

Cinétique chimique

Chapitre 6.1 : Cinétique formelle, aspect macroscopique de la cinétique

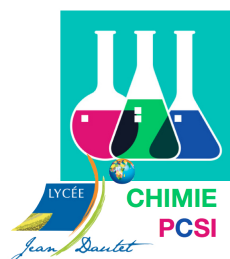
Chapitre 6.2 : Introduction à la cinétique en réacteur ouvert

Chapitre 7 : Mécanismes réactionnels, aspect microscopique de la cinétique



Cours de chimie de première période de PCSI





Cinétique formelle : évolution temporelle d'un système chimique

Le Plan du cours

Chapitre 6

Cinétique formelle

I – VITESSES D'UNE REACTION CHIMIQUE	6
1. ECRITURE DE REACTION	6
2. AVANCEMENT ξ «QSI »	7
3. SYSTEME ETUDIE ET DIFFERENTES DEFINITIONS	7
3.1. VITESSE INSTANTANEE DE FORMATION ET DE DISPARITION DE B_i	7
3.2. VITESSE DE REACTION v_R DE LA REACTION $0 = \sum \nu_i A_i$	9
3.3. VITESSE VOLUMIQUE OU VITESSE SPECIFIQUE v DE LA REACTION $0 = \sum \nu_i A_i$	10
4. REACTION AVEC OU SANS ORDRE ; ORDRE PARTIEL ET GLOBAL - ORDRE INITIAL ET COURANT	11
4.1. ORDRE PARTIEL ET GLOBAL D'UNE REACTION	11
4.2. LOI DE VAN'T HOFF	11
4.3. ORDRE INITIAL ET ORDRE COURANT	12
II – INFLUENCE DU FACTEUR CINETIQUE TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE LA REACTION	13
1. LOI D'ARRHENIUS	14
2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION E_a	14
4. EFFETS DE LA TEMPERATURE ; EXEMPLES EN CHIMIE ET DANS LA VIE COURANTE	18

III - ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ORDRE SIMPLE : ETUDE DU FACTEUR CINETIQUE CONCENTRATION	19
1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	19
2. METHODE DIFFERENTIELLE	20
2.1. PRINCIPE DE LA METHODE	20
2.2. APPLICATION DE LA METHODE AUX VITESSES INITIALES	20
3. METHODE INTEGRALE	22
3.1. REACTION D'ORDRE 0.	22
3.2. REACTION D'ORDRE 1.	23
3. REACTION D'ORDRE 2.	27
4. DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS : METHODE DE LA DEGENERESCENCE DE L'ORDRE, OU METHODE D'ISOLEMENT D'OSTWALD	33
4.1. PRINCIPE DE LA METHODE	33
4.2. EXEMPLE : DECOMPOSITION D'UN COMPLEXE DES IONS CUIVRE(II)	33
IV CONCLUSION	37

Nous poursuivons **l'étude de l'évolution temporelle** d'un système chimique, entamée l'année dernière en Terminale S, où les notions de facteurs cinétiques d'une part et de suivis cinétiques ont été introduits.

D'une manière très générale, la cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence de quelques facteurs cinétiques sur la vitesse d'une réaction : quelle est l'influence de la température ou de la concentration des réactifs sur la vitesse de la réaction étudiée ? Comment étudier la vitesse de cette réaction ? Voilà ce que nous allons étudier...

I – VITESSES D'UNE REACTION CHIMIQUE	6
1. ECRITURE DE REACTION	6
2. AVANCEMENT ξ «QSI»	7
3. SYSTEME ETUDIE ET DIFFERENTES DEFINITIONS	7
3.1. VITESSE INSTANTANEE DE FORMATION ET DE DISPARITION DE B_i	7
3.2. VITESSE DE REACTION v_R DE LA REACTION $0 = \sum \nu_i A_i$	9
3.3. VITESSE VOLUMIQUE OU VITESSE SPECIFIQUE v DE LA REACTION $0 = \sum \nu_i A_i$	10
4. REACTION AVEC OU SANS ORDRE ; ORDRE PARTIEL ET GLOBAL - ORDRE INITIAL ET COURANT	11
4.1. ORDRE PARTIEL ET GLOBAL D'UNE REACTION	11
4.2. LOI DE VAN'T HOFF	11
3.3. ORDRE INITIAL ET ORDRE COURANT	12
II – INFLUENCE DU FACTEUR CINETIQUE TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE LA REACTION	13
1. LOI D'ARRHENIUS	14
2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION E_A	14
3. EFFETS DE LA TEMPERATURE ; EXEMPLES EN CHIMIE ET DANS LA VIE COURANTE	18
III - ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ORDRE SIMPLE : ETUDE DU FACTEUR CINETIQUE CONCENTRATION	19
1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	19
2. METHODE DIFFERENTIELLE	20
2.1. PRINCIPE DE LA METHODE	20
2.2. APPLICATION DE LA METHODE AUX VITESSES INITIALES	20
3. METHODE INTEGRALE	22
3.1. REACTION D'ORDRE 0.	22
3.1.1. schéma cinétique et équation différentielle	22
3.1.2. résolution de l'équation différentielle	22
3.1.3. temps de demi-réaction	22
3.1.4. unité de la constante de vitesse k	22
3.2. REACTION D'ORDRE 1.	23
3.2.1. schéma cinétique et équation différentielle	23
3.2.2. résolution de l'équation différentielle	23
3.2.3. temps de demi-réaction	24
3.2.4. unité de la constante de vitesse k	24
3. REACTION D'ORDRE 2.	27
3.3.1. schéma cinétique et équation différentielle	27

3.3.2. résolution de l'équation différentielle	28
3.3.3. temps de demi-réaction	28
3.3.4. unité de la constante de vitesse k	28
4. DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS : METHODE DE LA DEGENERESCENCE DE L'ORDRE, OU METHODE D'ISOLEMENT D'OSTWALD	33
4.1. PRINCIPE DE LA METHODE	33
4.2. EXEMPLE : DECOMPOSITION D'UN COMPLEXE DES IONS CUIVRE(II)	33
<u>IV CONCLUSION</u>	<u>37</u>

CINETIQUE FORMELLE



Objets et objectifs de ce chapitre consacré à la cinétique formelle

- Etudier **la vitesse d'une réaction chimique** qui rend compte de la transformation chimique de réactifs en produits.
- Etudier la dépendance en temps de la concentration des espèces participant à la réaction, ceci grâce à **l'établissement de lois de vitesse** (obtenues par la résolution d'équations différentielles).
- Etudier **l'influence de quelques facteurs** sur la vitesse de réaction (comme l'influence de la température ou la concentration des réactifs).

I – Vitesses d'une réaction chimique

1. Ecriture de réaction

Toute transformation, ou réaction, chimique peut être décrite par une équation-bilan écrite sous la forme symbolique :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

Le signe « = » traduit ici la transformation des réactifs en produits, mais ne renseigne en rien sur le caractère limité ou total de la transformation.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent que chaque « ν_i » représente le nombre stoechiométrique algébrique de A_i (positif pour les produits et négatif pour les réactifs)

2. Avancement ξ «qsi»

L'avancement ξ de la réaction est défini ainsi :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

ν_i : nombre stoechiométrique algébrique

$$n_{Ai}(t) = n_{Ai}(0) + \nu_i \cdot \xi$$

$n_{Ai}(0)$: nombre de mole initial de A_i

$n_{Ai}(t)$: nombre de mole de A_i à l'instant t

- ν_i est un nombre **positif** si A_i est un **produit** de la réaction
- ν_i est un nombre **négalif** si A_i est un **réactif** de la réaction.

Rem : « ξ » - « **qsi** » (x grec) désigne l'avancement de la réaction, il est directement lié à l'équation-bilan qui décrit la réaction chimique. L'avancement s'exprime en *mol*.

3. Système étudié et différentes définitions

3.1. Vitesse instantanée de formation et de disparition de B_i

Le système est **fermé** (c'est à dire qu'il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur), il est constitué d'une **seule phase** (par exemple, une phase aqueuse, ou bien une phase gazeuse) et sa **composition est uniforme** (la même en tout point du réacteur) et B_i participe à une réaction à l'intérieur de ce réacteur.

