

Cinétique des transformations

Sommaire

I Vitesse d'une transformation chimique	2
I/A Vitesse volumique de réaction	2
I/B Modélisation par loi de vitesse	3
I/C Ordre initial et ordre courant	3
I/D Cas particulier des réactions simples	4
I/E Facteurs cinétiques	4
II Méthodes de résolution à 1 réactif	5
II/A Méthode différentielle	6
II/B Méthode intégrale	6
II/C Méthode de demi-réaction	9
III Validation expérimentale	9
III/A Loi de vitesse apparente	9
III/B Méthodes physiques de suivi	10

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit, lien avec la vitesse de réaction. ☐ Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2) ; ordre global, ordre apparent. ☐ Loi d'ARRHÉNIUS ; énergie d'activation. ☐ Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. ☐ Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. ☐ Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

☐ TM3.1 : Cadre de travail	2
☐ TM3.2 : Vitesse de réaction	2
☐ TM3.3 : Vitesses formation, disparition	2
☐ TM3.4 : Loi de vitesse et ordre de réaction	3
☐ TM3.5 : Ordres initial et courant	3
☐ TM3.6 : Réaction simple	4
☐ TM3.7 : Temps de demi-réaction	9
☐ TM3.8 : Méthode d'isolement	9
☐ TM3.9 : Absorbance	11
☐ TM3.10 : Conductivité	11

Lois

☐ TM3.1 : Loi de VAN'T HOFF	4
☐ TM3.2 : Loi d'ARRHÉNIUS	5
☐ TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT	11
☐ TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH	11

Outils

☐ TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS	5
☐ TM3.2 : Méthode différentielle	6
☐ TM3.3 : Méthode intégrale	6
☐ TM3.4 : Séparation des variables	7
☐ TM3.5 : Dégénérescence de l'ordre	9
☐ TM3.6 : Proportions stœchiométriques	10

Propriétés

☐ TM3.1 : Lien entre les vitesses	3
☐ TM3.2 : Facteurs cinétiques	4
☐ TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre	9

Démonstrations

☐ TM3.1 : Lien entre les vitesses	3
☐ TM3.2 : Facteurs cinétiques et choc efficace	5
☐ TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre	9

Applications

☐ TM3.1 : Vitesse d'une réaction	3
☐ TM3.2 : Méthode intégrale ordre 0	7
☐ TM3.3 : Méthode intégrale ordre 1	7
☐ TM3.4 : Méthode intégrale ordre 2	8
☐ TM3.5 : Proportions stœchiométriques	10

Points importants

☐ TM3.1 : Résumé méthode intégrale	8
---	---

Erreurs communes

☐ TM3.1 : Loi de vitesse de réaction	3
☐ TM3.2 : Réactions usuelles	4
☐ TM3.3 : Réactions simples	4
☐ TM3.4 : k ou k_{app}	10

I Vitesse d'une transformation chimique

I/A Vitesse volumique de réaction

I/A) 1 Réactions lentes et rapides

On a vu que les systèmes ont un sens d'évolution, défini par leurs activités, et un état final décrit par l'équilibre chimique. Cependant, certains systèmes vont être plus rapides que d'autres à atteindre leur état final : on va avoir des réactions rapides, c'est-à-dire qui ont une durée de réaction courte et difficile à mesurer (selon l'outil de mesure), et d'autres lentes, c'est-à-dire qui ont une longue durée de réaction facilement mesurable.

Exemple TM3.1 : Réactions rapides et lentes

◇ Réactions rapides :

- ▷ Précipitation du chlorure d'argent ¹ ;
- ▷ Réaction acido-basique entre les ions H_3O^+ et HO^- ¹.

◇ Réactions lentes :

- ▷ Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide, quelques minutes :
- ▷ Oxydation lente d'une lame de zinc par les ions cuivre ², quelques heures.

Il existe aussi des réactions plus particulières avec des oscillations ³.

Définition TM3.1 : Cadre de travail

Les systèmes physico-chimiques considérés seront tous :

- | | | | | |
|--|---|--|--|---|
| ◇ fermés
(pas d'échange
de matière) ; | ◇ isothermes
(température
constante) ; | ◇ isobares
(pression
constante) ; | ◇ homogènes
(unique phase) ; | ◇ isochores
(volume
constant). |
|--|---|--|--|---|

I/A) 2 Définition

Pour définir la vitesse d'une réaction de manière satisfaisante, elle doit être **indépendante de l'espèce chimique suivie** : pour caractériser la réaction on utilisera donc l'**avancement** de la réaction. Il est aussi souhaitable que la vitesse soit **intensive**, donc ne dépende pas de la taille du système : on s'intéresse donc à l'avancement **volumique** $x = \xi/V$.

