

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE 8 Mai 1945. GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière

Département: Sciences de la matière



Introduction à la cinétique chimique

Destinée aux étudiants du :

2^{ème} année ST (LMD)

Filière : Génie des Procédés

Réalisée par : Dr. Seridi Saida

Avant-propos

Ce fascicule de cinétique chimique s'adresse aux étudiants du premier cycle universitaire de la filière de génie des procédés.

Dans l'étude de la cinétique chimique, l'étudiant devra être capable de définir la vitesse de toute réaction chimique et d'assimiler les paramètres de la cinétique (ordre, constante de vitesse, énergie d'activation), aussi d'être amené à utiliser des notions mathématiques de niveau assez élevé, savoir exprimer la concentration d'une solution, maîtriser les systèmes d'unité, savoir tracer et exploiter les graphiques.

Table de Matière

Chapitre.I Généralités et définitions

I- 1 Introduction	6
I-a Evolution dans le temps des réactions chimiques	6
I-a-1 Réaction rapide	6
I-a-2 Réaction lente	6
I-a-3 Suivi de l'évolution d'une réaction	6
I-b Définition de la vitesse de réaction (moyenne, instantanée, généralisation)	7
I-b-1 vitesse moyenne	7
I-b-2 vitesse instantanée	8
I- b-3 vitesse volumique	8
I-c Avancement de la réaction, la conversion	9
I-c-1 Taux de conversion	10

Chapitre.II Lois simples des vitesses de réactions chimiques

II-a Facteurs de la cinétique.....	12
II-a-1 Généralités	12
II-a-2 Définition	12
II- a-2-1 Température	12
II-a-2-2 Concentration	12
II-a-2-3 Catalyseur	13
II-b- Influence de la concentration_Ordre de réaction	13
II-b-1 Notion d'ordre	13
II-b-2 Constante de vitesse	13

II-b-3 Molécularité	14
II-b-4 Réaction élémentaire et mécanisme réactionnel	15
II-b-4-1 Type des réactions élémentaires	16
A- Monomoléculaires	16
B- Dimoléculaires	17
C-Trimoléculaires	17
II-c Influence de la température-Energie d'activation	17
II-c-1 Loi d'Arrhenius	18
II-c-2 Signification de l'énergie d'activation	19

Chapitre.III Cinétique formelle des réactions irréversibles

III-a Réactions d'ordre $n=1$; $n= 2$; n	22
III-a-1 Système comportant un seul réactif	22
III-a-1-1 Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$	22
III-a-1-1-1 Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$	23
III-a-1-2 Réaction d'ordre 1 : $\alpha= 1$	24
III-a-1-2-1 Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$	24
III-a-1-2-2 Temps de réaction t_x	25
III-a-1-3 Réaction d'ordre 2 : $\alpha= 2$	25
III-a-1-3-1 Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$	26
III-a-1-3-2 Temps de réaction t_x	27
III-a-1-4 Réaction d'ordre n : $\alpha= n$	27
III-a-2 Système comportant deux réactifs	28
III-b Dégénérescence de l'ordre	29
III-c Méthodes de recherche de l'ordre (quelques méthodes essentielles)	30
III-c-1 Méthode des temps de demi-réaction	30
III-c-2 Méthode différentielle	31
III-c-3 Méthode intégrale	31
III-c-4 Méthode utilisant l'équation de vitesse non intégrée	32
III-c-5 Méthode utilisant les temps partiels	32

Chapitre.IV Etude expérimentale des vitesses de réaction

IV-1 Obtention expérimentale des courbes cinétiques	34
IV-1-1 Méthodes chimiques	34
IV-1-1-1 Dosage.....	34
IV-1-2 Méthodes physiques	38
a) mesure de pression	38
b) mesure d'absorbance	39
c) mesure le pouvoir rotatoire	39

Chapitre. V Cinétique formelle des réactions composées

V-a Réactions opposées (réversibles)	42
V-a-1- réaction d'ordre 1/1.....	43
V-b Réactions parallèles	43
V-c Réactions successive	45

Chapitre. VI Exercices de cinétique chimique

- Exercices	49
- Bibliographie.....	58

Chapitre . I
Généralités et définitions

I-1 Introduction

Certaines réactions chimiques sont instantanées alors que d'autres sont extrêmement lentes, certaines réactions se déclenchent brutalement puis ralentissent, alors que d'autres, au contraire, commencent lentement puis accélèrent.

La cinétique se propose d'étudier l'intervention du facteur *"temps"* dans les réactions chimiques.

I-a Evolution dans le temps des réactions chimiques

I-a-1 Réaction rapide

Une réaction est dite rapide (ou instantanée) lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

Exemple : - Réaction de précipitation.

- Réaction acido-basique.

I-a-2 Réaction lente

Une réaction est dite lente lorsqu'elle dure de quelques secondes à quelques minutes ou quelques heures.

Exemple : Réaction d'oxydoréduction entre le O₂ de l'air et le fer qui donne de l'oxyde de Fer.

I-a-3 Suivi de l'évolution d'une réaction

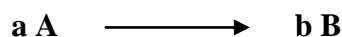
Pour décrire l'évolution d'un système chimique d'une transformation lente, il faut suivre l'augmentation de l'avancement au cours du temps.

Lorsque la réaction est terminée, le système chimique a atteint son état final caractérisé par l'avancement final x_f .

I-b Définition de la vitesse de réaction (moyenne, instantanée, généralisation)

On définit la vitesse d'une réaction par la variation de la concentration d'un constituant en fonction du temps. La vitesse est une grandeur positive et définie par rapport à un constituant.

I- b-1 vitesse moyenne



On suit l'évolution, à $T = \text{cte}$ dans un système fermé de volume V , de la formation du produit B au cours du temps : $n_{(B)} = f(t)$

vitesse moyenne de la réaction entre t_1 et t_2 :

$$V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \text{pente de la droite } M_1M_2$$

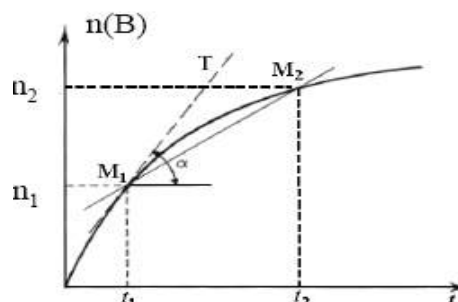


Figure. 1 Evolution de la vitesse de formation et/ou de disparition de produit

On appelle vitesse moyenne une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné. Cette vitesse est égale à la quantité de matière en produit formé entre t_1 et t_2 divisée par l'écart entre ces deux temps

I-b-2 vitesse instantanée

La vitesse instantanée correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$V_i = \frac{dn_B}{dt} = \lim_{t_2 - t_1 \rightarrow 0} \left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \right) \quad (1)$$

La grandeur V_i est appelée vitesse de transformation du constituant i.

C'est une grandeur algébrique positive dans le cas des produits, négatives dans le cas des réactifs.

I-b-3 vitesse volumique

$$V_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$$

Volume

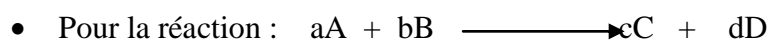
(2)

A volume constant on a :

$$V_B = \frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

V_B est la vitesse d'apparition du produit B.

La vitesse $V_A =$ vitesse de disparition du réactif A s'écrit : $V_A = -\frac{d[A]}{dt}$;



Les vitesses V_A , V_B , V_C et V_D sont différentes car a, b, c et d peuvent être différents.

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt}; V_B = -\frac{d[B]}{dt}; V_C = +\frac{d[C]}{dt}; V_D = +\frac{d[D]}{dt}$$

Soit V la vitesse globale de la réaction :

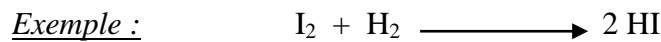
$$V = -\frac{1}{a}V_A = -\frac{1}{b}V_B = +\frac{1}{c}V_C = +\frac{1}{d}V_D$$

$$D'où : \quad V = \frac{dx}{dt} = \underbrace{-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}}_{\text{Disparition des réactifs}} = \underbrace{+\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}}_{\text{Apparition des produits}} \quad (3)$$

Disparition des réactifs

Apparition des produits

V s'exprime en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (concentration. Temps⁻¹)



$$v(t) = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

I-c Avancement de la réaction, la conversion

L'avancement de réaction, permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction). L'avancement de réaction est

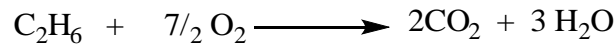
noté par la lettre grecque ζ (ksi) et est défini par :

$$\zeta = \frac{(n_i - n_{i,0})}{\nu_i}$$

- $n_{i,0}$ est la quantité initiale de la substance ;
- n_i étant sa quantité dans l'état d'avancement considéré ;
- ν_i son nombre stœchiométrique dont le signe est négatif si le constituant est un réactif de départ et positif si c'est un produit de la réaction. C'est aussi la valeur algébrique du coefficient stœchiométrique.

