique est défini par :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t) \Leftrightarrow \xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}.$$

où $n_i(t)$ représente la quantité de matière de l'espèce A_i à l'instant t , ν_i son coefficient stœchiométrique algébrique.



Définition n°1 : Vitesse volumique de formation d'un produit

▷ Soit P un produit de la réaction chimique modélisée par l'équation $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$. La vitesse volumique de formation de ce produit P dans un réacteur fermé de volume V est définie par :

$$v_P = + \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} \Leftrightarrow v_P = + \frac{d[P]}{dt}.$$

I. 2 - Vitesse volumique de disparition d'un réactif



Définition n°2 : Vitesse volumique de disparition d'un réactif

▷ Soit R un réactif de la réaction chimique modélisée par l'équation $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$. La vitesse volumique de disparition de ce produit R dans un réacteur fermé de volume V est définie par :

$$v_R = - \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} \Leftrightarrow v_R = - \frac{d[R]}{dt}.$$



Remarque

▷ Une vitesse étant une grandeur forcément positive, on met un signe "-" devant $\frac{d[R]}{dt}$ car $[R]$ est une grandeur qui diminue au cours du temps (logique, les réactifs sont consommés lors d'une réaction chimique) donc $\frac{d[R]}{dt} < 0$, d'où l'importance du signe "-".

I. 3 - Vitesse volumique d'une réaction chimique



Définition n°3 : Vitesse volumique d'une réaction chimique

▷ Soit une réaction chimique modélisée par l'équation $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$. La vitesse volumique de réaction dans un réacteur fermé de volume V est définie par :

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

On peut simplifier cette relation. Considérons un réactif ou un produit A_i . On a par définition $\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$ donc :

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}.$$

Finalement, on en déduit :

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



Remarque

▷ Par abus de langage, on écrit parfois "vitesse de réaction" à la place de "vitesse volumique de réaction", ce que nous ne manquerons pas de faire dans la suite du cours.

II. Paramètres influençant la vitesse de réaction chimique

▷ Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques.

II. 1 - Concentration des réactifs

II. 1. a) Réactions chimiques avec ordre



Définition n°4 : Réaction chimique avec ordre

▷ Pour certaines réactions, l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de réaction peut s'exprimer sous la forme :

$$v = k \prod_{i=1}^N [A_i]^{q_i}$$

où :

- A_i représente un réactif ;
- q_i est l'**ordre partiel** par rapport au réactif A_i (les produits n'ont pas d'ordre partiel, sauf si la réaction chimique n'admet pas d'ordre) ;
 - q_i représente un réel positif non nécessairement entier,
 - les ordres partiels sont des grandeurs déterminées par l'expérience. Ils n'ont a priori aucun lien avec les coefficients stœchiométriques des réactifs correspondants,
 - $q = \sum_{i=1}^N q_i$ est l'**ordre global** de la réaction.
- k est la **constante de vitesse** de la réaction ;
 - $k(T)$ est une grandeur qui dépend de la température T ,
 - k est une grandeur dimensionnée : sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction ;

On dit alors que la réaction **admet un ordre**.



Application n°1 : Déterminer les ordres partiels et l'ordre global d'une réaction chimique

▷ Dans chaque situation, déterminer les ordres partiels associés à chaque réactif ainsi que l'ordre global de la réaction chimique.

1. $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} = \text{COCl}_2\text{(g)}$
Vitesse de réaction : $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^2$
2. $\text{NO}_2\text{(g)} + \text{CO(g)} = \text{NO(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
Vitesse de réaction : $v = k[\text{NO}_2]^2$

II. 1. b) Réactions chimiques sans ordre

▷ Il existe des réactions qui n'admettent pas d'ordre du temps, c'est le cas de la plupart des réactions chimiques.

**Exemple**

La réaction de formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome en phase gazeuse :
 $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$ a pour loi de vitesse :

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

▷ Dans les deux cas, on remarque que la vitesse de réaction dépend de la concentration des espèces chimiques mises en jeu.