♥ Définition TM3.2 : Vitesse de réaction

On définit la vitesse $v(t)$ (ou parfois $r(t)$) d'une réaction par

$$v(t) = \left. \frac{dx}{dt} \right|_t$$

avec

$$x(t) = \frac{\xi(t)}{V}$$

Unité

$$[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

I/A) 3 Lien aux concentrations

En plus de la vitesse de réaction, on peut définir la vitesse de formation d'un produit, ou de disparition d'un réactif.

Définition TM3.3 : Vitesses formation, disparition

Pour une réaction

$$\sum_i \nu_{\text{R}_i} \text{R}_i = \sum_j \nu_{\text{P}_j} \text{P}_j$$

La vitesse de formation d'un produit est

$$v_{f,\text{P}_j}(t) = \left. \frac{d[\text{P}_j]}{dt} \right|_t \geq 0$$

La vitesse de disparition d'un réactif est

$$v_{d,\text{R}_i}(t) = - \left. \frac{d[\text{R}_i]}{dt} \right|_t \geq 0$$

1. https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110
 2. <https://www.youtube.com/watch?v=32XCDfJxLoU>
 3. <https://www.youtube.com/watch?v=SCoLMfplVWs>

♥ Propriété TM3.1 : Lien entre les vitesses

Pour une réaction $\sum_i \bar{\nu}_{R_i} R_i = \sum_j \bar{\nu}_{P_j} P_j \Leftrightarrow 0 = \sum_i \nu_{X_i} X_i$ on a

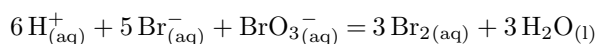
$$v(t) = \frac{1}{\nu_{X_i}} \left. \frac{d[X_i]}{dt} \right|_t \Leftrightarrow \begin{cases} v(t) = -\frac{1}{\bar{\nu}_{R_i}} \left. \frac{d[R_i]}{dt} \right|_t = \frac{v_{d,R_i}(t)}{\bar{\nu}_{R_i}} \\ v(t) = \frac{1}{\bar{\nu}_{P_j}} \left. \frac{d[P_j]}{dt} \right|_t = \frac{v_{f,P_j}(t)}{\bar{\nu}_{P_j}} \end{cases} \quad (\text{TM3.1})$$

Démonstration TM3.1 : Lien entre les vitesses

$$\begin{aligned} n_{X_i}(t) &= n_{X_i,0} + \nu_{X_i} \xi(t) \\ \Leftrightarrow [X_i](t) &= [X_i]_0 + \nu_{X_i} x(t) \quad (\div \nu) \\ \Rightarrow \left. \frac{d[X_i]}{dt} \right|_t &= 0 + \nu_{X_i} v(t) \quad \left(\frac{d}{dt} \right) \\ \Leftrightarrow v(t) &= \frac{1}{\nu_{X_i}} \left. \frac{d[X_i]}{dt} \right|_t \quad \text{On isole} \end{aligned}$$

Application TM3.1 : Vitesse d'une réaction

Écrire v en fonction des concentrations pour la réaction



$$v = -\frac{1}{6} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

I/B Modélisation par loi de vitesse

I/B) 1 Ordre d'une réaction

♥ Définition TM3.4 : Loi de vitesse et ordre de réaction

Soit la réaction $aA + bB = cC + dD$ ou généralement $\sum_i \bar{\nu}_i R_i = \sum_j \bar{\nu}_j P_j$

Elle est dite **admettant un ordre** si sa vitesse peut s'écrire sous la forme

$$v(t) = k[A]^p(t)[B]^q(t) \quad \text{ou généralement} \quad v(t) = k \prod_i [R_i](t)^{m_i}$$

◇ k la constante de vitesse, dont l'unité dépend de p et q ;

◇ p et q (ou m_i) sont les **ordres partiels** de la réaction ;

◇ $p + q$ (ou $m = \sum m_i$) est l'**ordre global** de la réaction.

On s'arrangera pour que p et q soient en général des entiers ou demi-entiers.

♥ Attention TM3.1 : Loi de vitesse de réaction

◇ La vitesse d'une réaction possédant un ordre ne s'exprime qu'en fonction des réactifs !

◇ p et q n'ont *a priori* rien à voir avec les ν_i .

