

CINETIQUE CHIMIQUE

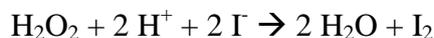
La cinétique formelle

I- Définition de la vitesse d'une réaction.	p. 2
1- Notion de vitesse.	p. 2
2- Vitesse de réaction dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme.	p. 3
a- Cadre de cette étude.	p. 3
b- Vitesse de disparition, vitesse d'apparition.	p. 3
c- Vitesse d'une réaction.	p. 5
d- Définition à partir de l'avancement de réaction ξ .	p. 5
e- Résumé.	p. 5
3- Evolution de la vitesse au cours du temps.	p. 6
a- Type de méthode.	p. 6
b- Conductimétrie.	p. 6
c- Spectrophotométrie d'absorption moléculaire.	p. 8
II- Loi de vitesse, ordre d'une réaction.	p. 10
1- Définitions.	p. 10
2- Détermination de l'ordre d'une réaction quand il existe.	p. 11
a- Méthode différentielle.	p. 11
b- Méthode d'intégration.	p. 12
Ordre 1.	p. 13
Ordre 2.	p. 15
Ordre 0.	p. 16
c- Méthode des temps de demi-réaction.	p. 17
d- Méthode d'isolement ou de dégénérescence de l'ordre.	p. 19
e- Méthode des vitesses initiales.	p. 20
III- Influence de la température sur la vitesse d'une réaction.	p. 21
1- Loi d'Arrhénius.	p. 21
2- Vérification expérimentale.	p. 21
IV- Influence de la pression en phase gazeuse.	p. 23
V- Conclusion.	p. 24

Deux aspects seront étudiés cette année :

- * Aspect macroscopique : **Lois de vitesse.**
- * Aspect microscopique : **Mécanismes réactionnels.**

La chimie s'intéresse aux réactions se produisant entre différents corps chimiques. Une réaction d'oxydoréduction classique a été étudiée dans le secondaire, l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée :



Sur cet exemple vous avez vu que la consommation de réactif et la production de produits se faisait avec une vitesse variant au cours du temps. La partie de la chimie qui s'intéresse à la vitesse des réactions est la **cinétique chimique**.

Dans ce cours nous reprendrons les notions de terminale et nous les prolongerons par une étude plus théorique et formelle grâce à l'étude des lois de vitesse et des mécanismes.

I- DEFINITION DE LA VITESSE D'UNE REACTION.

1- Notion de vitesse.

Une réaction peut se faire si elle est **thermodynamiquement possible**, mais ce n'est pas suffisant. Il faut aussi qu'elle soit **cinétiquement possible**. Les deux conditions sont **nécessaires**.

* Cas des réactions infiniment lentes dans les conditions considérées :

Par exemple la réaction connue sous le nom de mélange tonnant est thermodynamiquement possible mais infiniment lente si on ne réalise pas un amorçage thermique ou une catalyse par de la mousse de platine :



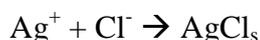
* Cas des réactions instantanées.

D'autres réactions ont une vitesse tellement grande qu'il est difficile de l'évaluer à notre échelle. C'est le cas :

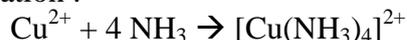
des réactions acide-base :



des réactions de précipitation :



des réactions de complexation :



Les résultats de recherche permettent d'étudier des modifications de concentrations sur des temps de plus en plus courts, ce qui permet d'étudier des réactions de plus en plus rapides (voir le TP de cinétique avec acquisition de données informatisée et bien sûr il y a encore beaucoup mieux).

Les réactions que nous allons étudier sont intermédiaires entre les cas limites précédents. C'est le cas de la réaction dont le bilan est donné en introduction.

2- Vitesse de réaction dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme.

a- Cadre de cette étude de vitesse.

On se place ici dans le cas d'une réaction en phase homogène, phase liquide ou gazeuse. Dans ce type de phase, il est possible de définir la concentration. Les définitions des différents termes sont :

* **Réacteur fermé** : Etude de l'évolution d'un système chimique au cours de laquelle aucun réactif ou produit n'est ajouté ou enlevé du mélange réactionnel.

* **Composition uniforme** : La concentration en chaque réactif ou produit est la même en tout point du mélange réactionnel. Ceci nécessite donc une bonne agitation.

D'autres réacteurs peuvent être étudiés : les réacteurs semi-ouverts et ouverts pour lesquels il y a échange de matière avec le milieu extérieur. Pour le réacteur semi-ouvert il y a au moins un des réactifs ou produits qui n'est ni ajouté ni ôté du mélange réactionnel. Les réacteurs ouverts sont couramment utilisés en industrie par exemple pour la synthèse de l'ammoniac NH_3 à partir de dihydrogène et de diazote. Les réactifs entrent de façon continue (flux de gaz) et le mélange réactionnel est extrait de façon continue après un temps de séjour contrôlé dans le réacteur (flux sortant continu contenant le produit et les réactifs n'ayant pas réagi et pouvant être recyclés)

b- Vitesse de disparition, vitesse d'apparition.

Vitesse de disparition d'un composé chimique A : Nombre de moles de A disparaissant par unité de temps et par unité de volume.

Vitesse d'apparition d'un composé chimique A : Nombre de moles de A apparaissant par unité de temps et par unité de volume.

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

On peut aussi utiliser des millimoles (mmol), des micromoles (μmol), ... des minutes (min), des heures (h), ...

Remarque :

On parle aussi de vitesse de disparition ou d'apparition volumique pour préciser que c'est par unité de volume. On pourrait aussi travailler avec des vitesses en quantité de matière par unité de temps mais ces vitesses sont des grandeurs extensives (dépendantes de la taille du système étudié) alors que la vitesse précédemment définie est une grandeur intensive (indépendante de la taille du système).