On définit : ■ la **vitesse de formation** de B_i :

$$v_f(B_i) = + \frac{dn(B_i)}{dt}$$

■ la **vitesse de disparition** de B_i :

$$v_d(B_i) = - \frac{dn(B_i)}{dt}$$

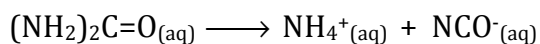
On remarque :

Inconvénients

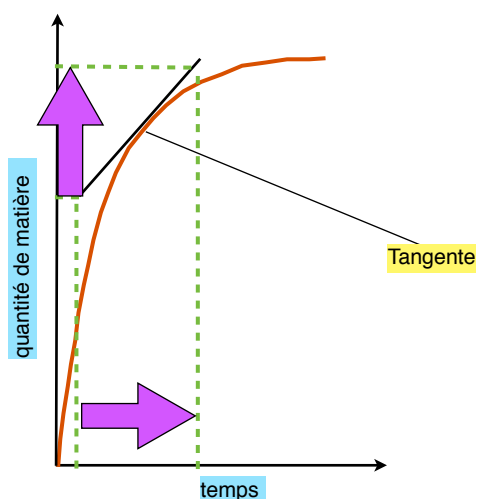
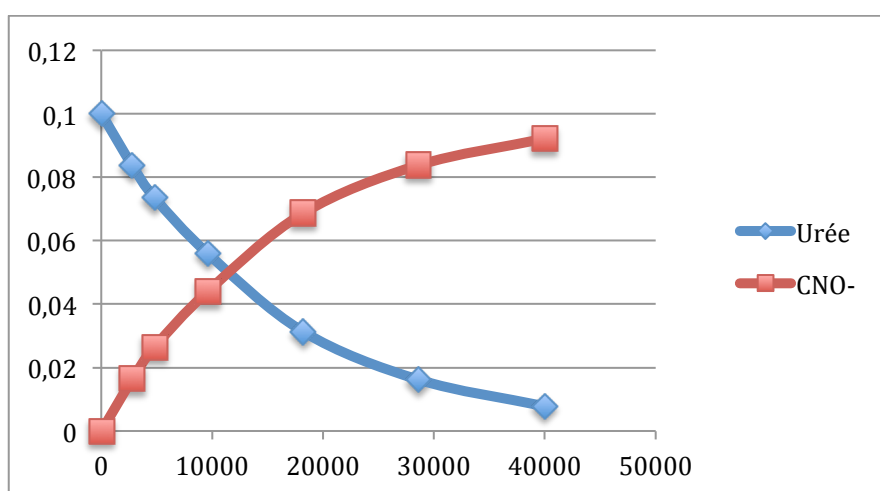
- Unité de v_d ou v_f : en mol.s^{-1} : c'est une **grandeur extensive**, sa valeur dépend des quantités de matière de B_i .
- Chaque vitesse est relative à une seule espèce B_i .

- v_d ou v_f sont positives ou négatives suivant B_i (réactif ou produit ?).
- v_d ou v_f sont indépendantes de l'équation-bilan (voire des équations-bilans) de réaction qui rend compte de la transformation.

Illustration : en milieu aqueux, l'urée $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ se transforme en ion NH_4^+ et NCO^- :



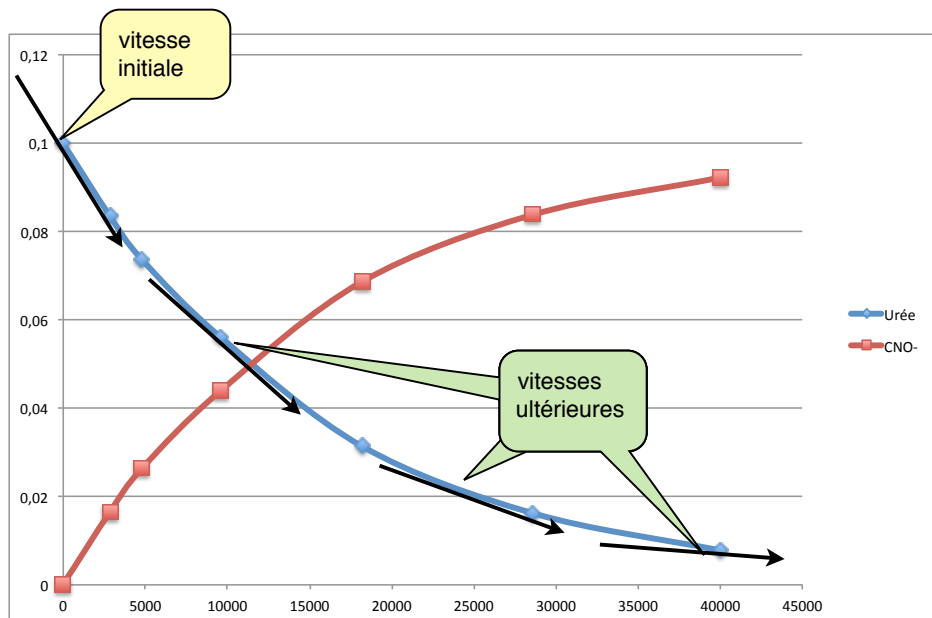
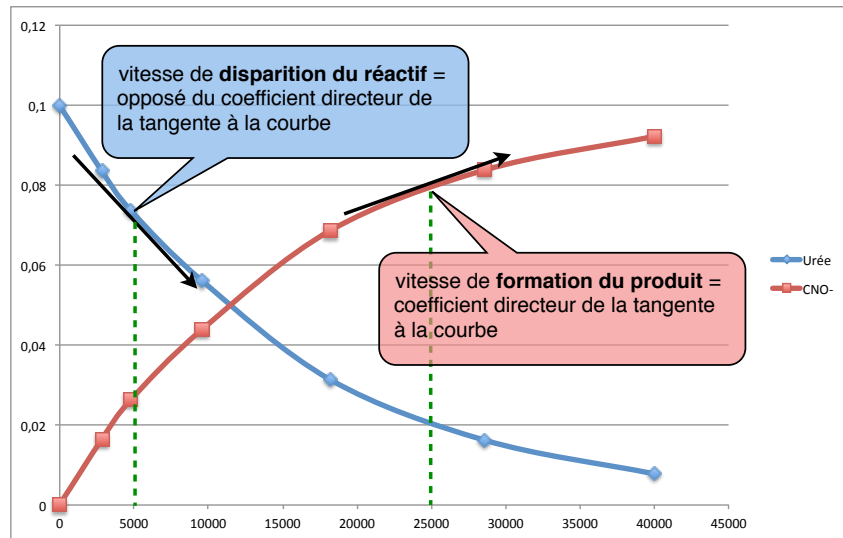
t / min	n(Urée)/mol	n(NCO ⁻)/mol
0	0,1	0
2818	0,0836	0,0164
4800	0,0736	0,0264
9600	0,056	0,044
18220	0,0313	0,0687
28600	0,0162	0,0838
40000	0,0078	0,0922



Pour calculer la vitesse instantanée d'une réaction, nous traçons la tangente à la courbe à l'instant cherché puis nous calculons la pente de cette tangente.

Pour calculer la pente, nous prenons deux points A et B et nous évaluons la variation de quantité de matière Δn correspondant à la variation de temps Δt .

La pente s'obtient par le calcul $\Delta n / \Delta t$



3.2. Vitesse de réaction v_R de la réaction $0 = \sum v_i A_i$

Dans le réacteur, la transformation des réactifs a lieu au cours d'une réaction unique, décrite par l'équation-bilan de réaction :

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

On appelle **vitesse de réaction** la **dérivée temporelle de l'avancement** :

$$v_R = \frac{d\xi}{dt}$$

On remarque :

Avantages

- v_R s'exprime en mol.s^{-1} : c'est toujours une grandeur extensive.
- v_R ne dépend pas de l'espèce B_i choisie.
- v_R dépend de l'écriture de la réaction : v_R est associée à une équation-bilan.

Lien entre v_R et v_f et v_d :

$$v_R = (1/v_i) \cdot dn(A_i)/dt = (1/v_i) \cdot v_f = - (1/v_i) \cdot v_d$$

3.3. Vitesse volumique ou vitesse spécifique v de la réaction $0 = \sum v_i A_i$

Le réacteur est **fermé**, la composition **uniforme**, et il n'y a qu'une **seule réaction** : $0 = \sum v_i A_i$

On définit la **vitesse volumique**, ou vitesse spécifique, qui est indépendante de la taille (extensivité) du réacteur :

$$v = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(A_i)}{dt} = \frac{1}{V} \cdot d\xi/dt$$

Cette vitesse volumique ou spécifique s'exprime en **mol.L⁻¹.s⁻¹** : elle ne dépend pas des quantités de matière (de la taille du réacteur) (grandeur intensive).

Si de plus la transformation a lieu dans **un réacteur de volume V constant** (conditions isochores), alors :

$$v = (1/v_i) \cdot (1/V) \cdot dn(A_i)/dt = (1/v_i) \cdot d(n(A_i)/V)/dt$$

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

C'est cette expression de la vitesse v que nous utiliserons dans toute la suite.

Cette vitesse de réaction dépend de l'écriture de la réaction : elle est associée à l'équation-bilan $0 = \sum v_i A_i$

4. Réaction avec ou sans ordre ; ordre partiel et global - ordre initial et courant

4.1. ordre partiel et global d'une réaction

La réaction étudiée est décrite par l'équation-bilan de réaction :

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

La température T est constante.

La **loi de vitesse** exprime la relation qui lie la vitesse $v(t)$ aux concentrations des espèces à la date t. **Une loi de vitesse s'établit à partir d'expériences.**

L'expérience montre que, pour de nombreuses réactions, la **loi de vitesse** est une fonction monôme des concentrations, de la forme :

$$v(t) = k.[A]^{q_A}[B]^{q_B} \dots$$

où A et B sont des réactifs, (plus rarement des produits, parfois d'autres espèces présentes comme un catalyseur).

- $v(t)$ est une fonction monôme des concentrations.
- k est une constante appelée **constante de vitesse de la réaction**. Elle est constante à température constante. Elle ne dépend pas des concentrations.

■ q_A et q_B sont des nombres entiers ou non, positifs, nuls ou négatifs.

■ **q_A est l'ordre partiel de la réaction par rapport à A et q_B est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B.**

■ La somme $q_A + q_B + \dots$ est appelée **ordre global de la réaction**.

■ Rem 1 : v s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et par conséquent, il apparaît que la constante de vitesse k est dimensionnée et que **l'unité d'une constante de vitesse k dépend de l'ordre global de la réaction.**

Ainsi : unité de k lorsque :

- L'ordre de la réaction est égal à 1 : k s'exprime en $(\text{temps})^{-1} : \text{s}^{-1}, \text{min}^{-1}, \dots$,
- L'ordre de la réaction est égal à 2 : k s'exprime en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ (par

exemple)

■ Rem 2 : il y a des réactions dont la loi cinétique est complexe et dans ce cas, la réaction n'a pas d'ordre.

