

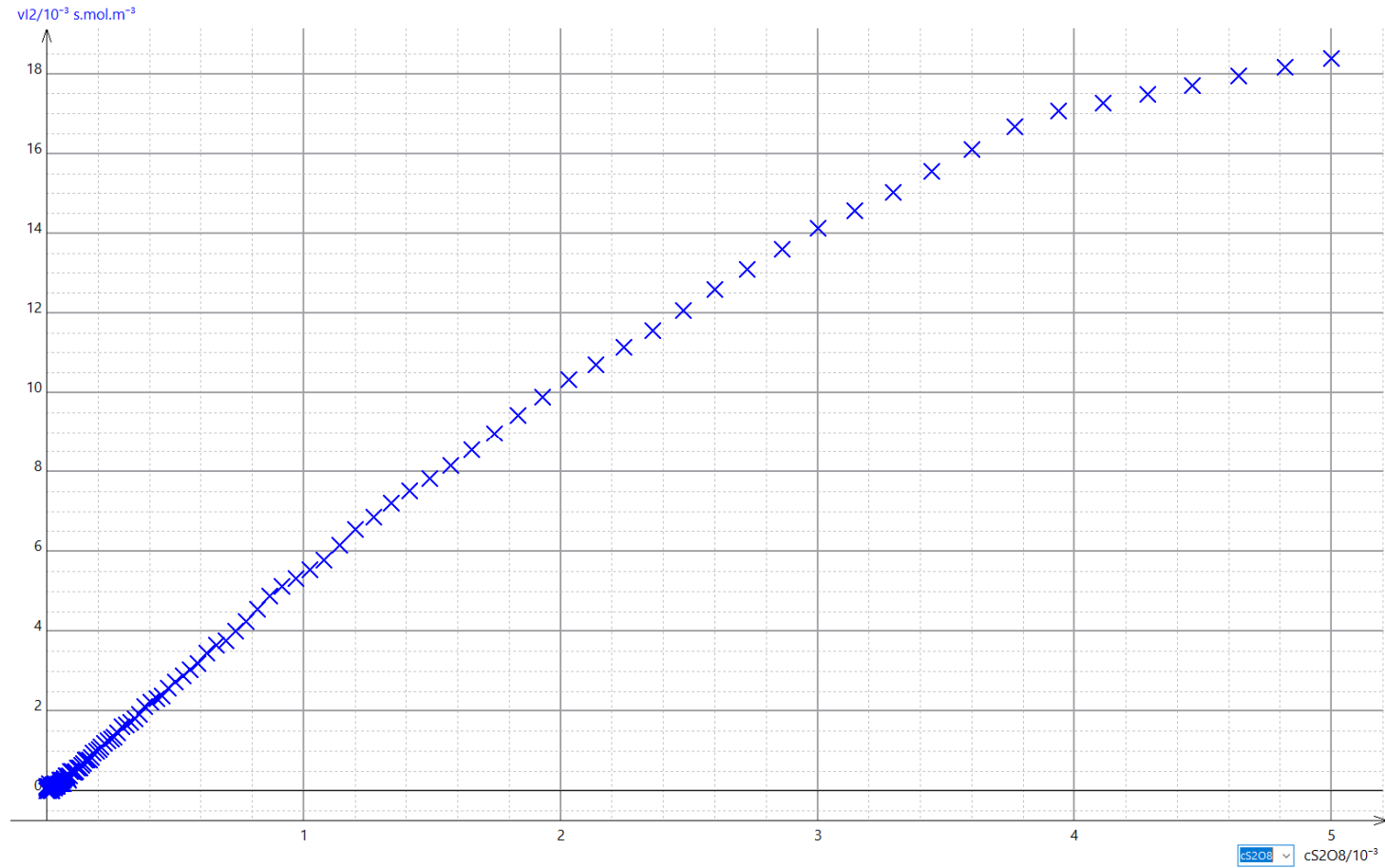
# Cinétique Chimique

Diapo2 : Loi de vitesse

# Loi de vitesse : influence des concentrations

## Définition : Loi de vitesse

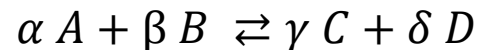
On appelle *loi cinétique* ou *loi de vitesse*, la relation qui relie la vitesse volumique d'une réaction chimique aux concentrations des différents constituants du système.



# Loi de vitesse : influence des concentrations

**Loi : loi de vitesse pour les réactions admettant un ordre**

On considère une réaction d'équation bilan :



Dans certains cas, on observe expérimentalement que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