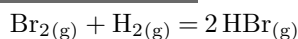
I/C Ordre initial et ordre courant

Définition TM3.5 : Ordres initial et courant

Certaines réactions ont un ordre à tout instant de la réaction, appelé **ordre courant** ; d'autres peuvent n'avoir qu'un **ordre initial**, c'est-à-dire valable uniquement aux premiers instants.

Exemple TM3.2 : Ordre initial formation d'HBr

Par exemple, la réaction



a empiriquement une loi de vitesse de la forme

$$v(t) = \frac{k[\text{H}_2](t) \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}(t)}{1 + k' \frac{[\text{HBr}](t)}{[\text{Br}_2](t)}}$$

C'est une réaction qui est **sans ordre**, puisqu'elle ne s'exprime pas comme un produit des concentrations des réactifs à certaines puissances et fait intervenir la concentration en produit.

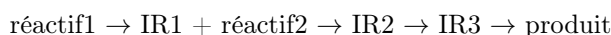
Cependant, si on part avec $[\text{HBr}]_0 = 0$, aux premiers instants de la réaction on a $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$, et on peut négliger le dénominateur. Ainsi, la loi de vitesse admet un **ordre initial** :

$$v(t) \underset{t \rightarrow 0}{\sim} k[\text{H}_2](t)[\text{Br}_2]^{1/2}(t)$$

I/D Cas particulier des réactions simples**Définition TM3.6 : Réaction simple**

- ◇ **Acte chimique** : étape élémentaire, représentant les **collisions** qui se passent au **niveau moléculaire**.
- ◇ **Réaction simple** : réaction qui s'effectue en une unique étape élémentaire, un **unique acte chimique**.
- ◇ **Réaction composée** : par opposition, passage par des **intermédiaires** réactionnels (IR).
- ◇ **Intermédiaire réactionnel** : espèce participant à un mécanisme réactionnel et qui n'est **ni un réactif, ni un produit** et **n'apparaît pas** dans l'équation-bilan de la réaction.

Exemple :

**Attention TM3.2 : Réactions usuelles**

La majorité des réactions ne sont pas de simples collisions entre deux réactifs, mais sont une longue suite de processus ; l'équation-bilan n'en est qu'une synthèse.

♥ Loi TM3.1 : Loi de VAN'T HOFF

Pour une **réaction simple uniquement**, les **ordres partiels** sont les **coefficients stœchiométriques arithmétiques** :

$$v(t) = k[\text{A}]^{\nu_{\text{A}}}(t)[\text{B}]^{\nu_{\text{B}}}(t) \quad \text{ou généralement} \quad v(t) = k \prod_i [\text{R}_i]^{\nu_i}(t)$$

Attention TM3.3 : Réactions simples

Il faut savoir repérer les situations où les ordres sont implicitement cités, savoir nommer la loi de VAN'T HOFF mais ne pas l'appliquer à n'importe quelle réaction.

I/E Facteurs cinétiques**♥ Propriété TM3.2 : Facteurs cinétiques**

Plusieurs facteurs influencent la vitesse d'une réaction donnée :

- ◇ La concentration des réactifs : $[\text{R}_i] \nearrow \Rightarrow v \nearrow$;
- ◇ La température : $T \nearrow \Rightarrow v \nearrow$;
- ◇ La présence de catalyseurs, qui permettent d'accélérer une réaction sans l'altérer ;
- ◇ Le solvant utilisé.

On peut comprendre cela avec la notion de **choc efficace** :

Démonstration TM3.2 : Facteurs cinétiques et choc efficace

Dans le milieu réactionnel, les molécules ont une distribution de vitesse répartie autour d'une valeur la plus probable, v^* , comme présenté ci-dessous à gauche. Pour qu'une réaction ait lieu, il faut que deux molécules entrent en contact, et ce avec suffisamment d'énergie. La vitesse de réaction dépend donc de la **probabilité** que deux molécules **se choquent**, et que ce choc **soit efficace**.

- ◇ Plus concentration $\nearrow$, plus la probabilité qu'un réactif entre en contact avec un autre $\nearrow$.
- ◇ Plus la température $\nearrow$, plus la vitesse des molécules $\nearrow$: la fréquence des chocs augmente et la probabilité que ces chocs soient efficaces aussi.