4.2. Loi de Van't Hoff

■ La réaction étudiée est décrite par l'équation-bilan de réaction : $0 = \sum_i \nu_i A_i$

- La température T est constante.

Une réaction suit la loi de Van't Hoff lorsque l'ordre partiel de chacun des réactifs est égal à son nombre stoechiométrique

quelque soit A_i réactif, $q_{Ai} = |v_i|$.



The Nobel Prize in Chemistry 1901

"in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the laws of chemical dynamics and osmotic pressure in solutions"

« pour la découverte des lois de la dynamique chimique et de la pression osmotique dans les solutions ».

Jacobus Henricus VAN'T HOFF 1852-1911

Chimiste néerlandais

1^{er} prix Nobel de chimie en 1901

3.3. ordre initial et ordre courant

■ Ordre **courant** = ordre global de la réaction à la date t.

■ Ordre **initial** = ordre global au tout début de la réaction, au voisinage de t=0.

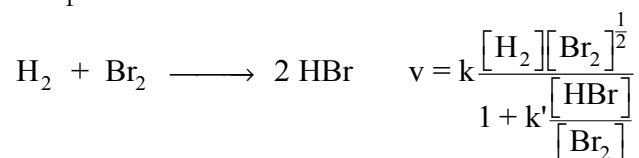
Application 2				
Préciser les ordres partiels et l'ordre global de chacune des réactions suivantes				
Réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	Ordre partiel par rapport à :		Ordre global de la réaction
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$	$v = k.[H_2][I_2]$	H_2 1	I_2 1	2
$2 NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$	$v = k.[NO]^2[O_2]$	NO 2	O_2 1	3
$CH_3CHO_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)}$	$v = k.[CH_3CHO]^{3/2}$	CH_3CHO 3/2		3/2
$Cl_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow Cl_2CO_{(g)}$	$v = k.[Cl_2]^{3/2}[CO]$	Cl_2 3/2	CO 1	5/2
$tBuCl + HO^- \rightarrow tBuOH + Cl^-$	$v = k.[tBuCl]$	$tBuCl$ 1	HO^- 0	3/2

Rem : tBu représente le groupe *tertiobutyle* : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

Application 3



Bodenstein étudia au début du siècle la synthèse du bromure d'hydrogène en phase gazeuse à partir de dihydrogène et de dibrome. Il montra expérimentalement que la vitesse de cette réaction obéissait à la loi cinétique complexe suivante :



1. La réaction a-t-elle un ordre initial ? Si oui, préciser sa valeur



2. La réaction a-t-elle un ordre courant ordre courant de la réaction ?

Solution

II – Influence du facteur cinétique température sur la vitesse de la réaction

Des paramètres qui agissent sur la vitesse d'une réaction sont des **facteurs cinétiques**. Citons :



La température T



Les concentrations



Les catalyseurs



L'éclairement...

1. Loi d'Arrhénius

Expérimentalement, dans la plupart des cas, la vitesse d'une réaction augmente lorsque la température T augmente.

Cette observation quasi-générale est due à la dépendance de la constante de vitesse en température : $k = k(T)$.

Empiriquement, sur des domaines de températures restreints, la loi d'Arrhénius établit la variation de k en fonction de T :



forme dérivée :

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

forme intégrée :

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$



The Nobel Prize in Chemistry 1903

"in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation"

Svante ARRHENIUS 1859-1927
Chimiste suédois

prix Nobel de chimie en 1903
« pour les services rendus à l'avancement de la chimie par sa théorie de dissociation des électrolytes »

- E_a = énergie d'activation, indépendante de la température T : c'est une énergie molaire qui s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. E_a est positive
- R = constante des gaz parfaits
- T = température en kelvin.
- A facteur préexponentiel.

2. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation E_a

On détermine la valeur de k dans des conditions identiques d'une expérience à l'autre, **seule la température variant de l'une à l'autre.**

◆ Si l'on a plus de deux valeurs de k à des températures différentes :

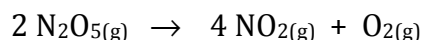
- 1) On réalise une série de mesures rassemblant $k = f(T)$
- 2) On linéarise l'ensemble des résultats expérimentaux en traçant $\ln(k) = f(1/T)$: la pente de la droite obtenue est égale à $-E_a/R$.

◆ Si l'on n'a que deux valeurs de la constante k à deux températures différentes :

On utilisera la forme intégrée de la loi d'Arrhénius.

Application 4

La constante de vitesse de la réaction



double quand on passe de 22,50°C à 27,47°C.

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution

◆ A $T_1 = 22,50 + 273,15 = 295,65 \text{ K}$,

$$k_1 = k$$

◆ A $T_2 = 27,47 + 273,15 = 300,62 \text{ K}$

$$k_2 = 2k$$

Utilisons :
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{2k}{k}\right) = -\frac{E_a}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{300,62} - \frac{1}{295,65}\right)$$

$$\ln(2) = -\frac{E_a}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{300,62} - \frac{1}{295,65}\right)$$

Réponse :

$$E_a = 103\,056 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

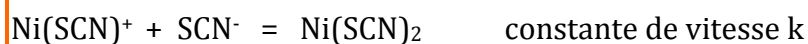
$$E_a = 103,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



: Préciser bien l'unité de la constante de vitesse.

Application 5

L'ion Ni^{2+} forme des *complexes* (composés chimiques généralement colorés) avec l'ion thiocyanate SCN^- ; on s'intéresse à un équilibre mettant en jeu deux complexes :



On a mesuré la constante de vitesse k à plusieurs températures différentes et les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

T en °C	19,7	25	30	33,5
k en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,66 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^5$	$2,21 \cdot 10^5$	$3,32 \cdot 10^5$



1. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction, soit en vous effectuant une représentation graphique, soit en effectuant une régression linéaire. Calculer également la valeur du facteur préexponentiel A.



2. Calculer la constante de vitesse à 40°C.

Données :

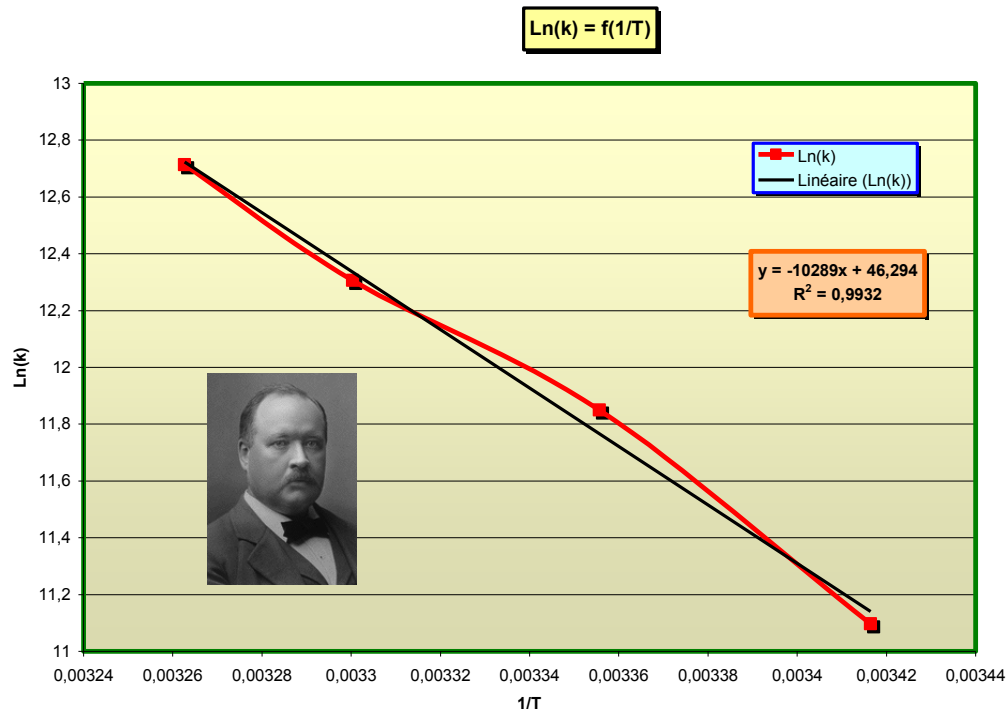
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $T / \text{K} = T / ^\circ\text{C} + 273$ (273,15 rigoureusement)

Solution

1°)

T en °C	19,7	25	30	33,5
k en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,66 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^5$	$2,21 \cdot 10^5$	$3,32 \cdot 10^5$
T en K	292,7	298	303	306,5
1/T	$3,42 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-3}$
Ln(k)	11,10	11,85	12,30	12,71

Traçons :



La droite a pour équation : $\ln k = -E_a/R.T + \ln A = -10\,289/T + 46,294$

D'où : $E_a/R = 10\,289$ $E_a = 10\,289.R = 85\,542,7 \text{ J.mol}^{-1}$

$E_a = 10\,289.R = 85\,542,7 \text{ J.mol}^{-1}$ $E_a = 10\,289.R = 85,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2°) Utilisons le résultat précédent :

à $40+273 = 313 \text{ K}$: $\ln k = -10\,289/313 + 46,294$

$\ln k = 13,42$ $k = 6,74.10^5 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$

Pour s'entraîner : Régression linéaire



Entrer les valeurs suivantes :

$1/T$	$3,42.10^{-3}$	$3,36.10^{-3}$	$3,30.10^{-3}$	$3,26.10^{-3}$
$\ln(k)$	11,10	11,85	12,30	12,71

Résultats donnés par la calculatrice : $y = a.x + b$

$a = -9795,9183$

$b = 44,6593877$

$r = -0,9945202$

3. Effets de la température ; exemples en chimie et dans la vie courante

 Pour bloquer cinétiquement une réaction, on peut faire subir au système en évolution un refroidissement rapide. La vitesse de la réaction devient alors très très faible. L'évolution est stoppée. On a effectué ce que l'on appelle une **trempe**. Au laboratoire, cette trempe consistera à rajouter de l'eau glacée (eau + glace pilée) au prélèvement effectué, afin de stopper l'évolution du système à l'instant t.