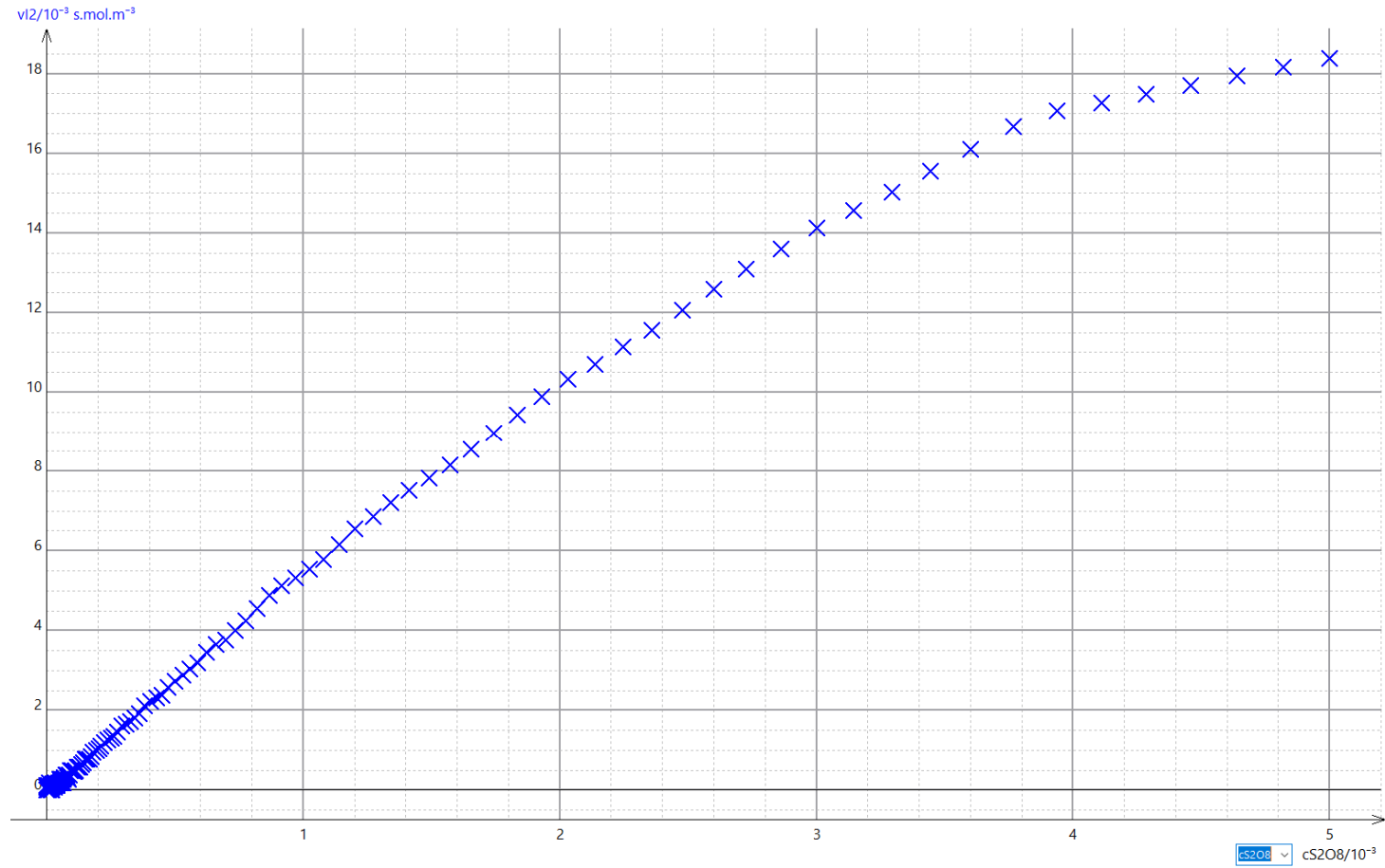
$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b}$$

On dit alors que **la réaction admet un ordre**, et on appelle alors :

- $m_a$  : ordre partiel par rapport à A (pas nécessairement entier).
- $m_b$  : ordre partiel par rapport à B (pas nécessairement entier).
- $m_a + m_b$  : ordre global de la réaction (pas nécessairement entier).
- $k$  : constante de vitesse, fonction de la température.

# Loi de vitesse : influence des concentrations

Si une loi de ce type n'existe pas, on dit que la réaction est sans ordre.

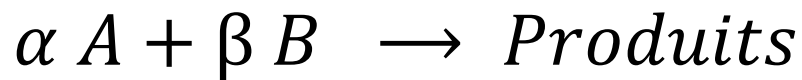


# Etude des réactions d'ordre simple



	Loi de vitesse	Evolution temporelle	Temps de demi-réaction
<b>Réactions d'ordre 0</b>	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$	$[A](t) = [A]_0 - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
<b>Réactions d'ordre 1</b>	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$	$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
<b>Réactions d'ordre 2</b>	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$

# Méthodes de simplification pour des réactions avec 2 réactifs



$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b}$$

## Méthode : Dégénérescence de l'ordre

Lorsque le réactif  $B$  est en excès devant  $A$  ( $[A] \gg [B]$ ), on pourra alors durant le temps de la réaction faire l'approximation :  $[B](t) \approx [B](t = 0) = [B]_0 = \text{cste}$ .

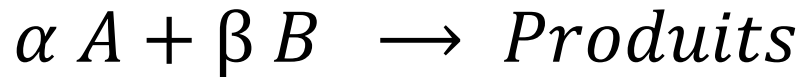
On dit alors qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**, et la loi de vitesse peut être simplifiée sous la forme :

$$v \approx k' [A] \text{ avec } k' = k \cdot [B]_0$$

$k'$  est appelée **constante de vitesse apparente**.

On peut ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport à  $A$  pour cette réaction.

