Évolution temporelle d'un système chimique

Sommaire

3.1 Introduction expérimentale : facteurs cinétiques 2
3.1.1 Réaction support 2
3.1.2 Observations expérimentales 2
3.1.3 Interprétation : les facteurs cinétiques 2
3.2 Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme 2
3.2.1 Vitesse de formation et de disparition 2
3.2.2 Vitesse de réaction 4
3.2.3 Méthodes expérimentales de suivi d'une réaction en fonction du temps 5
3.3 Lois de vitesse et ordre de réaction 7
3.3.1 Notion d'ordre de réaction 7
3.3.2 Réaction avec des ordres simples 8
3.3.3 Méthodes expérimentales de détermination d'un ordre 9
3.3.4 Conditions expérimentales particulières 10
3.3.5 Cas de la décomposition radioactive 11
3.3.6 Influence de la température : loi d'Arrhénius 12

Questions de cours :

- Exprimer la concentration au cours du temps pour une réaction ayant un seul réactif admettant un ordre 0, 1 ou 2 (au choix du khôlleur). Calculer le temps de demi-réaction.
- Présenter la méthode différentielle, intégrale, et des temps de demi-réaction.
- Expliquer la méthode de dégénérescence de l'ordre ou des conditions initiales stoechiométriques.
- Présenter le principe de suivi d'une réaction par conductimétrie (principe, conditions d'utilisation, etc.)
- Présenter le principe de suivi d'une réaction par spectrophotométrie (principe, conditions d'utilisation, etc.)

Capacités exigibles du BO :

- Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stoechiométriques.
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

Manipulations de cours :

- Manip de cinétique avec une solution d'iodure de potassium à 0,02 mol·L^{-1} (S_1), une solution de peroxodisulfate de sodium à 0,1 mol·L^{-1} (S_2), béchers de 50 mL, éprouvette graduée, bain-marie, pour réaliser trois solutions :
  - 20 mL de (S_1), 4 mL de (S_2) et 16 mL d'eau ;
  - 20 mL de (S_1) et 20 mL de (S_2) à température ambiante ;
  - la même chose mais à température plus élevée.

Le chapitre CTM1 nous a permis d'étudier des réactions chimiques, prévoir l'état d'équilibre. Néanmoins il n'a jamais été question de l'évolution temporelle des réactions : on s'intéressait uniquement à la **thermodynamique**. En effet, il se peut que des réactions soient totales, mais qu'elles soient tellement lentes qu'on ne peut pas les réaliser en pratique. Il va donc falloir élaborer des moyens d'étude des réactions au cours du temps, ce que nous proposons ici.

I. Introduction expérimentale : facteurs cinétiques

I.1 Réaction support

On va étudier la réaction entre des ions iodure I^- et peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ selon l'équation

$$2\,\mathrm{I}^-_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{S_2O_{8,(aq)}^{2-}} \rightleftharpoons \mathrm{I_{2,(aq)}} + 2\mathrm{SO_{4,(aq)}^{2-}} \tag{3.1}$$

Les réactifs sont incolores, mais le diiode est jaune-brun en solution : cela permet d'observer qualitativement l'évolution de l'expérience par l'apparition d'une coloration

I.2 Observations expérimentales

On effectue trois mélanges différents à partir des solutions (S_1) d'iodure de potassium à la concentration $c_1 = 2{,}0{\cdot}10^{-2}$ mol·L^{-1} et (S_2) de peroxodisulfate de sodium à la concentration $c_2 = 1{,}0{\cdot}10^{-1}$ mol·L^{-1}.

- cas 1 : 5 mL de (S_1) et 1 mL de (S_2) + 9 mL d'eau, le tout à 20 °C ;
- cas 2 : 5 mL de (S_1) et 10 mL de (S_2), le tout à 20 °C ;
- cas 3 : 5 mL de (S_1) et 10 mL de (S_2), le tout à 80 °C ;

Calculons les quantités de matière apportées : dans les trois cas, $n°(I^-) = 1{,}0{\cdot}10^{-4}$ mol, $n°_1(S_2O_8^{2-}) = 1{,}0{\cdot}10^{-4}$ mol et $n°_{2,3}(S_2O_8^{2-}) = 1{,}0{\cdot}10^{-3}$ mol. Ainsi, l'ion iodure est dans tous les cas le réactif limitant, on atteindra donc le même état final, et donc la même coloration de solution.

Expérimentalement, c'est ce que l'on constate, mais la réaction se déroule plus rapidement dans le cas 3 que le cas 2, le cas 2 étant également plus rapide que le cas 1.

I.3 Interprétation : les facteurs cinétiques

On peut interpréter ces observations à l'aide de différents paramètres appelés **facteurs cinétiques** :

- **la concentration** : ce qui explique la plus grande rapidité du cas 2 par rapport au cas 1 est que le réactif en excès est en plus grande concentration. En général, la concentration d'un réactif est un facteur augmentant la vitesse de la réaction (mais il existe des contre-exemples en biologie) ;
- **la température** : même chose entre le cas 3 et le cas 2, la température permet en général l'augmentation de la vitesse de la réaction.
- **l'emploi d'un catalyseur** : on peut ajouter une substance chimique pouvant grandement augmenter la vitesse de réaction. Par contre elle n'intervient pas dans le bilan global de la réaction chimique. Bien souvent les catalyseurs sont spécifiques à une réaction, des conditions drastiques peuvent apparaître (en biologie, le pH et la température permettent qu'un catalyseur agisse ou non).
- **l'apport d'énergie lumineuse** : certaines réactions vont pouvoir aller plus vite si elles sont éclairées par une source lumineuse de longueur d'onde bien choisie.

Néanmoins, dans ce que l'on vient de voir, on a été très qualitatif. Développons maintenant des outils permettant d'être quantitatif quant à la rapidité d'une réaction.

II. Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme

Dans toute la suite, on va s'intéresser à des réacteurs dits fermés, qui n'échangent pas de matière avec l'extérieur. On considérera que la composition du système est uniforme dans tout le réacteur, c'est-à-dire que l'agitation est suffisante pour s'assurer de l'homogénéité des concentrations de toutes les espèces dans le milieu. Pour éclairer notre propos, nous allons nous baser sur la réaction écrite à l'équation (1).

II.1 Vitesse de formation et de disparition

a) Définition

On veut définir des vitesses de formation et disparition de réactifs, et on les veut toujours positives :

Définitions

- **vitesse de formation** : $\boxed{\mathcal{V}_f = \dfrac{\mathrm{d}n_{\text{produit}}}{\mathrm{d}t}}$ (en mol·s^{-1}).

  Par exemple, $\mathcal{V}_f(\mathrm{I_2}) = \dfrac{\mathrm{d}n(\mathrm{I_2})}{\mathrm{d}t}$ et $\mathcal{V}_f(\mathrm{SO_4^{2-}}) = \dfrac{\mathrm{d}n(\mathrm{SO_4^{2-}})}{\mathrm{d}t}$

- **vitesse de disparition** : $\boxed{\mathcal{V}_d = -\dfrac{\mathrm{d}n_{\text{réactif}}}{\mathrm{d}t}}$.

  Par exemple, $\mathcal{V}_d(\mathrm{I^-}) = -\dfrac{\mathrm{d}n(\mathrm{I^-})}{\mathrm{d}t}$ et $\mathcal{V}_d(\mathrm{S_2O_8^{2-}}) = \dfrac{\mathrm{d}n(\mathrm{S_2O_8^{2-}})}{\mathrm{d}t}$

On peut aussi définir des vitesses volumiques en faisant intervenir la concentration, en supposant les espèces homogènes dans le milieu :

$$v_f = \frac{\mathcal{V}_f}{V} = \boxed{\frac{\mathrm{d[produit]}}{\mathrm{d}t}} \tag{3.2}$$

(en mol·L^{-1}·s^{-1}) pour la vitesse volumique de formation, et de même pour la vitesse de disparition :

$$v_d = \frac{\mathcal{V}_d}{V} = \boxed{-\frac{\mathrm{d[réactif]}}{\mathrm{d}t}} \tag{3.3}$$

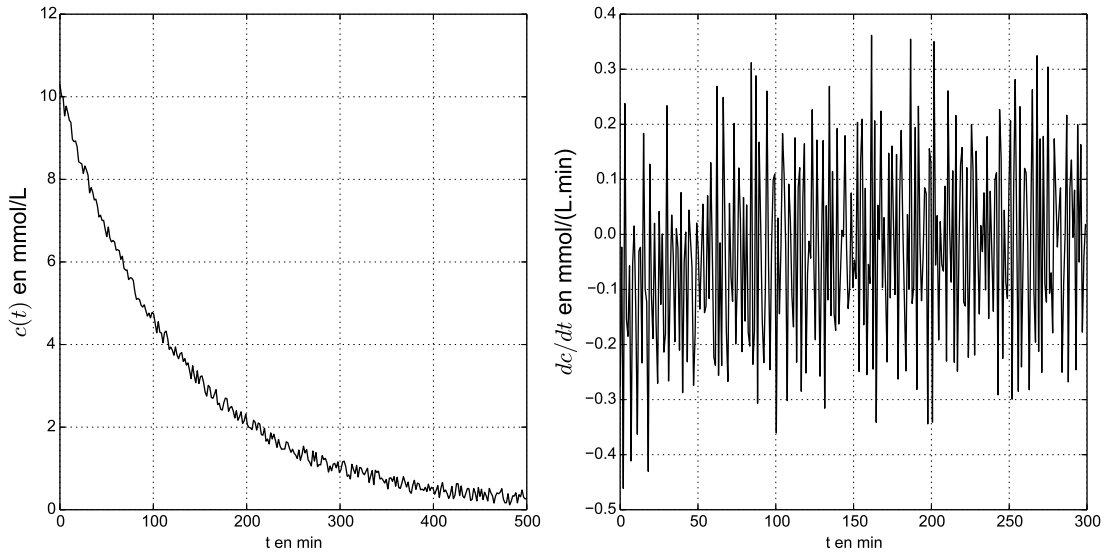
Par exemple : $v_{f,\mathrm{I_2}} = \dfrac{\mathrm{d[I_2]}}{\mathrm{d}t}$.

Cela semble assez compliqué, il y a autant de vitesses que de réactifs et produits. Néanmoins, on peut montrer qu'elles sont toutes reliées entre elles.

b) Détermination numérique ou graphique d'une vitesse de formation

On peut déterminer à partir des courbes de concentrations d'espèces au cours du temps $[A](t)$ la vitesse de formation ou disparition. En effet, il faut revenir à la signification mathématique de la dérivée : c'est la pente de la tangente à la courbe. Ainsi :

- soit on effectue une dérivée numérique de la fonction $[A](t)$ et, au besoin, on ajuste avec un signe négatif s'il s'agit d'un réactif, cela peut néanmoins être imprécis si la courbe est bruitée et comporte beaucoup de points ;



- soit on trace la tangente à la courbe et la pente de cette tangente nous donne la vitesse de formation/disparition à un instant donné, comme l'illustre la FIG. 2.1.

