

TM2 : Cinétique chimique

Pour certaines réactions, pourtant thermodynamiquement favorisées (= favorables d'un point de vue de la stabilité), l'évolution dans le sens direct semble ne pas se produire car elle sont très lentes (on parle de « blocage cinétique »). Dans ce chapitre, nous allons étudier le critère cinétique d'une réaction chimique, c'est à dire l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

Une transformation chimique est qualifiée de :

- **lente** si on peut suivre son évolution à l'œil nu ou avec un appareil de mesure (durée : entre quelques secondes et plusieurs dizaines de minutes).
- **rapide** si sa durée ne dépasse pas la durée de persistance rétinienne ($1/10^e$ de s)

Exemples de réactions lentes :

- Décomposition de l'eau oxygénée : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- Réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool, produisant un ester et de l'eau.

Plan du cours

I Modélisation macroscopique <ul style="list-style-type: none"> I.1 Temps de demi-réaction I.2 Vitesse de formation d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif I.3 Vitesse de réaction 	2	III.2 Facteur température - Loi d'Arrhenius 6 III.3 Catalyse 7
II Méthodes expérimentales <ul style="list-style-type: none"> II.1 Méthodes chimiques II.2 Méthodes physiques 	4	IV Étude de réactions d'ordre simple 7
III Facteurs cinétiques <ul style="list-style-type: none"> III.1 Facteur concentration - ordre d'une réaction 	5	IV.1 Réaction sans ordre 8 IV.2 Réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif 9 IV.3 Réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A 10 IV.4 Résumé des propriétés pour les ordres 0, 1 et 2 11
		V Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique 11
		V.1 Dégénérescence de l'ordre 11 V.2 Utilisation de mélanges stœchiométriques 12 V.3 Détermination de l'ordre 13

À savoir par ❤

- ✓ Définir un facteur cinétique.
- ✓ Définir la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
- ✓ Définir la vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.
- ✓ Donner les lois de vitesse pour les réactions sans ordre et réactions avec ordre simple (0, 1, 2).
- ✓ Énoncer la loi d'Arrhenius et définir l'énergie d'activation.

À savoir faire 💡

- ✓ À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.
- ✓ Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.
- ✓ Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
- ✓ Exploiter des données expérimentales pour déterminer l'ordre partiel d'une réaction.
- ✓ À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.

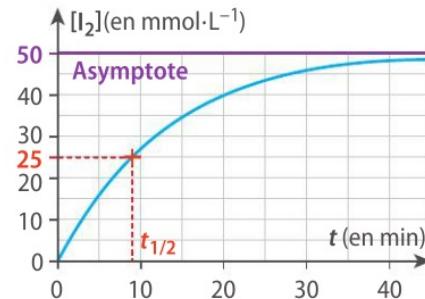
I Modélisation macroscopique

I.1 Temps de demi-réaction

♥ Définition

Temps de demi-réaction : Pour une transformation chimique totale, le temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. C'est aussi le temps pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

Lecture graphique du temps de demi-réaction :



I.2 Vitesse de formation d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif

♥ Formule

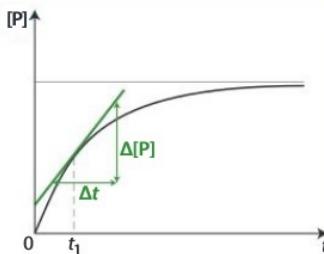
Vitesse volumique de formation d'un produit : $v_{f.P}(t) = \frac{d[P]}{dt}$

$v_{f.P}(t)$ = vitesse volumique de formation du produit P à l'instant t en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$[P]$ = concentration du produit P en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La vitesse volumique de formation d'un produit à l'instant t_1 est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P(t)]$ au point d'abscisse t_1 :

$$v_{f.P}(t_1) = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$



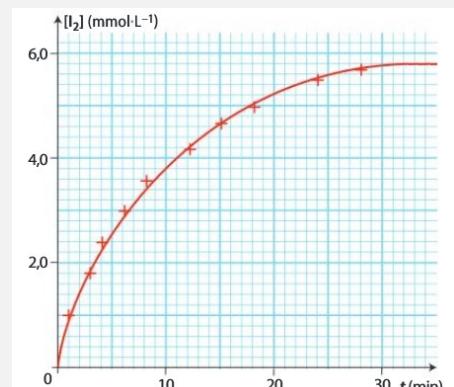
Application directe

Le graphique ci-dessous montre l'évolution de la concentration en diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ formé lors de la réaction entre les ions iodure $\text{I}^{-}(\text{aq})$ et le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

Déterminer le temps de demi-réaction.