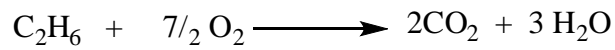
Exemple :

Considérons la réaction suivante :



Soient au départ 3 moles d'éthane dans un excès de O_2

- Calculer ζ de la réaction lorsque 2 moles d'éthane on réagit.



$$\begin{aligned} \text{Avec } n_0 &= 3 \\ n_1 &= 2 \end{aligned}$$

$$\zeta = \frac{n_1 - n_0}{\nu_i} = \frac{2 - 3}{-1} = 1 \text{ mol}$$

I-c-1 Taux de conversion

Le taux de conversion X permet de mesurer la qualité de la transformation chimique. Il définit la fraction d'un réactif qui à été transformé (consommé).

$$X_A = \frac{(n_{A0} - n_A)}{n_{A0}}$$

n_{A0} Nombre de moles initial de l'espèce A.

n_A Nombre de moles de A à l'instant t.

Chapitre.II
Lois simples des vitesses de
réactions chimiques

II-a Facteurs de la cinétique

II-a-1 Généralités

La vitesse d'évolution d'un système chimique dépend d'abord de sa nature mais la température, les concentrations des réactifs, leur état physique ont aussi un grand rôle.

La vitesse d'évolution d'un système chimique croît :

- ✓ Avec la température ;
- ✓ Avec la concentration en réactifs (lorsque ceux-ci sont dissous ou gazeux) ;
- ✓ Avec la surface des réactifs (lorsque ceux-ci sont solide).

II-a-2 Définition

Un facteur cinétique est une grandeur qui modifie la durée nécessaire pour atteindre l'état final d'un système chimique.

Plusieurs facteurs cinétiques peuvent être envisagés comme la température, pression, concentrations des réactifs, nature du milieu, catalyse...

II-a-2-1 Température

En général la vitesse de formation d'un corps augmente avec la température.

En effet, lorsque la température s'élève, la vitesse d'agitation moyenne des réactifs croît. Le nombre de chocs efficaces ne peut qu'augmenter.

Applications

La conservation des aliments se fait à basse température. La cuisson des aliments est accélérée dans un autocuiseur car la température y est élevée.

II-a-2-2 Concentration

La vitesse de formation d'un produit augmente si l'on fait croître la concentration des réactifs. En effet, lorsque la concentration initiale de l'un au moins des réactifs augmente, la probabilité de chocs efficaces entre ces réactifs ne peut qu'augmenter.

Applications

Une dilution permet le blocage d'une réaction au moment où l'on veut faire l'analyse du mélange.

II-a-2-3 Catalyseur

Un catalyseur est un corps qui favorise une réaction et qu'on retrouve intégralement en fin de réaction, bien qu'il ait participé. Certaines réactions ne peuvent pas avoir sans catalyseur. Un corps qui ralentit une réaction est un inhibiteur.

II-b- Influence de la concentration_Ordre de réaction

II-b-1 Notion d'ordre

Soit la réaction : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

La vitesse V de la réaction est donnée par la variation des concentrations de A, B, C ou D en fonction du temps :

$$V = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

On trouve expérimentalement que la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse :

$$V = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (4)$$

α : ordre partiel par rapport à A ;

β : ordre partiel par rapport à B ;

$\alpha + \beta$: ordre total ou global de la réaction.

k: constante de vitesse ; dépend de la température ;

L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction.

II-b-2 Constante de vitesse

C'est la loi d'Arrhenius qui nous donne une expression de la constante de vitesse (k) de la réaction sous la forme :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A : Facteur préexponentiel ;

E_a : Energie d'activation en J/mol ;

R : Constante du gaz parfait ;

T : Température en K.

Cette expression de k permet de comprendre la notion d'efficacité d'un choc entre molécules. On appelle chocs efficace ; les chocs entre molécules qui produisent effectivement une réaction, c'est-à-dire qui permettent de basculer de l'état réactif à l'état produit. Dans le choc inefficace, les molécules repartent après le choc sans aucune modification chimique.

Au cours de choc, les molécules doivent posséder une vitesse, donc une énergie cinétique (puisque $E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$) suffisante pour dépasser la barrière énergétique qui permettra de basculer de l'état réactif vers l'état produit. Cette énergie est due à l'agitation thermique des molécules.

k a pour dimension celle du rapport :

$$k = \frac{v}{[A]^n} = [\text{concentration}]^{1-n} [\text{temps}]^{-1}$$

K dépend de l'ordre global de la réaction chimique n.

$$n = 0 \Rightarrow k = \frac{\text{mol}}{\text{LxS}}$$

$$n = 1 \Rightarrow k = \text{S}^{-1}$$

$$n = 2 \Rightarrow k = \text{mol}^{-1} \times \text{LxS}^{-1}$$

II-b-3 Molécularité

On appelle molécularité le nombre d'entités moléculaires qui entrent simultanément en collision lors d'une réaction élémentaire.

La molécularité est un concept théorique et on ne peut l'appliquer qu'à des réactions élémentaires.

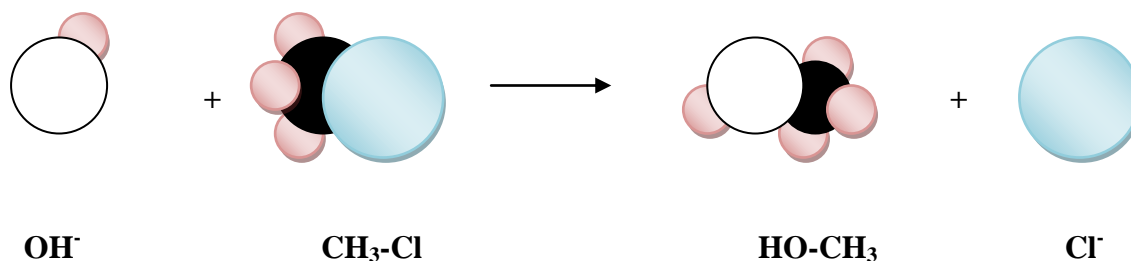
Pour une réaction élémentaire, l'ordre de la réaction est égal à sa molécularité.

II-b-4 Réaction élémentaire et mécanisme réactionnel

La formation du méthanol à partir du chlorométhane



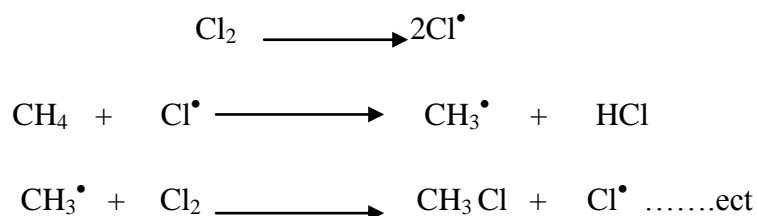
Résulte simplement de la collision entre une molécule de chlorométhane et d'un ion OH^- : la réaction (1) est dite **élémentaire**.



Au contraire, une autre réaction de substitution



Relève d'un mécanisme très différent et beaucoup plus complexe qui consiste en une succession d'étapes élémentaires :



On dira que la réaction (2) est complexe.

Une réaction élémentaire ne peut pas être décomposée en processus plus simple : par contre, une réaction complexe se décompose en plusieurs réactions élémentaires.

II-b-4-1 Type des réactions élémentaires

Les diverses réactions élémentaires se classent suivant leur **molécularité**, c'est-à-dire suivant le nombre de particules qui entrent en collision. On distingue les réactions :

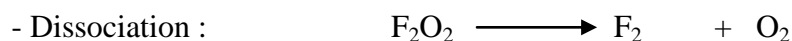
- ✚ monomoléculaires (molécularité 1) ;
- ✚ dimoléculaires (molécularité 2) ;
- ✚ trimoléculaires (molécularité 3)

A- Monomoléculaires

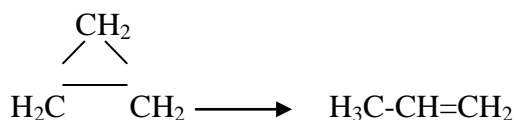
On observe ce type de réactions dans les décompositions (dissociations) et les transpositions :

$$A \longrightarrow B \quad V = k[A]$$

Exemples :



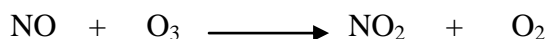
- transposition :



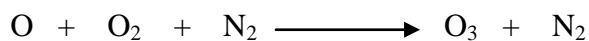
Ces réactions font intervenir la rupture d'une ou de plusieurs liaisons à l'intérieur d'une molécule. La molécule dissociée (ou transposée) pourra acquérir l'énergie nécessaire à cette rupture grâce à la collision avec une autre molécule. On dira qu'elle a été activée par choc. Après ce choc il se produira la réaction dans un seconde temps :

L'énergie acquise pendant le choc se répartit sur la molécule, la fait vibrer très fortement qu'elle se rompe

Un autre cas peut se produire : avant que l'excès d'énergie ne soit transmis aux liaisons susceptibles de se rompre la molécule activée rencontre une autre molécule non activée. Elle est alors désactivée et ne peut réagir.

b-Dimoléculaires**Exemples :****c-Trimoléculaires**

Ces processus sont très rares, car la probabilité pour qu'en un point trois particules se rencontrent est faible.

**Exemples :**

Beaucoup de réactions impliquent une combinaison de deux particules qui est rendue possible grâce à une troisième particule. Cette dernière particule enlève l'excès d'énergie produit par la formation d'une liaison chimique.

II-c- Influence de la température-Energie d'activation

Au niveau microscopique, une transformation chimique résulte des chocs efficaces (énergie suffisante pour rompre les liaisons chimiques) entre réactifs. Mais certains chocs sont sans conséquence chimique. L'augmentation de la température se traduit au niveau microscopique par l'augmentation de l'agitation moléculaire. Il y a donc une augmentation de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs sont plus énergétiques et surtout plus fréquents.

