

Transformation de la matière : évolution temporelle d'un système chimique (cinétique chimique) – Chapitre 1 : Modélisation macroscopique – Cinétique expérimentale

I. Définitions en cinétique chimique

1. Notation algébrisée d'une équation de réaction
2. Vitesses volumiques de formation et de disparition d'une espèce chimique
3. Vitesse volumique de réaction
4. Temps de demi-vie et temps de demi-réaction

II. Facteurs cinétiques

1. Influence des concentrations : loi d'ordre
2. Influence de la température : loi d'Arrhénius
3. Autres facteurs

III. Étude mathématique des réactions d'ordre simple

1. Démarche générale
2. Réaction d'ordre 0 par rapport à tous les réactifs
3. Réaction d'ordre 1 par rapport à A et 0 par rapport à tous les réactifs
4. Réaction d'ordre 2 par rapport à A et 0 par rapport à tous les réactifs
5. Analyse graphique
6. Temps de demi-réaction

IV. Détermination expérimentale de la loi d'ordre d'une réaction (ordres partiels, ordre global, constante spécifique de vitesse)

1. Méthodes expérimentales de suivi cinétique
2. Méthodes d'analyse des données expérimentales pour déterminer la loi d'ordre
3. Utilisation de la dégénérescence de l'ordre
4. Utilisation d'un mélange stœchiométrique

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
<p>Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Temps de demi-vie d'un réactif.</p> <p>Vitesse volumique de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires).</p> <p>Temps de demi-réaction d'une transformation totale ou non.</p> <p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</p> <p>Loi empirique d'Arrhenius et énergie d'activation.</p>	<p>Relier la vitesse volumique de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> <p>Capacité numérique : 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 de formation ou de consommation, d'une vitesse volumique de réaction.</p> <p>Exprimer la loi de vitesse dans le cas d'une réaction chimique admettant un ordre, en se limitant strictement à des cas d'ordre 0, 1 ou 2 pour un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</p> <p>Déterminer un temps de demi-réaction à partir d'une loi de vitesse.</p> <p>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou par la méthode intégrale.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</p> <p>Établir une loi de vitesse, déterminer des ordres partiels, la constante de vitesse et l'énergie d'activation à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</p> <p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, déterminer les ordres partiels, la constante de vitesse et l'énergie d'activation.</p>
<p>Facteurs cinétiques (concentration et température) en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.</p>	<p>Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.</p>

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
Définitions des différentes vitesses (formation, disparition, spécifique, volumiques)	Savoir intégrer les équations différentielles afin de déterminer la loi horaire
Loi de vitesse pour une réaction avec ordre	Identifier une expérience en dégénérescence de l'ordre ou dans les conditions de mélange stœchiométrique
Loi d'Arrhénius	Savoir interpréter des données expérimentales et utiliser les différentes méthodes de détermination d'ordres (temps de demi-réaction, vitesse initiale, méthode intégrale, méthode différentielle)
Facteurs d'influence cinétique	
Etude mathématique dans les cas simples (ordre 0, 1 ou 2 par rapport à un seul réactif)	
Temps de demi-réaction pour les ordres 0, 1 et 2	

Extraits de rapports de jury du concours AGRO-VETO

- Le jury a noté une grande confusion chez les candidats entre les notions cinétiques et thermodynamiques. Rappelons par exemple qu'il n'y a aucun lien entre la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction et la vitesse de cette réaction (une réaction peut très bien être à la fois totale et lente, ou limitée et rapide), que catalyser une réaction ne fait pas augmenter la valeur de la constante d'équilibre et ne modifie pas le rendement.
- En cinétique chimique, il convient de définir la vitesse d'une réaction avec la concentration d'un réactif ou d'un produit, et pas directement avec sa pression partielle dans le cas des systèmes gazeux.
- La technique expérimentale de dégénérescence de l'ordre est rarement correctement expliquée.
- Le jury rappelle qu'on appelle « tampon » une solution dont le pH peut être considéré comme constant, et que dans ce cas cela suffit pour obtenir la dégénérescence de l'ordre en ion H^+ .
- Rappelons également qu'une vitesse de réaction chimique ne s'exprime pas en $m.s^{-1}$.
- Le niveau en cinétique est extrêmement variable : si les candidats qui visualisent au premier coup d'œil la situation (par exemple un ordre 1 manifeste sur un tableau donnant au cours du temps une grandeur proportionnelle à la concentration du produit) sont rares, une proportion non négligeable d'entre eux connaît assez son cours pour l'appliquer efficacement. Malheureusement, le reste des candidats ne comprend simplement pas l'énoncé et n'est pas capable de mettre en équation l'expérience décrite.
- Par ailleurs, la loi d'Arrhénius n'était pas assez bien connue. Certains candidats ont même conclu que la constante de vitesse diminuait lorsque la température augmentait !

