

IV Détermination de l'ordre d'une réaction

1.) Obtention expérimentale de la concentration d'un constituant en fonction du temps

Hypothèse : On suppose que l'ordre de la réaction ne dépend que d'une concentration.

Expérimentalement, on obtient $[A] = f(t)$ par différentes méthodes :

• Méthodes physiques :

- mesure de pression : pour un gaz, P est proportionnelle à $[A]$

loi des gaz parfaits :

$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P \propto [A]$ où $[A] = \frac{n}{V}$

loi des gaz parfaits :

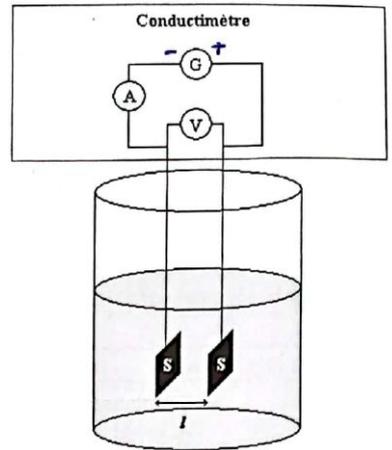
- mesure de conductance : Expérience

Cellule conductimétrique : Ensemble des deux plaques métalliques parallèles.

On impose la ddp U. Suivant la solution, on observe un courant plus ou moins fort. *= diff de potentiel*

Electrolyte : Solution permettant le passage du courant.

Les porteurs de charge sont des ions (anions $q < 0$ et cations $q > 0$).



La conductivité d'une solution contenant les ions $B_i^{z_i}$ est donnée par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [B_i^{z_i}] = 1000 \sum_i \lambda_i [B_i^{z_i}]$$

mol. m⁻³ mol. L⁻¹

où λ_i est la conductivité ionique molaire de l'ion considéré

$[\lambda_i] = \frac{[\sigma]}{[B_i^{z_i}]} = \frac{\Omega^{-1} m^{-1}}{mol \cdot m^{-3}} = \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$
 donc $[\lambda_i] = \frac{m^2 \Omega^{-1} mol^{-1}}{mol \cdot L^{-1}} = L \Omega^{-1} m^{-1} mol^{-1}$ (en S)

donc $[\lambda_i] = m^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ (en S)
 $= L \Omega^{-1} m^{-1} mol^{-1}$ (en S)

La loi d'Ohm appliquée entre les deux plaques de surface S chacune, écartées de l, est

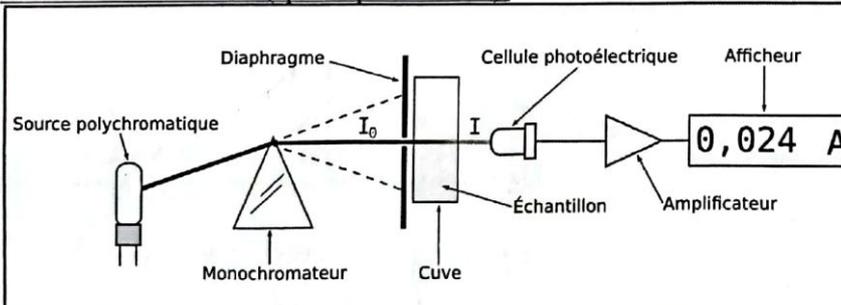
$U = R \cdot I$ où R est la résistance de la solution.

$R = \frac{\rho l}{S}$
 $\Rightarrow [\rho] = \frac{[\sigma]}{[\frac{l}{S}]} = \frac{\Omega^{-1} m^{-1}}{m^{-2}} = \Omega m$

On note $k = l/S$ la constante de cellule.

donc $[\sigma] = \frac{[U]}{[R]} = \frac{V}{\Omega m} = \Omega^{-1} m^{-1}$
 $= S m^{-1}$

- mesure d'absorbance (spectrophotométrie).



Soit un rayonnement monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité I_0 , traversant une cuve de longueur l contenant une solution d'une substance absorbante de concentration C. L'intensité du faisceau émergent est I.

On définit : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ l'absorbance ou densité optique (notée aussi D) $I_0 \geq I$ donc $A \geq 0$

A augmente quand l'absorption augmente.

Loi de Beer-Lambert $A = (\sum_i \epsilon_i c_i) l$ relation valable si l'on est proche du maximum d'absorption de la substance et si la solution est diluée.

ϵ_i : coefficient d'extinction molaire de cette substance, qui dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau λ et de la température T.