# Méthodes de simplification pour des réactions avec 2 réactifs



$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b}$$

## Méthode : Dégénérescence de l'ordre

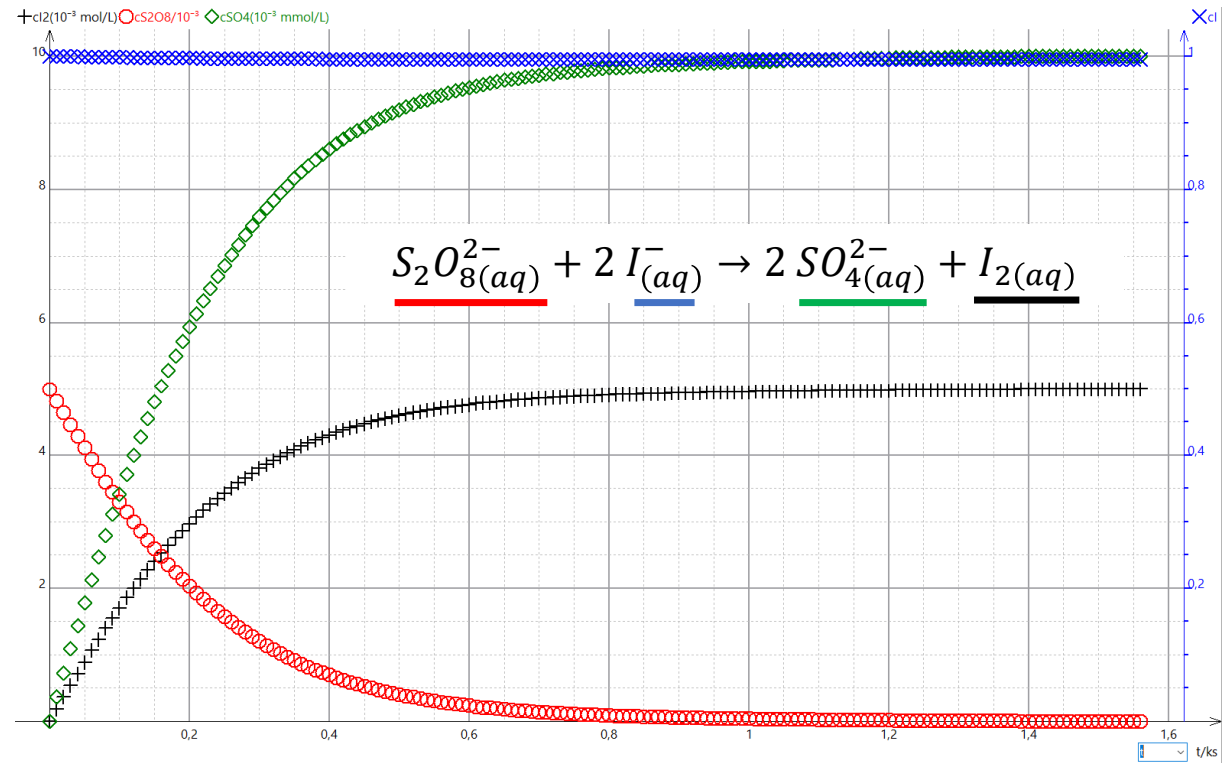
Lorsque le réactif  $B$  est en excès devant  $A$  ( $[A] \gg [B]$ ), on pourra alors durant le temps de la réaction faire l'approximation :  $[B](t) \approx [B](t = 0) = [B]_0 = \text{cste}$ .

On dit alors qu'il y a **dégénérescence de l'ordre**, et la loi de vitesse peut être simplifiée sous la forme :

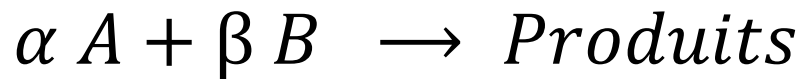
$$v \approx k' [A] \text{ avec } k' = k \cdot [B]_0$$

$k'$  est appelée **constante de vitesse apparente**.

On peut ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport à  $A$  pour cette réaction.



# Méthodes de simplification pour des réactions avec 2 réactifs



$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b}$$

## **Méthode : Réactifs en proportions stœchiométriques**

Dans le cas d'une réaction dans les proportions stœchiométriques, on a alors à tout instant de la réaction (voir tableau d'avancement) :

$$\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$$

Il est alors possible de simplifier la loi de vitesse sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^{m_a} \cdot [B]^{m_b} = k' \cdot [A]^{m_a+m_b} \quad \text{avec } k' = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{m_a}$$

On peut ainsi déterminer l'ordre global  $m_a + m_b$  de la réaction.



# Détermination de l'ordre par méthode différentielle

## Méthode : Méthode différentielle

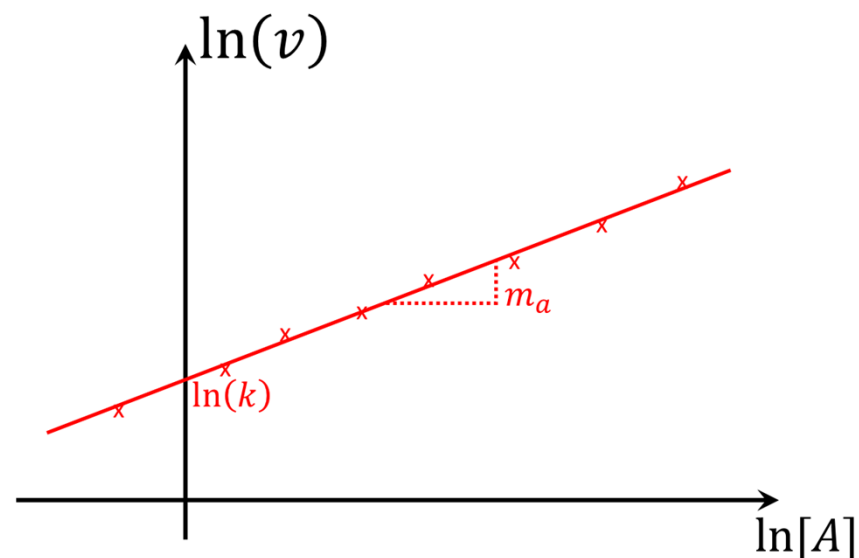
Si la réaction est d'ordre  $m_a$  par rapport à  $A$ , la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^{m_a}$$