Oral :

- En cinétique chimique, les régressions linéaires ont été très peu réalisées, les candidats craignant certainement de perdre du temps. Le jury a conscience du temps nécessaire pour effectuer une régression linéaire à la calculatrice, et il sait que l'échange ne peut être que suspendu pendant sa réalisation qui demande de la concentration. L'évaluation tient compte de tous ces paramètres.

Cahier d'entraînement des prépas :

- tous les exercices de la fiche 25



Introduction

La cinétique est l'étude des vitesses des réactions chimiques. Différents facteurs influencent la vitesse d'une réaction. L'un de ces facteurs, la concentration des différentes espèces participant à la réaction, est directement lié au mécanisme réactionnel. Il sera donc important d'être capable de déterminer l'expression de la vitesse d'une réaction en fonction des différentes concentrations afin de pouvoir proposer ensuite (chapitre suivant) un mécanisme réactionnel modélisant la transformation.

Conditions d'étude

Dans ce chapitre les **réactions** seront étudiées en **système fermé** (aucun échange de matière avec le milieu extérieur), de **volume V constant, monophasé et homogène** (agitation satisfaisante et régulière), dans les conditions où elles pourront être considérées comme **quantitatives**.

I. Définitions en cinétique chimique

1. Notation algébrisée d'une équation de réaction

Afin de pouvoir définir différentes grandeurs sans avoir besoin de différencier le cas où l'espèce considérée est un réactif ou un produit, nous allons introduire une convention d'algébrisation des coefficients stœchiométriques.

Notation algébrisée d'une équation de réaction

L'équation algébrisée d'une réaction sera notée :

$$0 = \sum_i \nu_i B_i$$

Avec ν_i le nombre stœchiométrique algébrique associé à l'espèce B_i et par convention

Nous continuerons d'écrire les équations de réactions de la manière habituelle mais dans les définitions suivantes la notation ν_i fera appel au nombre stœchiométrique algébrique et non absolu

2. Vitesse volumique de formation et de disparition d'une espèce chimique

Soient un système fermé de volume V constant, homogène, siège d'une ou de plusieurs réactions chimiques, et le constituant physico-chimique B_i de quantité de matière n_i et de concentration $[B_i]$.

Définitions

Vitesse volumique de formation :

Vitesse volumique de disparition :

Par abus de langage on parlera de vitesse de formation ou de disparition sans spécifier « volumique ».

Remarques importantes :

- Ces vitesses sont indépendantes des choix d'écriture des réactions chimiques.
- Ce sont des vitesses algébriques :

Si B_i est un réactif :

$$\frac{d[B_i]}{dt} < 0 \Rightarrow v_{f,i} < 0 \text{ et } v_{d,i} > 0$$

Si B_i est un produit :

$$\frac{d[B_i]}{dt} > 0 \Rightarrow v_{f,i} > 0 \text{ et } v_{d,i} < 0$$

- La vitesse de formation d'un produit à chaque instant s'identifie au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[B_i]$ en fonction du temps (courbe croissante).
- La vitesse de disparition d'un réactif à chaque instant s'identifie à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[B_i]$ en fonction du temps (courbe décroissante).



Ex. d'application 1

3. Vitesse volumique de réaction

a. Définition

Le système précédent est siège d'une seule transformation chimique modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i B_i$$

Les vitesses de formations et de disparition des espèces chimiques ne sont pas indépendantes car les concentrations de chaque molécule dans le milieu sont liées par l'équation de la réaction chimique. On va donc chercher à définir une unique vitesse concernant la réaction, qui permettra de retrouver les vitesses de formation et de disparition des molécules ensuite si besoin.

Définition : vitesse volumique spécifique de réaction

Avec ξ l'avancement de la réaction et x l'avancement volumique de la réaction.