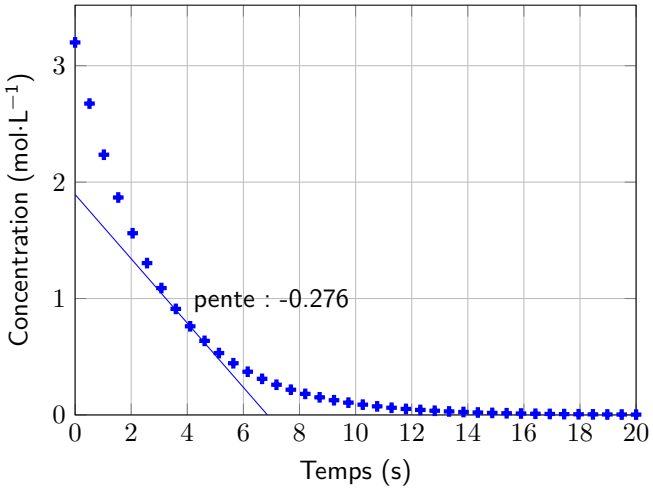


Figure 3.1 – Concentration d'un réactif au cours du temps et vitesse associée à $t = 4\,\text{s}$: $v_d = 0{,}276\,\text{mol·L}^{-1}\text{·s}^{-1}$

II.2 Vitesse de réaction

a) Exemple

Partons de la réaction précédente et écrivons un tableau d'avancement.

	$2\,\text{I}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{S}_2\text{O}^{2-}_{8,(\text{aq})}$	$\longrightarrow$	$\text{I}_{2,(\text{aq})} +$	$2\,\text{SO}^{2-}_{4,(\text{aq})}$
Initial	n_1	n_2		0	0
Intermédiaire	$n_1 - 2\xi$	$n_2 - \xi$		ξ	2ξ

On peut alors réécrire les vitesses de formation et disparition à l'aide de l'avancement ξ, seule grandeur dépendant du temps :

* $\mathcal{V}_f(\text{I}_2) = \dfrac{\text{d}\xi}{\text{d}t}$ et $\mathcal{V}_f(\text{SO}_4^{2-}) = 2\dfrac{\text{d}\xi}{\text{d}t}$ d'une part, $\mathcal{V}_d(\text{I}^-) = 2\dfrac{\text{d}\xi}{\text{d}t}$ et $\mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \dfrac{\text{d}\xi}{\text{d}t}$ d'autre part. Il y a un dénominateur commun à chacune de ces vitesse.

b) Définition

Vitesse de réaction

*
- On appelle **vitesse de réaction** la quantité

$$\mathcal{V} = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

où ξ est l'avancement de la réaction. Cela se réécrit à l'aide des quantités de matière comme

$$\mathcal{V} = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i ayant pour quantité de matière au cours du temps n_i.

- On introduit également la **vitesse volumique de réaction** : $v = \frac{\mathcal{V}}{V} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ où x est l'avancement volumique de la réaction. Cela se réécrit également à l'aide des concentrations : $v = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}[A_i]}{\mathrm{d}t}$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A_i ayant pour concentration au cours du temps $[A_i]$

Ce sont ces vitesses-là qui sont vraiment à connaître. On utilise majoritairement des vitesses volumiques de réaction, sauf si le volume du milieu réactionnel varie au cours du temps, que l'on est en phase gazeuse ou que l'on manipule un réactif ou un produit qui est solide.

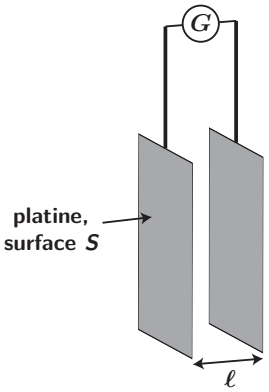
II.3 Méthodes expérimentales de suivi d'une réaction en fonction du temps

Plusieurs méthodes permettent de suivre au cours du temps la concentration en un réactif. Il faut les connaître, car elles reviennent régulièrement.

a) Conductimétrie

Du fait de la conductivité électrique des ions en solution, il est possible de faire circuler un courant entre deux électrodes (des plaques de platine de surface S) et mesurer la résistance / conductance du volume de solution au niveau du capteur. La conductance s'écrit :

$$G = \frac{I}{U} = \frac{\sigma S}{\ell} \tag{3.4}$$



avec σ la **conductivité** en $\mathrm{S{\cdot}m^{-1}}$ et ℓ la distance entre les deux électrodes. L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle est non destructive (comparativement à un titrage).

Loi de Kolrausch

Pour des solutions suffisamment diluées ($c \leq 0{,}1\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$), la conductivité peut s'exprimer simplement en fonction des concentrations (d'où son utilité) par :

$$\sigma = \sum_i \lambda^\circ(A_i)[A_i] \tag{3.5}$$

où $\lambda^\circ(A_i)$ est la conductivité molaire ionique (exprimée en $\mathrm{S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}}$) de l'espèce A_i, et dépend de la température.
Dans cette formule, il faut impérativement exprimer les concentrations en $\mathrm{mol{\cdot}m^{-3}}$!

- les ions H_3O^+ et HO^- sont les plus conducteurs (car de constitution très proche de l'eau) ;
- à charge égale un ion est d'autant moins conducteur qu'il est gros.



Exercice

Exprimer la conductivité de la solution étudiée précédemment au cours du temps en fonction des concentrations initiales en réactifs et de l'avancement volumique x.

Elle s'écrit : $\sigma = \lambda°(I^-)([I^-]_0 - 2x) + \lambda°({S_2O_8}^{2-})([{S_2O_8}^{2-}]_0 - x) + \lambda°({SO_4}^{2-}) \times 2x$

Intérêt de la méthode conductimétrique

* La mesure de la conductivité au cours du temps permet, connaissant la conductivité molaire ionique des espèces en solution, de connaître l'avancement de la réaction à chaque instant, et donc la vitesse de réaction.

b) Spectrophotométrie

Certaines espèces chimiques ont la propriété d'absorber des radiations lumineuses, et ce d'autant plus fortement que la concentration des espèces chimiques est importante.

On définit pour cela l'absorbance d'une solution contenue dans une cuve de longueur ℓ, parcourue par une lumière monochromatique de longueur d'onde λ d'intensité en entrée I_0 et en sortie I par

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{3.6}$$

Loi de Beer-Lambert

Dans le cas de solutions "faiblement" concentrées, l'absorbance est reliée simplement à la concentration des espèces absorbantes par la loi de **Beer-Lambert** :

$$\boxed{A = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot [A_i]} \tag{3.7}$$

où $\epsilon_i(\lambda)$ est appelé coefficient d'extinction molaire de l'espèce A_i, exprimé en L·mol^{-1}·cm^{-1}, dépendant de la longueur d'onde et la température.