Sur l'exemple donné en introduction :



On peut définir la vitesse de disparition moyenne de l'ion iodure entre les instants t_1 et t_2 , à condition que le volume V soit constant entre ces deux instants :

$$\bar{v}_{\text{I}^-}^{\text{disp}} = - \frac{n_{\text{I}^-}(t_2) - n_{\text{I}^-}(t_1)}{V}$$

On peut obtenir la vitesse instantanée de disparition de I^- à l'instant t_2 en calculant la limite de la vitesse moyenne précédente quand t_1 tend vers t_2 (le volume total du mélange réactionnel n'est pas ici nécessairement constant):

$$v_{\text{I}^-}^{\text{disp}} = - \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{I}^-}}{dt}$$

La vitesse d'apparition de I_2 est :

$$v_{\text{I}_2}^{\text{app}} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{I}_2}}{dt}$$

Pour I_2 on a :

$$v_{\text{I}_2}^{\text{disp}} = - \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{I}_2}}{dt} \quad v_{\text{I}_2}^{\text{app}} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{I}_2}}{dt}$$

La vitesse d'apparition d'un composé A est :

$$v_A^{\text{app}} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

La vitesse de disparition d'un composé A est :

$$v_A^{\text{disp}} = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

Remarques :

* Si le volume est constant on peut définir les vitesses d'apparition et de disparition à l'aide des concentrations (cas isochore le plus fréquent) :

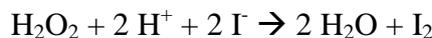
$$v_A^{\text{app}} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

* Suivant le réactif ou le produit à partir duquel on définit une vitesse sa valeur numérique ne sera pas la même, or le but est d'étudier la vitesse d'une réaction. On va donc définir ce terme.

$$\frac{dn_{\text{I}_2}}{V dt} = - \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{I}^-}}{V dt}$$

c- Vitesse d'une réaction.

On travaille sur l'exemple précédent :



Vitesse de réaction :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{I}^-}}{V dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{H}^+}}{V dt} = -\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V dt} = \frac{dn_{\text{I}_2}}{V dt}$$

La vitesse de réaction est indépendante du composé chimique choisi pour la définir, mais elle est associée à une écriture précise de l'équation bilan (même remarque que pour le degré d'avancement). Si les coefficients de l'équation bilan sont multipliés par deux, la vitesse de réaction calculée est divisée par deux.

Remarque : Si le volume réactionnel ne varie pas, alors on peut écrire :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

d- Définition à partir de l'avancement de réaction ξ .

Soit la réaction :



La définition de l'avancement de réaction est :

$$d\xi = \frac{dn_{A_i}}{\nu_i}$$

Or :

$$v = \frac{dn_{\text{Zn}^{2+}}}{V dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_V}{dt}$$

e- Résumé.

On travaille sur l'écriture formalisée d'une réaction quelconque :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Vitesse d'apparition de A_i :
$$v_{A_i}^{app} = \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$$

Si V est constant :
$$v_{A_i}^{app} = \frac{d[A_i]}{dt}$$

Vitesse de disparition de A_i :
$$v_{A_i}^{disp} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$$

Si V est constant :
$$v_{A_i}^{disp} = -\frac{d[A_i]}{dt}$$

Vitesse de la réaction :

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_{Ai}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Si V est constant :

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[Ai]}{dt} = \frac{d\xi_V}{dt}$$

Unités : internationale mol.m⁻³.s⁻¹ utilisé pour les réactions en phase gazeuse
usuelle mol.L⁻¹.s⁻¹

On peut éventuellement utiliser min, h, j et les sous-multiples de mol, L et m³.

3- Evolution de la vitesse au cours du temps.

a- Types de méthodes.

Afin de suivre expérimentalement l'évolution au cours du temps de la vitesse d'une réaction, il faut être capable d'étudier en fonction du temps une concentration ou une quantité de matière d'un réactif ou d'un produit de cette réaction. Sur l'exemple de l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée vous avez vu en terminale qu'il était possible de déterminer par des dosages successifs d'un prélèvement la concentration en diiode en fonction du temps.

Suivant la réaction étudiée différentes méthodes classées en deux catégories sont envisageables :

* Méthode chimique par dosage d'un prélèvement : Ceci nécessite de pouvoir stopper la réaction dans la prise d'essai en utilisant deux techniques : la trempe (refroidissement dans un bain froid) et la dilution (ajout d'eau). En effet comme nous le verrons plus tard une baisse de température diminue dans la majorité des cas la vitesse de réaction et une baisse des concentrations diminue toujours la vitesse de réaction.

* Méthode physique avec mesure *in situ* : On mesure directement dans le mélange réactionnel une grandeur physique liée par une loi connue à une ou plusieurs concentrations. L'avantage de cette méthode est qu'elle est non destructive. Deux méthodes physiques sont exposées ci-dessous :

b- Conductimétrie.

La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est à dire des solutions conductrices du courant électrique.

Sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , un ion acquiert très rapidement une vitesse limite \vec{v} proportionnelle au champ électrique (lorsque l'accélération devient nulle, régime permanent) :

$$m\vec{a} = q\vec{E} - k\vec{v}$$

k est un coefficient de frottement

Pour les cations : $\vec{v} = +\mu_+ \vec{E}$
 Pour les anions : $\vec{v} = -\mu_- \vec{E}$

Les coefficients de proportionnalité sont les **mobilités ioniques** du cation et de l'anion, dépendant de la viscosité du solvant, de la taille de l'ion, de sa charge et de la concentration des ions :

$$\mu = \left| \frac{q}{k} \right|$$

Pour un ion $M_i^{z_i+}$, la **conductivité ionique molaire** λ_i de l'ion est :

$$\lambda_i = |z_i| \mu_i F \quad (\text{unité : } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$$

F est le faraday, valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons : $1 F = 96\,485 C \cdot mol^{-1}$.

Lorsque les solutions sont diluées (on ne considère alors que les interactions ion-solvant ce qui est faux si la solution est trop concentrée) :

$$c_i \rightarrow 0 \quad \mu_i \rightarrow \mu_i^0 \quad \lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$$

λ_i^0 est la **conductivité ionique molaire limite** (unité : $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).