Plus la température du milieu réactionnel augmente, plus la durée de la transformation diminue.

II-c-1 Loi d'Arrhenius

En 1889, le chimiste Arrhénius met en évidence la relation mathématique reliant k et la température. Cette relation a pour modèle :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (5)$$

E_a est l'énergie d'activation, i.e. l'énergie minimale que doivent fournir les réactifs pour déclencher la réaction, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En intégrant cette expression par rapport à T (en supposant que E_a est indépendant de T), on obtient deux autres expressions de la loi d'Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A est appelé facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

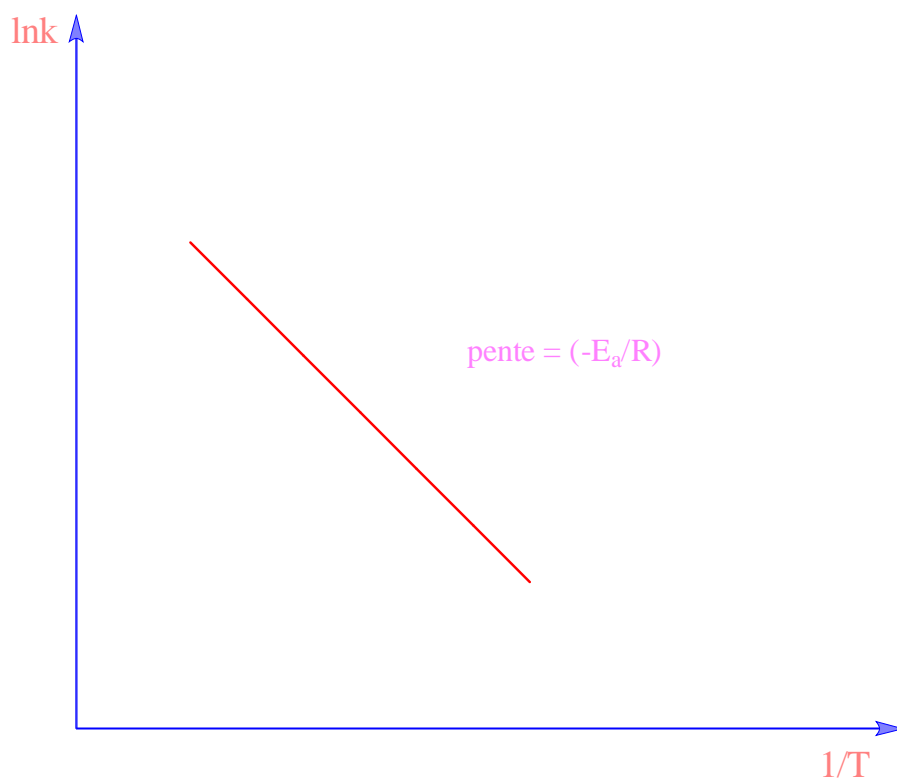


Figure.2 Détermination de l'énergie d'activation.

Connaissant k à deux températures, on peut accéder à l'énergie d'activation d'une réaction.

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

II-c-2 Signification de l'énergie d'activation

Pour que cette loi s'applique, il faut que les espèces rentrent en collision pour atteindre une énergie minimum nécessaire à la réaction. Ce phénomène est décrit sous le nom de théorie des collisions (pour les gaz) ou de théorie du complexe activé (1935) des réactions en phase gazeuse ou liquide. Selon cette théorie, une réaction ne se produit que si les réactifs acquièrent suffisamment d'énergie, peut-être grâce aux molécules de solvant, pour former un complexe activé et franchir la barrière d'énergie.

Du diagramme ci-dessous, il résulte une différence d'énergie entre les molécules qui réagissent et le complexe activé. Cette quantité représente *l'énergie d'activation* c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour amener les réactifs dans un nouvel état, celui de *complexe activé*, qui permet la rupture des liaisons existantes et la formation de nouvelles liaisons, pour conduire aux produits.

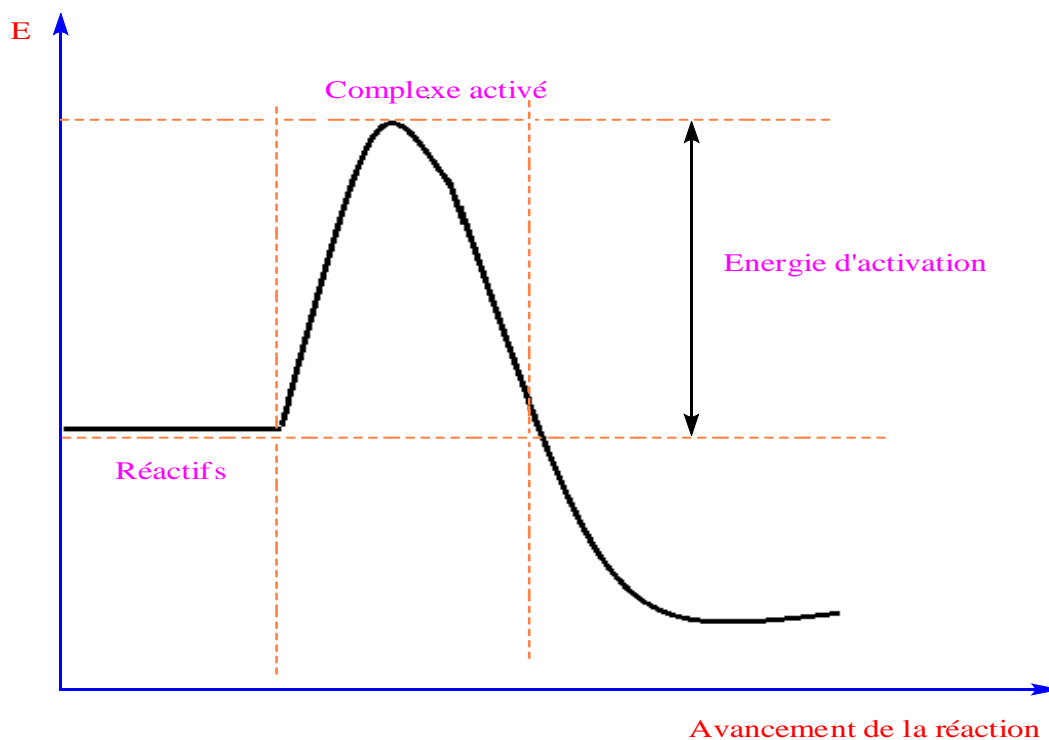


Figure.3 Barrière énergétique à franchir lors d'une réaction chimique

Soit la réaction $aA + rR \longrightarrow bB + pP$

Pendant la collision, il y a passage par un intermédiaire hybride dit complexe activé et noté $(A \dots R)^*$ soit:

Etat initial : $A + R$

Etat activé: $(A \dots R)^*$

Etat final : $B + P$

Il faut donc que la collision entre A et R produise une énergie suffisante pour que les liaisons puissent se rompre et que d'autres liaisons puissent se former. C'est cette énergie minimum nécessaire que l'on appelle l'énergie d'activation E_a .

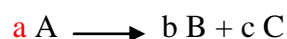
Chapitre.III
Cinétique formelle des réactions
irréversibles

Nous allons étudier dans ce chapitre les réactions simples irréversible.

Ce sont les réactions qui suivent les lois du premier, du second ou du troisième ordre (éventuellement aussi d'ordre zéro). Leurs description est importante car conduisent à des lois simples de variations des concentrations au cours du temps.

III-a Réactions d'ordre $n=1$; $n= 2$; n

III- a-1 Système comportant un seul réactif



Equation Cinétique

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (6)$$

La vitesse possède un ordre a par rapport à A .

III-a-1-1 Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

$d[A] = - a k dt \Rightarrow$ on intègre :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -ak \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration : $[A]_t - [A]_0 = - a k t$

$$[A]_t = [A]_0 - a k t$$

$[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :

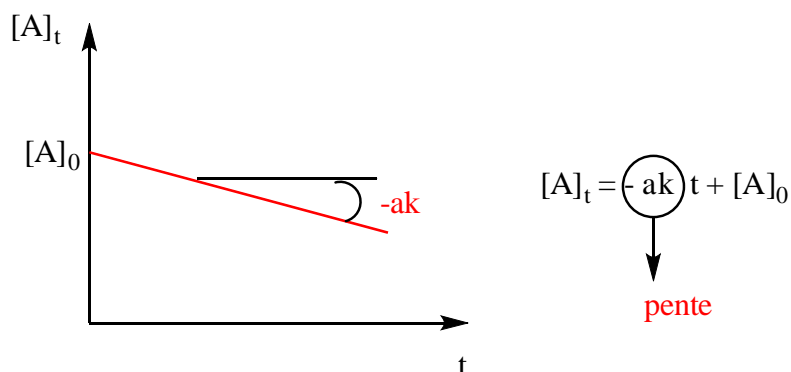


Figure. 4 Variation de la concentration $[A]$ en fonction du temps.

a : coefficient stoechiométrique de A

Ordre 0 : $v = k = \text{constante}$. k en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

III-a-1-1-1 Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

$t_{1/2}$: temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif.