II. 2 - Température

▷ Comme énoncé précédemment, la constante de vitesse de la réaction chimique ne dépend ni concentration, ni du temps, mais dépend de la réaction étudiée et de la température. À partir de résultats expérimentaux, ARRHENIUS a posé la relation suivante (1889) :

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

où :

- E_a est l'**énergie d'activation** (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), c'est-à-dire l'énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour amorcer la réaction chimique.
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température en K.

En supposant E_a indépendant de la température, on obtient la forme classique de la loi d'ARRHENIUS.

**Propriété n°1 : Loi d'Arrhenius**

▷ La constante de vitesse k est reliée à l'énergie d'activation E_A et à la température T par :

$$k(T) = A e^{-E_a/RT}$$

où A est appelé **facteur préexponentiel** ou **facteur de fréquence** (même unité que k). A représente la probabilité de tenir un rencontre favorable pour conduire des réactifs vers les produits.

**Application n°2 : Détermination de l'énergie d'activation par la loi d'Arrhenius**

▷ On étudie une réaction chimique dont la constante de vitesse k dépend de la température selon la loi d'ARRHENIUS. On mesure k à cinq températures différentes et on obtient :

θ (°C)	25	35	45	55	65
k (s ⁻¹)	0,347	0,669	1,23	2,20	3,78

On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Q 1.** Montrer que $\ln(k)$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$. Préciser l'expression de la pente et de l'ordonnée à l'origine.
- Q 2.** Compléter le tableau en calculant $\frac{1}{T}$ (en K^{-1}) et $\ln(k)$ pour chaque point.
- Q 3.** À l'aide de la calculatrice, tracer $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Le résultat est-il compatible avec la loi d'ARRHENIUS ?
- Q 4.** Déterminer graphiquement l'énergie d'activation E_a de la réaction (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ainsi que le facteur pré-exponentiel A .

II. 3 - Catalyse

**Définition n°5 : Catalyseur**

▷ Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique spontanée, sans subir lui-même des modifications permanentes. Il n'intervient pas dans le bilan réactionnel de réaction chimique considérée.

**Exemple**

Soit la réaction des ions hypochlorite avec les ions iodure en milieu acide : $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{IO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Loi de vitesse : $v = k[\text{ClO}^-][\text{I}^-][\text{H}^+]$

Les ions oxonium ont ici un rôle catalytique : alors que cette espèce chimique ne figure pas dans l'équation de la réaction, sa concentration intervient dans la loi de vitesse : plus elle est grande, plus la réaction est rapide.

III. Cinétique des réactions chimiques d'ordre simple

III. 1 - Réactions chimiques du type $\alpha A \rightarrow \text{produits}$ (ordre 0, ordre 1 et ordre 2)

▷ On suppose ici que la réaction chimique $\alpha A \rightarrow \text{produits}$ admet un ordre q . Ainsi : $v = k[A]^q$. Par ailleurs, par définition de la vitesse de réaction : $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$. Il faut donc résoudre l'équation différentielle :

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^q \Leftrightarrow \boxed{\frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A]^q = 0}.$$

On considérera que le réactif A a pour concentration initiale $[A](t=0) = [A]_0$.

III. 1. a) Réactions chimiques d'ordre 0

Pour une réaction d'ordre 0, on a $q = 0$. Il faut donc résoudre l'équation différentielle :

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

Même si la résolution semble ici triviale, introduisons dès maintenant une nouvelle technique de résolution d'équations différentielles : la méthode de *séparation des variables*.

$$\begin{aligned} d[A] &= -\alpha k dt, \\ \Leftrightarrow \int_{[A](0)}^{[A](t)} d[A] &= -\alpha k \int_0^t dt', \\ \Leftrightarrow \boxed{[A](t) &= -\alpha kt + [A]_0}. \end{aligned}$$

III. 1. b) Réactions chimiques d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1, on a $q = 1$. Il faut donc résoudre l'équation différentielle $\frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A] = 0$. Continuons d'utiliser la méthode de séparation des variables.