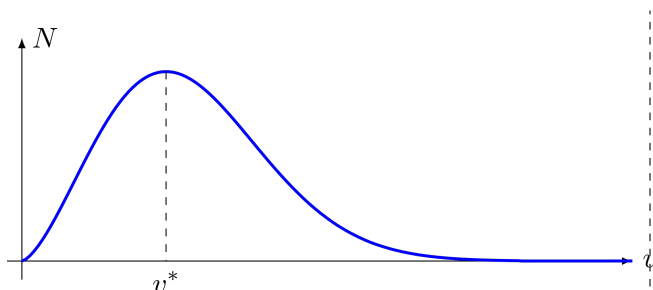


FIGURE TM3.1 – Distribution des vitesses.

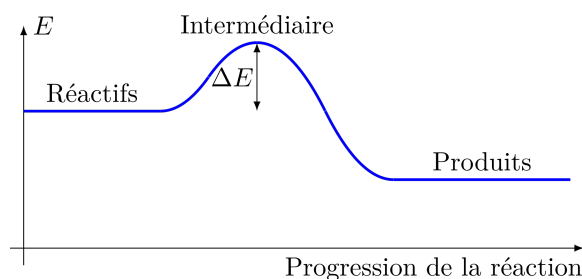


FIGURE TM3.2 – Barrière d'activation chimique.

L'évolution de la constante de vitesse suit une loi analytique en fonction de la température, appelée **loi d'ARRHÉNIUS** :

♥ Loi TM3.2 : Loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse d'une réaction chimique vérifie la loi empirique d'ARRHÉNIUS :

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

- ◇ A est le facteur pré-exponentiel, de **même unité que k** ;
- ◇ ε_a est une grandeur positive appelée **énergie d'activation**, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◇ R est la constante des gaz parfaits, et T la température en Kelvins.

♥ Outils TM3.1 : Utilisations de la loi d'ARRHÉNIUS

On peut utiliser cette loi pour **trouver l'énergie d'activation** d'une réaction, ou à l'inverse **déterminer la constante de vitesse** d'une réaction.

- ◇ **Avec deux températures** : supposons qu'on a effectué le suivi cinétique d'une même réaction à deux températures, T_1 et T_2 , et déterminé $k(T_1)$ et $k(T_2)$. D'après la loi d'ARRHÉNIUS, on a donc

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{A \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{\varepsilon_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Leftrightarrow \boxed{\varepsilon_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)}$$

- ◇ **Succession de températures** : avec une succession de températures, on peut tracer la régression linéaire :

$$y = ax + b$$

$\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$
 $\ln(k(T)) \quad -\frac{\varepsilon_a}{R} \quad \frac{1}{T} \quad \ln(A)$

II Méthodes de résolution à 1 réactif**Condition locale**

On s'intéresse à une réaction $aA \longrightarrow cC + dD$ avec $v(t) = k[A]^q(t)$

II/A Méthode différentielle

♥ Outils TM3.2 : Méthode différentielle

On travaille directement sur la **vitesse**, dérivée de $x(t)$.

1 On a $[A](t)$ (ou $x(t)$ et t), on détermine $v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Big|_t$ (ou $v(t) = \frac{dx}{dt} \Big|_t$);

2 On **trace** $\ln(v(t))$ **en fonction de** $\ln([A](t))$:

$$v(t) = k[A]^q(t) \Leftrightarrow \ln(v(t)) = q \ln([A](t)) + \ln(k)$$

d'où la régression

$$y = ax + b$$

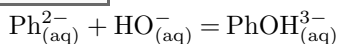
$\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow$
 $\ln v \quad q \quad \ln[A] \quad \ln k$

◇ On a alors **accès à k** via l'ordonnée à l'origine, et à **l'ordre (partiel) sur A** via la pente.

◇ C'est une méthode efficace quand on n'a pas d'idée pour l'ordre à première vue. Cependant, le calcul de la dérivée est sensible au **bruit de mesure** à cause de la dérivation numérique.