Intérêt de la méthode spectrophotométrique

* Dans le cas (fréquent en TP) où une seule espèce est absorbante, on a un lien direct entre la concentration cherchée $c(t)$ et l'absorbance $A(t)$: $A(t) = \varepsilon \ell c(t)$. On peut ainsi en déduire la vitesse de formation ou disparition de l'espèce absorbante, et donc la vitesse de réaction.



Le choix de la longueur d'onde ne doit pas être anodin, il est souvent tel qu'**une seule des espèces présentes dans le milieu absorbe**, et on choisit aussi la **longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorbance** pour avoir le plus de précision.

c) Suivi de la pression (manométrie)

Si l'on souhaite suivre une réaction où **la quantité de matière de gaz varie**, on peut éventuellement la suivre dans une enceinte fermée de volume constant, et à température constante ou contrôlée. En effet, d'après la relation des gaz parfaits, $P = \frac{RT}{V} \times n_{\text{tot,gaz}}$ on aura la pression qui sera alors proportionnelle au nombre de mol de gaz (si $T = cte$), permettant de savoir à tout instant le nombre de mol de gaz présent, ce qui permet de remonter à l'avancement de la réaction à tout instant.

d) Titrage par blocage cinétique

Les méthodes précédentes sont non-destructives, et permettent un suivi au cours du temps. Il n'est pas toujours possible de faire ainsi, on peut alors employer une méthode chimique basée sur nos

connaissances de cinétique : on prélève à instants réguliers un petit volume de solution que l'on refroidit brutalement : on parle de **trempe**. On peut alors effectuer un titrage d'un réactif ou d'un produit par la méthode de son choix. L'inconvénient est que l'on détruit progressivement la solution, et qu'il faut effectuer beaucoup de prélèvements pour obtenir un nombre de mesures satisfaisant.

III. Lois de vitesse et ordre de réaction

III.1 Notion d'ordre de réaction

Ordre d'une réaction

Pour une réaction donnée de forme $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$, cette dernière admet un ordre seulement si la vitesse s'exprime à partir **des concentrations en réactifs** (uniquement) :

$$\boxed{v = k[A]^p \cdot [B]^q}$$

*
- où k est alors appelée **constante de vitesse**. Elle dépend **de la température**, et son unité dépend de p et q ;
- p et q sont des nombres, n'ayant en général aucun lien avec les coefficients stoechiométriques, appelés **ordres partiels** (respectivement du réactif A et B) : ils peuvent être entiers, positifs, négatifs, mais également être purement quelconque (réels) ;
- $(p+q)$ est l'**ordre global** de la réaction.



Ne PAS confondre la constante de vitesse k et la constante d'équilibre $K°(T)$!

Exemples :

- La décomposition en phase gazeuse du pentaoxyde de diazote :

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$$

obéit à tout instant à la relation :

$$\boxed{v = k[N_2O_5]}$$

Dans ce cas, ordre partiel par rapport à N_2O_5 est 1 et coïncide avec l'ordre global.

- La réaction du monoxyde d'azote avec le dihydrogène s'écrit :

$$2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow 2\,H_2O + N_2$$

Expérimentalement, on constate que la vitesse de réaction obéit à :

$$\boxed{v = k[NO]^2[H_2]}$$

Les ordres partiels sont donc 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H_2. L'ordre global de cette réaction est $2+1=3$.

- La vitesse de la réaction en phase gazeuse du dihydrogène sur le dibrome :

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$$

a une vitesse qui se met sous la forme :

$$v = k\frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{k'[Br_2] + k''[HBr]}$$

Ainsi, la réaction n'admet pas d'ordre. En revanche à $t=0$, $[HBr]=0$ et ainsi la vitesse initiale s'écrit $v_0 = [H_2]_0[Br_2]_0^{1/2}$. On dit que la réaction admet un **ordre initial**, mais qui n'est pas conservé au cours du temps.

III.2 Réaction avec des ordres simples

a) Généralités

Le fait que des réactions chimiques admettent un ordre va influer grandement sur l'évolution temporelle, et également permettre de connaître sur quels paramètres agir pour accélérer la réaction.

On étudie dans toute la suite une réaction de la forme précédente, avec à $t = 0$ $[A](0) = [A]_0$,telle que $v = k[A]^p$ où p est entier.

* D'après la définition de v : $v = -\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k[A]^p$, on aboutit donc à une équation différentielle dépendante de l'ordre p :

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} + k\alpha[A]^p = 0$$

Définition : temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $\tau_{1/2}$ est défini comme le **temps où la moitié du réactif limitant initialement présent est consommé**.

b) Ordre 0

On a l'équation suivante à résoudre : $\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} + \alpha k = 0 \Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k,$.

Exercice

Déterminer l'expression de $[A](t)$ et en déduire le temps de demi-réaction.

Simplement $[A](t) = [A]_0 - \alpha k t$.Le temps de demi-réaction est alors tel que $[A](\tau_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha k \tau_{1/2}$, soit $\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$: c'est proportionnel à la quantité de réactif, ce que l'intuition pouvait nous laisser penser.

c) Ordre 1

On a l'équation suivante à résoudre : $\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} + \alpha k[A] = 0.$

Exercice

Faire de même pour l'ordre 1 :

On reconnaît une équation différentielle du premier ordre dont on sait la solution générale : $[A](t) = Ge^{-\alpha k t}$ où G est une constante à déterminer à l'aide des conditions initiales. À $t = 0$, $[A](0) = 0 = G \times e^0 = G$. Donc $[A](t) = [A]_0 e^{-\alpha k t}$.