En utilisant le logarithme, on obtient alors :

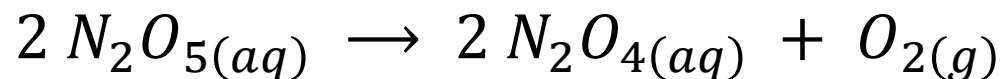
$$\ln(v) = \ln(k) + m_a \cdot \ln([A])$$

Le tracé de  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln([A])$  donne alors une droite de coefficient directeur égal à l'ordre  $m_a$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k)$ .



## ***Savoir-faire 3 – Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode différentielle***

On étudie la réaction



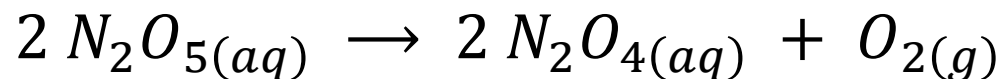
à 45°C. On a pu déterminer la vitesse volumique  $v$  de la réaction en fonction de la concentration  $[N_2O_5]$ .

1. Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

$[N_2O_5]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	2,33	1,50	1,11	0,64	0,37
$v$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$

## ***Savoir-faire 3 – Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode différentielle***

On étudie la réaction



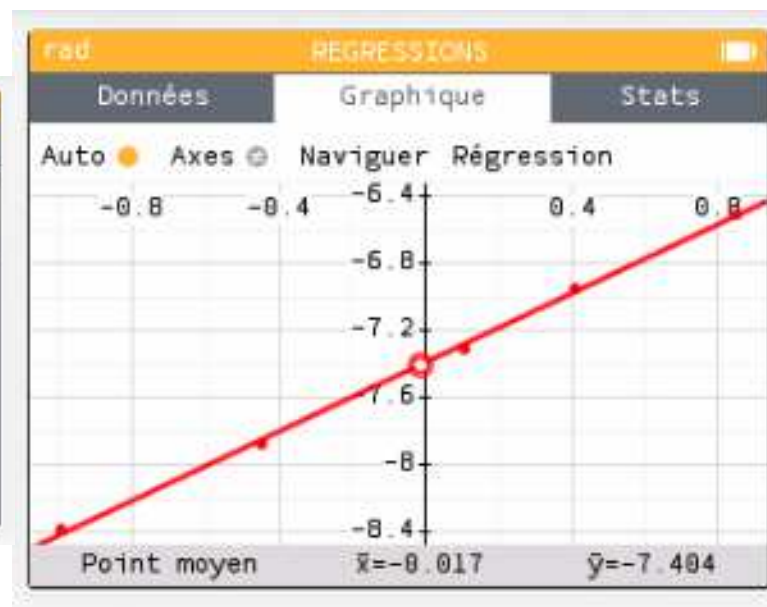
à 45°C. On a pu déterminer la vitesse volumique  $v$  de la réaction en fonction de la concentration  $[N_2O_5]$ .

1. Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

$\ln([N_2O_5])$	0,846	0,405	0,104	-0,446	-0,994
$\ln(v)$	-6,50	-6,95	-7,31	-7,88	-8,38

## Savoir-faire 3 – Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode différentielle

X1	Y1	X2
0,846	-6,5	
0,405	-6,95	
0,104	-7,31	
-0,446	-7,88	
-0,994	-8,38	

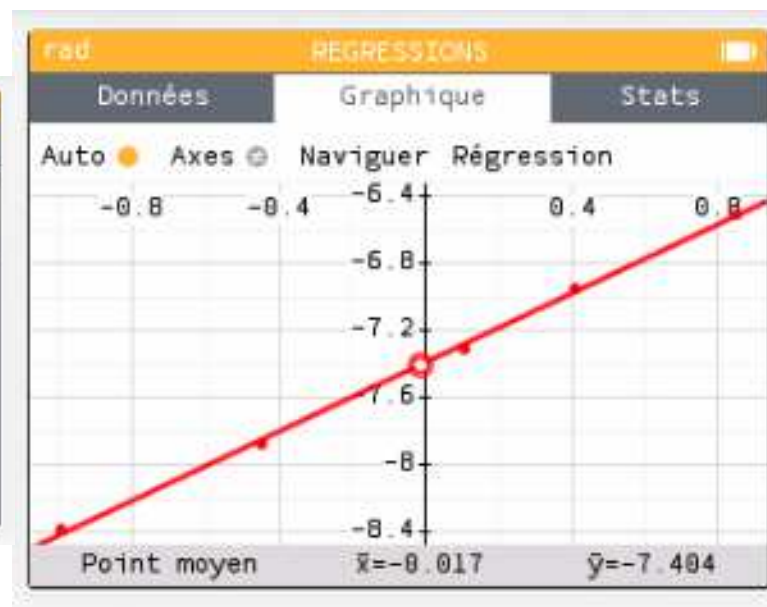


X1/Y1	
Modèle Affine	
$y = 1,031216x - 7,386469$ Equation de la régression	
$r$	0,9991809
$r^2$	0,9983625