Les réactions étudiées auront toujours lieu dans le sens direct :

Cette vitesse dépend de la manière dont on a écrit l'équation de la réaction, on ne peut donc la définir qu'une fois l'équation de réaction écrite.

b. Relation entre vitesse spécifique et vitesse de formation/disparition

Par définition de l'avancement de réaction, la quantité de matière n_i de l'espèce B_i à un instant t :

Ainsi :

En utilisant les nombres stœchiométriques algébriques on retrouve $n_i(t)$ croissant pour les produits et décroissant pour les réactifs.

Remarques :

Si B_i est un réactif : $\nu_i < 0$ et $v > 0 \Rightarrow v_{f,i} < 0$ et $v_{d,i} > 0$

Si B_i est un produit : $\nu_i > 0$ et $v > 0 \Rightarrow v_{f,i} > 0$ et $v_{d,i} < 0$

En particulier la vitesse volumique spécifique de réaction pourra s'écrire à l'aide de la dérivée de la concentration par rapport au temps de n'importe quelle espèce chimique apparaissant dans l'équation de la réaction :

Remarque : ces différentes vitesses dépendent donc de la façon dont évolue la concentration des espèces chimiques au cours du temps, ce qui est donc très pratique car expérimentalement on a souvent accès aux concentrations des espèces (grâce à de nombreuses grandeurs physiques mesurables que l'on détaillera plus loin) et non à leur quantité de matière.

4. Temps de demi-vie et temps de demi-réaction

a. Temps de demi-vie d'un réactif

C'est une grandeur particulièrement utilisée dans le domaine pharmaceutique et dans l'étude des désintégrations radioactives.

Définition

b. Temps de demi-réaction

Définition

Remarque : dans le cas d'une transformation totale, le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

II. Facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques sont les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique. Nous considérerons par la suite que le système étudié est sous agitation, ce qui permet une homogénéité du milieu : concentration, température, etc. (tous les paramètres intensifs du système) sont uniformes.

1. Influence des concentrations : loi d'ordre

a. Loi d'ordre simple

Définitions :

La réaction d'équation $0 = \sum_{i=1}^n \nu_i B_i$ admet une loi d'ordre simple si l'expérience montre que sa vitesse, à chaque instant, peut se mettre sous la forme :

Par abus de langage on parlera de constante de vitesse sans spécifier « spécifique ».



- Les valeurs des ordres partiels q_j n'ont *a priori* aucun lien avec les nombres stœchiométriques.
- Il existe des lois d'ordre complexes, de la même forme mais dans lesquelles les ordres partiels peuvent être négatifs et/ou les concentrations des produits peuvent intervenir. Elles ne seront pas étudiées dans ce chapitre.
- L'unité de la constante de vitesse k dépend de l'ordre global de la réaction :

Ordre global 0 :

Ordre global 1 :

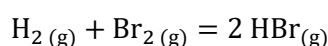
Ordre global 2 :

b. Exemples

Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle en milieu basique : $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{HO}^- = (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}^-$

Expérimentalement on montre une loi d'ordre simple : $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$

Synthèse en phase gaz du bromure d'hydrogène :



Expérimentalement on montre une loi de vitesse complexe, sans ordre :

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

Cela peut sembler surprenant d'utiliser des concentrations alors que les espèces sont en phase gaz, et non des pressions partielles. Les lois d'ordre sont toujours écrites en termes de concentrations, mais on peut si besoin utiliser les pressions partielles en supposant le modèle des gaz parfait : $[B_i] = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$

2. Influence de la température : loi d'Arrhénius

Vous avez vu en terminale, de manière qualitative, qu'une réaction est d'autant plus rapide que la température à laquelle elle est menée est importante. De plus vous savez aussi que si l'on souhaite stopper une réaction rapidement il suffit d'effectuer ce que l'on appelle une trempe, c'est-à-dire un refroidissement brutal. Nous allons ici essayer d'être plus quantitatif.

a. Loi d'Arrhénius

À partir de nombreux résultats expérimentaux et théorique, S.A. Arrhénius a montré que la constante spécifique de vitesse de réaction vérifie la loi suivante :

On a bien k vérifiant une fonction croissante de la température.

b. Détermination expérimentale des constantes A et E_a

Grâce à une analyse cinétique expérimentale d'une réaction chimique on peut remonter aux valeurs de A et E_a d'une réaction :

Méthode de détermination expérimentale

3. Autres facteurs cinétiques

D'autres facteurs peuvent influencer la vitesse d'une réaction :

- le solvant dans lequel est menée la réaction
- la présence d'un catalyseur

Définition :

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique possible thermodynamiquement sans subir lui-même de modifications permanentes.