Déterminer la vitesse de formation du diiode à $t_1 = 5$ minutes.

Comment cette vitesse évolue-t-elle entre $t = 0$ et l'état final ?



❤ Formule

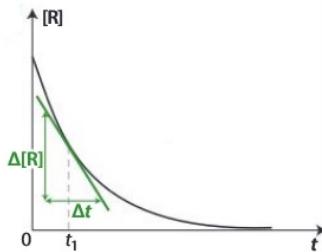
Vitesse volumique de disparition d'un réactif : $v_{dR}(t) = -\frac{d[R]}{dt}$

$v_{d.R}(t)$ = vitesse volumique de disparition du réactif R à l'instant t en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$[R]$ = concentration du réactif R en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La vitesse volumique de disparition d'un réactif à l'instant t_1 est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R(t)]$ au point d'abscisse t_1 :

$$v_{d.R}(t_1) = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$



I.3 Vitesse de réaction

Les définitions précédentes (vitesses d'apparition et de disparition) donnent autant de valeurs différentes qu'il y a de réactifs et de produits. Pour avoir une nouvelle définition de la vitesse associée à une équation-bilan et ainsi associer une seule vitesse à la réaction, on fait intervenir l'avancement ξ , puisque à une équation-bilan est associé un seul ξ .

❤ Définition

Vitesse volumique de réaction : Pour un système monophasé isochore de volume V , siège d'une réaction d'équation $\sum \nu_i B_i = 0$, la vitesse volumique de la réaction est donnée par la dérivée temporelle de l'avancement ξ :

$$v(t) = \frac{d(\frac{\xi}{V})}{dt}$$

$v(t)$ = vitesse volumique de la réaction à l'instant t en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

V = volume du système chimique en L

ξ = avancement de la réaction en mol, défini par $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$ (\rightarrow chap. TM1)

Lien avec les vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs :

$$v_{f.P_i} = \nu_i \cdot v \quad \text{et} \quad v_{d.R_i} = -\nu_i \cdot v$$

💡 Remarques

- Pour un réactif $\nu_i < 0$ et pour un produit $\nu_i > 0 \Rightarrow v > 0$
- v ne peut être définie qu'après l'écriture de l'équation-bilan, en général avec les coefficients stoechiométriques entiers les plus petits possibles.

✍ Application directe

On part d'un mélange contenant a moles de diazote (N_2) et b moles de dihydrogène (H_2). Le produit formé est de l'ammoniac (NH_3). On suppose la réaction isochore.

Donner les relations entre v et $\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$, v et $\frac{d[\text{N}_2]}{dt}$ et v et $\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$.

II Méthodes expérimentales de détermination de la vitesse d'une réaction

II.1 Méthodes chimiques

Par dosage d'un réactif ou d'un produit :

Inconvénient : le protocole expérimental du dosage dure un certain temps, pendant lequel la réaction se poursuit, d'où une incertitude importante sur la concentration obtenue. Cette méthode est donc valable si la « vitesse de mesure » est très supérieure à la vitesse de réaction. Une amélioration est obtenue en effectuant une trempe, c'est-à-dire un refroidissement brutal qui arrête pratiquement la réaction.

Pour doser l'une des substances présentes dans le système, on effectue des prélèvements à intervalles de temps réguliers et on trace ensuite la concentration d'un réactif (ou d'un produit) pour en déduire ensuite la vitesse volumique de disparition (ou de formation). La pente de la tangente à la courbe à l'instant t donne accès à la vitesse volumique de disparition du réactif (ou de formation du produit).

II.2 Méthodes physiques

Par enregistrement en continu d'une grandeur variable en fonction du temps :

- Mesure de pression : Pour les réactions en phase gazeuse s'il y a variation du nombre total de moles gazeuses. On accède ainsi à la variation de la quantité de matière au cours du temps (grâce à la loi des gaz parfaits, lorsqu'on est à température constante).
- Mesures spectrophotométriques : Pour des réactions où une espèce est absorbante dans le visible ou dans l'UV.