$\ln([N_2O_5])$	0,846	0,405	0,104	-0,446	-0,994
$\ln(v)$	-6,50	-6,95	-7,31	-7,88	-8,38

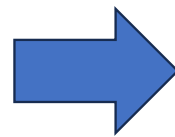
## Savoir-faire 3 – Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode différentielle

X1	Y1	X2
0.846	-6.5	
0.405	-6.95	
0.104	-7.31	
-0.446	-7.88	
-0.994	-8.38	



X1/Y1	
Modèle Affine	
Equation de la régression	
$r$	0.9991809
$r^2$	0.9983625

$$\ln(v) = m_a \cdot \ln([A]) + \ln(k)$$



$$m_a = 1$$

$$\ln(k) = -7,386 \Rightarrow k = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

# Vérification de l'ordre par méthode intégrale

## Méthode : Méthode intégrale

**Pour un ordre  $m_a = 0$  :**  $[A](t) = [A]_0 - k \cdot t$

On tracera donc  $[A]$  en fonction de  $t$  et on vérifiera que le graphe est une droite (décroissante).

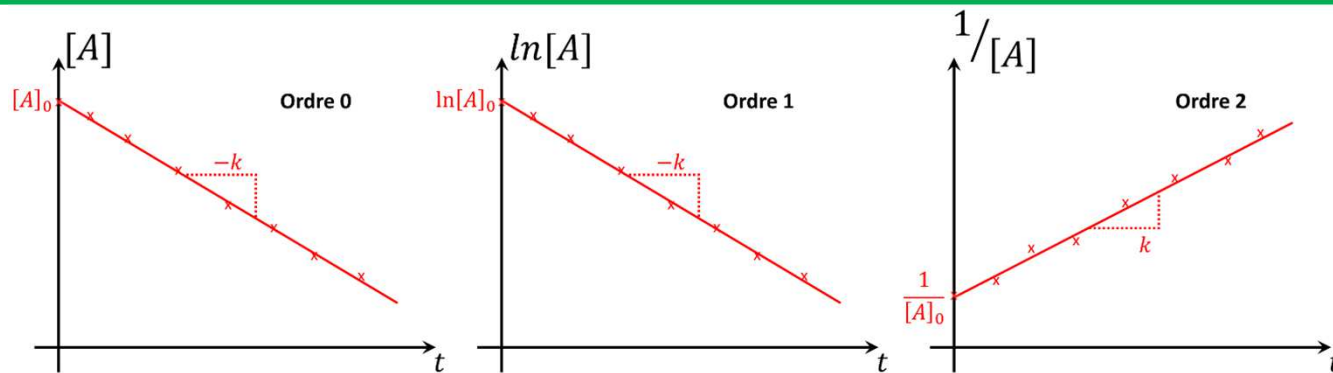
Si c'est le cas on pourra identifier le coefficient directeur :  $-k$ .

**Pour un ordre  $m_a = 1$  :**  $[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \Rightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0) - k \cdot t$

On tracera donc  $\ln([A])$  en fonction de  $t$  et on vérifiera que le graphe est une droite (décroissante). Si c'est le cas on pourra identifier le coefficient directeur :  $-k$ .

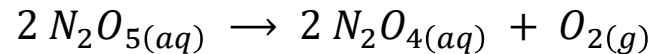
**Pour un ordre  $m_a = 2$  :**  $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$

On tracera donc  $\frac{1}{[A]}$  en fonction de  $t$  et on vérifiera que le graphe est une droite (croissante). Si c'est le cas on pourra identifier le coefficient directeur :  $k$ .



## Savoir-faire 4 - Déterminer l'ordre d'une réaction par méthode intégrale

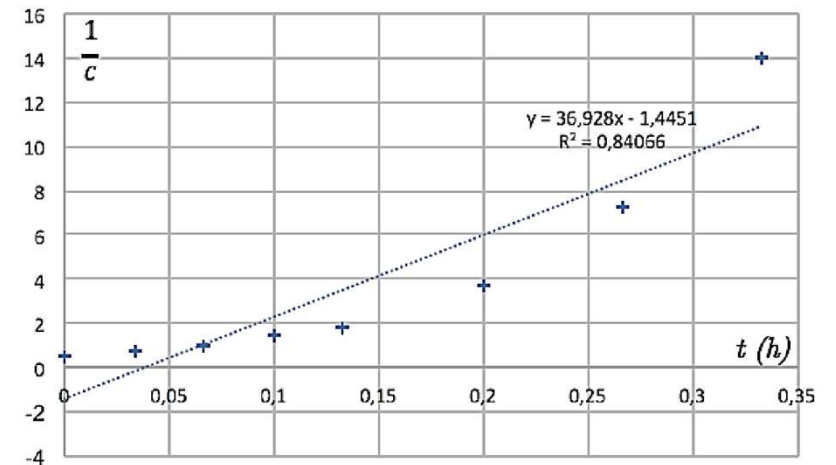
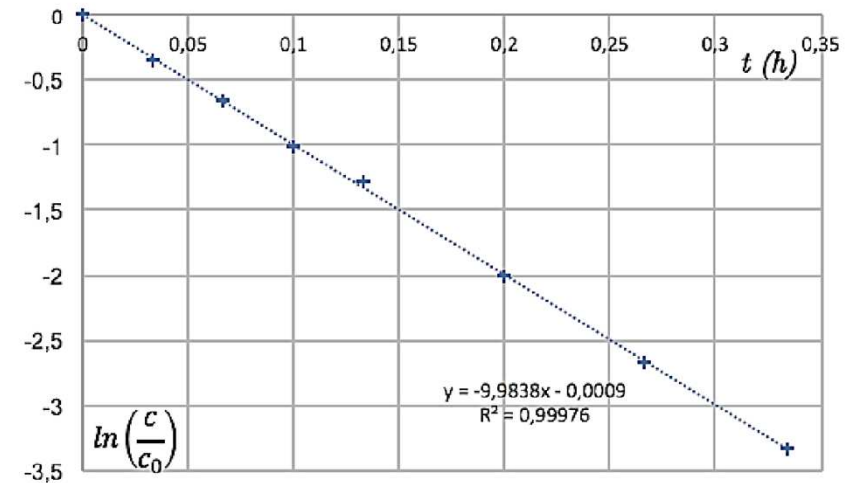
On étudie toujours la réaction