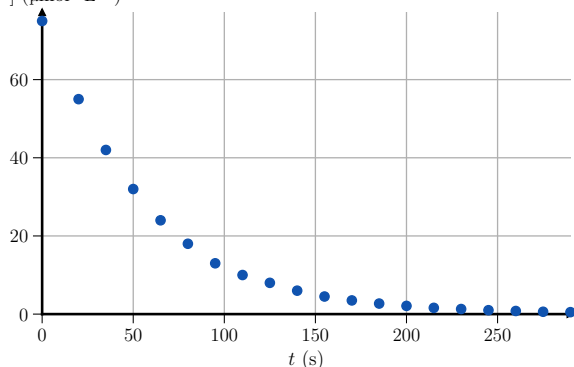
Exemple TM3.3 : Méthode différentielle

Soit la réaction

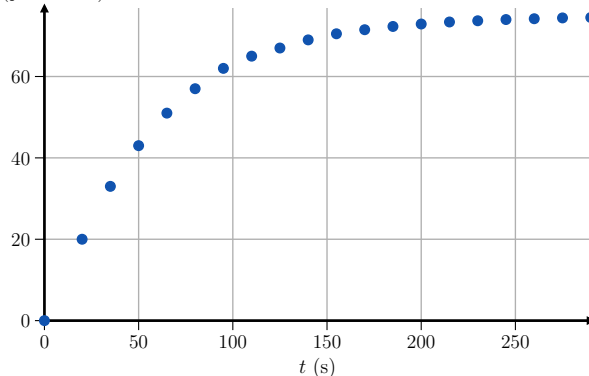


dont on suit la concentration en phénolpthaléine Ph^{2-} , la concentration de HO^{-} étant supposée constante ici :

$[\text{Ph}^{2-}]$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

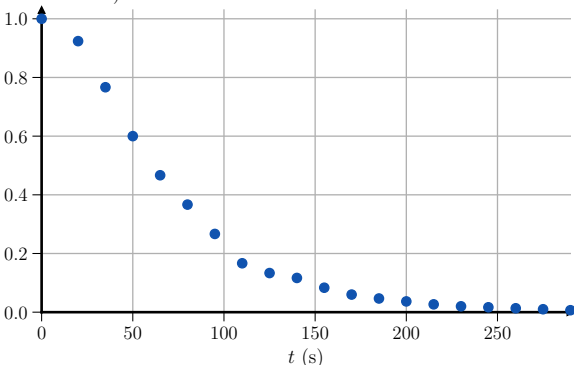


x ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

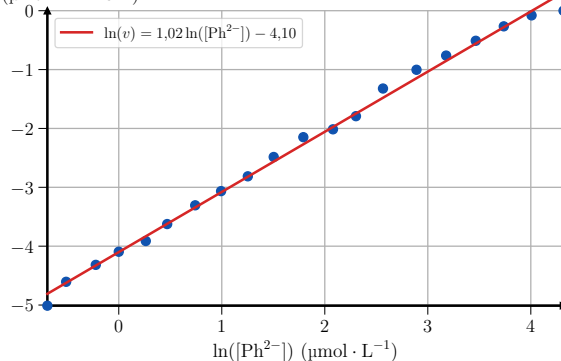


L'**avancement** augmente bien avec le temps, mais on voit qu'il augmente **plus vite au début** de la réaction qu'à la fin. En prenant la **dérivée** de cette évolution, on trouve donc la **vitesse de l'avancement** $v = \frac{dx}{dt}$. Tracer cette grandeur en fonction du temps puis $\ln(v)$ en fonction de $\ln([\text{Ph}^{2-}])$ donne :

v ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



$\ln(v)$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



On trouve une droite de pente 1, donc la réaction est d'**ordre 1**.

II/B Méthode intégrale

♥ Outils TM3.3 : Méthode intégrale

On travaille sur la concentration directement en **intégrant** la loi de vitesse :

1 Écrire la **loi de vitesse** en supposant un ordre ;

- 2 Obtenir l'équation différentielle sur $[A](t)$ en remplaçant $v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Big|_t$ par l'Équation (TM3.1);
- 3 Intégrer la loi de vitesse pour trouver $[A](t)$;
- 4 Trouver et tracer une régression linéaire $f([A]) = at + b$ avec t le temps;
- 5 Valider ou invalider la régression et donc l'hypothèse (cf. F04).

La résolution de l'équation différentielle peut souvent se faire directement par **séparation des variables**.

♥ Outils TM3.4 : Séparation des variables

Soient $F(x)$ et $G(t)$ des fonctions des variables x et t , telles que

$$F(x) \frac{dx}{dt} = G(t) \quad \text{avec} \quad x : t \mapsto x(t)$$

On peut la résoudre en **séparant les variables** x et t en traitant $\frac{dx}{dt}$ comme une fraction :

$$F(x) \frac{dx}{dt} = G(t)$$

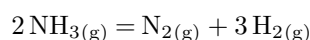
$$\Leftrightarrow F(x) dx = G(t) dt$$

$$\Leftrightarrow \int_{x(0)}^{x(t)} F(x) dx = \int_0^t G(t) dt$$

Attention à prendre des bornes cohérentes.