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{[A]} &= -\alpha k dt, \\ \Leftrightarrow \int_{[A](0)}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]} &= -\alpha k \int_0^t dt', \\ \Leftrightarrow \ln([A](t)) - \ln([A]_0) &= -\alpha kt \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) &= -\alpha kt, \\ \Leftrightarrow \boxed{[A](t) &= [A]_0 e^{-\alpha kt}}. \end{aligned}$$

III. 1. c) Réactions chimiques d'ordre 2

Pour une réaction d'ordre 2, on a $q = 2$. Il faut donc résoudre l'équation différentielle $\frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A]^2 = 0$. Continuons d'utiliser la méthode de séparation des variables.

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{[A]^2} &= -\alpha k dt, \\ \Leftrightarrow \int_{[A](0)}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^2} &= -\alpha k \int_0^t dt', \\ \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A](t)} &= -\alpha k t, \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A](t)} &= -\alpha k t, \\ \Leftrightarrow \frac{1}{[A](t)} &= \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t, \\ \Leftrightarrow [A](t) &= \frac{[A]_0}{1 + \alpha [A]_0 k t}. \end{aligned}$$

III. 2 - Réactions chimiques du type $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \rightarrow \text{produits}$

Considérons une réaction impliquant deux espèces $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \rightarrow \text{produits}$ soit $v = k[A_1]^{q_1}[A_2]^{q_2}$. Dans le cas général, il n'est pas possible de déterminer q_1 et q_2 en même temps : on ne peut déterminer les ordres partiels que l'un après l'autre. Une méthode d'isolement consiste à choisir des conditions expérimentales telles que la loi de vitesse prenne une forme apparente ne faisant intervenir qu'un seul ordre. Il s'agit bien d'un **choix de conditions expérimentales**, et pas d'une propriété de la réaction.

Méthode des mélanges stœchiométriques

On considère la réaction chimique $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \rightarrow \text{produits}$. A_1 et A_2 sont introduits en proportions stœchiométriques **dès l'instant initial** :

$$\frac{[A_1]_0}{\alpha_1} = \frac{[A_2]_0}{\alpha_2}$$

Notons $x = \frac{\xi}{V}$ l'avancement volumique. À l'instant t , on a :

$$\begin{cases} [A_1](t) = [A_1]_0 - \alpha_1 x \Leftrightarrow \frac{[A_1](t)}{\alpha_1} = \frac{[A_1]_0}{\alpha_1} - x \\ [A_2](t) = [A_2]_0 - \alpha_2 x \Leftrightarrow \frac{[A_2](t)}{\alpha_2} = \frac{[A_2]_0}{\alpha_2} - x \end{cases}$$

Or à l'instant initial, on avait $\frac{[A_1]_0}{\alpha_1} = \frac{[A_2]_0}{\alpha_2}$. On en déduit que $\forall t \in \mathbb{R}^+$, $\frac{[A_1](t)}{\alpha_1} = \frac{[A_2](t)}{\alpha_2}$. Dans ce cas-là, $[A_2] = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}[A_1]$.

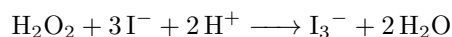
La loi de vitesse s'écrit :

$$\begin{aligned} v &= k[A_1]^{q_1}[A_2]^{q_2}, \\ \Leftrightarrow v &= k[A_1]^{q_1} \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} [A_1] \right)^{q_2}, \\ \Leftrightarrow v &= k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{q_2} [A_1]^{q_1} [A_1]^{q_2}, \\ \Leftrightarrow v &= k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{q_2} [A_1]^{q_1+q_2}, \\ \Leftrightarrow v &= k_{\text{app}} [A_1]^{q_1+q_2} \text{ où } k_{\text{app}} = k \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{q_2}. \end{aligned}$$

Cette méthode permet de déterminer l'ordre global $q_1 + q_2$ de la réaction et la constante de vitesse apparente k_{app} . ❤