à 45°C. On veut vérifier l'ordre trouvé au SF précédent.

On mesure la concentration  $c = [N_2O_5]$  à différents instants et on trace 2 courbes :

1. Etablir l'expression attendue pour  $c(t)$  dans le cas d'un ordre 1.
2. Etablir l'expression attendue pour  $c(t)$  dans le cas d'un ordre 2.
3. En déduire l'ordre et la valeur de la constante de vitesse  $k$ .



# Méthode du temps de demi-réaction

	Loi de vitesse	Evolution temporelle	Temps de demi-réaction
Réactions d'ordre 0	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$	$[A](t) = [A]_0 - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
Réactions d'ordre 1	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1$	$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
Réactions d'ordre 2	$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$

## Méthode : Méthode du temps de demi-réaction

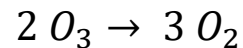
Selon l'ordre de la réaction, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  a une dépendance différente à la concentration initiale. On reproduira plusieurs fois l'expérience avec différentes concentrations initiales et on mesurera à chaque fois le temps de demi-réaction.

- Si le temps  $t_{1/2}$  est proportionnel à la concentration initiale, l'ordre est  $m = 0$ .
- Si le temps  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale, l'ordre est  $m = 1$ .
- Si le temps  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à la concentration initiale, l'ordre est  $m = 2$ .



## Savoir-faire 5 - Déterminer l'ordre par méthode des temps de demi-réaction

On étudie, sous certaines conditions, la cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation bilan

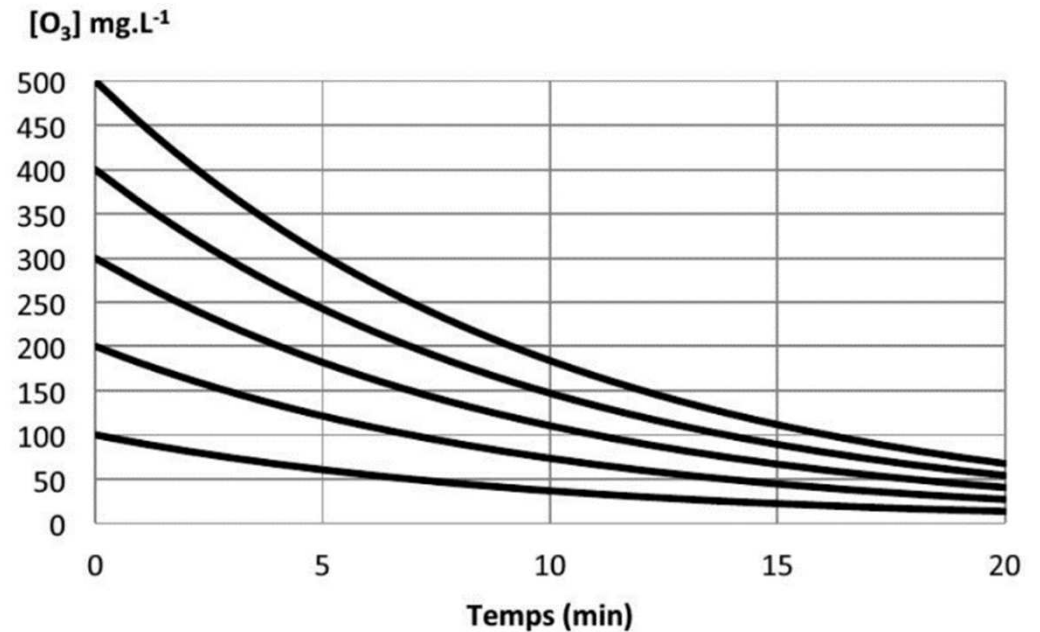


On souhaite tester l'hypothèse "cette réaction est d'ordre 1 en  $O_3$ ". On admet alors que ceci implique une évolution de la forme :

$$[O_3](t) = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

avec  $c_0$  la concentration initiale.

1. Établir l'expression du temps de demi-réaction.
2. Le graphique ci-contre montre la concentration en ozone mesurée au cours du temps. Faire apparaître par construction les temps de demi-réaction. Conclure.