Rappel

Loi de Beer-Lambert

L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de la solution traversée :

$$A = \varepsilon_\lambda \ell C$$

avec : ε_λ = coefficient d'absorption molaire, en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
 ℓ = épaisseur de solution traversée, en cm
 C = concentration molaire, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La loi de Beer-Lambert est une loi empirique et elle n'est vérifiée que sous certaines conditions (solution limpide, concentration de la solution colorée pas trop élevée, lumière utilisée monochromatique car ε_λ dépend de λ).

En pratique, la lumière n'est pas purement monochromatique, mais on règle le spectrophotomètre afin de travailler à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, de sorte que ε_λ ne varie pratiquement pas. C'est aussi dans ces conditions que les mesures seront les plus précises car les valeurs d'absorbances sont les plus grandes.

- Mesures électriques : en solution aqueuse, on peut utiliser les techniques de potentiométrie (avec le cas particulier de la pH-métrie) et la conductimétrie.
 - Potentiométrie : utile pour les réactions d'oxydoréduction, il s'agit de mesurer la différence entre le potentiel de la solution et le potentiel d'une électrode de référence.
 - pH-métrie : utile quand la concentration qui varie est celle des ions hydronium H_3O^+ .
 - Conductimétrie : on mesure avec un conductimètre la conductance G qui est proportionnelle à la conductivité σ (sigma) en chimie.



Rappel

Loi de Kohlrausch : La conductivité σ d'une solution dépend de la nature et de la concentration $[X_i]$ des n ions X_i présents dans cette solution par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$$

avec : σ = conductivité de la solution, en siemens par mètre ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)

λ_i = conductivité molaire ionique (qui dépend de l'ion X_i et de la température),
en siemens mètre carré par mol ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

$[X_i]$ = concentration molaire de l'ion i en mole par mètre cube ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)

III Facteurs cinétiques



Définition

Facteurs cinétiques : Ce sont les paramètres expérimentaux que l'on peut faire varier pour modifier la durée de la transformation. Exemples : la température, la concentration des réactifs.



Remarques

Les deux facteurs cinétiques les plus importants et que nous allons étudier en détail cette année sont les facteurs concentration et température. En général :

- Plus la température est élevée, plus la transformation chimique est rapide
- Plus la concentration molaire des réactifs est élevée, plus la transformation est rapide

III.1 Facteur concentration - ordre d'une réaction



Définition

On dit qu'une réaction admet un ordre si on peut écrire la vitesse de réaction v sous la forme :

$$v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{q_i} \quad \text{avec } A_i = \text{réactif } i$$

avec : v = vitesse volumique de la réaction en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

k = constante de vitesse, son unité dépend de la loi de vitesse

q_i = ordre partiel par rapport au réactif A_i

Ordre global d'une réaction q : $q = \sum_i q_i$

Application directe

On considère la réaction $4\text{O}_2 + 2\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. On peut montrer que $v = k[\text{PH}_3] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$. déterminer l'ordre global de la réaction ainsi que l'unité de la constante de vitesse.

💡 Remarques

- Les ordres partiels (entiers ou fractionnaires) peuvent être déterminés expérimentalement.
- Il n'existe à priori aucune relation entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques de la réaction, sauf dans le cas des réactions qui suivent la loi de Van't Hoff.
- Loi de Van't Hoff : dans le cas d'une réaction élémentaire (= qui s'effectue, au niveau microscopique, en une seule étape), les ordres partiels relatifs à chacun des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques intervenant dans l'équation de la réaction.
- Certaines réactions n'admettent un ordre que pour les instants proches de l'état initial, ou parle alors d'ordre initial.
- Pour certaines réactions, la vitesse dépend aussi de la concentration de certains produits ou autres espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, on définit alors un ordre par rapport à leurs concentrations.

III.2 Facteur température - Loi d'Arrhenius

Dans la relation donnant la loi de vitesse, k est une constante indépendante des concentrations, mais qui dépend de la réaction et de la température.