 La conservation des éléments dans un milieu très froid ralentit et bloque des réactions de décomposition.

 Dans l'industrie, le contrôle de la température dans un réacteur est primordial. Pour la synthèse de l'ammoniac par exemple, la température doit être maintenue voisine de 450°C. Les contraintes ne sont là pas uniquement cinétiques mais aussi thermodynamiques.

Application 6



La notice d'utilisation d'une colle à durcisseur (colle à deux composants entre lesquels a lieu une réaction) indique les temps de durcissements suivants :

24 h à 20°C et 4 h à 40°C

Quel est le temps de durcissement de cette colle à 60°C ?

Solution

$$T_1 = 273 + 20 = 293 \text{ K et } T_2 = 273 + 40 = 313 \text{ K}$$

La colle sèche 6 fois plus vite à 40° qu'à 20° : toutes choses égales par ailleurs, cela signifie que $k(40) = 6 \times k(20)$

$$\text{Ainsi, loi d'Arrhénius : } \ln(k(40)/k(20)) = - (E_a/R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln(k(40)/k(20)) = - (E_a/R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1) \quad \ln(6) = - (E_a/R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln(6) = - (E_a/8,314) \cdot (1/313 - 1/293) \quad E_a = 68\,308 \text{ J.mol}^{-1}$$

Reprenons la loi d'Arrhénius en utilisant $T_3 = 60 + 273 = 333 \text{ K}$:

$$\ln(k(60)/k(20)) = - (68\,308/R) \cdot (1/333 - 1/293) \quad \dots/\dots \quad \ln(k(60)/k(20)) = 3,37$$

$k(60)/k(20) = 29$ Il faut 29 fois moins de temps pour coller la pièce à 60° qu'il n'en faut à 40°

$$\text{Soit : } (24 \times 60)/29 = 49 \text{ min...et } 19 \text{ s !}$$

III - Étude de quelques réactions d'ordre simple : étude du facteur cinétique concentration

 L'objet de la cinétique formelle est l'établissement des lois de vitesse et celle des relations liant les concentrations au temps t.

 La cinétique formelle s'appuie sur le traitement de faits expérimentaux.

 On s'intéresse à la réaction du point de vue macroscopique.

1. Techniques expérimentales utilisées

Soit la réaction schématique $A \rightarrow B$. Expérimentalement, le plus souvent, l'on mesure une grandeur physique Y en fonction du temps ; ensuite, il faut établir la relation qui lie cette grandeur et la concentration en réactif A.

Voici quelques exemples de suivis de réaction par des **méthodes physiques** :

- mesure de la **conductivité** σ de solution, adaptée lorsqu'il y a des variations de quantités et de nature des ions *Voir fiche conductimétrie distribuée en TP*
- mesure du **pH** de la solution, si la réaction produit ou consomme des ions OH^- ou H_3O^+
- mesure de la **pression** ou du volume V de gaz, si un dégagement gazeux a lieu *Nous utiliserons l'équation d'état des gaz parfait $PV = nRT$ MAIS attention, on mesure souvent la pression TOTALE alors que l'on doit déterminer souvent la pression PARTIELLE d'un réactif : comment lier les deux ?*
- mesure d'une **absorbance** par suivi spectrophotométrique UV-visible, si une substance est colorée *Voir fiche spectrophotométrie distribuée en TP, on pense à la loi de Beer-Lambert*
- mesure du **pouvoir rotatoire** d'une solution, si une substance est optiquement active. *On pense à la loi de Biot*
-Voir exercices et travaux pratiques

Ces mesures précédents ont l'avantage de peu perturber le milieu réactionnel ; on pourra suivre également l'évolution d'une concentration en faisant des prélèvements

afin de doser une espèce X (prélèvement – trempe pour bloquer l'évolution à l'instant t – dosage) : c'est **une méthode chimique**.

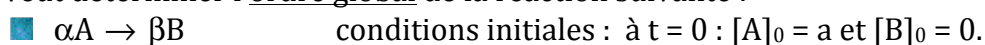
Après l'acquisition des données, il faut déterminer l'ordre de la réaction. Les méthodes exposées ci-après le permettent.

Dans toutes les expériences, la température T est constante.

2. Méthode différentielle

2.1. principe de la méthode

On veut déterminer l'ordre global de la réaction suivante :



On note **u** l'ordre de la réaction par rapport à A :

$$\text{Alors : } v = k \cdot [A]^u$$

Passons au logarithme népérien :

$$\text{D'où : } \mathbf{Ln} v = \text{Ln}(k[A]^u) = \mathbf{Ln} k + \mathbf{u} \text{ Ln}[A]$$

Alors :

$$\text{D'où : } \mathbf{Ln} v = \text{Ln}(k[A]^u) = \mathbf{Ln} k + \mathbf{u} \text{ Ln}[A]$$

2.2. application de la méthode aux vitesses initiales

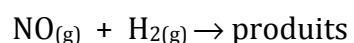
La méthode précédente est souvent utilisée avec les vitesses initiales.

■ On fait plusieurs expériences et l'on trace $\mathbf{Ln} v = f(\text{Ln}[A])$: on obtient une droite dont le coefficient directeur est l'ordre **u** : voir T.P.

Application 7



1. Déterminer la loi de vitesse pour la réaction suivante



à partir des vitesses initiales du tableau ci-dessous : utiliser pour cela la méthode différentielle appliquée aux vitesses initiales pour déterminer les ordres partiels **a** de la réaction par rapport à NO et **b** par rapport à H₂.

[H ₂] / mol.L ⁻¹	[NO] / mol.L ⁻¹	v ₀ / mol.L ⁻¹ .s ⁻¹
0.5	0.199	0.0425
0.5	0.375	0.156
0.361	0.5	0.200
0.256	0.5	0.137
0.184	0.5	0.099



2. Déterminer la constante de vitesse k.

Solution

1. Appelons *a* l'ordre partiel de la réaction par rapport à NO et *b* l'ordre partiel de la réaction par rapport à H₂ :

$$v_0 = k.[NO]_0^a [H_2]_0^b$$

Exprimons la vitesse initiale des deux premières expériences :

$$v_{0,1} = k.[0,199]^a [0,5]^b = 0,0425$$

$$v_{0,2} = k.[0,375]^a [0,5]^b = 0,156$$

$$v_{0,2} / v_{0,1} = (0,375/0,199)^a = (0,156/0,0425)$$

$$\ln(v_{0,2} / v_{0,1}) = a.\ln((0,375/0,199)) = \ln(0,156/0,0425)$$

$$a = 1,3 / 0,63 = 2,06 \quad : \quad a = 2$$

De même, en utilisant les dernières expériences : *b* = 1

$$\text{Ainsi : } v = k.[NO]_0^2 [H_2]_0^1$$

2. Déterminons la constante de vitesse k :

- ◆ Exp. 1 : k = 2,15
- ◆ Exp. 2 : k = 2,22
- ◆ Exp. 3 : k = 2,22
- ◆ Exp. 4 : k = 2,14
- ◆ Exp. 5 : k = 2,15

$$k = 2,18 \text{ mol}^{-2}.\text{L}^2.\text{s}^{-1} \quad \text{Attention à l'unité de k.}$$

3. Méthode intégrale

Dans cette méthode, on postule un ordre u et on intègre l'équation différentielle :
Les cas fréquents sont les cas suivants (*les seuls au programme*) : $u = 0, 1$ ou 2 .

3.1. Réaction d'ordre 0.

3.1.1. schéma cinétique et équation différentielle

■ $\alpha A \longrightarrow \beta B$ et à $t = 0$: $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = 0$.

■ Equation différentielle : $v = \frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k.[A]^0 = k$

3.1.2. résolution de l'équation différentielle

■ On sépare les variables : $d[A] = -\alpha.k.dt$

■ On intègre en posant bien les bornes d'intégration :

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

qui conduit à : $[A] - [A]_0 = -\alpha.k.t$

3.1.3. temps de demi-réaction

Noté $t_{1/2}$, c'est le temps t au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée :

En $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = [A]_{0/2}$:

$$\frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -\alpha.k.t_{1/2}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = \alpha.k.t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2.\alpha.k}$$

3.1.4. unité de la constante de vitesse k

k s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

✚ Réaction d'ordre 0 : voir exercice

```

File Edit View Format Style Axes Projection Animation Window Help
1.33, 2.41
> restart: ordre0:=-diff(A(t),t)=k;
> dsolve({ordre0},{A(t)});
> dsolve({ordre0,A(0)=alpha},{A(t)});
> A:=1-t;B:=1-A;
> plot({A,B},t=0..1, color=[green,red], title="réaction d'ordre 0");

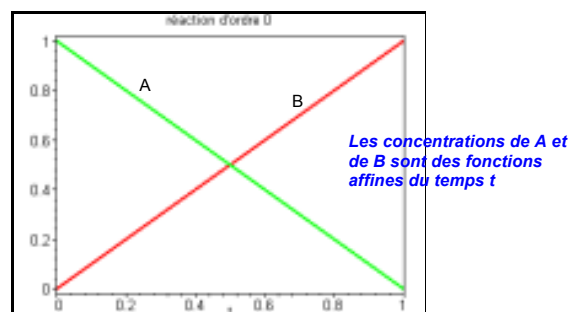
```

$$\text{ordre0} := -\left(\frac{\partial}{\partial t} A(t)\right) = k$$

$$A(t) = -k t + _C1$$

$$A(t) = -k t + \alpha$$

$$A := 1 - t$$

$$B := t$$


3.2. Réaction d'ordre 1.

3.2.1. schéma cinétique et équation différentielle

■ $\alpha A \longrightarrow \beta B$ et à $t = 0$: $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = 0$.