Il ne figure pas dans l'équation de la réaction et ne modifie pas l'état d'équilibre du système.

Remarque : un catalyseur est capable de catalyser la réaction dans l'autre sens si les conditions thermodynamiques permettent la réaction inverse.

III. Étude mathématique des réactions d'ordre simple

Une étude mathématique s'impose pour pouvoir interpréter des résultats expérimentaux et déterminer à partir de graphe la loi d'ordre d'une réaction. Nous allons donc nous intéresser dans cette partie à l'allure de l'évolution de la concentration des réactifs d'une réaction chimique connaissant sa loi d'ordre, dans des cas simples.

1. Démarche générale

On étudie la réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits

α et β étant les nombres stœchiométriques non algébriques. On notera p et q les ordres partiels par rapport respectivement à A et B .

On cherchera à déterminer $[A] = f(t)$ par la méthode générale suivante :

Méthode générale :

1. On définit la vitesse volumique spécifique de réaction en fonction de la dérivé de la concentration en A : $v = \frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt}$
2. On pose la loi d'ordre : $v = k[A]^p[B]^q$
3. On obtient ainsi une équation différentielle à résoudre :

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p[B]^q$$

4. On a une équation différentielle à 3 variables, c'est un problème
 - Soit c'est un cas simple : on sait qu'un des ordres partiels est nul.
 - Soit c'est un cas complexe : les deux ordres peuvent être non nuls et il faudra utiliser des astuces expérimentales que l'on verra plus loin (astuces que l'on pourra utiliser aussi s'il y a plus de deux réactifs).

2. Réaction d'ordre zéro pour tous les réactifs

3. Réaction d'ordre 1 par rapport à A et 0 pour les autres réactifs

Remarque : on trouve le même résultat en analysant l'équation comme étant une équation linéaire du premier ordre, à coefficient constant, homogène :

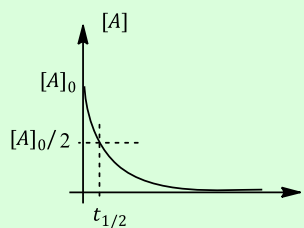
$$\frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A] = 0$$

4. Réaction d'ordre 2 par rapport à A et 0 pour les autres réactifs**5. Analyse graphique****a. $[A] = f(t)$** **b. Linéarisation des équations pour une analyse graphique par régression linéaire****Ordre zéro :****Ordre 1 :****Ordre 2 :**

6. Temps de demi-réaction

Rappel :

Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) correspond à la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.



C'est une grandeur intéressante car elle fournit une échelle de temps de l'évolution du système et de plus elle dépend de la concentration initiale en réactifs, mais cette dépendance est fonction des ordres partiels.

a. Expression de $t_{1/2}$ selon l'ordre

On étudie toujours la même réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits et A est le réactif limitant.

- Ordre 0 par rapport à tous les réactifs :

- Ordre 1 par rapport à A et 0 par rapport aux autres réactifs :

- Ordre 2 par rapport à A et 0 par rapport aux autres réactifs :

IV. Détermination expérimentale de la loi d'ordre d'une réaction (ordres partiels, ordre global, constante de vitesse)

1. Méthodes expérimentales de suivi cinétique

L'objectif des expériences de cinétique est de trouver la relation entre $v(t)$ et les concentrations des espèces participant à la réaction, $[B_i](t)$, et de déterminer les ordres partiels. Connaître les ordres partiels permet d'obtenir des informations importantes pour pouvoir contrôler la cinétique de la réaction et connaître son mécanisme. On doit donc pouvoir mesurer l'évolution des concentrations des réactifs ou des produits en fonction du temps. Il existe deux grands types de méthodes expérimentales : chimiques ou physiques.

a. Méthodes chimiques

Mise en œuvre :

- On prélève à temps régulier un échantillon du milieu réactionnel
- Il faut bloquer la réaction dans chaque échantillon :
Par une trempe chimique (bain glacé) : la température permet de baisser la vitesse de la réaction
Par dilution : on ajoute à l'échantillon une grande quantité de solvant afin de diminuer la concentration des réactifs et donc diminuer la vitesse
- On effectue ensuite un titrage pour déterminer la concentration d'un réactif ou d'un produit

Inconvénients :

- Une quantité importante de réactifs est nécessaire car on effectue de nombreux prélèvements de volume non négligeable.
- Il faut une réaction de titrage très rapide par rapport à la réaction étudiée, même si on effectue une trempe la réaction continue.