Les tables de données donnent généralement la conductivité ionique molaire **équivalente** limite. Elle est égale au quotient de la conductivité ionique molaire limite par la valeur absolue de la charge de l'ion. Cela correspond donc à un ion ramené à une charge unitaire. Afin d'éviter les confusions on notera entre parenthèses ou en indice à quel ion correspond la conductivité molaire :

conductivité ionique molaire limite : $\lambda_i^0 (M_i^{z_i+})$
conductivité ionique molaire équivalente limite : $\lambda_i^0 (1/|z_i| M_i^{z_i+})$

ion	$\lambda^\circ (mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	ion	$\lambda^\circ (mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$
H ₃ O ⁺	35,0	OH ⁻	19,9
Li ⁺	3,86	F ⁻	5,54
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35	Br ⁻	7,81
NH ₄ ⁺	7,34	I ⁻	7,70
1/2 Ca ²⁺	5,95	NO ₃ ⁻	7,14
1/2 Zn ²⁺	5,28	HCOO ⁻	5,46
1/2 Fe ²⁺	5,35	CH ₃ COO ⁻	4,09
1/3 Al ³⁺	6,30	1/2 SO ₄ ²⁻	8,00
1/3 Fe ³⁺	6,80	1/3 PO ₄ ³⁻	9,28

La **conductivité** d'une solution ionique en $S \cdot m^{-1}$ est :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i (M_i^{z_i+}) c_i$$

Attention la concentration doit être en $mol \cdot m^{-3}$ en utilisant les unités indiquées.

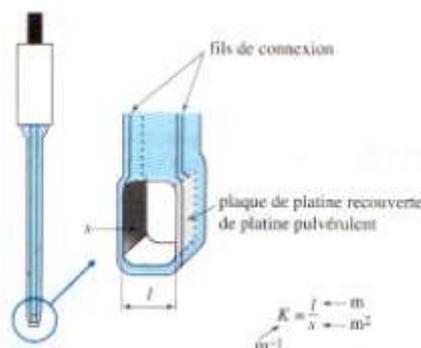
Pour une solution suffisamment diluée (cadre de nos études en général), ce sont les conductivités ioniques molaires limite qui interviennent :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 (M_i^{z_i+}) c_i = \sum_i |z_i| \lambda_i^0 \left(\frac{1}{|z_i|} M_i^{z_i+} \right) c_i$$

Les mesures expérimentales permettent d'obtenir à l'aide d'un conductimètre ou d'un resistivimètre la valeur de la conductance ou de la résistance de la solution située entre deux plaques carrées de platine platiné d'une électrode de conductimétrie. Les plaques sont distantes de la longueur l et ont une surface S et constitue la **cellule de conductimétrie**. La conductance mesurée est linéairement liée à la conductivité de la solution :

$$G = \frac{S}{l} \sigma = \frac{\sigma}{K}$$

G est en Siemens (S) ; K est la constante de cellule en m^{-1} .



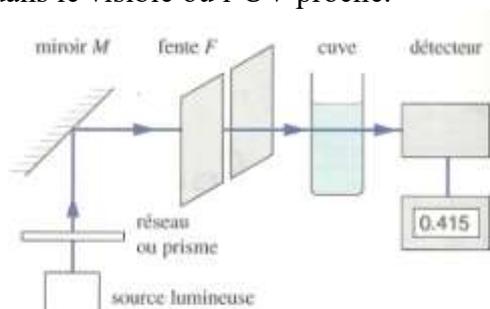
Attention, la constante de cellule peut aussi être définie comme l'inverse de ce qui est écrit ci-dessus. Le sachant il suffit alors de faire attention aux unités des constantes qui vous sont données. Si par contre, on vous demande de calculer une constante de cellule, donnez la par unité de longueur.

Expérimentalement une constante de cellule de conductimétrie peut être déterminée en utilisant des solutions étalon dont la conductivité est connue.

Une réaction faisant intervenir des ions sera donc susceptible d'être étudiée par conductimétrie. La conductivité de la solution variera effectivement avec l'avancement de la réaction.

c- Spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Cette technique sera utilisée pour des réactions faisant intervenir des produits absorbant des longueurs d'onde situées dans le visible ou l'UV proche.



On irradie avec une intensité I_0 une cuve contenant une solution d'un composé C absorbant à la longueur de travail. Le faisceau lumineux traverse sur une longueur l la solution. L'intensité lumineuse récupérée à la sortie de la cuve vérifie la loi de Beer-Lambert (valable pour des absorbances inférieures à environ 1,2, au delà il n'y a plus linéarité):

$$A = DO = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

A est l'absorbance, DO la densité optique, ϵ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce C et c la concentration de l'espèce C. Le coefficient d'extinction molaire est une caractéristique du composé mais dépend de la longueur d'onde utilisée. c est généralement en mol.L⁻¹, l en dm et donc ϵ en L.mol⁻¹.dm⁻¹.

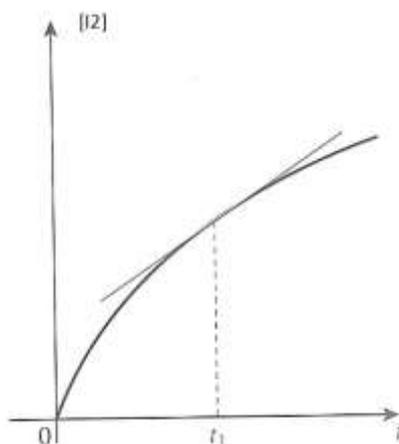
Quand il y a plusieurs composés qui absorbent, l'absorbance totale est la somme des absorbances dues à chaque molécule active.

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i$$

Une réaction faisant intervenir des espèces qui absorbent sera donc susceptible d'être étudiée par spectrophotométrie. L'absorbance de la solution variera effectivement avec l'avancement de la réaction.

d- Détermination de la vitesse.

Pour la réaction d'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée, il a été déterminé expérimentalement la concentration en diode en fonction du temps. Pour obtenir la vitesse de réaction qui est $v = \frac{d[I_2]}{dt}$, il suffit de mesurer sur le graphe les pentes des tangentes à la courbe pour différents temps :



On observe alors que la vitesse de réaction diminue avec le temps, ce qui généralement vrai sauf pour les réactions autocatalytiques, pour lesquelles il y a en général une phase d'accélération initiale, puis forcément une diminution de la vitesse puisque celle-ci tend nécessairement vers 0 pour un temps infini.