# Loi empirique d'Arrhenius : influence de la température

## Loi : Loi empirique d'Arrhenius

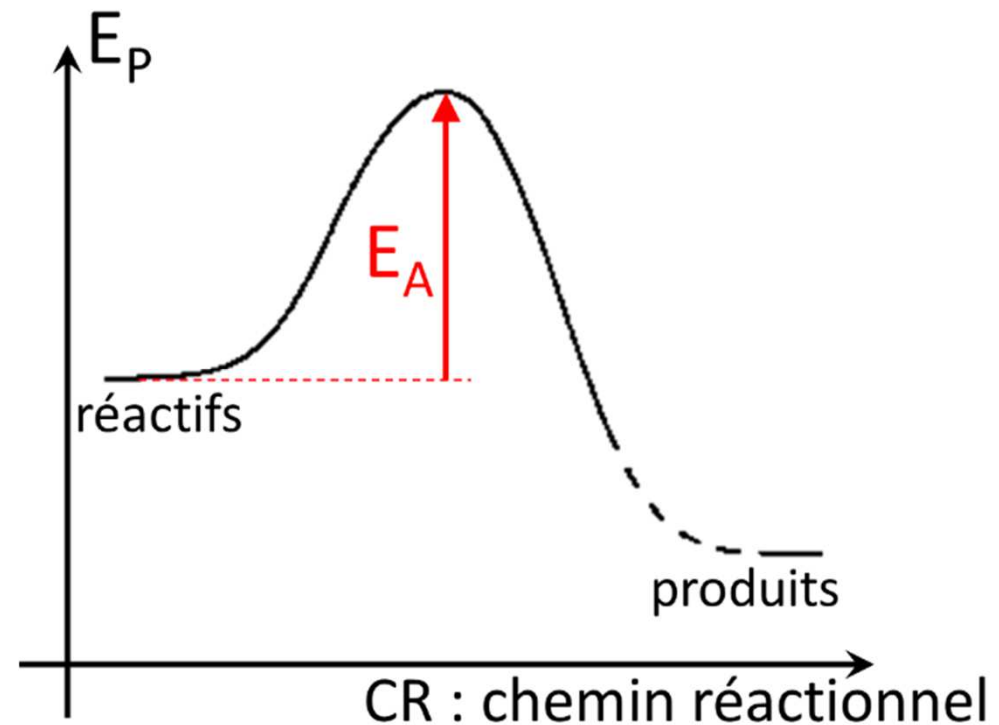
Arrhenius a proposé en 1889 la loi empirique suivante pour une réaction suivant une loi de Van't Hoff :

$$k(T) = A. \exp\left(-\frac{E_A}{R.T}\right)$$

- $k(T)$  : constante de vitesse ;
- $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  : constante des gaz parfaits ;
- $T$  : température (en K);
- $E_A$  : énergie d'activation (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;
- $A$  : facteur pré-exponentiel (même unité que  $k$ ).

$E_A$  correspond à la barrière énergétique que doivent franchir une mole de réactifs pour donner les produits.

On peut considérer  $E_A$  constante sur un domaine de température pas trop étendu.



# Loi empirique d'Arrhenius : influence de la température

## **Méthode : Détermination expérimentale de l'énergie d'activation**

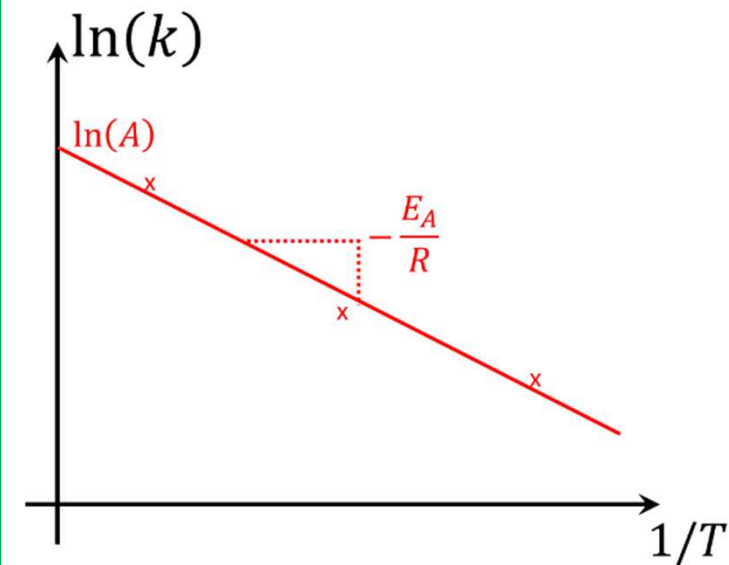
On mesure plusieurs constantes de réaction, au minimum 2, en faisant varier la température de réaction (l'important étant que la température soit fixe durant toute la réaction).