Cette technique est parfois utilisée pour suivre les réactions d'estérification : on dose l'acide carboxylique restant à chaque instant (réactif de la réaction).

b. Méthodes physiques

Mise en œuvre :

On mesure en continu une grandeur physique qui dépend de la concentration de l'espèce étudiée

Avantages :

- Mesures en continu qui ne nécessite pas de prélèvement.
- Il n'est pas nécessaire d'utiliser une quantité importante de réactif.
- On ne perturbe pas le système réactionnel (pas besoin d'effectuer de trempe).
- Les mesures peuvent se faire sur des intervalles de temps courts, donc il est possible d'étudier des réactions rapides.

Il existe plusieurs méthodes physiques adaptées aux types de réactions étudiées.

➤ Méthode manométrique (mesure de pression)

On mesure p du mélange à T et V constants. On suit ainsi l'évolution de la composition du mélange.

Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :

On ne peut l'utiliser que si la pression du mélange évolue au cours de la réaction donc si la quantité de matière de gaz totale évolue aussi.

Exemples :

	$2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$			total gaz
t_0	n_0	0	0	n_0
t	$n_0 - 2\xi$	4ξ	ξ	$n_0 + 3\xi$

$$p(t) = (n_0 + 3\xi) \frac{RT}{V} = p_0 + \frac{3\xi RT}{V}$$

	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$			total gaz
t_0	n_0	n_0	0	$2n_0$
t	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	2ξ	$2n_0$

$$p(t) = p_0 \forall t$$

$n_{\text{tot,gaz}} = 2n_0 \forall t$, donc la réaction ne peut pas être suivie par mesure de pression du mélange. Elle peut l'être si on est capable de mesurer la pression partielle d'une seule espèce gazeuse.

➤ **Méthode conductimétrique****Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

Il faut que la réaction mette en jeu des ions et que la concentration en ions varie au cours de la réaction. Ainsi la conductivité de la solution variera de même.

Liens entre conductivité et concentrations

Soit une solution ionique contenant des ions $B_i^{z_i+}$ de conductivité ionique molaire λ_i^0 (cette grandeur dépend des concentrations). En solution diluée on utilise la formule suivante :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [B_i^{z_i+}]$$

avec :

σ : conductivité de la solution ($S \cdot m^{-1}$)

λ_i^0 : conductivité ionique molaire limite de l'ion i ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

$[B_i^{z_i+}]$: concentration de l'espèce $B_i^{z_i+}$ ($mol \cdot m^{-3}$)

➤ **Méthode pH-métrique****Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

Il faut que la réaction mette en jeu des espèces acido-basique permettant au pH de la solution de varier au cours de la réaction. Idéalement il faut que la réaction fasse intervenir des ions H_3O^+ .

Liens entre conductivité et concentrations

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$$

➤ **Méthode spectrophotométrique****Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :**

Il faut que la réaction mette en jeu des espèces qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans une gamme de longueur d'onde qui nous pouvons analyser : à notre niveau le visible.

Lien entre absorbance et concentrations

On mesure l'absorbance de la solution à une longueur d'onde précise λ . Le lien entre l'absorbance et les concentrations des espèces s'obtient à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \ell \sum_i \varepsilon_i(\lambda) C_i$$

➤ **Méthode polarimétrique (notion dont on parlera en fin d'année)**

On mesure le pouvoir rotatoire de la solution au cours de la réaction.

Condition nécessaire pour pouvoir utiliser cette méthode :

Il faut que la réaction mette en jeu des espèces possédant une activité optique qui sera modifiée au cours de la réaction.

Lien entre pouvoir rotatoire et concentrations

Le lien entre le pouvoir rotatoire de la solution et les concentrations est du à la loi de Biot :

$$\alpha = \ell \sum_i [\alpha]_{D,i}^0 C_i$$



Après avoir récupéré les données du suivi cinétique, il s'agira de faire le lien avec la vitesse de la réaction. Un tableau d'avancement pourra s'avérer nécessaire si la grandeur suivie est fonction de concentrations de plusieurs espèces chimiques alors que la vitesse ne se définit qu'avec une seule.