II- Lois de vitesse, ordre d'une réaction.

On est donc capable de déterminer la vitesse en fonction du temps et on va étudier s'il existe une relation simple entre cette vitesse et différentes grandeurs caractérisant le système.

1- Définitions.

Dans certains cas la vitesse d'une réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations des différents réactifs et éventuellement produits.

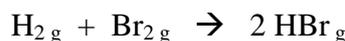
exemple 1 :



Expérimentalement il a été démontré que la vitesse de cette réaction vérifiait la loi de vitesse :

$$v = k [\text{I}^-] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

exemple 2 :



La loi de vitesse trouvée expérimentalement est :

$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{0,12 + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Pour cette même réaction il par ailleurs été démontré que pour des temps très courts (loi de vitesse initiale) la loi s'écrit :

$$v_0 = k_0 [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$$

Dans d'autres cas, il n'a pas été trouvé de relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations.

Définition :

Il existe un certain nombre de réactions pour lesquelles l'expression de la vitesse de réaction prend une forme simple en fonction des concentrations des réactifs :

$$v = k \prod_i [\text{A}_i]^{a_i}$$

On dit alors que cette réaction admet un ordre.

a_i est l'ordre partiel de la réaction par rapport à A_i .

$\sum_i a_i$ est l'ordre global de la réaction.

k est la constante cinétique de la réaction.

Attention il n'y a pas de relation entre les ordres partiels et les coefficients stoechiométriques de l'équation-bilan.

k est indépendante des concentrations des réactifs ou produits, mais varie avec la température, le solvant ou l'utilisation d'un catalyseur.

L'unité de k dépend de l'expression de la loi de vitesse. On la choisit pour que la relation soit homogène.

L'ordre est donc une notion expérimentale et toute réaction n'admet pas forcément un ordre.

Remarque :

Il peut exister un ordre initial différent de l'ordre courant qui peut être étudié par mesure des vitesses initiales. Une réaction peut aussi admettre un ordre initial sans admettre forcément un ordre courant.

2- Détermination de l'ordre d'une réaction quand il existe.

Différentes méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesses quand elles existent ont été mises au point. Le choix de la méthode expérimentale dépend de deux choses :

- Les conditions initiales utilisées : conditions stoechiométriques (détermination de l'ordre global) ou méthode de dégénérescence de l'ordre (un réactif en large défaut par rapport aux autres : détermination de l'ordre partiel de ce réactif).
- L'exploitation des résultats expérimentaux : méthode différentielle, méthode d'intégration, méthode des temps de demi-réaction.

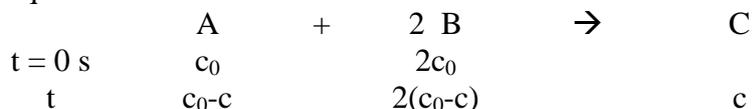
Comme on le verra chaque méthode d'exploitation peut être combinée à l'une ou l'autre des conditions initiales.

La méthode des vitesses initiales ne permet que de déterminer la loi de vitesse initiale.

a- Méthode différentielle.

Soit la réaction : $A + 2 B \rightarrow C$

On travaille avec des conditions initiales stoechiométriques (détermination de l'ordre global). L'écriture du bilan en moles permet de montrer, qu'à chaque instant, les conditions sont stoechiométriques :



donc à chaque instant $[B] = 2 [A]$

On suppose qu'il a été mesuré expérimentalement $[A]$ à différents instants. La courbe tracée nous permet donc d'obtenir la vitesse de la réaction pour différentes valeurs de t par tracé des tangentes.

Hypothèse : la réaction admet un ordre et donc la vitesse s'écrit $v = k [A]^a [B]^b$

On a alors d'après les conditions initiales :

$$v = k [A]^{a+b}$$

Afin d'obtenir une relation affine, on applique log ou ln à cette équation :

$$\log v = (a+b)\log [A] + b \log 2 + \log k$$

On trace $[A]=f(t)$ et par tracé des tangentes en différents points de cette courbe, on obtient des couples de valeur $(v, [A])$ pour différents temps. On trace alors $\log v = f(\log [A])$.

* **Si on obtient une droite** alors cette réaction admet un ordre et l'ordre global de cette réaction est la pente de la droite tracée. L'ordonnée à l'origine donne une relation entre b et k. Si une deuxième expérience permet d'obtenir a ou b alors la loi cinétique sera complètement déterminée.

* **Si on n'obtient pas une droite** alors cette réaction n'admet pas d'ordre.

b- Méthode d'intégration.

Pour cette méthode, il vaut mieux avoir une idée à priori de la valeur de l'ordre (déterminé au préalable par une méthode différentielle par exemple) sinon on risque de chercher longtemps !!!! Dans cette méthode on suppose une valeur précise de l'ordre de la réaction puis on regarde si l'hypothèse est vérifiée après calcul. En général on commence par essayer 1, 2, 0 puis éventuellement des ordres demi-entiers.