Le temps de demi-réaction est tel que $[A](\tau_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-\alpha k \tau_{1/2}}$, soit $\frac{1}{2} = e^{-\alpha k \tau_{1/2}}$ et donc $-\alpha k \tau_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln(2)$. Ainsi $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$: c'est indépendant de la concentration en réactifs, ce qui peut surprendre !

d) Ordre 2

On a l'équation suivante à résoudre : $\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} + \alpha k[A]^2 = 0$, on effectue une méthode dite de "séparation des variables" où l'on écrit tout ce qui dépend de $[A]$ d'un côté d'une égalité, et ce qui dépend du temps de l'autre :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k \mathrm{d}t \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -\alpha k \mathrm{d}t \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{[A]}\right]_{[A]_0}^{[A](t)} = -\alpha k t$$

et donc $\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t$

Il faut comprendre dans l'intégrale de gauche que la variable s'appelle alors $[A]$ mais que l'on aurait pu écrire x et donc chercher

$$\int_{[A]_0}^{[A](t)} \frac{dx}{x^2} = \left[-\frac{1}{x}\right]_{[A]_0}^{[A](t)}$$

Le temps de demi-réaction est tel que $[A](\tau_{1/2}) = \dfrac{[A]_0}{2}$, soit

$$\frac{1}{[A](\tau_{1/2})} = \frac{2}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[A](\tau_{1/2})} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} = \alpha k \tau_{1/2}$$

Ainsi $\tau_{1/2} = \dfrac{1}{\alpha k [A]_0}$ est inversement proportionnel à la concentration en réactifs : plus la concentration en réactif est importante, plus la réaction sera rapide.

À retenir

Ordre	0	1	2
Évolution	linéaire	exponentielle décroissante	hyperbolique
$\tau_{1/2}$	$\dfrac{[A]_0}{2\alpha k}$	$\dfrac{\ln(2)}{\alpha k}$	$\dfrac{1}{\alpha k [A]_0}$

III.3 Méthodes expérimentales de détermination d'un ordre

Il en existe plusieurs, trois sont à connaître, et à **savoir redémontrer rapidement**.

a) Méthode des temps de demi-réaction

Méthode des temps de demi-réaction ♡

* On peut mesurer expérimentalement $\tau_{1/2}$ pour différentes valeurs de concentrations initiales. Selon la courbe de $\tau_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$ obtenue :

- linéaire pour l'ordre 0,
- constant pour l'ordre 1
- hyperbolique pour l'ordre 2 (pour ce dernier cas, il est préférable de tracer $\tau_{1/2}$ en fonction de $1/[A]_0$).

b) Méthode différentielle

On suit expérimentalement l'évolution de la concentration en fonction du temps, puis on calcule la vitesse de réaction par $v = -\dfrac{1}{\alpha}\dfrac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}$. Si cette réaction possède un ordre par rapport à A, $v = k[A]^p$, d'où

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

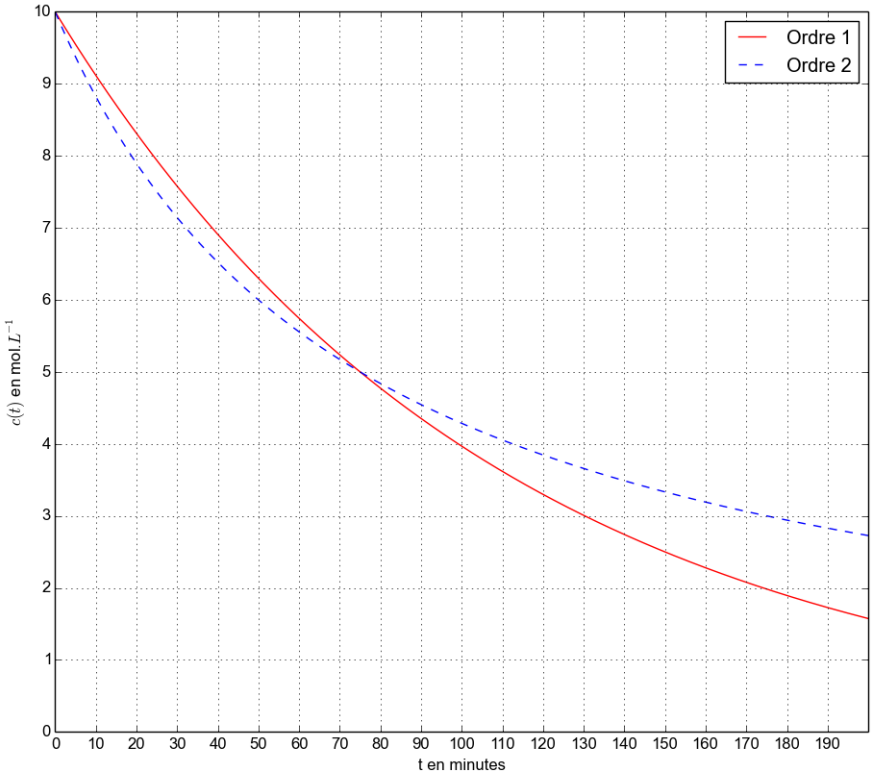
Méthode différentielle ♡

* On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$. Si la courbe obtenue est linéaire : la réaction possède un ordre, correspondant à la **pente de la droite**. L'ordonnée à l'origine $\ln(k)$ permet d'en déduire la constante de vitesse.

Cette méthode a l'avantage de donner toutes les informations en une seule courbe et une seule expérience mais nécessite une **mesure précise de la concentration** en un des réactifs au cours du temps, et un traitement informatique ensuite.

c) Méthode intégrale

Elle est utile si on vous demande de "vérifier un ordre". On mesure au cours du temps la concentration d'un réactif A, et on cherche à vérifier l'évolution selon l'ordre. Autant l'ordre 0 est évident, car l'allure est affine, autant il est délicat de distinguer un ordre 1 ou 2 :



On cherche donc à tracer une courbe **affine** (ou linéaire) :

- pour l'ordre 1, comme $[A](t) = [A]_0 e^{-\alpha k t}$, $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha k t$: si on trace $\ln([A](t))$ en fonction du temps, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln([A]_0)$ et de pente $-\alpha k$;
- pour l'ordre 2, on a directement $\dfrac{1}{[A](t)} = \dfrac{1}{[A]_0} + \alpha k t$: si on trace $1/[A](t)$ en fonction du temps, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$ et de pente $+\alpha k$.