❤️ Loi d'Arrhenius

Arrhenius a montré à partir de résultats expérimentaux et théoriques que : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$, soit :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \Leftrightarrow \quad \ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A$$

avec : k = constante de vitesse de la réaction, son unité dépend de l'ordre global de la réaction
 A = constante positive, de même unité que k (donc dépendante de la loi de vitesse)
 E_a = énergie molaire d'activation, généralement exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 R = constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 T = température absolue, en K

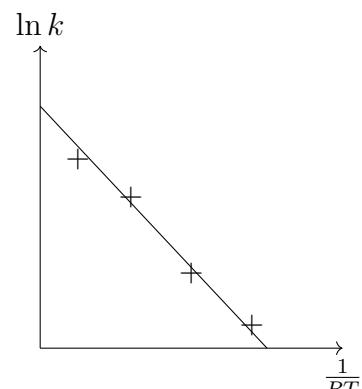
💡 Remarques

- Si T augmente, k augmente et donc la vitesse de réaction augmente. Ainsi, pour ralentir une réaction on peut refroidir le système, ce procédé s'appelle une « trempe ».
- L'énergie d'activation E_a est positive, elle représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler.

⭐ Méthode

Méthode pour déterminer l'énergie d'activation E_a :

- ① Déterminer expérimentalement k pour la réaction étudiée à différentes températures.
- ② Pour chaque couple (k, T) , calculer $\ln k$ et $\frac{1}{RT}$.
- ③ Placer ces points sur un graphique donnant $\ln k = f\left(\frac{1}{RT}\right)$
- ④ Modéliser la courbe obtenue par une fonction affine.
- ⑤ À partir de la pente, calculer $E_a = -\text{pente}$





Exercice de cours A

Calculer l'énergie d'activation de la décomposition de l'éthanal à partir des données ci-dessous :

T (°C)	427	487	537	727
k (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0,011	0,105	0,789	145

III.3 Catalyse



Définitions

Catalyseur : C'est une espèce chimique qui accélère une transformation chimique sans modifier l'état final du système chimique. Il est consommé, puis régénéré en égales proportions, sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction. Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, on parle de catalyse homogène (sinon elle **hétérogène**).

Exemple : Bien que l'eau oxygénée soit thermodynamiquement instable (décomposition selon : $H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$), lorsqu'on dépose une goutte d'eau oxygénée sur le sol propre, rien ne se passe. En revanche, il y a apparition de bulles si l'eau oxygénée est mise au contact d'une plaie ou d'un morceau de platine. Cela est dû à la catalyse enzymatique (catalase présente dans la plaie) ou hétérogène (platine) qui accélère la décomposition et le dégagement gazeux observé.

IV Étude de réactions d'ordre simple



Méthode

Soit une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B + \dots \rightarrow \text{produits}$

d'ordre p par rapport au constituant A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants

- ① Exprimer la vitesse volumique v en utilisant sa définition : $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \dots$
- ② Exprimer la vitesse volumique v en utilisant la définition de l'ordre : $v = k \cdot [A]^p$
- ③ Combiner ces deux relations pour obtenir une équation différentielle : $-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$
- ④ Résoudre cette équation différentielle pour déterminer $[A] = f(t)$

IV.1 Réaction sans ordre

Application directe

Pour la réaction d'équation $\alpha A + \beta B + \dots \rightarrow$ produits, appliquer la méthode ci-dessus pour une réaction d'ordre 0 par rapport à tous les réactifs :

- Q1. Établir l'équation différentielle sur $[A]$.
- Q2. Déterminer l'unité de k .
- Q3. Résoudre l'équation différentielle, c'est à dire exprimer $[A] = f(t)$.
- Q4. Tracer $[A] = f(t)$ et expliquer comment déterminer k .
- Q5. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

IV.2 Réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif

Application directe

Pour la réaction d'équation $\alpha A + \beta B + \dots \rightarrow$ produits, appliquer la méthode précédente pour une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A et 0 par rapport aux autres réactifs :

- Q1. Établir l'équation différentielle sur $[A]$.
- Q2. Déterminer l'unité de k .
- Q3. Résoudre l'équation différentielle, c'est à dire exprimer $[A] = f(t)$.
- Q4. Tracer $\ln[A] = f(t)$ et expliquer comment déterminer k .
- Q5. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