Exemple : On étudie la réaction suivante :



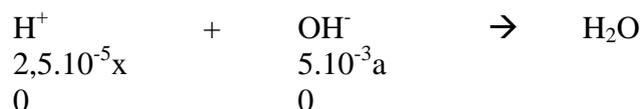
A l'instant $t = 0$, on a une solution contenant $a_0 = 0,0510 \text{ mol.L}^{-1}$ de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ noté **A** et de potasse (KOH en solution). A l'instant t, on prélève 5 mL de solution que l'on dose par x mL d'acide chlorhydrique à la concentration de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. L'étude expérimentale fournit les résultats suivants :

t (h)	0,5	1	2	4	6	8
x (mL)	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

Les conditions initiales de l'étude cinétique sont stœchiométriques, donc à chaque instant les concentrations en **A** et OH^- sont égales. La détermination par dosage de la concentration en OH^- permet donc d'accéder à la concentration en **A** à chaque instant :

$$[A] = [\text{OH}^-] = a$$

Le dosage est basé sur la réaction acido-basique, dont le bilan est présenté ci-dessous :

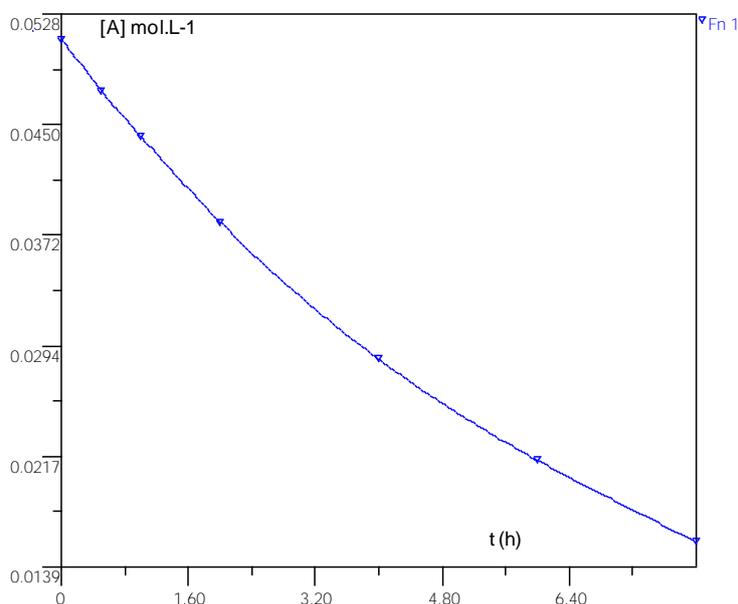


L'équivalence du dosage détecte le moment où on a ajouté la quantité exacte de réactif titrant pour que les ions hydroxyde OH^- aient totalement disparus. On peut donc écrire la relation suivante :

$$2,5 \cdot 10^{-5} x = 0,5 \cdot 10^{-3} a$$

$$[A] = [\text{OH}^-] = a = 0,005x$$

L'évolution de la concentration en A ou OH^- en fonction du temps est donc la suivante :



On utilisera la méthode d'intégration, en supposant successivement que la réaction admet un ordre global 1, 2 puis 0 pour déterminer l'ordre global de cette réaction ainsi que la constante cinétique correspondante et le temps de demi-réaction.



C'est une réaction de **substitution nucléophile monomoléculaire $\text{S}_{\text{N}}1$** .

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$ avec $a + b = 1$.

Les conditions stœchiométriques impliquent alors : $v = k [\text{A}]$.

Il faut donc intégrer l'équation différentielle : $-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$

équation à variables séparables

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

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

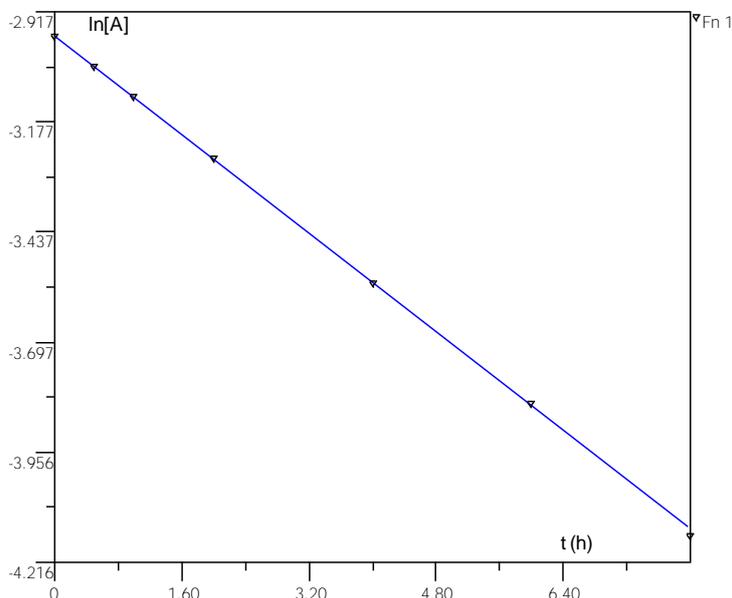
$$[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-k t)$$

On trace $\ln[A] = f(t)$:

- * **Si on obtient une droite**, la réaction admet un ordre 1 par rapport à A et la pente de la droite est l'opposé de k.
- * **Si on n'obtient pas de droite**, la réaction n'admet pas d'ordre 1.



La droite tracée a pour équation $\ln[A] = -0,145t + 2,975$.

On peut aussi faire une régression linéaire, qui permet d'obtenir la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite avec un coefficient de corrélation.

La réaction admet donc un ordre 1 et $k = 0,145 \text{ h}^{-1}$.

Remarque : On peut utiliser une autre méthode pour intégrer **l'équation différentielle du premier ordre sans second membre**. On sait que la solution est de la forme :

$$[A] = \alpha \exp(-kt)$$

Pour déterminer α , on utilise les conditions initiales :

$$\text{à } t = 0 \text{ s, } [A] = [A]_0 = \alpha \exp(0) = \alpha$$

Cas de l'ordre 2.

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k [A]^2$.