On utilisera alors la loi empirique d'Arrhenius sous la forme :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R.T}$$

et on tracera donc sur un graphique  $\ln(k)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

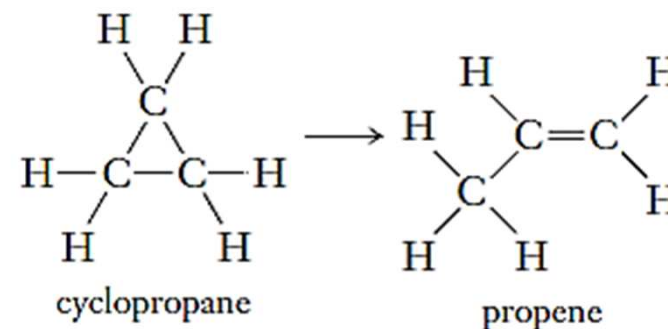
On obtient alors une droite de coefficient directeur  $-\frac{E_A}{R}$  (en  $K^{-1}$ ), ce qui permet de retrouver l'énergie d'activation  $E_A$ .



## ***Savoir-faire 6 – Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique***

On s'intéresse à la conversion du cyclopropane en propène décrite ci-contre.

1. Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données ci-dessous.
2. Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500°C ?

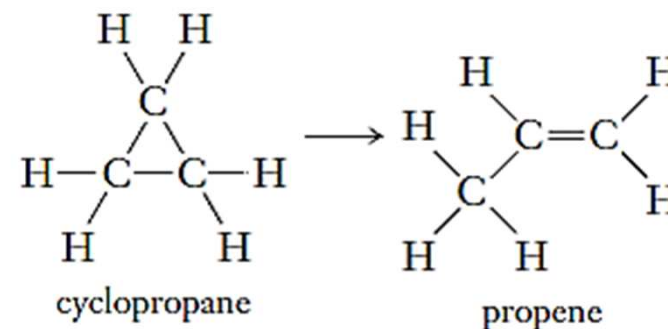


Température $T$ (K)	750	800	850	900
Constante cinétique $k$ (s <sup>-1</sup> )	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

## Savoir-faire 6 – Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique

On s'intéresse à la conversion du cyclopropane en propène décrite ci-contre.

1. Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données ci-dessous.
2. Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500°C ?



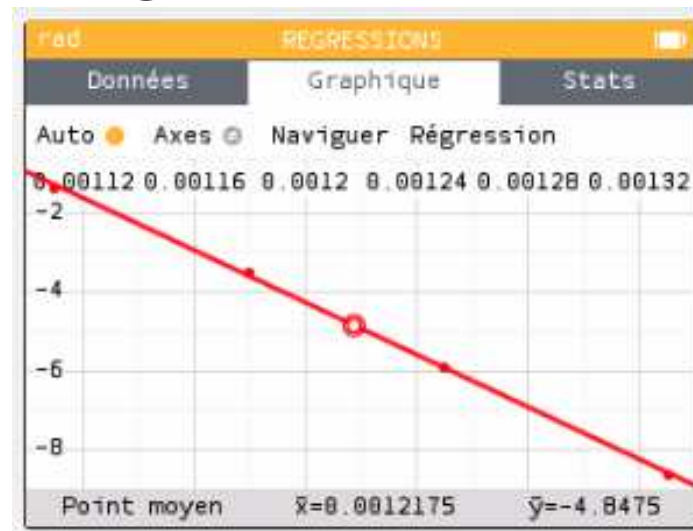
Température $T$ (K)	750	800	850	900
Constante cinétique $k$ (s <sup>-1</sup> )	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

$1/T$	0,00133	0,00125	0,00118	0,00111
$\ln(k)$	-8,62	-5,91	-3,51	-1,35

## Savoir-faire 6 – Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique

On s'intéresse à la conversion du cyclopropane en propène décrite ci-contre.

1. Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données ci-dessous.
2. Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500°C ?



$$y = -33179.94x + 35.54908$$

Equation de la régression

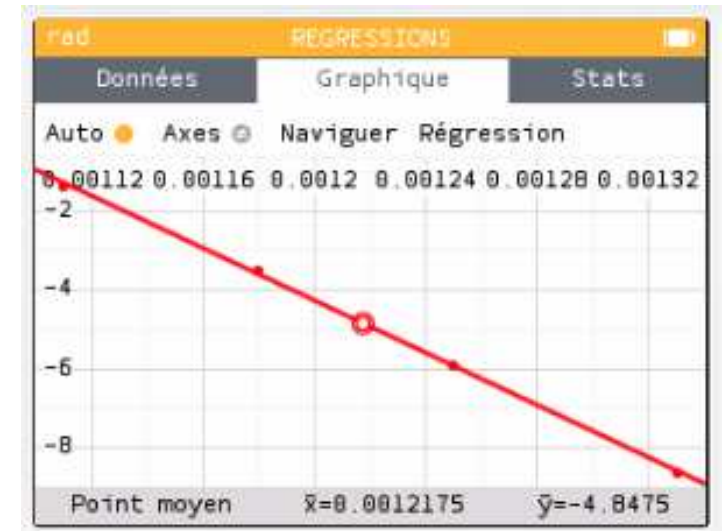
Température $T$ (K)	750	800	850	900
Constante cinétique $k$ (s <sup>-1</sup> )	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26

$1/T$	0,00133	0,00125	0,00118	0,00111
$\ln(k)$	-8,62	-5,91	-3,51	-1,35

## Savoir-faire 6 – Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique

On s'intéresse à la conversion du cyclopropane en propène décrite ci-contre.

1. Calculer l'énergie d'activation de la conversion du cyclopropane en propène à partir des données ci-dessous.
2. Quelle est la valeur de la constante de vitesse à 500°C ?



$$y = -33179.94x + 35.54908$$

Equation de la régression

$$E_A = 276 \text{ kJ.mol}^{-1}$$