à $t = t_{1/2}$: $[A] = [A]_0/2$

Equation cinétique $\Rightarrow [A]_0 - \frac{[A]_0}{2} = a k t_{1/2} \quad \Rightarrow$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

$t_{1/2}$ dépend et proportionnel de $[A]_0$: (quand l'ordre = 0)

III-a-1-2 Réaction d'ordre 1 : $\alpha=1$

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \quad \Rightarrow \quad \text{on intègre :} \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -ak \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration : $\text{Ln } [A]_t - \text{Ln } [A]_0 = -a k t$

$$\text{Ln} \frac{[A]_t}{[A]_0} = -a k t$$

$\text{Ln}[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :

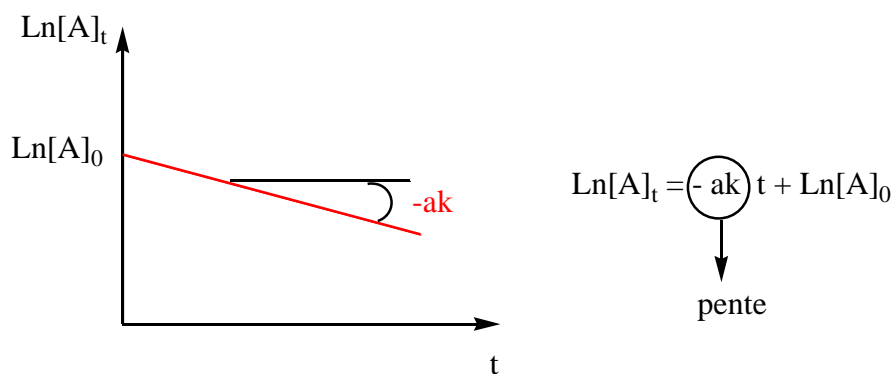


Figure.5 Variation de $\text{Ln } [A]$ en fonction du temps.

a : coefficient stoechiométrique de A

III-a-1-2-1 Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

à $t = t_{1/2}$: $[A] = [A]_0/2$

Equation cinétique $\Rightarrow \quad \text{Ln} \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -a k t_{1/2} \quad \Rightarrow$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln} 2}{ak}$$

$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$: (quand l'ordre = 1)

III-a-1-2-2 Temps de réaction t_x : cas général

t_x : correspond au temps écoulé depuis le début de la réaction jusqu'à ce que **la quantité x du réactif ait été consommée**

$t_{1/4}$: 1/4 a réagi \Rightarrow **il reste 3/4** $\Rightarrow [A]_t = 3/4 [A]_0$

Ex : on considère la réaction $A \longrightarrow B$ qui est du 1^{er} ordre

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -a k t \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad \Rightarrow \quad t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{3/4[A]_0} \Rightarrow$$

$$t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3}$$

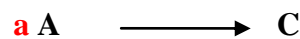
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3}$$

$$\left. \begin{array}{l} t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \\ t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3} \end{array} \right\} \quad \frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{\ln 2}{\ln 4/3} = 2,4 \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = 2,4 t_{1/4}$$

Avec la même méthode on trouve : $t_{3/4} = 2 t_{1/2}$

III-a-1-3 Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$



$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt \quad \Rightarrow \quad \text{on intègre} \quad \boxed{V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2}$$

$$\text{Après intégration :} \quad \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a k \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k \int_{t=0}^t dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$$

$\frac{1}{[A]_t}$ varie linéairement en fonction de t :

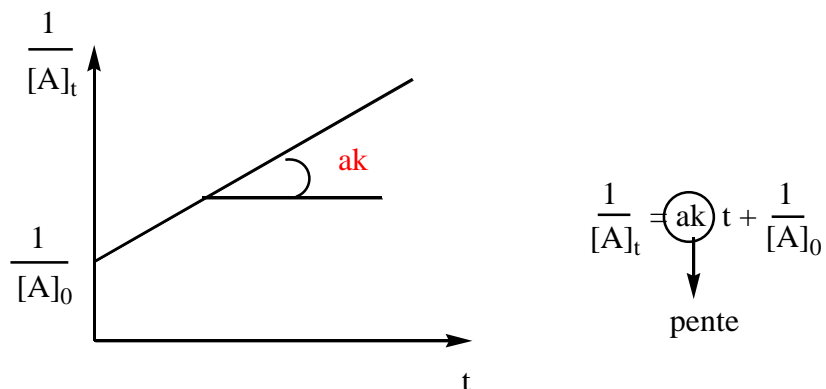


Figure.6 Variation de $1/[A]$ en fonction du temps.

a : coefficient stoechiométrique de A

Ordre 2 : l'unité de k est (concentration⁻¹. temps)⁻¹

III-a-1-3-1 Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

à $t = t_{1/2}$: $[A] = [A]_0/2$

Equation cinétique $\Rightarrow \frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + a k t_{1/2} \Rightarrow$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

$t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$: (quand l'ordre = 2)

III-a-1-3-2 Temps de réaction t_x : cas général

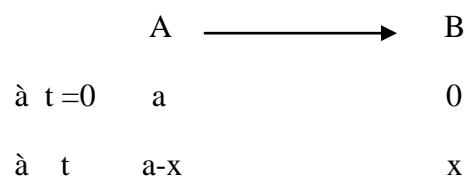
Ex : on considère la réaction $A \longrightarrow B$ qui est du 2^{èr} ordre

$$\left. \begin{array}{l} t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \\ t_{1/4} = \frac{1}{3k[A]_0} \end{array} \right\} \Rightarrow t_{1/2} = 3 t_{1/4}$$

Avec la même méthode on trouve : $t_{3/4} = 3 t_{1/2}$

III-a-1-4 Réaction d'ordre n : $\alpha = n$

On se limite au cas simple :



$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A]^n$$

Soit : $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n \Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]^n} = k dt$ l'intégration donne $\frac{1}{(n-1)[A]^{n-1}} = kt + Cst$

Les conditions initiales (t=0 et $[A]_0 = a$) donnent : $Cst = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$ d'où la loi cinétique

suivante : $\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} = \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} = (n-1)kt$

• la variation de $\frac{1}{[A]^{n-1}}$ est linéaire avec le temps, la pente de la droite donne la constante de vitesse.

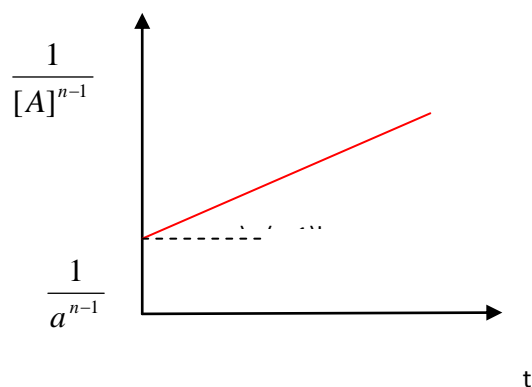


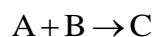
Figure. 7 Variation de $1/[A]^{n-1}$ en fonction du temps.

- le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ qui est le temps au bout duquel $[A] = 1/2 a$ vaut :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}}$$

III-a-2 Système comportant deux réactifs

- ❖ Cas : $[A]_t = [B]_t$ ($\alpha = \beta = 1$)



$$t=0 \quad [A]_0 \quad [B]_0 \quad 0$$

Puisque 1 mole de A réagit avec une mole de B

$$\text{et } [A]_0 = [B]_0 \quad \Rightarrow \quad [A]_t = [B]_t$$

On trouve la loi de deuxième ordre :

$$\Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_t^1[B]_t^1 = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

- ❖ Cas : $[A]_t \neq [B]_t$ ($\alpha = \beta = 1$)

On pose : $[A]_0 = a$; Si x est la quantité disparue de A soit : $[A]_t = a - x$.

$[B]_0 = b$; Si x est la quantité disparue de B soit : $[B]_t = b-x$.

$$v = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{-d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \text{ En séparant les variables on trouve :}$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt$$

$$\text{Et on a : } \frac{-d(a-x)}{a-x} = (b-x)kdt \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{-d(b-x)}{b-x} = (a-x)kdt \dots \dots \dots (2)$$

$$(2)-(1) \Rightarrow kdt = \frac{1}{a-b} \left[\frac{d(a-x)}{a-x} - \frac{d(b-x)}{b-x} \right]$$

$$\text{Et en intégrant l'équation: } \int kdt = \frac{1}{a-b} \int \frac{d(a-x)}{a-x} - \int \frac{d(b-x)}{b-x}$$

$$\text{on trouve : } kt + Cst = \frac{1}{a-b} [Ln(a-x) - Ln(b-x)]$$

$$\text{à } t=0 ; x=0 \text{ on a } Cst = \frac{1}{a-b} Ln \frac{a}{b} \Rightarrow Ln \frac{a-x}{b-x} = (a-b) Ln \frac{b}{a} kt$$

III-b Dégénérescence de l'ordre



Si $[B]_0 \gg [A]_0$: (le réactif B est en grand excès par rapport à A)

$$[B]_t = [B]_0 = const. \qquad \text{d'où : } v = k'[A]_t^\alpha \qquad k' = \text{constante de vitesse apparente} = k[B]$$

La constante de vitesse réelle k dépend uniquement de T .

La constante de vitesse apparente K' dépend de la concentration initiale de B.

- l'ordre global est $\alpha + \beta$ et l'ordre apparent est α
⇒ Dégénérescence de l'ordre

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.