■ Equation différentielle : $v = \frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k.[A]^1 = k.[A]$

3.2.2. résolution de l'équation différentielle

■ On sépare les variables :

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

■ On intègre en posant bien les bornes d'intégration

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha.k \int_0^t dt \quad \text{qui conduit à : } \ln[A] - \ln[A]_0 = -\alpha.k.t$$

soit :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha.k.t$$

3.2.3. temps de demi-réaction

Noté $t_{1/2}$, c'est le temps t au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée :

■ En $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -\alpha.k.t_{1/2}$$

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

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

3.2.4. unité de la constante de vitesse k

k s'exprime en s^{-1}

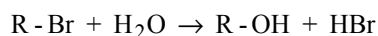
✚ Réaction d'ordre 1

Application 8



étude de la réaction d'hydrolyse d'un dérivé monohalogéné :

En notant R-Br le 2-bromo-2-méthylpropane, le bilan de sa réaction d'hydrolyse s'écrit :



Cette réaction est réalisée dans un solvant constitué d'un mélange de 10% d'eau et de 90% de propanone. **On fait au départ l'hypothèse que la loi de vitesse est de la forme $v = k.[Br]^p$.** Le but est de déterminer la valeur de p .

Les résultats obtenus à 25°C sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t / heure	0	2	4	8	12	20	30	40
c / mol.L ⁻¹	0,1	0,09	0,08	0,065	0,052	0,033	0,019	0,011

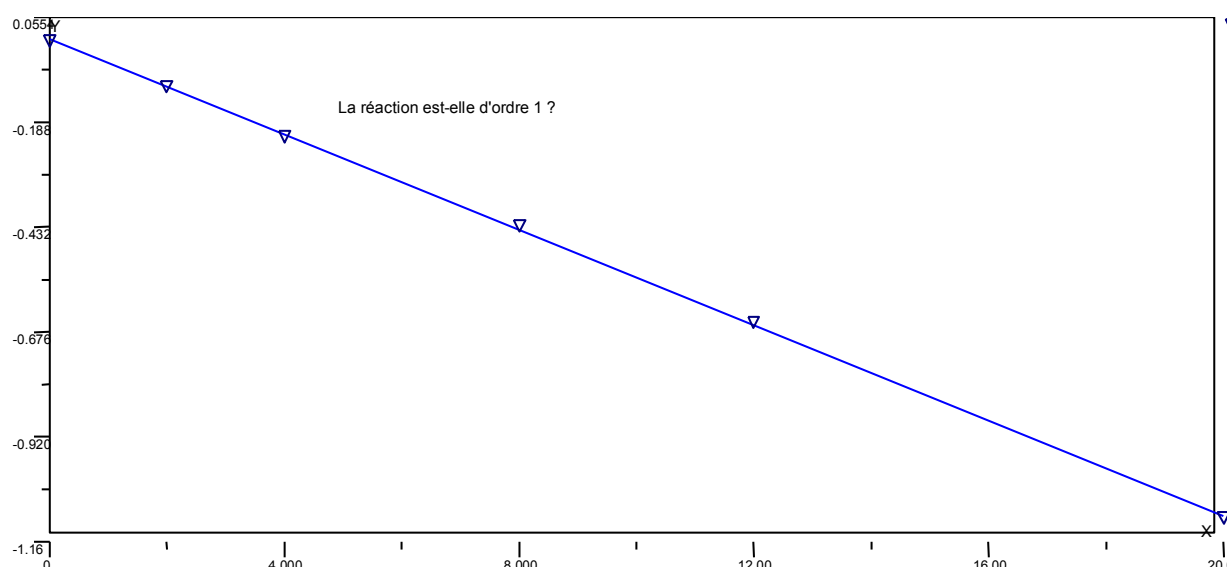
c représente la concentration en R-Br.

Déterminer l'ordre p de la réaction.

Solution

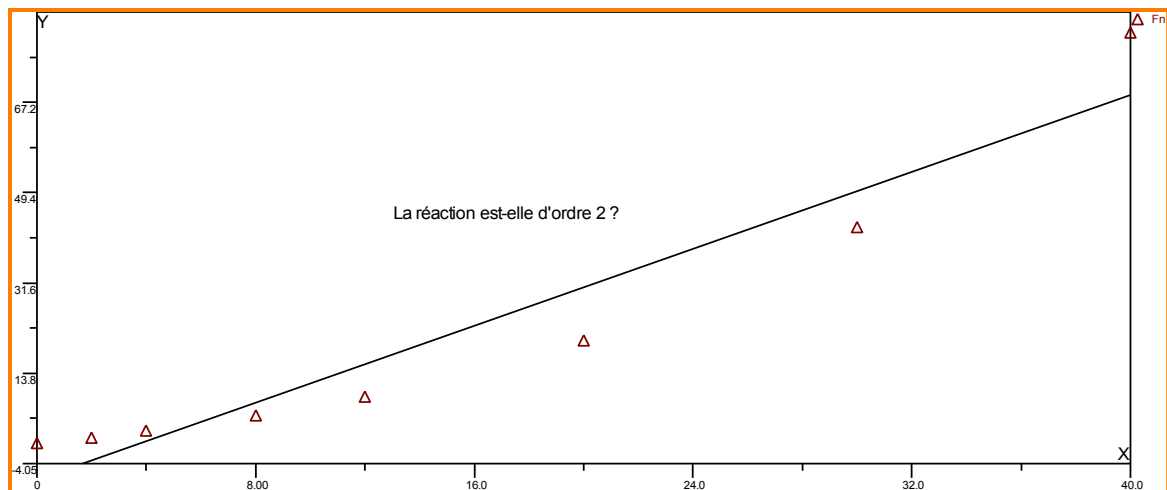
t / heure		Ordre 1	Ordre 2
t / heure	[RBr]/mol.L ⁻¹	Ln([RBr]/[RBr] ₀)	1/[RBr] - 1/[RBr] ₀
0	0,1	0	0
2	0,09	-0,1054	1,111
4	0,08	-0,2231	2,500
8	0,065	-0,4308	5,385
12	0,052	-0,6539	9,231
20	0,033	-1,1087	20,303
30	0,019	-1,6607	42,632
40	0,011	-2,2073	80,909

🌀 Traçons $\text{Ln}([\text{RBr}]/[\text{RBr}]_0) = f(t)$ en utilisant le logiciel Graphe2D :



Equation de la droite de régression linéaire : $Y = -0,0553x + 0,0038$ $R^2 = 1$

🌀 Traçons également $1/[\text{RBr}] - 1/[\text{RBr}]_0 = f(t)$ en utilisant le logiciel Graphe2D :



Equation de la droite de régression linéaire : $Y = 1,8931x - 7,1912$ $R^2 = 0,923$

3.2.5. désintégration radioactive

Les désintégrations radioactives sont des réactions nucléaires d'ordre 1.

Le bilan général est : Noyau-parent $\longrightarrow$ Noyau-fille + rayonnement

Cela signifie que la relation entre la vitesse de désintégration et le nombre N de noyaux radioactifs est de la forme :

$$v = k.N$$

Dans ce contexte particulier, la constante de vitesse k est appelée **constante de désintégration**.

Le nombre de noyaux qui restent au temps t est donné par :

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} \text{ où } N_0 \text{ est le nombre de noyaux initial, à } t = 0.$$

Le temps de demi-réaction dans ce contexte est appelé demi-vie. Cette demi-vie peut varier de quelques fractions de seconde à des milliards d'année.

Nucléide	Demi-vie
Tritium	12,3 années
Carbone-14	$5,73 \cdot 10^3$ années
Carbone-15	2,4 s
Potassium-40	$1,26 \cdot 10^9$ années
Cobalt-60	5,26 années
Strontium-90	28,1 années
Iode-131	8,05 jours
Césium-137	30,17 années
Radium-226	$1,60 \cdot 10^3$ années
Uranium-235	$7,1 \cdot 10^8$ années
Uranium-238	$4,5 \cdot 10^9$ années
Fermium-244	3,3 ms

Application 9



désintégration radioactive

Le transformation de l'uranium-238 en plomb-206 a un temps de demi-réaction de $4,51 \cdot 10^9$ années. Un échantillon de sédiment d'océan contient 1,5 mg d'uranium-238 et 0,460 mg de plomb-206. Estimer l'âge du sédiment si l'on suppose que la désintégration radioactive de l'uranium ne donne que du plomb-206 et que le plomb-206 ne se transforme pas.

Solution

■ A $t=0$, il n'y a que U et un nombre d'atomes d'uranium qui est noté $n(U, t=0)$.