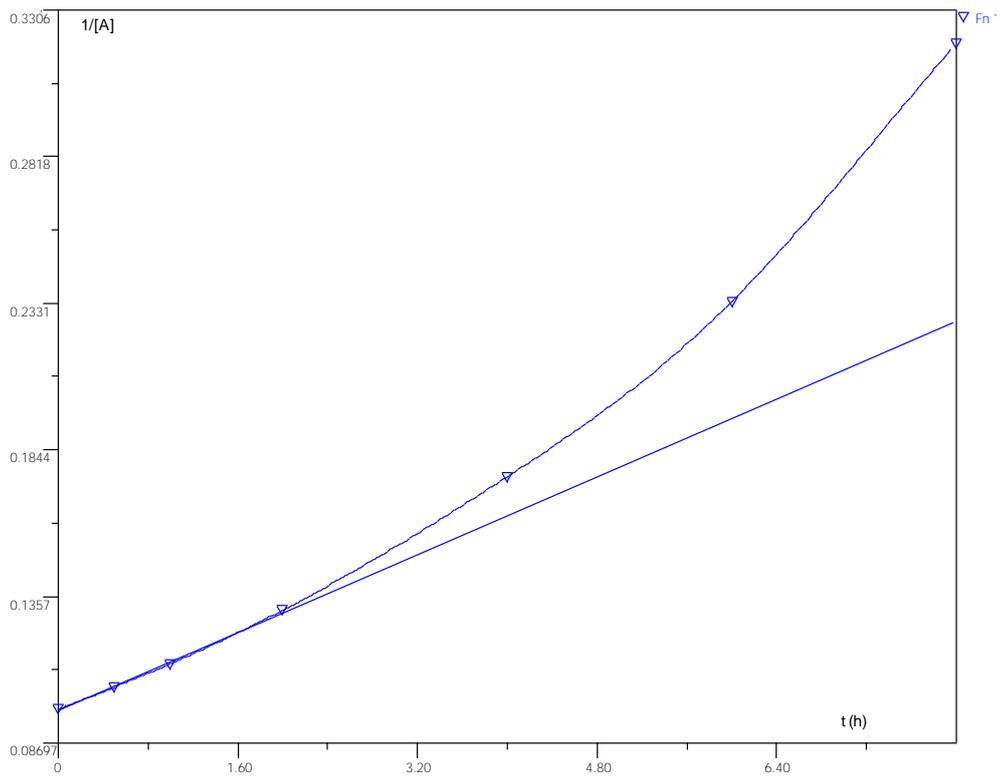
Il faut donc intégrer l'équation différentielle à variables séparables : $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{[A]^2} &= k dt \\ \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} &= k \int_0^t dt \\ \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} &= kt \end{aligned}$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

On trace $1/[A] = f(t)$:

- * **Si on obtient une droite**, la réaction admet un ordre 2 par rapport à A et la pente de la droite est k.
- * **Si on n'obtient pas de droite**, la réaction n'admet pas d'ordre 2.



Les points ne sont pas alignés donc cette réaction n'admet pas d'ordre 2.

Cas de l'ordre 0.

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k$.

Il faut donc intégrer l'équation différentielle : $-\frac{d[A]}{dt} = k$

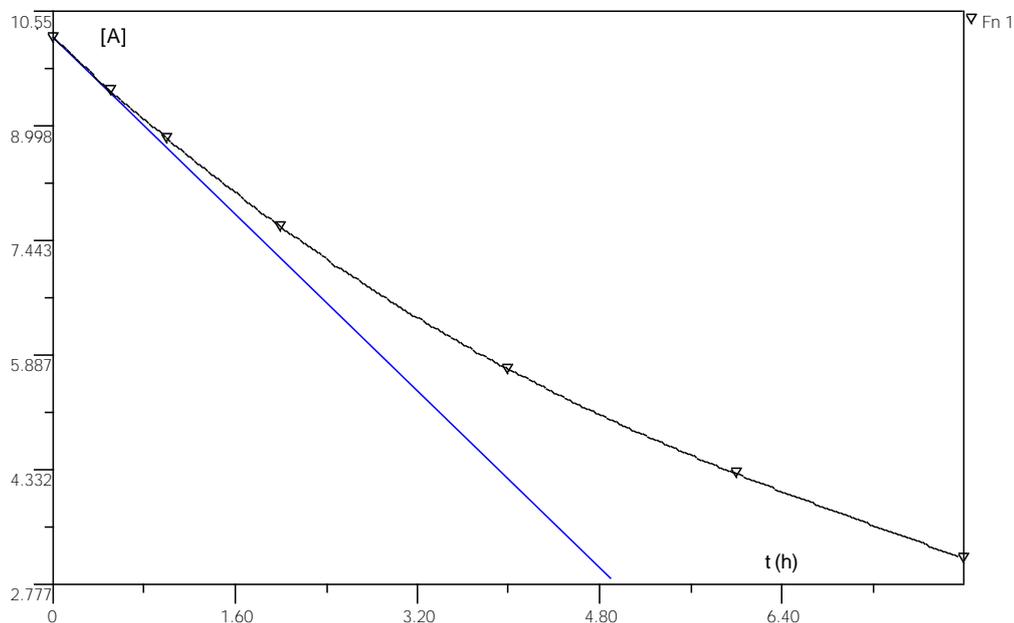
$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] = k \int_0^t dt$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$

On trace $[A] = f(t)$:

* **Si on obtient une droite**, la réaction admet un ordre 0 par rapport à A et la pente de la droite est -k.

* **Si on n'obtient pas de droite**, la réaction n'admet pas d'ordre 0.



Les points ne sont pas alignés donc cette réaction n'admet pas d'ordre 0.

Remarque : on peut procéder ainsi pour n'importe quel ordre n différent de 1. La relation linéaire est alors :

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Le fait de ne pas avoir formulé la bonne hypothèse n'implique pas que la réaction n'admet pas d'ordre mais seulement que la valeur d'ordre choisie n'est pas la bonne. Cette méthode ne permet donc pas de montrer qu'une réaction n'admet pas d'ordre.

c- Méthode des temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif initial est consommé.

Cette méthode ne nécessite pas forcément d'avoir une idée à priori de l'ordre, puisqu'il y a au maximum deux hypothèses à faire, l'ordre 1 et l'ordre différent de 1.

Cas de l'ordre 1: A → B

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k [A]$.

On a démontré précédemment que la résolution de $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ donne :

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Pour le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ on a donc :

$$[A] = [A]_0/2$$

soit :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

On étudie donc $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A.

* **Si ce temps ne varie pas** alors la réaction admet un ordre 1 et on déduit k en divisant $\ln 2$ par le temps de demi réaction.

* **Si ce temps dépend de la concentration initiale en A** alors la réaction n'est pas d'ordre 1.

Remarque : si les données montrent une variation du temps de demi-réaction avec la concentration initiale, alors ce n'est pas la peine de perdre du temps à faire l'hypothèse d'ordre 1.