Résumé

Ordre	Forme différentielle	Forme intégrée	Unité de k	$t_{1/2}$
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$x = kt$	$\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\frac{a_0}{2k}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$	$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt$	s^{-1}	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$	$\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt$	$\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\frac{1}{ka_0}$
N	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^n$	$\frac{1}{(a_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{a_0^{n-1}} = (n-1)kt$	—	$\frac{2^{n-1} - 1}{a_0^{n-1}}$

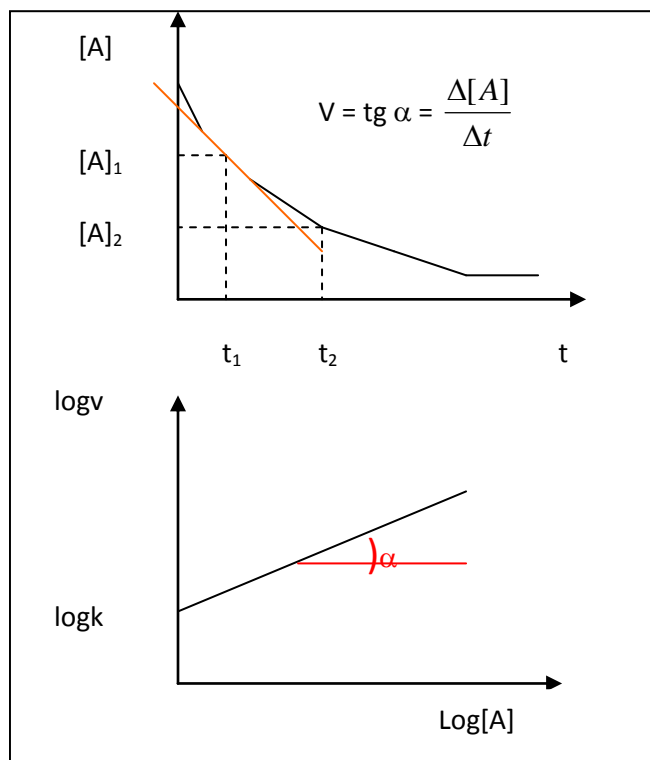
III-c- Méthodes de recherche de l'ordre (quelques méthodes essentielles)**III-c-1 Méthode des temps de demi-réaction**

A étant le réactif limitant, la manière dont $t_{1/2}$ dépend de $[A]_0$ est caractéristique de l'ordre de la réaction par rapport à A.

Ordre	$t_{1/2}$	K	Conc initiale a
0	$A_0/2k$	$A_0/2t_{1/2}$	$t_{1/2}$ proportionnel à A_0
1	$\text{Ln}2/k$	$\text{Ln}2/t_{1/2}$	$t_{1/2}$ indépendant de A_0
2	$1/KA_0$	$1/A_0 t_{1/2}$	$t_{1/2}$ inversement proportionnel à A_0

Donc en étudiant l'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de $[A]_0$, on peut en déduire l'ordre de la réaction.

III-c-2 Méthode différentielle



Si on connaît $[A] = f(t)$, on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants. Elle est donnée par la pente de la tangente à un moment précise sur la courbe $[A] = f(t)$.

Si on prend le logarithme des deux membres de l'équation $V = k [A]^\alpha$ il vient : $\log V = \log k + \alpha \log [A]$

En traçant alors le graphe $\log V = f(\log [A])$ qui est une droite, on en déduit l'ordre α en mesurant la pente de cette droite.

III-c-3 Méthode intégrale

On fait une hypothèse sur la valeur de α (0, 1 ou 2), on intègre l'équation différentielle

obtenue :
$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha$$

Puis on cherche la représentation de $f([A])$ en fonction du temps qui est linéaire.

Ordre	Graphique		Calcule
0	[A]= f(t)	Pente = -k	$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$
1	Ln [A]= f(t)	Pente = -k	$k = \frac{\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]}}{t}$
2	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	Pente = +k	$k = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t}$

III-c-4 Méthode utilisant l'équation de vitesse non intégrée

$$V = k (a-x)^\alpha$$

$$t_1 \longrightarrow V_1 \longrightarrow (a-x_1)$$

$$V_1 = k (a-x_1)^\alpha$$

$$t_2 \longrightarrow V_2 \longrightarrow (a-x_2)$$

$$V_2 = k (a-x_2)^\alpha$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{a-x_1}{a-x_2} \right)^\alpha \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{\text{Ln} \frac{v_1}{v_2}}{\text{Ln} \frac{a-x_1}{a-x_2}}$$

III-c-5 Méthode utilisant les temps partiels

* Réaction d'ordre 1 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2.4$

* Réaction d'ordre 2 $\Rightarrow \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 3$ et $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 3$

Chapitre.IV
Etude expérimentale des vitesses
de réaction

IV-1 Obtention expérimentale des courbes cinétiques

On appelle courbe cinétique, la représentation graphique de la concentration d'un constituant A en fonction du temps. On la trace à partir d'un tableau de valeurs obtenu lors de la réalisation d'une expérience. Il faut donc disposer d'un moyen de mesurer les concentrations [A] à différents instants. Pour cela, il existe deux types de méthodes : chimiques et physiques.

IV-1-1 Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.

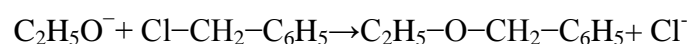
IV-1-1-1 Dosage

Le dosage consiste à introduire un réactif titrant B dans le milieu réactionnel, ce qui rend le suivi cinétique ultérieur impossible. Il faut donc doser des prélèvements du milieu réactionnel. Et on applique la relation : $C_A V_A = C_B V_B$

De plus, il faut avoir un moyen de bloquer la réaction à l'instant précis t_n , le temps de réaliser le dosage. Pour ce faire on peut réaliser une opération appelée trempe, qui consiste à verser le prélèvement dans une grande quantité de solvant froid : cela a le double effet d'abaisser brusquement la température et les concentrations, et donc de ralentir la réaction.

EXEMPLE :

Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $1/9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution de chlorure de benzyle de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On scelle alors l'ampoule et on la porte très rapidement dans un thermostat, où on admet que sa température monte instantanément à la température d'équilibre. Les ampoules sont alors retirées du thermostat après des durées variables, rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther qui bloque instantanément la réaction. La réaction qui s'est produite dans l'ampoule a l'équation suivante :



On dose alors les ions chlorure Cl^- présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats

t/mn	10	20	30	40	60	90	120	240
$n_{\text{Cl}^-}/10^{-4}$ mol	1.7	2.8	3.7	4.4	5.5	6.4	7.0	8.3

- 1) Tracer le graphe $[\text{Cl}^-]$ en fonction du temps.
- 2) Pour chaque valeur de t , déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).
- 3) Dédire de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.

Correction

- 1) Le volume de mélange réactionnel contenu dans chacune des ampoules est de

$V=9,0+1,0= 10$ ml. La concentration en ions est donc $[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V}$.

On obtient le tableau de valeurs suivant :

T/min	0	10	20	30	40	60	90	120	240
$[\text{Cl}^-]/(10^{-3}\text{mol/L})$	0,0	17	28	37	44	55	64	70	83

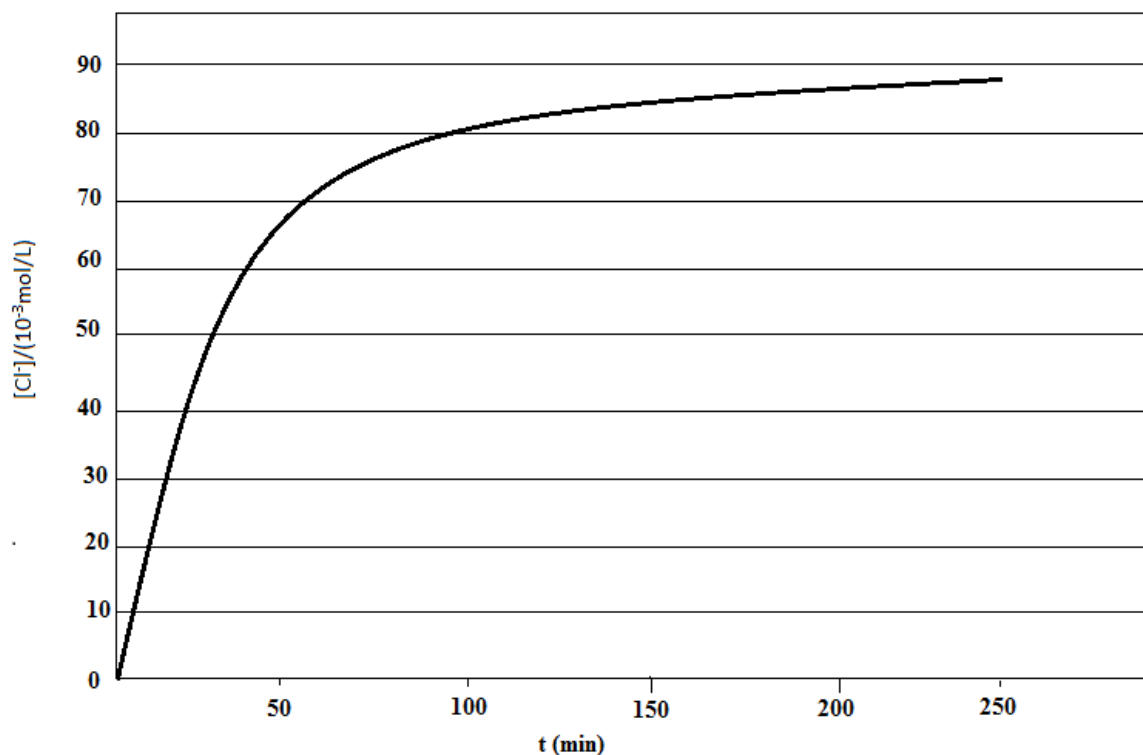


Figure. 8 La variation de la concentration $[Cl^-]$ en fonction du temps.