Après avoir obtenu les données expérimentales il faut les interpréter. On étudiera par la suite uniquement des réactions qui admettent une loi d'ordre simple.

2. Méthodes d'analyse des données expérimentales pour déterminer la loi d'ordre

Les différentes méthodes seront toujours utilisées dans le cas où la vitesse de la réaction ne dépend que d'un seul ordre partiel. Ainsi la loi d'ordre que l'on cherchera à déterminer sera toujours sous la forme :

$$v = k[A]^p$$

avec p l'ordre partiel par rapport à A et k la constante spécifique de vitesse ou une constante apparente de vitesse (dont on parlera plus loin), pour la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produit.

Objectif :

a. Méthode des temps de demi-réaction

C'est une méthode utilisée pour déterminer l'ordre p dans les cas simples. Rappelons les expressions des temps de demi-réactions en fonction de la concentration initiale en A selon l'ordre partiel p :

Ordre 0 : $t_{1/2} = [A]_0 / 2k\alpha$; **Ordre 1** : $t_{1/2} = \ln 2 / k\alpha$; **Ordre 2** : $t_{1/2} = 1 / k\alpha[A]_0$

Méthode :

1. On mesure $t_{1/2}$ pour plusieurs concentrations initiales en A
2. Si $t_{1/2} = \text{cste} \forall [A]_0$, on validera l'ordre 1
Sinon on trace $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_{0,\text{exp}}$ pour tester l'ordre 0
et $t_{1/2}$ en fonction de $1/[A]_{0,\text{exp}}$ pour tester l'ordre 2
3. On effectue les modélisations affines pour chaque graphe
4. La courbe dont la modélisation est la plus fidèle permettra de valider l'ordre 0 ou 2

Il est évidemment possible de tester d'autres ordres si les trois premiers ne fonctionnent pas, mais les ordres non entiers sont très difficilement déterminables par cette méthode.

b. Méthode intégrale

C'est une méthode utilisée pour déterminer l'ordre p dans les cas simples.

Méthode

1. Faire une hypothèse sur l'ordre partiel p : 0, 1 ou 2
2. Intégrer l'équation différentielle dans cette hypothèse :
on détermine ainsi $[A]_{\text{hyp}} = f(t)$
3. Si les données expérimentales ne sont pas directement les concentrations mais une grandeur expérimentale (notée GP) :
À partir de $[A]_{\text{hyp}} = f(t)$ déterminer $GP_{\text{hyp}} = g(t)$
4. Linéariser $GP_{\text{hyp}} = g(t)$, de manière à savoir quel graphe tracer pour obtenir une droite si l'hypothèse est bonne.
5. Tracer le nuage de points expérimentaux correspondant à l'aide des données expérimentales GP_{exp} .
6. Modéliser le graphe obtenu par une fonction affine.
7. Si on obtient un bon accord expérience-modèle cela signifie que l'hypothèse était bonne : on détermine k par identification avec la loi validée.
8. Si la modélisation linéaire n'est pas bonne il faut revenir à la première étape et modifier l'hypothèse.

Il est évidemment possible de tester d'autres ordres si les trois classiques ne fonctionnent pas, mais les ordres non entiers sont très difficilement déterminables par cette méthode.

c. Méthode différentielle

Cette méthode est la plus générale, car elle permet de déterminer des ordres plus complexes. Mais elle nécessite un outil numérique plus perfectionné que votre simple calculatrice.

Méthode

1. A partir des données expérimentales GP_{exp} en fonction du temps, on détermine $[A]_{\text{exp}}$ en fonction du temps.
2. On calcule grâce à une méthode numérique la vitesse et la réaction :

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

3. Analyse théorique :

La loi d'ordre s'écrit : $v = k[A]^p$, on a donc $\frac{-1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$

On linéarise l'équation obtenue : $\ln\left(-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + p \ln[A]$

On trace le nuage de points expérimentaux $\ln\left(-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}\right)$ en fonction de $\ln[A]$

5. On modélise la courbe de manière affine et on détermine a et k grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la droite modèle :

Coefficient directeur : p

Ordonnée à l'origine : $\ln k$

Un seul graphe suffit pour déterminer l'ordre partiel p sans avoir à poser d'hypothèse, des ordres non entiers peuvent ainsi être déterminés.

Si l'accord expérience-modèle n'est pas bon, cela signifie que la réaction ne suit pas une loi d'ordre simple.