**Application n°3 : Oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène**

▷ On étudie l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide à 25 °C :



La loi de vitesse s'écrit $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^{q_1}[\text{I}^-]^{q_2}$ (les ions H^+ , tamponnés, sont en large excès). On réalise un mélange **stœchiométrique** en H_2O_2 et en I^- dès l'instant initial, avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'évolution de $[\text{H}_2\text{O}_2](t)$, déduite du suivi spectrophotométrique de I_3^- , est donnée ci-dessous :

$t \text{ (min)}$	0	20	40	60	90	120
$[\text{H}_2\text{O}_2](t) \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$

Q 1. Montrer que la vitesse de la réaction se met sous la forme $v = k_{\text{app}}[\text{H}_2\text{O}_2]^q$ en exprimant k_{app} en fonction de k et q_2 , et q en fonction de q_1 et q_2 .

Q 2. Vérifier que les mesures sont compatibles avec un ordre global 2 et déterminer k_{app} .

Indication : Faire une régression linéaire sur la calculatrice.

III. 2. a) Méthode de la dégénérescence de l'ordre

Supposons que le mélange initial comporte un **très large excès** du réactif A_2 par rapport au réactifs A_1 . A_1 constitue alors le réactif limitant de la réaction. Il est légitime de considérer que la concentration du réactif A_2 varie très peu, voire pas du tout au cours du temps, et reste donc égal à la concentration initiale : $\forall t \in \mathbb{R}^+, [\text{A}_2](t) \simeq [\text{A}_2]_0$.

L'expression de la vitesse de réaction peut alors s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} v &= k[\text{A}_1]^{q_1}[\text{A}_2]^{q_2}, \\ \Leftrightarrow v &= k[\text{A}_1]^{q_1}[\text{A}_2]_0^{q_2}, \\ \Leftrightarrow v &= k[\text{A}_2]_0^{q_2}[\text{A}_1]^{q_1}, \\ \Leftrightarrow \boxed{v &= k_{\text{app}}[\text{A}_1]^{q_1} \text{ où } k_{\text{app}} = k[\text{A}_2]_0^{q_2}}. \end{aligned}$$

Cette méthode permet de déterminer l'**ordre partiel** q_1 par rapport à A_1 et la constante de vitesse apparente k_{app} . ❤

**Remarque**

Pour déterminer l'ordre partiel q_2 par rapport à A_2 , on refait une deuxième expérience en introduisant cette-fois ci un très large excès du réactif A_1 .

**Application n°4 : Action de la soude sur le bromoéthane**

▷ La soude agit sur le bromoéthane et une substitution s'opère :



On introduit la soude en large excès par rapport au bromoéthane : $[\text{HO}^-]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On répertorie dans le tableau ci-dessous l'évolution de $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}](t)$ en fonction du temps.

$t \text{ (min)}$	0	10	50	100	200	300
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}](t) \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-5}$

Question : Vérifier que cette réaction est d'ordre partiel $q_1 = 1$ par rapport au bromoéthane et déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse apparente associée.

IV. Méthodes usuelles pour rechercher l'ordre d'une réaction chimique

IV. 1 - Comment mesurer expérimentalement l'ordre d'une réaction ?

▷ Toute méthode permettant de connaître la **concentration** ou le nombre de moles d'un des constituants en fonction du temps pourra être utilisée pour une étude cinétique.

IV. 1. a) Méthodes chimiques

Ces méthodes consistent à doser un réactif ou un produit.

Problème : elles sont peu précises et présentent deux inconvénients majeurs :

- Il faut faire un prélèvement pour pouvoir analyser le système : ce prélèvement perturbe le milieu réactionnel et provoque une évolution. $\Rightarrow$ micro-prélèvement
- Il faut bloquer le système chimique à compter de la date du prélèvement pour éviter son évolution avant l'analyse. $\Rightarrow$ trempe immédiate du prélèvement = refroidissement brutal afin de bloquer la cinétique réactionnelle ; blocage chimique.