La méthode de suivi ici est une méthode chimique, en effet, à l'instant t , on bloque la réaction et on réalise un dosage des ions chlorure.

- 2) La vitesse de réaction est définie par $V = + \frac{d[Cl^-]}{dt}$. Il s'agit donc directement de la vitesse de formation de Cl^- . On l'obtient à chaque instant la tangente à la courbe précédente en chacun des points.

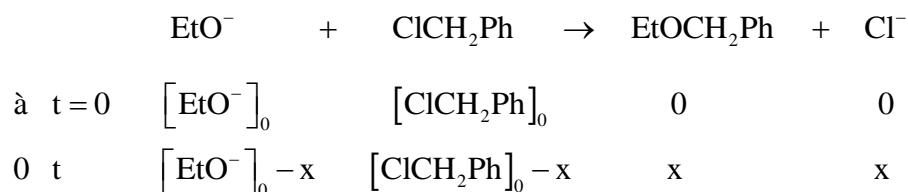
On obtient le tableau suivant :

t/min	10	20	30	40	60	90	120	240
$V/(10^{-4} \text{ mol/L.mn})$	12,3	9,8	7,7	6,4	4,3	2,5	1,5	0,9

- 3) Supposons que la réaction envisagée admette un ordre.

La loi de vitesse de la réaction s'écrit alors : $V = k.[ClCH_2Ph]^\alpha . [EtO^-]^\beta$

L'avancement volumique x de la réaction est:



On calcule les concentrations initiales :

$$[EtO^-]_0 = \frac{1}{10} \times 9 = 0,9 \text{ mol/L}$$

$$[ClCH_2Ph]_0 = \frac{1 \times 1}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Ces concentrations sont égales, ce qui correspond évidemment ici proportions stœchiométriques. Ceci permet d'écrire :

$$V = k.[ClCH_2Ph]^n, \text{ ou } n = \alpha + \beta \text{ est l'ordre global de la réaction.}$$

On peut déterminer n en linéarisant la loi de vitesse, ce qui donne:

$$\begin{aligned} \ln V &= \ln k + n \times \ln [ClCH_2Ph] = \ln k + n \times \ln(0,1 - x) \\ &= \ln k + n \times \ln(0,1 - [Cl^-]) \end{aligned}$$

En traçant $\ln V$ en fonction de $\ln(0,1 - [Cl^-])$ en utilisant les valeurs des tableaux des questions 1,2, si la réaction admet un ordre, à obtenir une droite, de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

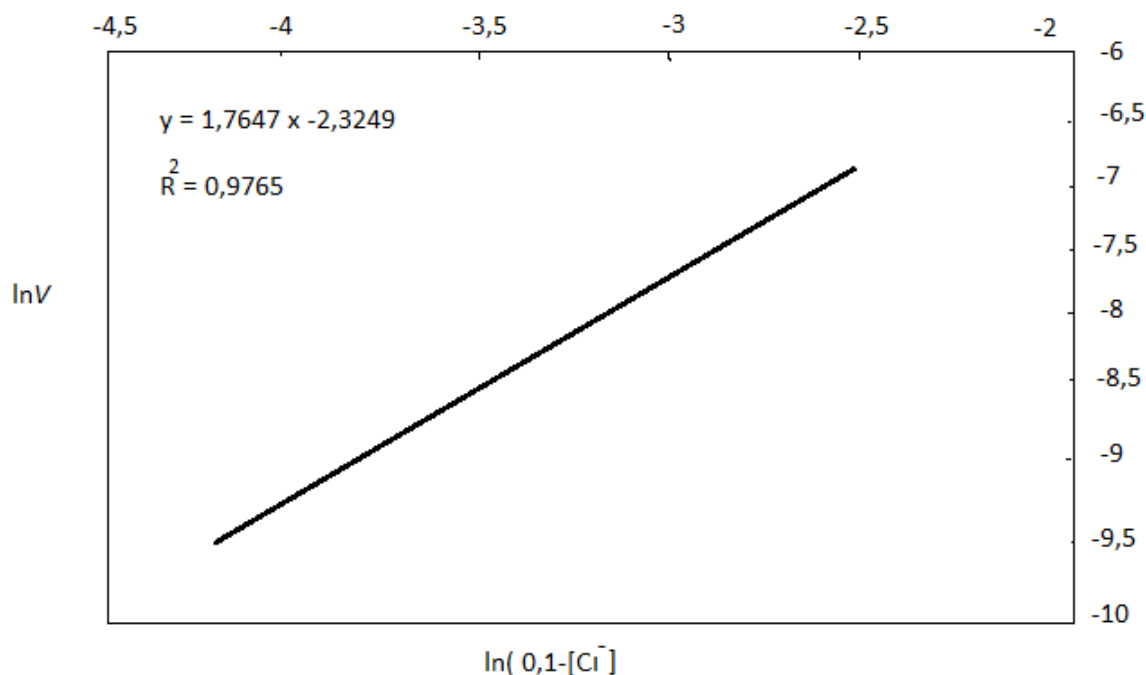


Figure. 9 $\ln V$ en fonction de $\ln(0,1-[Cl^-])$

On obtient l'ordre global par la pente $n \approx 1,8$. Donc l'ordre global de la réaction est 2.

La constante de vitesse est : $k = 0,1 \text{ L/mol} \cdot \text{mn}$

IV-1-2 Méthodes physiques

La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique, l'absorbance en optique, la pression en mécanique, la conductance en électricité.... Ces méthodes offrent l'avantage de faire des mesures en continu sans perturber en général le milieu réactionnel. De plus ces méthodes ne nécessitent souvent que de faibles quantités de réactifs et sont souvent très rapides. On pourra donc suivre une expérience quasiment en temps réel.

a) mesure de pression

Lorsqu'une réaction s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse, on peut mesurer l'évolution de la pression totale du système. En assimilant le mélange gazeux à un mélange idéal de gaz parfaits, on a:

$$pV = nRT = \left(\sum_{i \in \{gaz\}} (n_i(0) + \nu_i \zeta) \right) RT = (n_{gaz}(0) + \zeta \Delta \nu_{gaz}) RT \quad \text{ou} \quad \Delta \nu_{gaz} = \sum_{i \in \{gaz\}} \nu_i$$

En dérivant P par rapport à t à température et volume constants et en reconnaissant :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\zeta}{dt}$$

On obtient immédiatement que :

$$v = \frac{1}{\Delta \nu_{gaz} \cdot RT} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (7)$$

b) mesure d'absorbance

C'est un des objets de la spectrophotométrie. Le principe est d'envoyer sur une cuve remplie de la solution à étudier un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et de mesurer son intensité à l'entrée et à la sortie de la cuve.

La loi de Beer -Lambert donne : $I(l) = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$

Où l est la longueur de la cuve, c la concentration de l'espèce absorbante et ε le coefficient d'absorption molaire de cette espèce qui dépend de l'espèce considérée, de la longueur d'onde incidente, de la température et éventuellement du solvant utilisé dans la solution.

L'absorbance ou densité optique **A** définie par :

$$A = \log \frac{I_0}{I(l)} \quad (8)$$

donne directement la concentration de l'espèce absorbante.

c) mesure le pouvoir rotatoire

Un polarimètre mesure le pouvoir rotatoire d'un composé optiquement actif qui provoque une rotation angulaire, qu'on lie à la concentration de la substance chirale par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C$$

α : pouvoir rotatoire algébrique de la substance

$[\alpha]$: pouvoir rotatoire spécifique de la substance (dépend de T et de λ)

C : concentration massique pour une substance en solution (en g.cm^{-3})

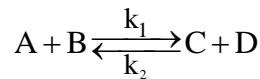
l : longueur de substance traversée par la lumière (en dm)

Chapitre. V
Cinétique formelle des réactions
composées

V-a Réactions opposées (réversibles)

Ces réactions correspondent au cas où une réaction directe et sa réaction inverse se produisent simultanément. L'existence d'un équilibre chimique est indiscutablement l'indice de réactions réversibles.

On note une constante k_1 dans le sens direct et k_2 dans le sens inverse.



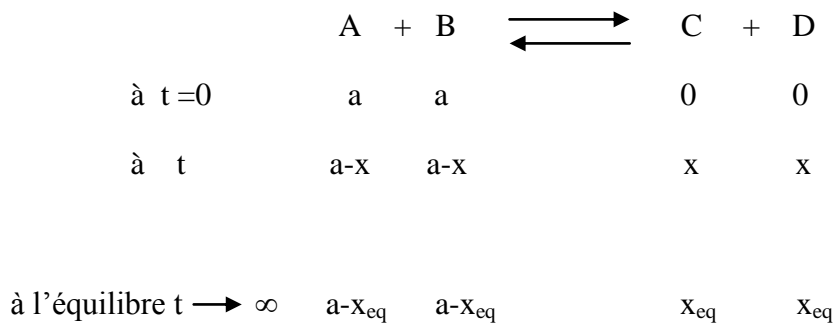
La vitesse globale de la réaction est :

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_1[A]^{\alpha_1}[B]^{\beta_1} - k_2[C]^{\alpha_2}[D]^{\beta_2} \tag{9}$$

Pour obtenir l'équation cinétique du problème, il suffira d'exprimer les concentrations instantanées des produits en fonction des concentrations initiales et du degré d'avancement de la réaction.