Il n'est pas toujours possible de déterminer $[A]_{\text{exp}}$ à chaque instant à partir de la grandeur expérimentale mesurée (si on ne connaît pas le coefficient d'absorption molaire lors d'un suivi spectrophotométrique par exemple). Dans ce cas on exprimera la vitesse de réaction et la loi d'ordre en fonction de la grandeur expérimentale mesurée, pour faire apparaître GP_{exp} et dGP_{exp}/dt dans l'équation à linéariser.

d. Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est dérivée de la précédente, elle est souvent utilisée lorsque les réactions sont lentes et que l'on souhaite déterminer la loi d'ordre uniquement pour des instants proche du début de la réaction. Mais l'inconvénient est qu'il faut effectuer plusieurs séries d'expériences.

Méthode

On réalise une série d'expérience pour différentes concentrations initiales en A .

1. On trace $[A]_{\text{exp}}$ en fonction du temps pour chaque concentration initiale
2. On détermine la vitesse initiale : pente de la tangente à l'origine

On obtient donc $v_{0,\text{exp}}$ pour plusieurs valeur de $[A]_{0,\text{exp}}$

3. Analyse théorique

La loi d'ordre en $t = 0$ s'écrit :

$$v_0 = k[A]_0^p$$

On linéarise cette loi d'ordre :

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

4. On trace le graphe :

$$\ln v_0 \text{ en fonction de } \ln[A]_0$$

5. Modéliser la courbe à l'aide d'une régression linéaire et déterminer a et k grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la droite modèle :

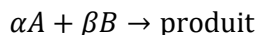
Coefficient directeur : p et Ordonnée à l'origine : $\ln k$

On ne détermine, ici, que l'ordre partiel p et la constante de vitesse k pour le début de la réaction, il se peut que la loi d'ordre générale soit différentes (à $t = 0$ certains termes peuvent se simplifier dans une loi d'ordre complexe).

Nous n'avons décrit que des méthodes permettant de déterminer une loi d'ordre sous la forme :

$$v = k[A]^p$$

Mais pour la plupart des réactions étudiées les ordres partiels par rapport aux autres réactifs ne sont pas nuls. Nous prendrons par la suite l'exemple suivant :



Avec comme loi d'ordre : $v = k[A]^p[B]^q$

Il faut donc trouver des moyens pour qu'expérimentalement la loi d'ordre se rapporte à une loi sous la forme :

3. Utilisation de la dégénérescence de l'ordre

a. Principe de la méthode

Condition de la dégénérescence de l'ordre :

L'étude cinétique est dite en dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif B , si ce réactif est mis en large excès par rapport à A :

Conséquences :

Si B est en large excès sa variation de concentration due à la réaction pourra être négligée :

Dans ce cas la dépendance de la vitesse par rapport à B ne sera plus visible expérimentalement :

Ainsi, la loi d'ordre pourra s'écrire :



S'il y a trois réactifs A , B et C , il faut effectuer une double dégénérescence de l'ordre par rapport à B et C pour pouvoir déterminer l'ordre partiel par rapport à A . B et C devront être mis en large excès et $k_{\text{app}} = k[B]_0^q[C]_0^r$

b. Détermination du deuxième ordre partiel : q

À l'aide d'une expérience en dégénérescence de l'ordre on détermine : p et $k_{\text{app}} = k[B]_0^q$

Nous n'avons donc pas déterminé la loi d'ordre puisqu'il nous reste deux inconnues : k et q . Voici la méthode pour les déterminer :

Il faut effectuer au moins une deuxième expérience en modifiant la concentration initiale en B .

Avec deux expériences :

$$k_{\text{app},1} = k[B]_{0,1}^q \text{ et } k_{\text{app},2} = k[B]_{0,2}^q$$

Avec plus de deux expériences (meilleure précision)

Pour chaque expérience on a $k_{\text{app}} = k[B]_0^q$

En linéarisant cette expression on obtient :

On trace :

4. Utilisation d'un mélange stœchiométrique**Condition de la méthode :**

On introduit initialement les réactifs A et B dans les proportions stœchiométriques :

Conséquences :

On peut montrer qu'à chaque instant les proportions stœchiométriques sont conservées :

Ainsi la loi de vitesse devient :

On détermine donc l'ordre global mais pas les ordres partiels, il faudra donc effectuer d'autres expériences dans d'autres conditions pour déterminer p , q et k .