Il reste alors à analyser le prélèvement, c'est à dire à déterminer par un titrage volumétrique la concentration de l'un ou de plusieurs constituants : titrages acido-basiques, rédox, par précipitation, par complexation. Ces diverses méthodes chimiques ne donnent qu'une connaissance discontinue de l'évolution du système et ne se prêtent pas à un enregistrement.

IV. 1. b) Méthodes physiques

Elles sont plus pratiques et plus précises. Elles consistent à suivre l'évolution d'une grandeur physique directement liée à la constitution du système. Très souvent, cette grandeur peut être suivie en continu : enregistrement de son évolution. Ne nécessitant pas de prélèvement, elles ne perturbent pas le système.

- Méthodes thermodynamiques : mesures de pression pour des systèmes gazeux
- Méthodes électriques : mesures de conductance, mesure de potentiel (loi de KOHLRAUSCH : $\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i c_i$ rappel de Terminale Spé)
- Méthode optique par spectrophotométrie (mesure de l'absorbance) : Loi de BEER-LAMBERT : $A = \varepsilon \ell C$ (rappel de 1ère spé).

▷ Dans la suite et fin du cours, on étudie une réaction du type $\alpha A \longrightarrow$ produits. On a alors comme loi de vitesse $v = k[A]^q$.

IV. 2 - Méthode différentielle : estimation de l'ordre apparent

On utilise la méthode différentielle pour trouver q et k à l'aide de deux tracés de courbe.



Méthode :

1. Linéariser la loi de vitesse : $\ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$.
2. Calculer v par dérivation numérique de $[A]$ (souvent fait par Python) ou bien par lecture graphique (très peu précis).
3. Représenter graphiquement $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$ et vérifier si le tracé est compatible avec une droite (si ce n'est pas le cas, c'est que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à $[A]$, si c'est bien le cas, procéder à une régression affine : le coefficient directeur donne une estimation de q , l'ordonnée à l'origine une estimation de $\ln(k)$.

**Propriété n°2 : Dérivation numérique**

▷ Supposons disposer de deux listes **A** et **t** contenant N (égal à `len(A)` ou `len(t)`) éléments. On cherche à construire numériquement la liste **dAdt** dont les éléments doivent s'approcher le mieux possibles de la dérivée temporelle $\frac{dA}{dt}$ aux instants t_n . La meilleure estimation de la dérivée à un instant t_n est donnée par le **taux d'accroissement** entre les instants t_{n-1} et t_{n+1} :

$$\frac{d[A]}{dt}(t_n) \simeq \frac{[A](t_{n+1}) - [A](t_{n-1})}{t_{n+1} - t_{n-1}}$$

**Attention !**

Attention aux indices extrêmes lors de la construction de listes : la liste de la dérivée compte deux éléments de moins que celle des concentrations.

**Application n°5 : Iodation d'un alcène**

On étudie la cinétique de la réaction d'addition de diiode I_2 sur un alcène **R**, d'équation $R + I_2 = RI_2$. La réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif. À l'instant $t = 0$, on mélange 50 mL d'une solution d'alcène à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de diiode à $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure $[I_2](t)$ par spectrophotométrie.