■ A t , une partie de ces atomes d'uranium s'est transformée en Pb :

✱ il y a à t : $n(U, t)$ atomes d'uranium et $n(Pb, t)$ atomes d'uranium

✱ Au total, le nombre total d'atomes n'a pas changé donc :

$$n(U, t) + n(Pb, t) = n(U, t=0)$$

Et d'après la loi de désintégration radioactive de l'uranium, on peut écrire :

$$n(U, t) = n(U, t=0) \cdot \exp(-k \cdot t)$$

Avec : ✱ $n(U, t) = 1,50 \cdot 10^{-3} / 238$ et

$$\text{✱ } n(U, t=0) = 1,50 \cdot 10^{-3} / 238 + 0,46 \cdot 10^{-3} / 206$$

De $k = \ln 2 / t_{1/2}$, passons à l'application numérique : le sédiment est âgé de

$1,97 \cdot 10^9$ années



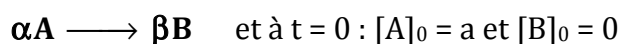
Approche
documentaire

A propos des radionucléides
L'actualité chimique n° Juillet 2013

3. Réaction d'ordre 2.

3.3.1. schéma cinétique et équation différentielle

■ Schéma 1 :



$$\text{et } v = \frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

■ Ou Schéma 2 :

$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C$ et à $t = 0$: $[A]_0 = a_a$ et $[B]_0 = b_a$ (**proportions stoechiométriques**)

$[C]_0 = 0$ et

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

3.3.2. résolution de l'équation différentielle

■ Limitons nous à la résolution du schéma 1 (on ferait la même chose pour le schéma 2) : on sépare les variables :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

■ On intègre en posant bien les bornes d'intégration

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha \cdot k \cdot \int_0^t dt \quad \text{qui conduit à :} \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t$$

3.3.3. temps de demi-réaction

Noté $t_{1/2}$, c'est le temps t au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée :

■ En $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$:

$$\frac{1}{\frac{[A]}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha \cdot k \cdot t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha \cdot k \cdot [A]_0}$$

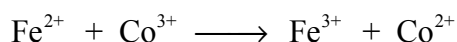
3.3.4. unité de la constante de vitesse k

k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Application 10 : Oxydation des ions Fer(II) par les ions Co(III).

A 298 K, on mélange 100 mL d'une solution aqueuse d'ions cobalt(III) Co^{3+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Fer(II) Fe^{2+} , de concentration initiale $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On étudie dans la suite la réaction d'oxydoréduction suivante :



Expérimentalement, on détermine la concentration molaire des ions Fe^{2+} à différentes dates :

t / s	20	40	60	80	100	120
$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\text{mol.L}^{-1}}$	$2,78.10^{-4}$	$1,92.10^{-4}$	$1,47.10^{-4}$	$1,19.10^{-4}$	$1,00.10^{-4}$	$0,86.10^{-4}$

1. Calculer la concentration initiale des réactifs dans le mélange.
2. Exprimer la vitesse de la réaction si les ordres partiels sont un par rapport à chaque réactif.
3. Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de votre tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

On prendra pour échelle : 1cm en abscisse pour 10 secondes
2 cm en ordonnée pour $1000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}$.

4. Calculer le temps de demi-réaction.

Solution

1. Les concentrations sont divisées par deux car on mélange des volumes égaux des deux mêmes solutions.

Ainsi : $[\text{Co}^{3+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.

$$v = k. [\text{Co}^{3+}]. [\text{Fe}^{2+}]$$

3. Montrer, à l'aide d'une construction graphique appropriée, que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique global d'ordre 2. En déduire, à partir de votre tracé ou par une régression linéaire, la valeur de la constante de vitesse k.

Par définition de la vitesse volumique, ou spécifique de la réaction, alors :

$$v = - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k. [\text{Fe}^{2+}]. [\text{Co}^{3+}]$$

$$- \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k. [\text{Fe}^{2+}]. [\text{Co}^{3+}]$$

Or, à chaque instant, $[\text{Co}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, car les réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques initialement ; ceci permet d'écrire l'équation différentielle en ne faisant apparaître que la concentration en Fe^{2+} :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2$$

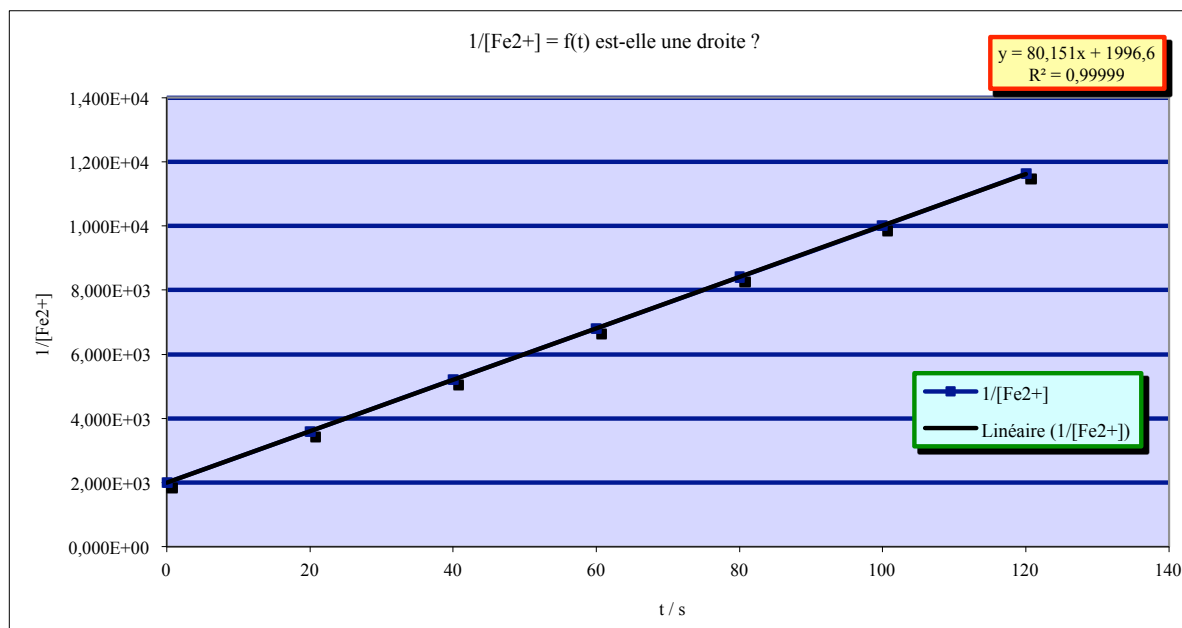
On sépare les variables avant d'intégrer :

$$-\int_{[\text{Fe}^{2+}]_0}^{[\text{Fe}^{2+}]_t} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = k \cdot dt$$

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t$$

Traçons la courbe $1/[\text{Fe}^{2+}]$ en fonction du temps t :

t / s	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol.L}^{-1}$	$1/[\text{Fe}^{2+}]$
0	5,00E-04	2,000E+03
20	2,78E-04	3,597E+03
40	1,92E-04	5,208E+03
60	1,47E-04	6,803E+03
80	1,19E-04	8,403E+03
100	1,00E-04	1,000E+04
120	8,60E-05	1,163E+04



La courbe représentée est effectivement une droite, et les résultats sont bien en accord avec une réaction d'ordre global égal à 2.

La constante de vitesse k s'identifie à la pente de la droite :

$$k = 80,15 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction de la réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu. Ici les deux réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, et donc aucun n'est limitant.

Le temps de demi-réaction correspond donc à la disparition ici de la moitié de l'un des deux réactifs, Fe^{2+} par exemple.

Alors :

$$\frac{1}{\frac{2}{[\text{Fe}^{2+}]_0}} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$
$$\frac{2}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$
$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{Fe}^{2+}]_0}$$

A.N : $t_{1/2} = 1 / (80,15 \times 5 \cdot 10^{-4}) = 24,95 \text{ s} = 24 \text{ s } 57' = 25 \text{ s}$

En résumé :



Pour vérifier qu'une réaction schématisée $A=B$ est **d'ordre 1**, on trace $\ln [A]$ (ou $\ln([A]/[A]_0)$) en fonction du temps afin de vérifier que $\ln [A]$ est une fonction affine du temps : on doit obtenir une droite, dont la pente est égale à $-k$.



Pour une réaction schématisée $A=B$ d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$: $t_{1/2} = \ln 2 / k$



Pour vérifier qu'une réaction schématisée $A=B$ est **d'ordre 2**, on trace $1/[A]$ (ou $1/[A] - 1/[A]_0$) en fonction du temps afin de vérifier que $1/[A]$ est une fonction affine du temps : on doit obtenir une droite, dont la pente est égale à $+k$.