Application TM3.2 : Méthode intégrale ordre 0

À haute température, l'ammoniac se décompose à la surface d'un catalyseur en platine selon la réaction d'ordre 0 :



- 1) Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k . Trouver ensuite une équation portant sur $\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$.
- 2) Déterminer l'expression de $c(t) = [\text{NH}_3](t)$ pour une concentration initiale c_0 .
- 3) Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 0 ?

$$1) \quad v(t) \stackrel{\text{LV}}{=} k[\text{NH}_3]^0(t) = k \stackrel{(\text{TM3.1})}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \Big|_t \Leftrightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \Big|_t = -2k$$

$$\Rightarrow [k] = [v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$2) \text{ Séparation} \quad \int_{c_0}^{c(t)} dc = -2k \int_0^t dt \Leftrightarrow c(t) = c_0 - 2kt$$

- 3) On trace

$$y = ax + b$$

$\swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \quad \searrow$
 $[\text{NH}_3] \quad -2k \quad t \quad c_0$

Application TM3.3 : Méthode intégrale ordre 1

Le pentoxyde d'azote N_2O_5 est une molécule relativement instable qui se dissocie spontanément en phase gazeuse selon la réaction d'ordre 1 :



Les molécules se décomposant indépendamment les unes des autres, la vitesse de réaction est proportionnelle à $[\text{N}_2\text{O}_5]$: l'argument est du même type que pour les désintégrations radioactives.

- 1) Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k . Trouver ensuite une équation différentielle portant sur $c(t) = [\text{N}_2\text{O}_5](t)$.
- 2) Déterminer l'expression de $c(t) = [\text{N}_2\text{O}_5](t)$ pour une concentration initiale c_0 .
- 3) Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 1 ?

$$1) \quad v(t) \stackrel{\text{LV}}{=} k[\text{N}_2\text{O}_5]^1(t) = k \stackrel{(\text{TM3.1})}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \Big|_t \Leftrightarrow \frac{dc}{dt} \Big|_t + 2kc(t) = 0$$

$$\Rightarrow [k] = \frac{[v]}{[c]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Leftrightarrow [k] = \text{s}^{-1}$$

2) Séparation

$$\int_{c_0}^{c(t)} \frac{dc}{c} = -2k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow \ln(c(t)) - \ln(c_0) = -2kt \Leftrightarrow c(t) = c_0 \exp(-2kt)$$

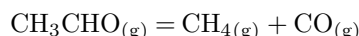
3) On trace

$$y = ax + b$$

$\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$
 $\ln([N_2O_5]) - 2k \quad t \quad \ln(c_0)$

Application TM3.4 : Méthode intégrale ordre 2

L'éthanal se décompose thermiquement selon la réaction d'ordre 2 :



La réaction est d'ordre 2 car son mécanisme réactionnel implique la rencontre de deux molécules.

- 1) Écrire la loi de vitesse et identifier l'unité de k . Trouver ensuite une équation différentielle portant sur $c(t) = [\text{CH}_3\text{CHO}](t)$.
- 2) Déterminer l'expression de $c(t) = [\text{CH}_3\text{CHO}](t)$ pour une concentration initiale c_0 .
- 3) Quelle régression doit-on tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 0 ?

$$1) \quad v(t) \stackrel{\text{LV}}{=} k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2(t) = k \stackrel{(\text{TM3.1})}{=} -1 \left. \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \right|_t \Leftrightarrow \left. \frac{dc}{dt} \right|_t = -kc^2(t)$$

$$\Rightarrow [k] = \frac{[v]}{[c]^2} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$2) \text{ Séparation} \quad \int_{c_0}^{c(t)} \frac{dc}{c^2} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow \int_{c_0}^{c(t)} d\left(\frac{1}{c}\right) = +k(t-0) \quad \text{car} \quad d\left(\frac{1}{c}\right) = -\frac{dc}{c^2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c_0} = kt \Leftrightarrow c(t) = \frac{c_0}{1 + kc_0 t}$$

3) On trace

$$y = ax + b$$

$\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$
 $\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]} \quad k \quad t \quad \frac{1}{c_0}$