- Q 1. Justifier que la loi de vitesse se met sous la forme $v = k_{\text{app}}[I_2]$.
- Q 2. Le code Python ci-dessous permet de construire la liste **dI2dt**. Justifier les indices de début et de fin de la boucle **for**.
- Q 3. Combien la liste **dI2dt** compte-t-elle d'éléments ?
- Q 4. Recopier puis compléter la ligne 10 du code ci-dessous, et commenter la ligne 13.
- Q 5. Le code renvoie $q = 1,013$. Conclure.

```

1 import numpy as np # bibliotheque de calcul numerique (tableaux)
2 import matplotlib.pyplot as plt # bibliotheque de trace de graphiques
3
4 t = np.array([0, 5, 10, 15, 20, 25, 30]) # instants de mesure (en min)
5 I2 = np.array([20, 10, 5.4, 2.8, 1.4, 0.75, 0.4]) # [I2] mesuree (en mmol/L)
6
7 ### Methode differentielle
8 dI2dt = [] # liste vide qui recevra les derivees d[I2]/dt
9 for i in range(1, len(I2)-1):
10     dI2dt.append(# A COMPLETER #)
11 dI2dt = np.array(dI2dt) # conversion de la liste en tableau numpy
12
13 lnI2 = np.log(I2[1:len(I2)-1]) # A COMMENTER #
14 lnv = np.log(-dI2dt) # ln(v) avec v = -d[I2]/dt (vitesse positive)
15
16 plt.figure() # cree une nouvelle figure
17 plt.xlabel('ln(I2)') # legende de l'axe des abscisses
18 plt.ylabel('ln(v)') # legende de l'axe des ordonnees
19 plt.plot(lnI2, lnv, 'o') # nuage de points ln(v) en fonction de ln(I2)
20
21 a, b = np.polyfit(lnI2, lnv, 1) # regression lineaire : a = pente (= ), b = ordonnee
22 plt.plot(lnI2, a*lnI2 + b) # superposition de la droite de regression

```

IV. 3 - Méthode intégrale : validation d'un ordre

La méthode intégrale permet de valider une valeur d'ordre. L'appliquer demande de faire une hypothèse (ou d'avoir une idée) sur la valeur d'ordre testée, afin de la confirmer.

**Méthode :**

1. Faire une hypothèse sur la valeur de q .
2. L'intégration de la relation $\frac{d[A]}{dt} = -\alpha k[A]^q$ permet de déterminer $[A](t)$.
3. Déterminer la fonction $f([A])$ dont la représentation en fonction du temps t est linéaire.
4. Grâce à un tableau de valeurs expérimentales, on vérifie si l'hypothèse faite sur q est valable (faire une régression linéaire).
5. Si oui, déterminer la valeur de k , sinon, il faut faire une autre hypothèse.

On rappelle les résultats établis pour une réaction du type $\alpha A \longrightarrow$ produits pour des réactions d'ordre 0, 1 et 2.

Hypothèse d'ordre	0	1	2
Loi de vitesse intégrée, sous forme de fonction linéaire de t	$[A](t) = [A]_0 - \alpha kt$	$\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha kt$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt$
Graphes à tracer	$[A] = f(t)$	$\ln([A]) = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$

IV. 4 - Méthode des vitesses initiales : validation d'un ordre

Il est souvent délicat de déterminer sur le graphe $[A](t)$ une pente avec une bonne précision. La pente la plus facile à mesurer est celle de la tangente à l'origine : mesure de la vitesse initiale.

- **Expérience** : On réalise une série d'expériences à T constante, en faisant varier la concentration initiale $[A]_0$ en réactif A.
- **Exploitation** : À partir du graphe $[A] = f(t)$, on détermine la valeur de la vitesse initiale v_0 . Or $v_0 = k[A]_0^{q_0}$. En traçant $\ln(v_0) = f(\ln([A]_0))$, on en déduit k et l'ordre initial de la réaction q_0 .

$$v_0 = k[A]_0^{q_0} \Leftrightarrow \ln(v_0) = \ln(k) + q_0 \ln[A]_0$$

IV. 5 - Méthode du temps de demi-réaction : validation d'un ordre**Définition n°6 : Temps de demi-réaction**

▷ Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant (RL) initialement introduit a été consommée. Lorsque $t = t_{1/2}$, on a :

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

**Application n°6 : Expressions littérales des temps de demi-réaction des réactions d'ordre 0, 1 et 2**

Question : Déterminer l'expression littérale du temps de demi-réaction lorsque $q = 0, 1, 2$ (se servir du tableau de la page 10).

▷ La manière dont le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dépend des concentrations initiales est caractéristique de l'ordre de la réaction et permet la détermination de cet ordre. ♥