Méthode intégrale ♡

Après l'avoir justifié par l'expression temporelle de $[A](t)$, on trace en fonction du temps : $[A]$ si l'ordre est de 0 ; $\ln([A])$ si l'ordre est de 1 ; $\dfrac{1}{[A]}$ si l'ordre est de 2.
L'obtention d'une droite confirme l'ordre, et l'exploitation de la pente permet de connaître k.

- Cette méthode est un peu moins précise lorsque l'on ne sait pas l'ordre (s'il y en a), on ne peut qu'émettre des hypothèses et voir si cela fonctionne.
- Si on connaît la concentration en produit et non en réactif, il faut d'abord écrire sa concentration au cours du temps puis voir quoi tracer (cf. exercice ci-dessous).



Exercice

Considérons la réaction $2\,NO \longrightarrow N_2 + O_2$, et on note c_0 la concentration molaire initiale en monoxyde d'azote. On suppose que la réaction est d'ordre 1, mais on n'a accès qu'à la concentration en dioxygène. Que tracer pour vérifier cette hypothèse ?

Avec l'hypothèse d'ordre 1, $[NO](t) = c_0 e^{-2kt} = c_0 - 2x(t)$ donc $x(t) = \dfrac{c_0}{2}\left(1 - e^{-2kt}\right) = [O_2](t)$.

Il convient donc de tracer en fonction du temps la grandeur $\ln\left(1 - \dfrac{2[O_2](t)}{c_0}\right)$.

III.4 Conditions expérimentales particulières

a) Dégénérescence de l'ordre

Dans le cas où la réaction est plus complexe, c'est-à-dire possédant au moins deux réactifs ayant chacun *a priori* un ordre partiel non nul, on peut s'arranger expérimentalement pour n'étudier qu'un seul réactif A : on choisit les concentrations telles que $[A]_0$ soit **très petite devant les autres concentrations** (qui restent alors constantes). Alors

$$v = k[A]^p(t)\cdot[B]^q(t)\cdot[C]^r(t)\cdot ... \simeq k[A]^p(t)\cdot[B]_0^q\cdot[C]_0^q\cdot ... = \underbrace{k\left([B]_0^q[C]_0^r\cdot ...\right)}_{k_{\text{app}}}[A]^p(t) \qquad (3.8)$$

Comme on peut écrire $v = k_{\text{app}}[A]^p$, **tout se passe comme si la réaction ne faisait intervenir qu'un seul réactif**, le réactif limitant : **ces conditions initiales permettent d'en déduire l'ordre partiel par rapport au réactif limitant**. Cela fait apparaître une **constante apparente** de réaction k_{app} : p et k_{app} s'en déduisent des méthodes précédentes.

Exercice

Préciser la forme de la vitesse de réaction dans le cas de la réaction $RBr + HO^- \longrightarrow ROH + Br^-$ si on place un très grand excès de soude NaOH de concentration c_0 initialement en solution. Comment déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- ensuite ?

$v \simeq kc_0^p[RBr](t)^q$ soit une constante apparente kc_0^p. En faisant varier c_0 et en mesurant k_{app}, il est possible de trouver p ($\ln(k_{\text{app}}) = \ln(k) + p\ln(c_0)$!). On peut aussi refaire l'expérience avec RBr en excès.

b) Conditions initiales stœchiométriques

On peut également choisir les conditions initiales de manière à placer tous les réactifs dans des proportions stœchiométriques. Dans ce cas, il y a une relation simple entre les concentrations des réactifs au cours du temps : $\dfrac{[A](t)}{\alpha} = \dfrac{[B](t)}{\beta} \ldots$ et la vitesse prend une forme simple

$$v = k[A]^p[B]^q \ldots ... = k[A]^p\left[[A]^q\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q\right]\cdot ... = k'[A]^{p+q+\ldots} \qquad (3.9)$$

On peut ainsi par les méthodes précédentes **obtenir l'ordre global de la réaction**.

Exercice

Pour la réaction $Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + 2\,HO^- + \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3$ avec l'eau solvant (donc en excès), où l'on place les réactifs dans les proportions stœchiométriques, préciser l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de $[Fe^{2+}]$ et des ordres partiels p, q, r.

$v = \dfrac{k2^r}{4^q}[Fe^{2+}]^{p+q+r}$

III.5 Cas de la décomposition radioactive

Bien que les réactions nucléaires ne rentrent pas dans le cadre de réactions chimiques, un parallèle peut être fait avec la loi de vitesse d'ordre 1 étudiée précédemment. En effet, certains atomes, dits **radionucléides** ne sont pas stables et se transforment en d'autres atomes en émettant certaines particules (^4_2He pour la désintégration α, des électrons ou positons, ou une émission de rayons γ, photons de haute énergie).

Un calcul montre que l'activité d'un échantillon radioactif contenant $N(t)$ noyaux radioactifs, $A = -\dfrac{dN}{dt}$, exprimée en becquerel (Bq) suit une loi simple :

$$A = \lambda N(t) \qquad (3.10)$$

avec λ une constante. Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre. On peut reprendre les résultats pour une réaction d'ordre 1 :

- Évolution exponentiellement décroissante $N(t) = N_0e^{-\lambda t}$ avec N_0 le nombre de noyaux radioactifs à $t = 0$
- **Temps de demi-vie** (plutôt que demi-réaction) $\tau_{1/2} = \dfrac{\ln(2)}{\lambda}$ pouvant être très variable d'un type de noyau à l'autre.