IV.3 Réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A

Application directe

Pour la réaction d'équation $\alpha A + \beta B + \dots \rightarrow$ produits, appliquer la méthode précédente pour une réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A et 0 par rapport aux autres réactifs :

- Q1. Établir l'équation différentielle sur $[A]$.
- Q2. Déterminer l'unité de k .
- Q3. Résoudre l'équation différentielle, c'est à dire exprimer $[A] = f(t)$.
- Q4. Tracer $\frac{1}{[A]} = f(t)$ et expliquer comment déterminer k .
- Q5. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

IV.4 Résumé des propriétés pour les ordres 0, 1 et 2

Synthèse

Soit la réaction d'équation $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits, d'ordre p par rapport à A et d'ordre nul par rapport à B :

p	$[A](t)$	représentation linéarisée	$t_{1/2}$ (A réactif limitant)	unité de k
0	$[A]_0 - \alpha k t$	$[A] = f(t)$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \alpha k}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$[A]_0 e^{-\alpha k t}$	$\ln[A] = f(t)$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$	s^{-1}
2	$\frac{[A]_0}{1 + \alpha k [A]_0 t}$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

avec $[A]_0 = [A](t = 0)$

V Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique

Si la vitesse de la réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs, la détermination des ordres partiels nécessite plusieurs séries d'expériences, réalisées à la même température, mais avec des compositions initiales différentes. Nous allons étudier 2 cas extrêmes pour une réaction impliquant 2 réactifs :

- un réactif est en large excès par rapport à l'autre
- les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques

Dans toute cette partie, on utilise la réaction d'équation-bilan $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits, d'ordre partiel p par rapport à A et q par rapport à B.

V.1 Dégénérescence de l'ordre

D'après la définition de l'ordre, $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$.

En choisissant des conditions initiales telles que le réactif A soit en très large excès par rapport au réactif B, on a $[A](t) \approx [A](0) = \text{constante}$, d'où $v = k' \cdot [B]^q$.

L'ordre apparent de la réaction n'est donc plus $(p + q)$ mais seulement q . On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre.

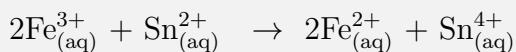
★ Méthode

Dégénérescence de l'ordre : Quand un réactif garde une concentration pratiquement constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : il y a dégénérescence de l'ordre.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible d'étudier la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant. On peut alors déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif.

💣 Exercice de cours ⑧ partie 1

L'oxydation des ions Sn^{2+} par les ions Fe^{3+} a pour équation :



Cette réaction est totale et sa vitesse est de la forme :

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]^b$$

Une première série d'expériences est réalisée en présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} .

Sur quel coefficient de la loi de vitesse (a ou b) peut-on obtenir des informations à partir de cette première série d'expériences ?

V.2 Utilisation de mélanges stœchiométriques

💣 Démonstration

Établir la relation donnant la vitesse volumique en fonction de la concentration du réactif A dans le cas d'un mélange initial stœchiométrique.

⭐ Méthode

L'utilisation d'un mélange stœchiométrique permet de déterminer l'ordre global d'une réaction chimique.

💣 Exercice de cours ⑧ partie 2

Une autre série d'expériences est réalisée avec des mélanges stœchiométriques.

Quelle information peut-on obtenir à partir de cette seconde série d'expériences ?

V.3 Détermination de l'ordre

On suppose dans cette partie que la vitesse de la réaction dépend d'une seule concentration (si ce n'est pas le cas → dégénérescence de l'ordre).

a) Méthode du temps de demi-réaction

Quel que soit l'ordre p de la réaction, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$ à la puissance $p - 1$ (voir partie IV).

En pratique, p est déterminé à partir de la représentation graphique de $\ln t_{1/2}$ en fonction de $\ln[A]_0$, qui fournit une droite de pente $(1 - p)$.

💣 Exercice de cours ⑧ partie 3

Les résultats de la première série d'expériences (réalisée en présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+}) montrent que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration en ions étain $[\text{Sn}^{2+}]_0$.