Important TM3.1 : Résumé méthode intégrale

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$v, [k]$	$v(t) = k$ $[k] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$v(t) = k[A](t)$ $[k] = \text{s}^{-1}$	$v(t) = k[A]^2(t)$ $[k] = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
ED	$\frac{d[A]}{dt} + \bar{\nu}_A k = 0$	$\frac{d[A]}{dt} + \bar{\nu}_A k[A] = 0$	$\frac{d[A]}{dt} + \bar{\nu}_A k[A]^2 = 0$
Solution	$[A](t) = [A]_0 - \bar{\nu}_A kt$	$[A](t) = [A]_0 \exp(-\bar{\nu}_A kt)$	$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + \bar{\nu}_A kt[A]_0}$
Régression	$y = ax + b$ $\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$ $[A] \quad -\bar{\nu}_A k \quad t \quad [A]_0$	$y = ax + b$ $\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$ $\ln([A]) \quad -\bar{\nu}_A k \quad t \quad \ln([A]_0)$	$y = ax + b$ $\swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \quad \swarrow$ $\frac{1}{[A]} \quad \bar{\nu}_A k \quad t \quad \frac{1}{[A]_0}$

Le résultat général n'est pas à connaître, ce résumé vous sert d'exemple de fiche.

II/C Méthode de demi-réaction

Définition TM3.7 : Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est tel que la moitié du réactif limitant a été consommée :

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

♥ Propriété TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\bar{\nu}_A k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{\nu}_A k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\bar{\nu}_A k [A]_0}$

♥ Démonstration TM3.3 : Temps de demi-réaction selon l'ordre

	Ordre 0 en A	Ordre 1 en A	Ordre 2 en A
$t_{1/2}$	$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \bar{\nu}_A k t_{1/2}$ $\Leftrightarrow -\frac{[A]_0}{2} = -\bar{\nu}_A k t_{1/2}$	$\ln([A](t_{1/2})) = \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right)$ $\Leftrightarrow \ln([A]_0) - \ln(2) = \ln([A]_0) - \bar{\nu}_A k t_{1/2}$	$\frac{1}{[A](t_{1/2})} = \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + \bar{\nu}_A k t_{1/2}$ $\Leftrightarrow \frac{1}{[A]_0} = \bar{\nu}_A k t_{1/2}$

III Validation expérimentale

III/A Loi de vitesse apparente

Quand il y a plusieurs réactifs, il est **impossible de déterminer indépendamment chacun des ordres partiels**. Il faut se ramener à une réaction qui ressemble à une réaction sur un unique réactif par **méthode d'isolement**.

Définition TM3.8 : Méthode d'isolement

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.

III/A) 1 Dégénérescence de l'ordre

♥ Outils TM3.5 : Dégénérescence de l'ordre

L'idée de la dégénérescence de l'ordre, c'est de réussir à n'avoir **qu'un seul réactif dont la concentration évolue** avec le temps ; pour cela, il suffit d'introduire les **autres réactifs en large excès**, auquel cas leurs concentrations seront proche de leur concentration initiale. Dans le cas de deux réactifs A et B, si on introduit B en excès on aura

$$[B](t) \approx [B]_0 \quad \text{d'où} \quad v(t) = k[A]^p(t)[B]^q(t) \approx \underbrace{k[B]_0^q}_{=k_{\text{app}}} [A]^p(t)$$

$$\Leftrightarrow v(t) = k_{\text{app}} [A]^p(t) \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[B]_0^q$$

avec k_{app} la **constante de vitesse apparente**. On peut alors appliquer les méthodes vues précédemment pour déterminer l'ordre partiel en A.

III/A) 2 Proportions stœchiométriques

Une autre méthode de simplification des lois de vitesse consiste à trouver directement l'ordre global $m = p + q$, en faisant en sorte que les **concentrations des réactifs** soient **proportionnelles entre elles**.

♥ Outils TM3.6 : Proportions stœchiométriques

Soit la réaction $aA + bB = cC + dD$ avec $v(t) = k[A]^p(t)[B]^q(t)$

si A et B sont introduits en proportions stœchiométriques, alors on peut noter

$$\frac{[A](t)}{a} \stackrel{\text{Pt. TM2.2}}{=} \frac{[B](t)}{b} \Leftrightarrow [A](t) = \frac{a}{b}[B](t)$$

Ainsi dans $v(t)$:

$$v(t) = k \left(\frac{a}{b}\right)^p [B]^{p+q}(t)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{v(t) = k_{\text{app}}[B]^m(t)} \quad \text{avec} \quad \boxed{k_{\text{app}} = k \left(\frac{a}{b}\right)^p} \quad \text{et} \quad \boxed{m = p + q}$$

Application TM3.5 : Proportions stœchiométriques

Considérons la réaction d'oxydoréduction en milieux aqueux entre le dichlore et les ions thiosulfate :



On note $[\text{Cl}_2]_0 = c_0$.