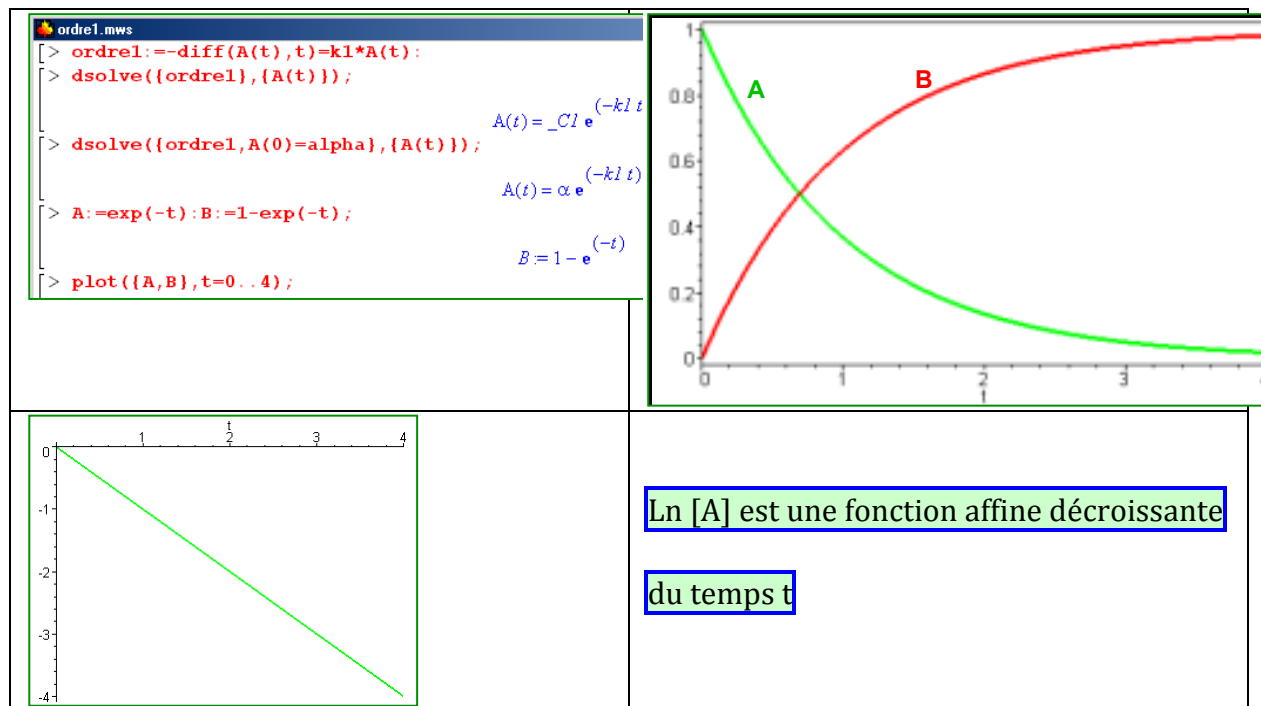


Pour une réaction schématisée $A=B$ d'ordre 2, le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale $[A]_0$: $t_{1/2} = 1 / k[A]_0$

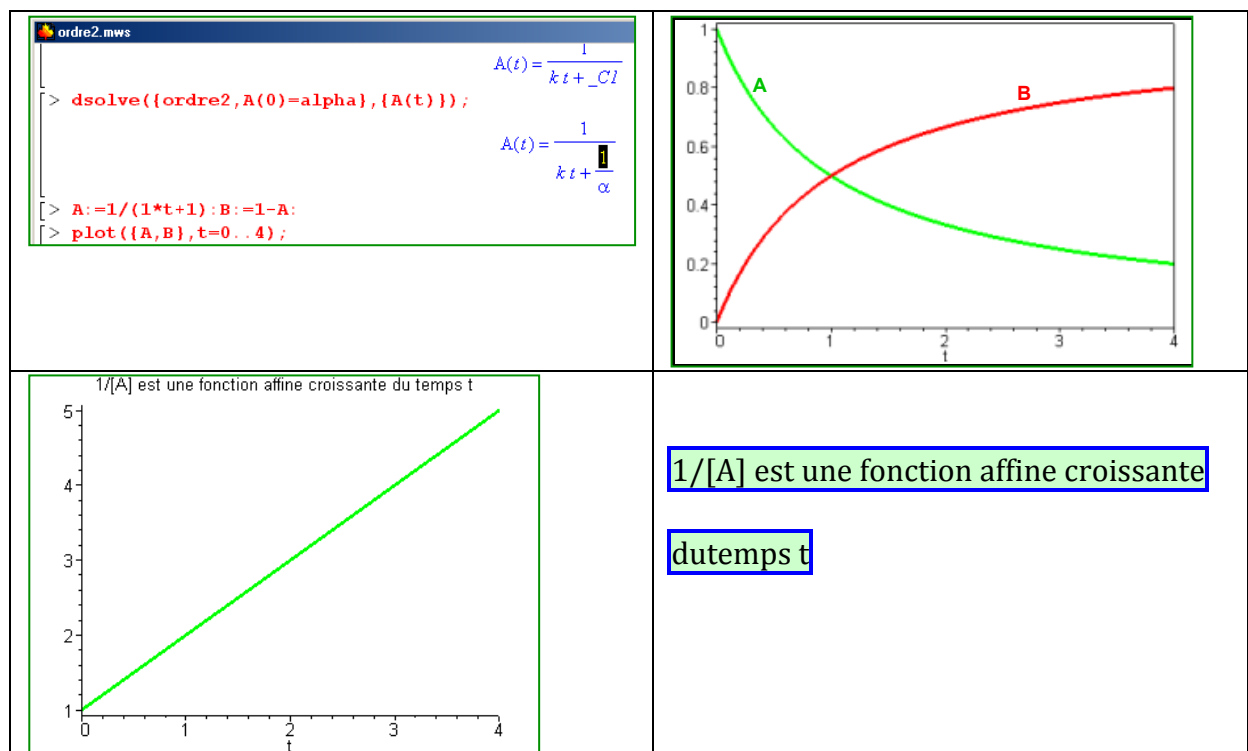


Exemples de résolutions d'équations différentielles avec le logiciel MAPLE et de tracés de courbes $[A] = f(t)$:

Réaction d'ordre 1 :



Réaction d'ordre 2 :



Rem : dans les applications numériques, alpha et k sont prises égales à 1 arbitrairement.

4. Détermination des ordres partiels : méthode de la dégénérescence de l'ordre, ou méthode d'isolement d'Ostwald

4.1. principe de la méthode



The Nobel Prize in Chemistry 1909

"in recognition of his work on catalysis and for his investigations into the fundamental principles governing chemical equilibria and rates of reaction"

Wilhelm OSTWALD
Chimiste allemand
1853 - 1932



La **méthode de la dégénérescence de l'ordre** consiste à utiliser *un des réactifs A en très large excès*, afin de pouvoir considérer que sa concentration reste constante tout au long de l'étude cinétique.

Dans ce cas : $v = k[A]^p[B]^q$ devient $v = k[A]^{p_0}[B]^q = k_{app}[B]^q$

L'ordre de la réaction a diminué : il y a dégénérescence de l'ordre.

- L'ordre q est déterminé par les méthodes précédentes.
- Plusieurs expériences permettent d'étudier $k_{app} = f([A])$ et d'en déduire alors l'ordre partiel de la réaction par rapport à A..

Cette méthode d'isolement d'Ostwald s'appelle aussi la méthode de la dégénérescence de l'ordre :

4.2. exemple : bromation d'un alcène

Application 10

On note dans cette partie « EDTA » l'acide éthylènediaminetétraacétique.

Les ions Cu^{2+} forment un composé coloré $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ (un « complexe ») avec la diéthylènetriamine (notée dien, et dont la formule est aussi précisée en fin d'exercice).

On se propose d'étudier la vitesse de la réaction :



Cette réaction est totale. Rem : l'écriture simplifiée de la réaction justifie la différence de charge apparente.

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats d'une mesure de la concentration C en $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ au cours du temps dans les conditions suivantes :

• $\theta = 25^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,0$ maintenu constant

• concentrations initiales : $[\text{Cu}(\text{dien})^{2+}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{EDTA}]_0 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

t (s)	10	20	30	40	50
C (mol.L ⁻¹)	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$

1. Donner l'expression de la vitesse de la réaction, en supposant qu'elle admet un ordre α par rapport à $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ et β par rapport à EDTA.
2. Montrer sans calcul que les conditions initiales choisies permettront de déterminer l'un des ordres partiels. En déduire l'expression de la constante apparente de vitesse k_{app} .
3. Déterminer graphiquement, en utilisant le papier millimétré fourni, l'ordre partiel de la réaction par rapport à $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$? La démarche sera clairement justifiée. On pourra utiliser le tableau ci-dessous pour tracer la courbe adéquate.

C (mol.L ⁻¹)	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-3}$
1/C (mol ⁻¹ .L)	$6,67 \cdot 10^2$	$9,09 \cdot 10^2$	$1,25 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^3$
C ² (mol ² .L ⁻²)	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$
Ln C	- 6,50	- 6,81	- 7,13	- 7,42	- 7,75

4. Calculer la constante apparente de vitesse k_{app} et déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
5. Des mesures analogues ont conduit aux résultats suivants :

$[\text{EDTA}]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,01	0,02	0,04
$t_{1/2}$ (s)	138	70	35

En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'EDTA.