Les résultats de la seconde série d'expériences (réalisées à partir de mélanges stoechiométriques) sont les suivants :

$[\text{Sn}^{2+}]_0$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$
$t_{1/2}$ en s	0,44	0,25	0,11

Utiliser les résultats de ces expériences pour déterminer les ordres partiels de la loi de vitesse.

b) Méthode intégrale

Connaissant $[A]$ au cours du temps (valeurs expérimentales), il faut déterminer la fonction dont la représentation en fonction du temps est linéaire :

- si la représentation graphique de $[A]$ en fonction du temps est une droite : la réaction est d'ordre 0 par rapport au réactif A, la pente vaut $-\alpha k$ (coeff. stœch. de A × constante de vitesse) et l'ordonnée à l'origine est $[A]_0$.
- si la représentation graphique de $\ln([A])$ en fonction du temps est une droite : la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A, la pente vaut $-\alpha k$ (- coeff. stœch. de A × constante de vitesse) et l'ordonnée à l'origine est $\ln[A]_0$.
- si la représentation graphique de $\frac{1}{[A]}$ en fonction du temps est une droite : la réaction est d'ordre 2 par rapport au réactif A, la pente vaut $+\alpha k$ (coeff. stœch. de A × constante de vitesse) et

l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{[A]_0}$.



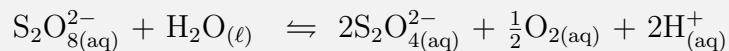
Remarque

Cette méthode est qualifiée d'« intégrale » car elle consiste à postuler des valeurs pour les ordres partiels de la réaction, puis intégrer la loi de vitesse : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$ (calculs et résumé dans la partie IV), et enfin vérifier la loi obtenue avec des données expérimentales.



Exercice de cours ④

Les anions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène selon l'équation :



Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, en fonction du temps, à 80 °C :

t en min	0	50	100	150	200	250
C en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

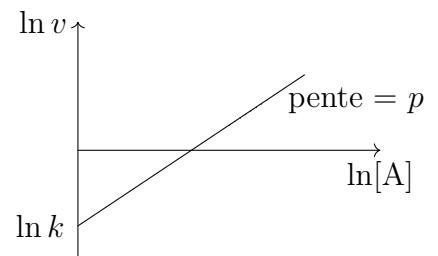
Utiliser ces résultats pour déterminer l'ordre de cette cinétique, et déterminer la constante de vitesse à cette température.

c) Méthode différentielle

La vitesse de réaction étant $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$, on peut donc obtenir v au cours du temps si on connaît $[A]$ au cours du temps.

On fait l'hypothèse que la réaction admet un ordre p par rapport au réactif A. On a donc $v = k[A]^p$, soit $\ln v = \ln k + p \ln[A]$.

En traçant $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$, on obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.



Remarques

- Cette méthode est qualifiée de « différentielle » car elle consiste à se servir de la vitesse, qui est proportionnelle à la dérivée de la concentration, pour déterminer des informations sur la loi de vitesse.
- La méthode différentielle est utilisable pour un ordre quelconque totalement inconnu, mais la détermination de la vitesse est souvent peu précise (calcul de la dérivée de $[A](t)$).

d) La méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à une même température. On étudie l'évolution de $[A](t)$ pour une concentration $[A]_0$ connue. On en déduit la valeur de la vitesse initiale (c'est la pente de la tangente à l'origine de la courbe $[A](t)$).

On réitère l'expérience pour différentes valeurs de $[A]_0$, qui donnent différentes valeurs de v_0 .

Comme $v_0 = k[A]_0^p$, le tracé de $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln[A]_0$ donne une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$ (constante de vitesse, ou constante de vitesse apparente en cas de dégénérescence de l'ordre).

Exercice de cours D

On considère la réaction d'équation : $2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$

Les mesures de vitesse de formation initiale de NO_2 soit v_0 (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) pour différentes valeurs des concentrations initiales $[\text{NO}]_0$ et $[\text{O}_2]_0$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) sont données dans le tableau ci-dessous.

n° de l'expérience	$[\text{NO}]_0$	$[\text{O}_2]_0$	v_0
1	1	1	2
2	2	1	8
3	2	2	16

Calculer les ordres partiels et l'ordre global. En déduire la constante de vitesse.