$[E] = \frac{[A]}{[c][l]}$ *ds unité deve* $[E]$ en $L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$ (ou cm^{-1})
en $mol^{-1} \cdot m^2$

Méthodes chimiques :

On effectue un prélèvement, puis une **trempe** pour stopper la réaction chimique, puis on fait un dosage.

tempe: soit par dilution ou on diminue la concentration soit par refroidissement où on plonge le bécot dans un bain d'eau glacée

2.) Résumé des méthodes étudiées

Deux méthodes principales : - méthode intégrale - méthode des temps de demi-réaction

Ordre de la réaction	méthode intégrale	méthode des temps de demi-réaction
0 $v = k$	$[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ linéaire en fonction de $[A]_0$
1 $v = k[A]$	$\ln[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$
2 $v = k[A]^2$	$1/[A]$ linéaire en fonction du temps	$t_{1/2}$ linéaire en fonction de $1/[A]_0$
$v = k[A]^a[B]^b$ $v = k[A][B]$	- Déterminer l'ordre de la réaction pour trouver a et b - Réactif en prop stœchiométriques pour trouver p = a+b.	

Méthode différentielle

$v = k[A]^p$ d'où $\ln v = \ln k + p \ln [A]$

On trace $[A]=f(t)$ et on détermine la vitesse de disparition de $[A]$ à différents instants par la pente de la tangente à la courbe. $\ln v$ est linéaire en fonction de $\ln [A]$ (droite de pente p).

Soit on suit l'évolution, soit on suppose que le réactif suit Van't Hoff.

Méthode différentielle

t
$[A]$
t



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

= vitesse de réaction

$v_A = -\frac{d[A]}{dt}$

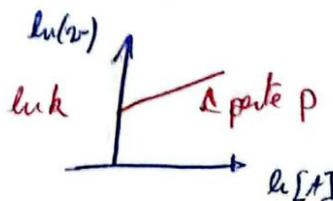
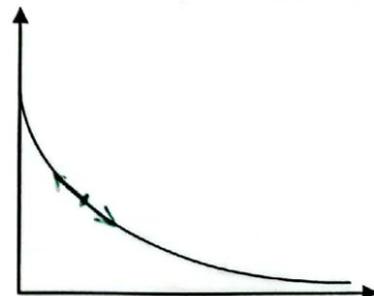
= vitesse de disparition de A.

$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -v_A = -dv$

Hyp de réaction d'ordre p :

$v = k[A]^p$

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



Méthode des vitesses initiales $\ln v_0 = \ln k + p \ln [A]_0$ Permet de déterminer l'ordre initial de la réaction.
 On trace $[A]=f(t)$ pour différentes $[A]_0$ à la même température.
 La vitesse initiale est donnée par la pente de la tangente à la courbe à l'origine.

$$\frac{d[A]}{dt}(t=0) = -v_A(t=0) = -\alpha v(t=0)$$

$[A]_0$ / $v(t=0)$ (Exp)

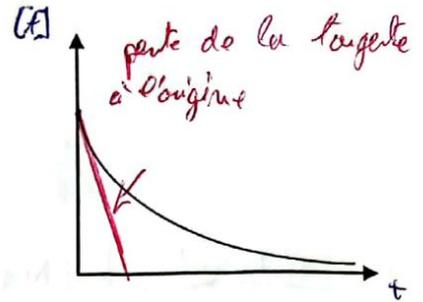
V Facteurs cinétiques

$$v = k[A]^p \text{ à } t=0$$

$$v(t=0) = k[A]_0^p$$

$$\ln(v_0) = \ln k + p \ln([A]_0)$$

ou $v_0 = v(t=0)$



1.) Influence de la température : Loi d'Arrhenius

La constante de vitesse dépend de la température selon une loi expérimentale, appelée **loi d'Arrhenius** :
 $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ si E_A est indépendante de la température.

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Facteur de fréquence A : Constante d'intégration.

Energie d'activation E_A : Energie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

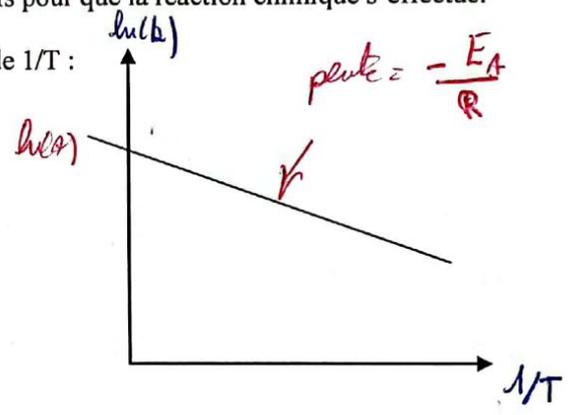
Pour déterminer expérimentalement E_A , on trace $\ln k$ en fonction de $1/T$:

$\frac{T}{k}$ température

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

$$\Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$k \uparrow$ quand $T \uparrow$



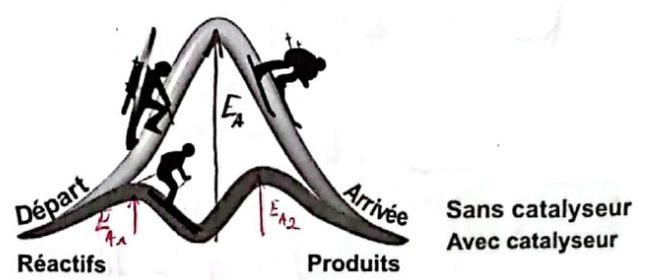
Remarques : On refroidit le mélange pour bloquer une réaction chimique.
 On chauffe la solution pour augmenter la vitesse de réaction

2.) Autres facteurs cinétiques

*** - **Catalyseur** : espèce chimique qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modification permanente. Ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction.
 Contraire : **inhibiteur de réaction**

- La vitesse d'une réaction mettant en jeu un réactif solide augmente quand la surface de contact augmente, on peut donc le mettre sous forme de poudre.
- L'exposition aux radiations lumineuses permet le déclenchement d'une réaction.

Catalyse homogène : Catalyseur, km ds m phase que les réactifs
 Catalyse hétérogène : \neq



VI Exemple :

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :
 $\text{NOBr(g)} = \text{NO(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2\text{(g)}$ suit la loi de vitesse $v = k[\text{NOBr}]^2$. Vérifier que la réaction est bien d'ordre 2 par rapport au bromure de nitrosyl et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Temps (s)	0	6.2	10.8	14.7	20.0	24.6
[NOBr] (mol.L ⁻¹)	0.0250	0.0191	0.0162	0.0144	0.0125	0.0112

1) Réaction d'ordre 2 :

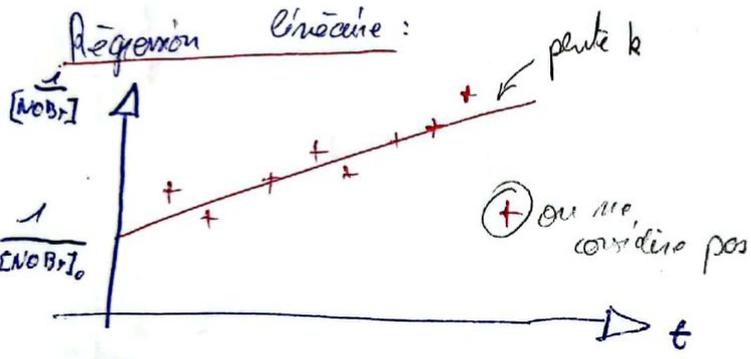
$$v = -\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NOBr}]^2$$

$$\int_{[\text{NOBr}]_0}^{[\text{NOBr}]_t} \frac{d[\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]^2} = - \int_{t=0}^t k dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{[\text{NOBr}]} + \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} = -kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + kt$$

Régression linéaire :



donc $k = 2,0026 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 par lecture du coef directeur sur calculatrice

$$\Rightarrow \frac{2}{[\text{NOBr}]_0} = \frac{1}{[\text{NOBr}]} + kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{NOBr}]_0}} \quad \text{AN: } t_{1/2} = 20\text{s}$$

Vérifier dans le tableau de valeurs.

2) Décomposition radioactive.

Probabilité par unité de temps :
 qu'un noyau radioactif se décompose.
 $\lambda =$ de radioactivité (équivalent de k en %)
 $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$

- N nb de noyaux à l'instant t
 - N₀ " " à t=0

Séparation de variables :

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_{t=0}^t -\lambda dt$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda [t]_0^t \Rightarrow \ln N - \ln(N_0) = -\lambda t$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda t \Rightarrow \boxed{N = N_0 \exp(-\lambda t)}$$

m calcul que réaction d'ordre 1.

$$\boxed{N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad \text{où } \tau = \frac{1}{\lambda}$$

= t_{de} de t_{ps}
 { t_{ps} de relaxation

$t_{1/2}$ tq $N(t_{1/2}) = \frac{1}{2} \cdot N_0$

$$\Rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 \exp(-\lambda t_{1/2})$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\lambda t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}} \quad \text{temps de demie vie}$$

Rq: $t_{1/2}$ est de 10^9 ans pour $^{238}_{92}\text{U}$
 10^4 ans pour $^{239}_{93}\text{Pu}$
 6×10^3 ans pour $^{14}_6\text{C}$