Cas de l'ordre n ≠ 1: 2 A → B

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k [A]^n$ avec $n \neq 1$.

On peut démontrer que la résolution de $-\frac{d[A]}{2dt} = k[A]^n$ donne :

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = 2(n-1)kt + \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Pour le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ on a donc :

$$[A] = [A]_0/2$$

soit :

$$\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1}} = 2(n-1)kt_{1/2}$$

Soit on se doute de la valeur de n et on trace $t_{1/2} = f(1/[A]_0^{n-1})$

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre n et on déduit k à l'aide de la pente de cette droite.

* **Si on obtient pas de droite** alors la réaction n'est pas d'ordre n.

Soit on n'a aucune idée de la valeur de n. On peut alors écrire :

$$\ln t_{1/2} = (1-n) \ln[A]_0 + \ln \frac{2^{n-1} - 1}{n-1} - \ln 2k$$

On trace alors $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$:

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre n, la pente de la droite est (1-n) et on déduit k à l'aide de l'ordonnée à l'origine de cette droite.

* **Si on obtient pas de droite** alors la réaction n'admet pas d'ordre différent de 1.

Exemple : temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.

d- Méthode d'isolement ou de dégénérescence de l'ordre.

Cette méthode est aussi appelée méthode d'Ostwald.

Plus qu'une méthode c'est un type de conditions initiales, permet de déterminer les ordres partiels en la combinant avec les trois méthodes précédentes. On s'arrange dans cette méthode pour réaliser une expérience au cours de laquelle une seule des concentrations intervenant dans la loi de vitesse a une variation non négligeable. On met tous les réactifs en excès sauf un.

Soit une réaction quelconque : $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow \dots$

Hypothèse : cette réaction admet un ordre et sa vitesse s'écrit donc $v = k[A]^a[B]^b[C]^c$

On travaille dans des conditions expérimentales pour lesquelles B et C sont en gros excès par rapport à A. On négligera donc les variations des concentrations de B et C au cours de l'expérience. En effet :

$$[B] = [B]_0 - \frac{\beta}{\alpha}([A]_0 - [A]) \approx [B]_0$$

$$[C] = [C]_0 - \frac{\gamma}{\alpha}([A]_0 - [A]) \approx [C]_0$$

La loi de vitesse hypothétique s'écrit donc maintenant :

$$v = k [B]_0^b [C]_0^c [A]^a = k' [A]^a \text{ où } k' \text{ est une constante apparente}$$

On applique alors une des méthodes précédentes (différentielles, d'intégration, des temps de demi-réaction) à ces conditions expérimentales initiales et on détermine ainsi si c'est possible a et k'.

On pourra ensuite appliquer cette méthode pour déterminer b et k'', puis c et k''', le principe étant toujours le même.

e- Méthode des vitesses initiales.

Ceci est une méthode utilisable pour des réactions pas trop rapides. Cette méthode permet d'obtenir les ordres partiels initiaux directement. Ces ordres partiels peuvent être différents des ordres courant mais cela donne déjà une bonne idée.

Hypothèse : La réaction $A + B \rightarrow C + D$ admet un ordre initial. On peut donc écrire :

$$v_0 = k_0 [A]_0^{a_0} [B]_0^{b_0}$$

$$\log v_0 = a_0 \log[A]_0 + b_0 \log[B]_0 + \log k_0$$

Expérimentalement on mesure v_0 pour différentes valeurs de la concentration initiale en A celle de B étant fixe, puis pour différentes valeurs de la concentration initiale en B celle de A étant fixe.

On trace $\log v_0 = f(\log [A]_0)$ pour la première série de mesures :

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre initial par rapport à A, cet ordre étant la pente de la droite tracée. L'ordonnée à l'origine donne une relation entre l'ordre initial de B et la constante cinétique.

* Si on n'obtient pas de droite alors la réaction n'admet pas d'ordre initial par rapport à A.

On trace $\log v_0 = f(\log [B]_0)$ pour la première série de mesures :

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre initial par rapport à B, cet ordre étant la pente de la droite tracée. L'ordonnée à l'origine donne une relation entre l'ordre initial de A et la constante cinétique.

* Si on n'obtient pas de droite alors la réaction n'admet pas d'ordre initial par rapport à A.

Les deux ordonnées à l'origine permettent d'obtenir alors la constante cinétique.

La plupart des réactions admettent un ordre initial, et parmi celles-ci les plus complexes n'admettent pas d'ordre courant.

III- Influence de la température sur la vitesse de réaction.

1- Loi d'Arrhénius.

Il a été constaté que dans la plupart des cas lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augmente aussi. En général une élévation de 10°C multiplie la vitesse de réaction par un facteur 1,5 à 3.

Une loi empirique relative à ce phénomène a été obtenue. C'est la **loi d'Arrhénius** :

Pour une réaction admettant une constante cinétique, la dépendance en température de cette constante s'exprime selon :

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

A : facteur préexponentiel ; a les mêmes unités que k.

E_a : énergie d'activation de la réaction en $J.mol^{-1}$ ou $kJ.mol^{-1}$.

R : constante des gaz parfaits.

T : température en K.

Nous verrons plus tard une interprétation microscopique de cette énergie d'activation.

2- Vérification expérimentale.

On étudie une réaction et sa loi de vitesse à différentes températures, la température étant le seul paramètre changé pour le système. On mesure k dans chaque cas.

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

On trace $\ln k = f(1/T)$. L'obtention d'une droite permet de vérifier la validité de la loi d'Arrhénius et les caractéristiques de la droite permettent d'obtenir l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel.