Les applications sont nombreuses :

- en médecine, par exemple l'iode radioactif qui se fixe sur la thyroïde pour observer sa taille et sa forme
- datation isotopique (si on peut connaître la quantité initiale de radionucléides)
- production d'énergie lorsqu'un jet de neutrons entre en collision avec des noyaux fissibles.

III.6 Influence de la température : loi d'Arrhénius

Afin d'interpréter quantitativement l'influence de la température sur la constante de vitesse d'une réaction, on peut se baser sur l'expression établie par Arrhénius en 1889, basée sur la théorie cinétique des gaz.

Loi d'Arrhénius

La constante de vitesse k d'une réaction vérifie la loi :

$$\frac{\mathrm{d}\ln(k)}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{3.11}$$

où E_a est appelée l'énergie molaire d'activation (en J·mol^{-1}, odg typique 100 kJ·mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits et T la température (en kelvin).

* Dans le cas où l'énergie d'activation est indépendante de la température, la relation précédente s'intègre :

$$\boxed{k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}} \tag{3.12}$$

où A est appelé facteur préexponentiel.

L'énergie d'activation est une grandeur caractéristique de la réaction chimique et ne dépend que des conditions dans lesquelles celle-ci est mise en œuvre.



Exercice

Déterminer la condition sur E_a telle qu'une augmentation de température implique une augmentation de la cinétique de réaction.

Concrètement, on se demande donc à quelle condition la fonction $k(T)$ est croissante. Attention, l'exponentielle est une fonction croissante, mais il y a un signe $-$ dedans. Or la fonction $-1/x$ est croissante, donc $e^{-1/x}$ aussi. Par conséquent il faut que $E_a > 0$.

* Cela permet aussi d'expliquer l'intérêt de la "trempe", qui va pouvoir généralement diminuer considérablement la constante de vitesse (de manière d'autant plus importante que l'énergie d'activation est élevée).

Exercices

3.1 Décomposition de l'ion peroxodisulfate

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène. Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition, on suit l'évolution de sa concentration au cours du temps (en pratique on le dose à différents instants, comme la réaction est lente). On obtient le tableau ci-dessous :

t(s)	0	50	100	150	200	250
$[S_2O_8^{2-}]$ (mmol·L^{-1})	10.0	7.80	6.05	4.72	3.68	2.86

1. Écrire l'équation de la réaction associée, sachant que l'on forme des ions sulfate SO_4^{2-}.
2. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.
3. Déterminer la valeur de la constante de vitesse ici. De quels paramètres physiques dépend-elle ?

3.2 Dismutation des ions hypochlorite

En solution aqueuse, les ions hypochlorite $C\ell O^-$ peuvent se dismuter selon la réaction totale :

$$C\ell O^-_{(aq)} \longrightarrow \frac{1}{3} C\ell O^-_{3,(aq)} + \frac{2}{3} C\ell^-_{(aq)} \tag{3.13}$$

La vitesse de réaction suit une loi cinétique de second ordre, dont la constante de vitesse est notée k.

1. Donner l'équation horaire de la concentration en ions hypochlorite. Préciser l'unité de k.
2. On provoque cette réaction dans une solution contenant initialement des ions hypochlorite à la concentration $c_0 = 0{,}10\,\text{mol·L}^{-1}$. À $T = 343\,\text{K}$, la constante de vitesse de la solution est $k = 3{,}1{\cdot}10^{-3}$ USI.Au bout de combien de temps, noté t_{30} aura-t-on obtenu la disparition de 30% des ions hypochlorite à cette température ?
3. L'énergie d'activation de cette réaction au voisinage des températures considérées ici est $E_a = 47\,\text{kJ·mol}^{-1}$. Quel serait, à $T' = 363\,\text{K}$, le temps t'_{30} pour obtenir le même taux d'avancement de 30% à partir de la même solution initiale ?

On précise $R = 8{,}31\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.

---

1. La vitesse de réaction vérifie $v = k[C\ell O^-]^2 = -\dfrac{\mathrm{d}[C\ell O^-]}{\mathrm{d}t}$ dont la résolution conduit, après séparation des variables, à :
$$\frac{1}{[C\ell O^-](t)} = \frac{1}{[C\ell O^-](0)} + kt \tag{3.14}$$
L'unité de k est telle que $[kt] = \left[\dfrac{1}{[C\ell O^-]}\right]$ donc k s'exprime en L·mol^{-1}·s^{-1}.
2. On réalise la même démonstration que pour le temps de demi-réaction :
$$c(t_{30}) = 0{,}70c_0 \iff \frac{1}{0{,}70c_0} = \frac{1}{c_0} + kt_{30} \iff t_{30} = \frac{3}{7c_0k} = 1{,}4{\cdot}10^3\,\text{s} \tag{3.15}$$
3. On utilise la loi d'Arrhénius : $k = Ae^{-\dfrac{E_a}{RT}}$. On ne connaît pas le facteur pré-exponentiel, mais on connaît k pour une certaine température. En notant k' la constante de vitesse pour la température T', il vient :
$$\frac{k'}{k} = \frac{Ae^{-\dfrac{E_a}{RT'}}}{Ae^{-\dfrac{E_a}{RT}}} = e^{-E_a\left(\frac{1}{T'}-\frac{1}{T}\right)} = 2{,}48 \tag{3.16}$$
D'où $t'_{30} = t_{30}\dfrac{k}{k'} \simeq 5{,}6{\cdot}10^2\,\text{s}$.