Il est important de noter que lorsque l'équilibre chimique est atteint, la concentration de tous les produits demeure constante.

Donc pour les conditions simples :



$$V = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^{\alpha_1+\beta_1} - k_2x^{\alpha_2+\beta_2} \tag{10}$$

quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $V = 0 = k_1(a-x_{eq})^{\alpha_1+\beta_1} - k_2x_{eq}^{\alpha_2+\beta_2}$

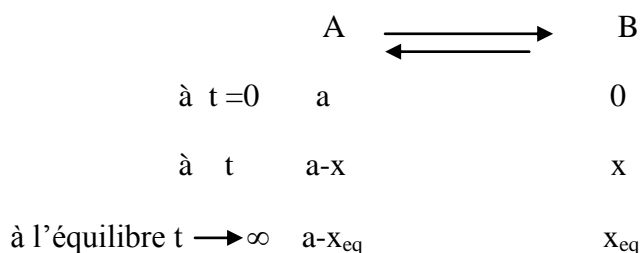
D'où :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(x_{eq})^{\alpha_2 + \beta_2}}{(a - x_{eq})^{\alpha_1 + \beta_1}} = \frac{[C]^{\alpha_2} [D]^{\beta_2}}{[A]^{\alpha_1} [B]^{\beta_1}} = K \quad (11)$$

K est la constante de vitesse à l'équilibre déterminée quand $t \longrightarrow \infty$.

V-a-1- réaction d'ordre 1/1

Elle correspond à la réaction :



La vitesse globale de la réaction :

$$V = k_1 a - (k_1 + k_2) x$$

Quand $t \longrightarrow \infty$ (l'équilibre) $v = 0 = k_1(a - x_{eq}) - k_2 x_{eq} \Rightarrow k_1 a = (k_1 + k_2) x_{eq}$

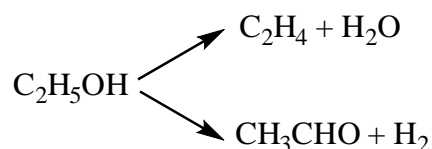
A l'équilibre, la mesure des concentrations donne :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}} = \frac{[B]}{[A]} = k \quad (12)$$

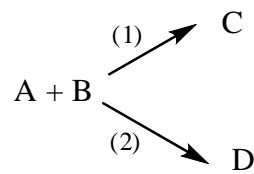
V-b Réactions parallèles

Les réactions parallèles correspondent au cas où les produits initiaux réagissent suivant deux ou plusieurs processus réactionnels indépendants.

Citons un exemple : la décomposition de l'éthanol en phase vapeur



Prenant le cas générale:



A + B	C	D
a a	0	0
a-x a-x	y	z

où $x = y + z$

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)^\alpha + k_2(a-x)^\beta = \frac{dx}{dt} \quad (13)$$

$$v_{app}(C) = \frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^\alpha$$

$$v_{app}(D) = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^\beta$$

$$\text{On a } \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{dy}{dx} = \frac{k_1(a-x)^\alpha}{k_1(a-x)^\alpha + k_2(a-x)^\beta}$$

Si :

$$\alpha < \beta \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{k_1}{k_1 + k_2(a-x)^{\beta-\alpha}}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_2}{k_1 + k_2(a-x)^{\beta-\alpha}}$$

$$\alpha = \beta \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \Rightarrow y = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) x$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \Rightarrow z = \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) x$$

⇒

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$$

Si les conditions suivantes sont vérifiées :

$$y = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x$$

Est une droite

$$z = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x$$

Est une droite ⇒ les deux ordres α et β sont égaux

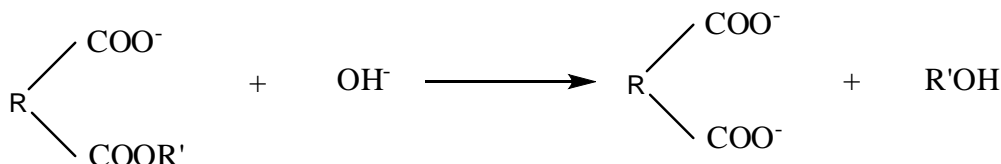
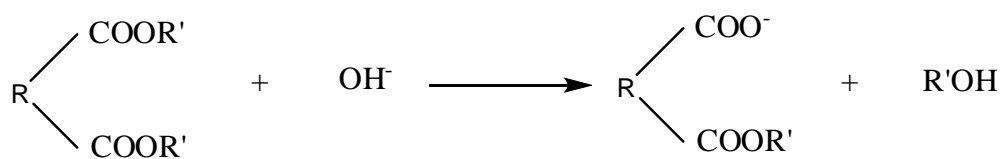
$$\text{et } \frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2}$$

= cst

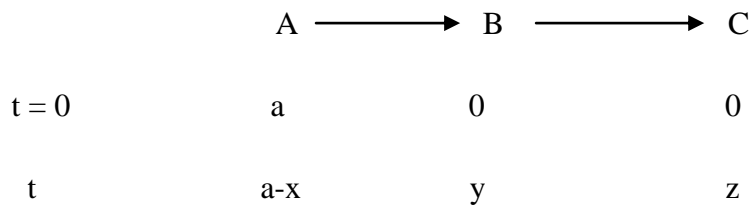
V-c Réactions successive

Elles correspondent au cas où les produits initiaux réagissent pour former des produits intermédiaires qui se transforment ensuite en produits finals. La réaction globale résulte ainsi d'une suite de réactions chimiques qui se produisent successivement dans le temps.

Citons un exemple :



Traisons à titre d'exemple le cas de deux réactions successives se produisant dans les conditions initiales définies ci-dessous :



$x = y + z$ et on considère l'ordre 1 pour les deux réactions.

$$\diamond v_{dis(A)} = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A] = k_1(a-x) \Rightarrow$$

$$\frac{d(a-x)}{(a-x)} = k_1 dt \Rightarrow \int_a^{a-x} \frac{d(a-x)}{(a-x)} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\text{Alors : } \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \Rightarrow$$

$$x = a(1 - e^{-k_1 t})$$

(14)

$$v_{app(B)} = \frac{-d[B]}{dt} = k_1(a-x) - k_2 y = \frac{dy}{dt}$$

Donc :

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y - k_1 a e^{-k_1 t} = 0$$

(15)

Cette réaction admet une solution générale du type $y = \text{cst } e^{-k_2 t}$. La résolution de l'équation différentielle mène à :

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

(16)

La concentration de B passe par un maximum quand $\frac{dy}{dt} = 0 \Rightarrow$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$y_{\max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

$$\diamond v_{app}(C) = \frac{d[C]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2 y$$

$$Z = x - y$$

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \Rightarrow \frac{dz}{dt} = ak_1 e^{-k_1 t} - \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}]$$

On obtient une équation différentielle de type :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{ak_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

qui admet une solution générale de type :

$$z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \quad (17)$$

Chapitre. VI
Exercices de Cinétique chimique

Exercice 1

On considère la réaction totale d'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène qui donne du monoxyde d'azote NO et de la vapeur d'eau à partir d'un mélange comportant initialement 18 mol d'ammoniac et 20 mol de O₂

- 1- Ecrire l'équation de la réaction.
- 2- Soit ξ l'avancement correspondant. Exprimer, en fonction de ξ la composition du système. Faire l'application numérique pour $\xi = 3.5$ mol, puis 4.2 mol
- 3- Quelle est la valeur maximale de ξ ? Quelle est la composition du mélange réactionnel à la fin de la réaction.

Exercice 2

La dissociation du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$.

A 600 K sa constante de vitesse vaut $1.32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

- Quelle est la fraction (%) de SO_2Cl_2 , dissocié après 30 minutes de réactions ?
- Quel temps de réaction nécessaire pour que 90% du chlorure de sulfuryle soit dissocié ?

Exercice 3

La réaction de saponification d'un ester comme $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ par la soude

$(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{OH})$ a une loi de vitesse de la forme $v = k[\text{ester}][\text{soude}]$.

On réalise la réaction avec des concentrations initiales égales à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et à une température telle que 1 % de l'ester est saponifié en 30 secondes. En combien de temps 50% de l'ester seront-ils saponifiés ?

Exercice 4

Soit la réaction de 1^{er} ordre $A \longrightarrow B$

- 1- Quelle est l'expression de la concentration de A en fonction du temps ?
- 2- Donner l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Quelle est l'unité de la constante de vitesse.

Exercice 5

La décomposition d'un antibiotique dans l'eau à 20°C est une réaction de premier ordre. La constante de vitesse est 1.65 an^{-1}

A- Pour une concentration initiale en antibiotique de 6.10^{-3} mol/l

Calculer la concentration de cet antibiotique au bout de 3 mois et 1 an.

B- Au bout de combien de temps cette concentration sera-t-elle de 10^{-3} mol/L

C- Calculer la période $t_{1/2}$ de cet antibiotique.

Exercice 6

On considère la réaction suivante $A \longrightarrow B$.