- 1) Quelle doit être la concentration initiale c'_0 en thiosulfate pour que les deux réactifs soient en proportions stœchiométriques ?
- 2) Montrer que la loi de vitesse prend alors une forme simplifiée. Que vaut l'ordre apparent par rapport à Cl_2 ? la constante de vitesse apparente ?

1) On doit avoir en même temps :

$$\begin{cases} c_0 - x_{\text{max}} = 0 \\ c'_0 - 2x_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{c'_0 = 2c_0}$$

2) On a alors $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}](t) = 2[\text{Cl}_2](t)$, d'où :

$$v(t) = k[\text{Cl}_2](t) \cdot 2^2[\text{Cl}_2]^2(t) \Leftrightarrow v(t) = 4k[\text{Cl}_2]^3(t) \Leftrightarrow \boxed{v(t) = k_{\text{app}}[\text{Cl}_2]^3(t)} \quad \text{avec} \quad \boxed{k_{\text{app}} = 4k} \quad \text{et} \quad \boxed{m = 3}$$

♥ Attention TM3.4 : k ou k_{app}

Les méthodes de la section précédente sont données pour une réaction dont la loi de vitesse **ne dépend que d'un réactif**. Dans la pratique, une loi de vitesse va le plus souvent dépendre de **deux réactifs**, mais on aura réalisé une **dégénérescence d'ordre** ou réalisé une expérience en **proportions stœchiométriques**.

Il faudra alors être particulièrement vigilant-e sur la **constante et l'ordre obtenus** : est-ce bien k de la loi de vitesse générale, ou un k_{app} d'une situation spécifique ? q l'ordre partiel en A, ou l'ordre global $m = p + q \dots$?

III/B Méthodes physiques de suivi

Il est possible de sonder indirectement la concentration en une espèce *via* l'évolution d'une grandeur physique. Pour que le suivi soit quantitatif, il faut que la valeur de la grandeur mesurée soit comparée à une valeur de référence, un étalon : on parle de **dosage par étalonnage**. Pour qu'il soit efficace, il faut :

- ◇ que la grandeur évolue de manière sensible lorsque l'on passe du réactif au produit. Si le réactif a la même conductivité que le produit formé, on comprend aisément qu'un suivi conductimétrique ne nous sera d'aucune aide...
- ◇ que la grandeur varie de manière simple et prédictible avec la concentration (si possible de manière linéaire).

III/B) 1 Spectrophotométrie

Les substances colorées absorbent certaines longueurs d'onde : ainsi, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière blanche, la lumière qui nous parvient ne contient plus toutes les longueurs d'onde : elle apparaît colorée. Par exemple :

- ◇ Les ions MnO_4^- absorbent le vert, et la solution apparaît alors violette ;
- ◇ Le diiode absorbe le bleu, la solution paraît donc jaune.

Définition TM3.9 : Absorbance

Plus la concentration est élevée, plus la couleur est prononcée. Un spectrophotomètre permet de mesurer la **proportion de l'intensité lumineuse absorbée**, caractérisée par l'**absorbance**, elle-même proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée.

Loi TM3.3 : Loi de BEER-LAMBERT

On relie l'intensité lumineuse transmise par une espèce à une longueur d'onde donnée avec la concentration de l'espèce colorée en solution grâce à la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \ell c_i$$

- ◇ A est l'**absorbance**, sans dimension ;
- ◇ I_0 l'intensité lumineuse **incidente**, en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ I l'intensité lumineuse **en sortie**, aussi en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$;
- ◇ ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ ;
- ◇ ℓ la distance traversée par le faisceau, en m (souvent cm) ;
- ◇ c la concentration de l'espèce absorbante X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

III/B) 2 Conductimétrie**Définition TM3.10 : Conductivité**

Les ions conduisent le courant dans la solution. Un conductimètre permet de mesurer la conductivité d'une solution. Celle-ci est proportionnelle aux **concentrations des ions** en solutions.

Loi TM3.4 : Loi de KOHLRAUSCH

Les ions conduisant le courant, il est possible dans certains cas de suivre l'avancement de la réaction en mesurant l'évolution de la conductivité de la solution associée à la concentration des ions grâce à la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i c_i$$

- ◇ σ est la conductivité de la solution, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;
- ◇ λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce X_i , dépendante de l'espèce et de la température, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$;
- ◇ c_i est la concentration molaire en l'espèce X_i , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

III/B) 3 Autres méthodes

On peut mesurer la pression, l'indice de réfraction... Toute grandeur qui peut évoluer dans le temps en fonction des éléments présents.