Solution

1. Dans ce cas : $v = k \cdot [\text{Cu}(\text{dien})^{2+}]^a \cdot [\text{EDTA}]^b$.

2. Il faut remarquer que : $[\text{EDTA}]_0 \gg [\text{Cu(dien)}^{2+}]_0$: il y a une dégénérescence de l'ordre.

Par conséquent, on peut considérer que, au cours de la réaction alors :

$$[\text{EDTA}] = \text{cste} = [\text{EDTA}]_0.$$

$$\text{Dans ce cas : } v = k. [\text{Cu(dien)}^{2+}]^a. [\text{EDTA}]^b = k. [\text{Cu(dien)}^{2+}]^a. [\text{EDTA}]_0^b$$

$$\text{Dans ce cas : } v = k. [\text{EDTA}]_0^b. [\text{Cu(dien)}^{2+}]^a = k_{\text{app}}. [\text{Cu(dien)}^{2+}]^a$$

$$\text{Expression dans laquelle : } k_{\text{app}} = k. [\text{EDTA}]_0^b.$$

C (mol.L ⁻¹)	1,50.10 ⁻³	1,10.10 ⁻³	0,80.10 ⁻³	0,60.10 ⁻³	0,43.10 ⁻³
1/C (mol ⁻¹ .L)	6,67.10 ²	9,09.10 ²	1,25.10 ³	1,67.10 ³	2,33.10 ³
C ² (mol ² .L ⁻²)	2,25.10 ⁻⁶	1,21.10 ⁻⁶	6,40.10 ⁻⁷	3,60.10 ⁻⁷	1,85.10 ⁻⁷
Ln C	- 6,50	- 6,81	-7,13	- 7,42	- 7,75

3. Faisons l'hypothèse d'un ordre partiel égal à 1 par rapport à Cu(dien)^{2+} : il faut résoudre :

$$v = k_{\text{app}}. [\text{Cu(dien)}^{2+}] = - d [\text{Cu(dien)}^{2+}] / dt$$

$$\text{Séparons les variables : } d [\text{Cu(dien)}^{2+}] / [\text{Cu(dien)}^{2+}] = - k_{\text{app}}. dt$$

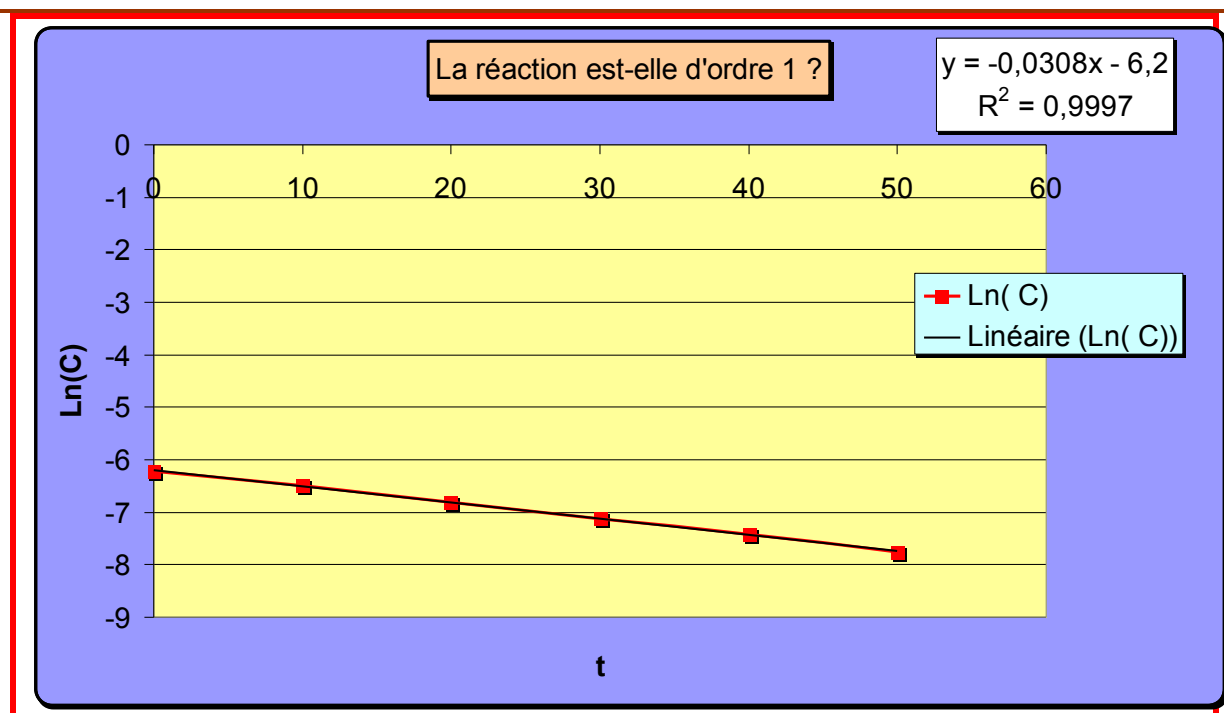
Qui par intégration entre l'instant initial et l'instant conduit à :

$$\text{Ln}([\text{Cu(dien)}^{2+}] / [\text{Cu(dien)}^{2+}]_0) = - k_{\text{app}}. t$$

$$\text{Soit : } \text{Ln}(C/C_0) = - k_{\text{app}}. t$$

$$\text{Ln}(C) = \text{Ln}(C_0) - k_{\text{app}}. t$$

Traçons la courbe correspondante :



C'est bien une droite :

L'ordre partiel a de la réaction par rapport à $\text{Cu}(\text{dien})^{2+}$ vaut bien 1.

La constante de vitesse apparente est égale à : $k_{\text{app}} = 0,0308 \text{ s}^{-1}$.

Soit : $k_{\text{app}} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4. La constante de vitesse apparente est égale à : $k_{\text{app}} = 0,031 \text{ s}^{-1}$.

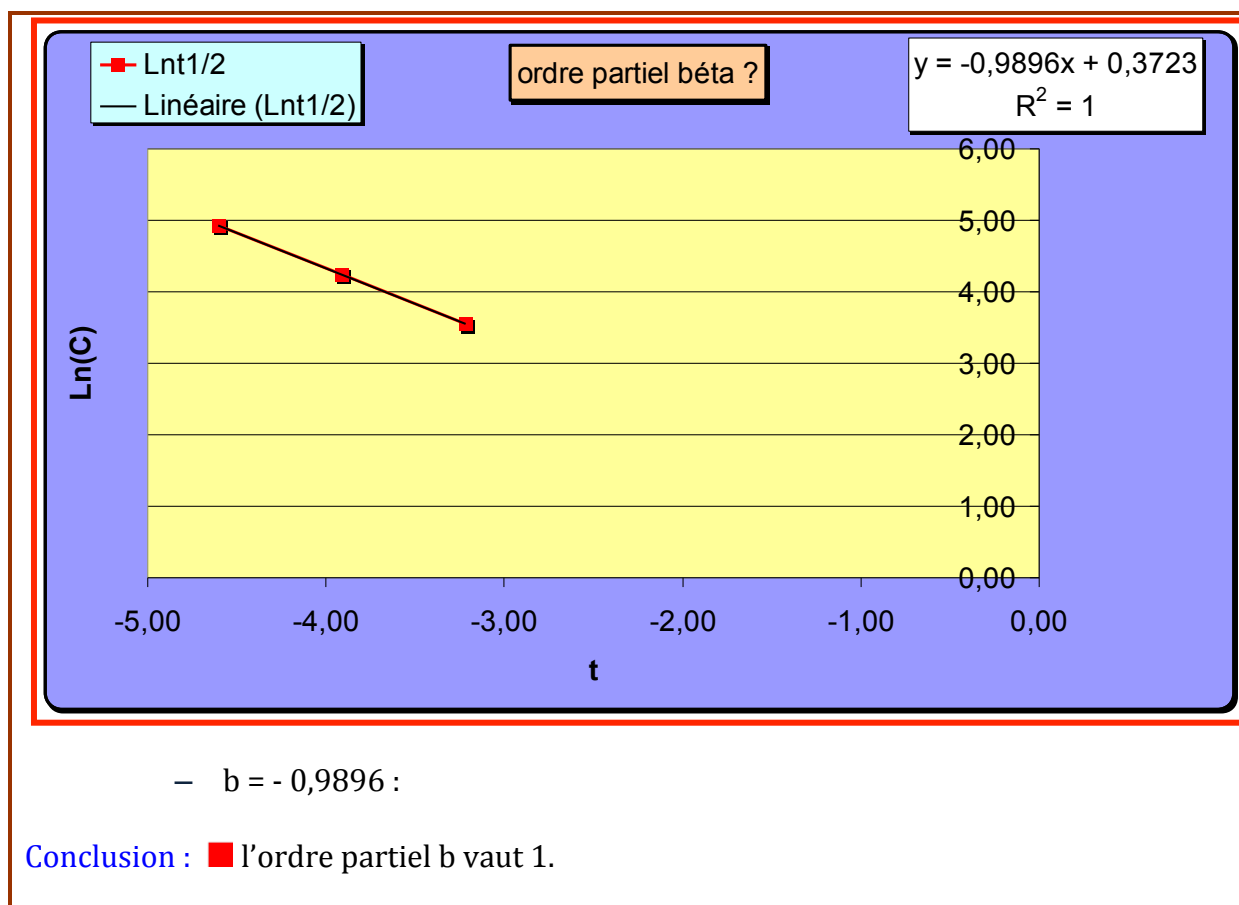
C'est une réaction d'ordre 1 : $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k_{\text{app}} = \text{Ln}2 / 0,031 = 22,36 \text{ s}$

5. C'est une réaction d'ordre 1 : $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k_{\text{app}} = \text{Ln}2 / (k \cdot [\text{EDTA}]_0^b)$

$\text{Ln}(t_{1/2}) = \text{Ln}[\text{Ln}2 / (k \cdot [\text{EDTA}]_0^b)] = \text{Ln}(\text{Ln}2) - \text{Ln}k - \text{Ln}([\text{EDTA}]_0^b)$

$\text{Ln}(t_{1/2}) = \text{Ln}(\text{Ln}2) - \text{Ln}k - b \cdot \text{Ln}([\text{EDTA}]_0)$

Traçons $\text{Ln}(t_{1/2}) = f\{\text{Ln}([\text{EDTA}]_0)\}$: c'est une droite de coefficient directeur $-b$:



IV Conclusion

Dans le prochain chapitre, nous étudierons toujours l'évolution temporelle d'un système chimique mais en regardant cette fois comment la transformation se déroule à l'échelle atomique : la réaction qui décrit la transformation reflète-t-elle bien ce qui se passe à l'échelle des molécules ? Ou ce bilan macroscopique ne traduit-il qu'un bilan global d'une succession de réactions qui ont lieu à l'échelle moléculaire ?

Nous en apprendrons davantage lors de chapitre consacré à l'étude des **mécanismes réactionnels**.