Ordonnée à l'origine = $\ln A$

Pente = $-E_a/R$

Pour la réaction $CH_3I + C_2H_5ONa \rightleftharpoons CH_3OC_2H_5 + NaI$, on a établi les résultats expérimentaux suivants (k étant la constante de vitesse de cette réaction) :

$\theta(^{\circ}C)$	0	6	18	24	30
$10^5 k (mol^{-1}.L.s^{-1})$	5,60	11,8	48,8	100	208

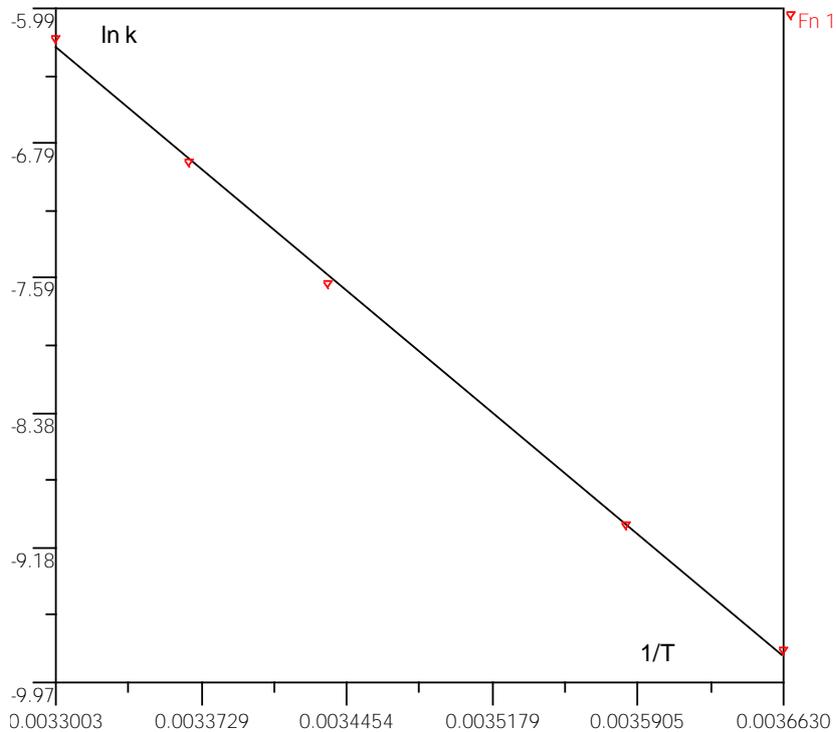
Les unités de k nous renseignent sur l'**ordre global** de cette réaction qui est **2**.

Par ailleurs pour vérifier la loi d'Arrhénius, il faut linéariser cette loi :

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

On trace $\ln k = f(1/T)$:



La loi d'Arrhénius est donc validée, et on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln A = 26,47$ et de pente $-E_a/R = -9905$.

$$\text{donc } E_a = 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque : La réaction d'oxydation du monoxyde d'azote semble avoir une énergie d'activation négative car sa vitesse diminue quand la température augmente !!!!



Une explication de ce phénomène sera donnée lors de l'interprétation microscopique des réactions.

On trouve parfois une loi d'Arrhénius sous forme différentielle ou locale utile si l'énergie d'activation n'est pas une constante :

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

IV- Influence de la pression.

Soit la réaction en phase gazeuse homogène de décomposition thermique du méthoxyméthane :



Si cette réaction admet un ordre, on peut écrire : $v = k [A]^a$ en notant A le méthoxyméthane. On a donc en supposant que les gaz sont parfaits :

$$v = k[A]^a = k \left(\frac{P_a}{RT} \right)^a = k' P_A^a$$

$$k' = \frac{k}{(RT)^a}$$

La pression est donc un facteur cinétique. Si la pression partielle de gaz A augmente la vitesse augmente. Cette augmentation de pression partielle peut être due à une modification de la composition du système (ajout de A) ou à une augmentation de la pression totale sans modification de composition (diminution du volume réactionnel à température constante).

On peut aussi définir une vitesse de réaction par rapport aux pressions (à ne faire que si c'est demandé dans le cadre du problème étudié) :

$$v_p = \frac{1}{\nu_i} \frac{dP_i}{dt} = RTv$$

Le suivi de la pression en fonction du temps est souvent utilisé pour suivre une cinétique de réaction en phase gazeuse. Pour vérifier l'hypothèse cinétique, on cherche alors la relation entre P et t qui en découle. Sur l'exemple de la réaction précédente cela donnerait avec une hypothèse d'ordre 1 :

	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	\rightarrow	CH_4	+	CO	+	H_2	total gaz
Initial	n_0		0		0		0	n_0
t quelconque	n		$n_0 - n$		$n_0 - n$		$n_0 - n$	$3n_0 - 2n$

L'hypothèse cinétique conduit à : $\ln[\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \ln[\text{CH}_3\text{OCH}_3]_0 - kt$

$$P = \frac{(3n_0 - 2n)RT}{V} = 3P_0 - 2[\text{CH}_3\text{OCH}_3]RT$$

La loi des gaz parfaits donne :

$$[\text{CH}_3\text{OCH}_3] = \frac{3P_0 - P}{2RT}$$

$$\ln(3P_0 - P) = \ln(2P_0) - kt$$

On trace donc $\ln(3P_0 - P)$ en fonction de t et si une droite est obtenue alors cela valide l'hypothèse mécanistique.

V- Conclusion.

Tout ce qui a été étudié provient d'une étude macroscopique des vitesses de réactions.

L'étude des vitesses de réactions extrêmement rapides pose des problèmes qui sont résolus petit à petit par les progrès réalisés en techniques de mesure sur des temps de plus en plus courts.

Les facteurs cinétiques étudiés ici sont la concentration et la température. Ceci n'est pas exhaustif, il y a aussi la pression pour les réactions en phase gazeuse, l'intensité lumineuse pour les réactions photochimiques, l'emploi d'un catalyseur (catalyse acide, basique, redox, catalyse enzymatique avec le modèle de Michaelis-Menten, catalyse homogène et hétérogène,...)

Nous allons maintenant étudier ce qui se passe au niveau microscopique lors d'une réaction. La validation des modèles microscopiques découlera de la cohérence avec les résultats des études macroscopiques.

On postulera donc un mécanisme (traduction en équation de ce qui se passe au niveau microscopique), la loi de vitesse correspondante sera alors déterminée à partir de ce mécanisme et on comparera le résultat avec la loi cinétique expérimentale.