3.3 Méthode des temps de demi-réaction

On considère la réaction de décomposition du dioxyde d'azote NO_2 en monoxyde d'azote et en dioxygène. Plusieurs expériences, menées à 30 °C, permettent de déterminer les temps de demi-réaction :

$[NO_2]$ (mmol·L^{-1})	480	190	120	81	64
$\tau_{1/2}$ (min)	2.0	5.0	8.0	12	15

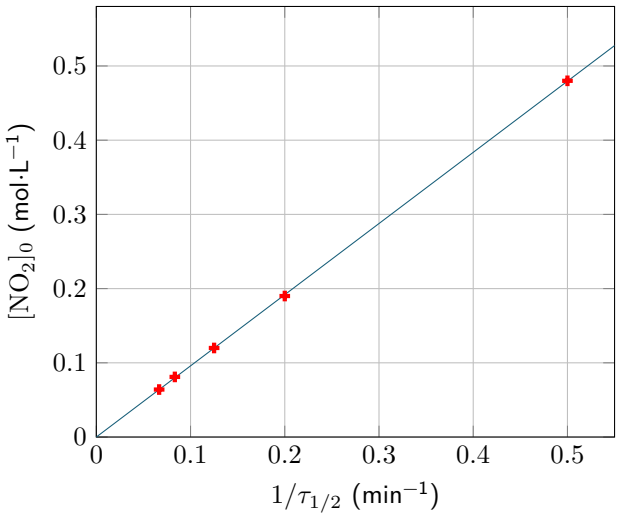
1. Proposer une hypothèse quant à l'ordre de la réaction.
2. La vérifier et obtenir la valeur de la constante de vitesse associée à cette réaction.

---

1. On constate que le temps de demi-réaction augmente lorsque la concentration en réactif diminue, on peut donc supposer qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 2.
2. On peut montrer qu'avec $NO_2 \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + O_2$, le temps de demi-réaction s'écrit :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[NO_2]_0}. \tag{3.17}$$

Il faut donc tracer $[NO_2]_0$ en fonction de $\frac{1}{\tau_{1/2}}$: si on obtient une droite, l'ordre 2 est vérifié, et la pente vaut k. D'après le graphique ci-dessous, le modèle est donc validé, et la pente vaut $k = 0{,}959\,\text{L·mol}^{-1}\text{·min}^{-1}$.



3.4 Substitution nucléophile

On étudie la réaction suivante :

$$CH_3CH_2C\ell + HO^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + C\ell^-$$

selon deux protocoles :

- **Expérience 1** $[CH_3CH_2C\ell] = 0{,}01\,\text{mol·L}^{-1}$ et $[HO^-] = 1{,}00\,\text{mol·L}^{-1}$

t (min)	0	10	20	30	40
$[CH_3CH_2C\ell]$ (mmol·L^{-1})	10	5	2.5	1.2	0.6

- **Expérience 2** $[CH_3CH_2C\ell] = 0{,}01\,\text{mol·L}^{-1}$ et $[HO^-] = 0{,}50\,\text{mol·L}^{-1}$

t (min)	0	10	20	30	40
$[CH_3CH_2C\ell]$ (mmol·L^{-1})	10	7.1	5	3.5	2.5

1. A l'aide d'une hypothèse simple, et en ne prenant en compte que l'expérience 1, déterminer l'ordre **partiel** par rapport à $CH_3CH_2C\ell$.
2. Calculer la constante de vitesse, que l'on exprimera en fonction de la concentration en ions hydroxydes.
3. En déduire l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde, lorsqu'on prend en compte également l'expérience 2.
4. Quel est l'ordre global de la réaction ?

3.5 Conductimétrie d'une saponification

On étudie la cinétique par suivi conductimétrique de la saponification suivante :

$$CH_3CO_2C_2H_5 + HO^- \longrightarrow CH_3CO_2^- + C_2H_5OH$$

On mélange alors à $t = 0$ une solution de 50 mL de soude à $c_0 = 4{,}0{\cdot}10^{-2}\,\text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$ à une solution de 50 mL d'éthanoate d'éthyle de même concentration. On mesure alors la conductivité pendant un long moment :

t (min)	0	1	2	5	10	15	20	25	∞
σ (mS·m^{-1})	498	455	423	360	305	277	259	246	$\sigma_\infty = 182$

1. Justifier que l'on puisse utiliser ici cette technique pour le suivi cinétique de cette réaction
2. Exprimer la vitesse de réaction en introduisant les ordres partiels.
3. Déterminer l'évolution de la concentration en ions hydroxydes en fonction du temps dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre global égal à 2.
4. Exprimer $[HO^-]$ en fonction de c_0, σ_0, σ et σ_∞ où ces trois quantités sont respectivement la conductivité à $t = 0$, à t et à $t = \infty$. *Indication : on exprimera d'abord la conductivité dans ces trois cas, à l'aide d'un tableau d'avancement.*
5. Vérifier la validité de l'hypothèse de l'ordre global 2 puis déterminer k.
6. Comment pourrait-on faire pour obtenir l'ordre partiel par rapport à l'un des deux réactifs ?

3.6 Cinétique en phase gazeuse

1. Soit la réaction A $\longrightarrow$ B d'ordre 1 par rapport à A. Établir le lien entre le temps de demi-réaction et temps de 3/4 de réaction.

On étudie la réaction de synthèse du phosgène $COC\ell_2$ selon la réaction $CO_{(g)} + C\ell_{2,(g)} \longrightarrow COC\ell_{2,(g)}$. On réalise deux expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle du phosgène au cours du temps. NB : les pressions sont mesurées en millimètre de mercure, il n'est pas nécessaire de connaître la conversion avec le pascal.

- Expérience 1 : $P_{C\ell_2}(t=0) = 400$ mmHg, et $P_{CO}(t=0) = 4$ mmHg

t (min)	0	34,5	69	138	∞
$P_{COC\ell_2}$ (mmHg)	0	2,0	3,0	3,75	4,0

- Expérience 2 : $P_{C\ell_2}(t=0) = 800$ mmHg, et $P_{CO}(t=0) = 4$ mmHg

t (min)	0	4,3	8,6	17,3	∞
$P_{COC\ell_2}$ (mmHg)	0	2,0	3,0	3,75	4,0

1. Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec une vitesse de réaction de la forme $v = k[CO]^a[C\ell_2]^b$. Déterminer a et b.
2. Déterminer la constante de vitesse.