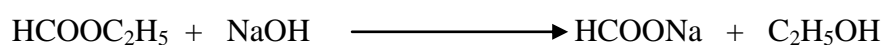
1/ Calculer $t_{1/2}$, $t_{1/4}$, $t_{1/3}$ dans les cas suivants :

- a- L'ordre partiel par rapport à A = 1.
- b- L'ordre partiel par rapport à A = 2.
- c- L'ordre partiel par rapport à A = 3.

2/ Calculer les rapports suivants dans les trois cas précédentes : $t_{1/2} / t_{1/4}$, $t_{1/2} / t_{1/3}$ et $t_{1/3} / t_{1/4}$.

Exercice 7

Sachant que l'ordre global de la réaction de saponification du formiate d'éthyle HCOOC_2H_5 par la soude est 2. Calculer à partir des données :



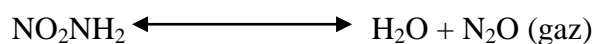
A 25°C, les concentrations initiales sont $[\text{HCOOC}_2\text{H}_5] = [\text{NaOH}] = 0.01 \text{ mol/l}$.

Temps (S)	0	180	240	300	360
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times 10^{-3} \text{ mol/l}$	0	2.6	3.17	3.66	4.11

La constante de vitesse et le temps de demi-réaction

Exercice 8

Soit la réaction de décomposition de la nitramide en solution acide :

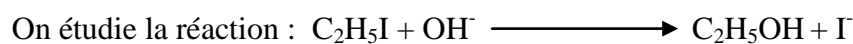


On mesure, à 298K et sous une pression d'une atmosphère, le volume de N_2O dégagé. Dans une expérience on dissout 0.0503 g de nitramide dans un litre d'une solution acide. On obtient les résultats suivants :

T(mn)	0	100	150	200	300	460	640	1350	1424
V(cm ³)	0	1.64	2.37	3.15	4.59	6.40	8.32	13.42	13.77

- 1- A quel volume de N_2O correspondrait la décomposition totale de la nitramide ?
- 2- Tracer la courbe représentant le volume de N_2O dégagé en fonction du temps et indiquer les valeurs de $t_{1/2}$, $t_{1/3}$ et $t_{1/4}$.
- 3- Quel est l'ordre de la réaction de décomposition ?
- 4- Déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 9



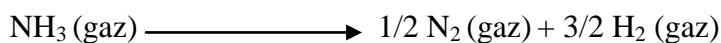
En partant de concentrations initiales C_0 en dérivé halogéné et en hydroxyde de sodium, les temps de demi-réaction, mesurés à $T=298\text{K}$ pour différentes valeurs de C_0 sont les suivants :

C_0 (mol /L)	0.01	0.025	0.05	0.075	0.100
$t_{1/2}$ (min)	1110	445	220	150	110

- 1- Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique du second ordre.
Calculer la constante de vitesse à 298K.

Exercice 10

La réaction de dissociation de l'ammoniac s'écrit :



L'étude cinétique de cette réaction de dissociation sur un fil de tungstène, à 1100°C et à volume constant a conduit au tableau de résultats suivant :

Pression initiale de NH_3 (hectopascal)	349	171	76.3
$t_{1/2}$ (S)	456	222	102

- 1- Etablir la relation entre le temps de demi-réaction, la pression initiale de l'ammoniac, l'ordre de la réaction n par rapport à l'ammoniac, la constante de vitesse.
- 2- En déduire numériquement à l'aide des données la valeur de n et celle de la constant de vitesse k en précisant bien son unité. $R=8.315 \text{ J/mol.K}$.

Exercice 11

L'expérience montre que, à la température de $t=160^\circ\text{C}$, le pentaoxyde d'azote N_2O_5 se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxygène.

- 1- Écrire l'équation chimique de la réaction de décomposition de N_2O_5 .

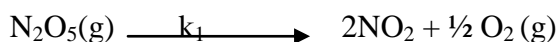
Une étude cinétique permet d'établir que la réaction admet un ordre α , de déterminer cet ordre ainsi que la constante de vitesse k . En travaillant à différentes températures, on a pu mesurer les constantes de vitesse suivantes :

T en °C	150	160	170	180	190
K en S ⁻¹	0.18	0.37	0.71	1.3	2.3

- 2- Quelle donnée du tableau nous renseigne sur la valeur de l'ordre α de la réaction ? En déduire la loi de vitesse de la réaction, c'est-à-dire l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du réactif et de la constante de vitesse k .
- 3- Vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius et déterminer le facteur de fréquence et l'énergie d'activation.

Exercice 12

L'expérience montre que la réaction suivante, en phase gazeuse :

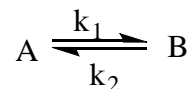


Réalisée aux environs de 160°C, est du premier ordre par rapport au pentaoxyde de diazote N_2O_5 . Soit k_1 la constante de vitesse pour une température donnée.

- 1- Etablir la relation donnant $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction du temps et de la concentration initiale $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.
- 2- Cette expérience est réalisée à 160°C dans un récipient de volume constant ; au bout de trois secondes, deux tiers de N_2O_5 initialement introduit ont été décomposés. Calculer, à cette température, la valeur de la constante de vitesse en précisant l'unité.
- 3- Calculer le temps de demi-réaction à cette température ; quel serait-il si la concentration initiale $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ avait été doublée.
- 4- La constante k_1 suit la loi d'Arrhenius : $K = A \cdot \exp(-E_a/RT)$
- L'énergie d'activation est 103 KJ /mol. Calculer k à la température T_2 à laquelle il faut effectuer la réaction précédente pour que 95 % du pentaoxyde de diazote initial soit décomposé au bout de trois secondes. Déterminer cette température.

Exercice 13

On considère les réactions opposées suivantes d'ordre 1 :



On appelle a la concentration initiale en constituant A, celle de B étant nulle, et x la concentration de A transformée à l'instant t .

- Exprimer sous forme différentielle la variation de x avec t . examiner le cas particulier où le système a atteint son équilibre ($x = x_e$).
- A partir de la question précédente, déduire une expression de dx/dt où ne figure plus k_2 .
- Montre que la réaction peut être traitée mathématiquement comme si elle n'était pas réversible, la concentration a étant remplacée par x_e et la constante de vitesse par $k_1 + k_2$.

Exercice 14

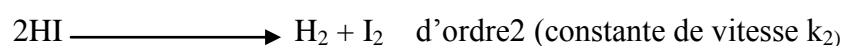
On part d'un mélange équimolaire de diiode I_2 et de l'hydrogène H_2 .

L'expérience montre que la réaction directe : $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

Est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif (constante de vitesse k_1).

- On suppose d'abord que la réaction inverse ne peut pas avoir lieu. Trouvé la relation qui relie la concentration du diiode au temps écoulé. On part d'une concentration $C_0 = 0.25$ mol/L pour le diiode et le dihydrogène à l'instant $t=0$. Sachant qu'au bout de 20 secondes il reste $C_1 = 0.24$ mol/L de chacun d'eux, au bout de combien de temps la concentration du diiode sera-t-elle devenue $C_2 = 0.125$ mol/L.

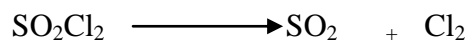
On tient maintenant compte de la réaction inverse



En partant d'iodure d'hydrogène pur à la concentration $C' = 0.5 \text{ mol/L}$, on trouve qu'au bout de 20 secondes il s'est formé du diiode et du dihydrogène ayant chacun la concentration $C'' = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Quelles seront les concentrations des trois constituants au bout d'un temps très long (état d'équilibre) ?

Correction

Exercice2



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

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$$

$$\frac{[A]}{[A_0]} = \exp(-kt) \Rightarrow [A] = [A_0]e^{-kt}$$

$$[A] = 1 \cdot e^{(-1,32 \times 10^{-3} \times 30)} = 0,961$$

La quantité dissociée : $1 - 0,961 = 0,039$

$$1 \longrightarrow 100\%$$

$0,039 \longrightarrow x\%$ donc la fraction de SO_2Cl_2 dissociée après 30 mn de réaction :

$$x\% = \frac{0,039 \times 100\%}{1} = 3,9\%$$

- Calcul du temps :

$$\text{Si } [A_0] = 1, \quad 90\% \text{ dissociée} \Rightarrow \text{le reste } 1 - 90\% = 1 - 0,9 = 0,1 = [A]_t$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$$

$$t = 1744,38 \text{ mn}$$

Exercice 3

$$V = k[\text{ester}] \cdot [\text{soude}]$$

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

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \frac{[A_0] - [A]}{[A] \cdot [A_0]}$$

$$[A_0] = 1 \cdot 10^{-2}$$

$$[A] = 100\% - 1\% = 99\% \text{ de } [A_0] = 0,99 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow k = 0,03367 \text{ s}^{-1}$$

$$[A] = \frac{[A_0]}{2} = \frac{10^{-2}}{2}$$

$$t = 49 \text{ mn } 29 \text{ s}$$

Bibliographie

- 1- C. Morceau, J-P. Payen, Cinétique chimique, ed. Belin (1998).
- 2- R. Ben-Aim, M. Destriau, Introduction à la cinétique chimique, ed. Dunod (1967).
- 3- E. Boulanger, Chimie physique, Tome 3, cinétique chimique, ed. Robert Atlani (1997).
- 4- M. Gruia, M. Polisset, cinétique chimique-Rappels de cours- Exercice, ed. Ellipses (2001).
- 5- P. Arnaud, cours de chimie physique, ed. Dunod/Bordas (1989).