

Cinétique

Plan du cours

I	Bilan de matière et vitesse d'une transformation chimique	2
I.A	Quantité de matière	2
I.B	Avancement de réaction.	3
I.C	Vitesse volumique de réaction	4
I.D	Facteurs cinétiques	5
II	Modélisation par une loi de vitesse	6
II.A	Influence des concentrations : ordres de réaction	6
II.B	Influence de la température : loi d'Arrhénius.	7
II.C	Exemples de lois d'évolution des concentrations.	7
III	Validation expérimentale d'une loi de vitesse	8
III.A	Loi de vitesse apparente.	8
III.B	Méthodes physiques de suivi cinétique	9
III.C	Méthode intégrale : validation d'un ordre apparent	11
III.D	Méthode des temps de demi-réaction : validation d'un ordre apparent	11
III.E	Méthode différentielle : estimation de l'ordre apparent	12
III.F	Exemple bilan	14

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

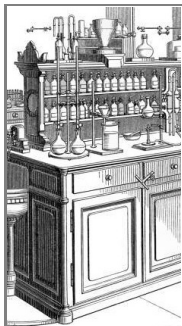
Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

La **cinétique chimique** étudie l'évolution au cours du temps de la composition d'un système chimique. Prendre en compte le facteur temps en chimie est essentiel dans de nombreux contextes :

- ▷ industriel : plus rapide = moins cher ;
- ▷ biologique : dégradation de polluants, temps d'action d'un médicament, etc.
- ▷ vie courante : conservation des aliments, rouille, etc.

La cinétique est un domaine qui devient vite très complexe. Ce chapitre se limite au cas suivant :

- ▷ le réacteur est **fermé** : pas d'entrée ni de sortie de matière (pas évident dans une chaîne de production) ;
- ▷ sa composition est **uniforme**, c'est-à-dire les concentrations sont les mêmes en tout point du système : on dit qu'il est **parfaitement agité** (là non plus ce n'est pas évident dans une chaîne de production avec une entrée et une sortie) ;
- ▷ la transformation se fait à température constante et à volume constant (évident pour un liquide, mais pas forcément pour des gaz) ;
- ▷ cette transformation est totale : en fin de transformation, le réactif limitant est épuisé.



Un peu d'histoire : La cinétique chimique naît au XIX^e siècle avec les travaux de Wilhelmy, qui mesure pour la première fois la vitesse d'une réaction. Ostwald et van't Hoff en posent ensuite les bases théoriques en reliant vitesse, concentrations et température, et en suggérant que les réactions se déroulent en plusieurs étapes. Ostwald formalise ainsi les notions de loi de vitesse et d'ordre de réaction. Ces travaux vaudront à van't Hoff le premier prix Nobel de chimie en 1901. Arrhenius introduit la notion d'énergie d'activation en 1889, puis Trautz et Lewis proposent au début du XX^e siècle le modèle des collisions moléculaires. Enfin, dans les années 1930, Eyring, Polanyi et Evans élaborent la théorie de l'état de transition, qui constitue la vision moderne des mécanismes réactionnels.

I - Bilan de matière et vitesse d'une transformation chimique

I.A - Quantité de matière

La **quantité de matière** n d'une espèce compte son nombre d'entités N (atomes, ions, molécules, etc.) dans un système :

(R)
$$n = \frac{N}{N_A} \quad \text{avec} \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Espace 1

Elle n'est pas directement mesurable, et se déduit d'autres grandeurs qui le sont plus aisément.

- **Pour un solide ou un liquide**

(R)
$$n = m/M \text{ avec } M \text{ la masse molaire } [M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Espace 2

- **Pour un soluté**

Un **soluté** est une espèce dissoute dans une **solution**, où elle est présente en quantité très minoritaire devant le **solvant**.

(R)
$$n = C \times V \text{ où } C \text{ est la concentration molaire } ([C] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{ et } V \text{ le volume de solution}$$

Espace 3

☹☹☹ **Attention !** La concentration n'est définie que pour les espèces dissoutes. Parler de concentration d'un solide n'a pas de sens.

La **concentration apportée** ou **concentration initiale** désigne la concentration à l'instant (fictif) juste après la préparation du système, et avant toute réaction.

☹☹☹ **Attention !** Ne pas se faire avoir avec des nombres stœchiométriques en cas de dissolution, et des facteurs de dilution en cas de mélange.

(M) **Application 1 : Concentration apportée par dissolution**

On apporte $n_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure de calcium $\text{CaCl}_{2(s)}$ dans $V_0 = 200$ mL d'eau. Il se dissout totalement. Écrire l'équation de dissolution et en déduire les concentrations apportées de chaque ion.

(M) **Application 2 : Concentration initiale après mélange**

On mélange $V_1 = 20$ mL d'une première solution contenant des ions chlorure Cl^- à la concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et $V_2 = 30$ mL d'une seconde solution contenant des ions argent Ag^+ à la concentration $C_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer la concentration initiale de chaque ion.

- **Pour un gaz**

La quantité de matière d'un gaz peut être calculée par l'**équation d'état des gaz parfaits**, connaissant toutes les grandeurs thermodynamiques.

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad \begin{cases} [P] = \text{Pa} \\ [V] = \text{m}^3 \\ [T] = \text{K} \\ R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{cases}$$

(R)

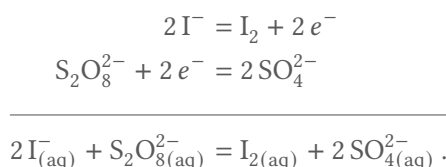
En cinétique, on considère également la concentration d'un gaz

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}.$$

I.B - Avancement de réaction

Exemple : réaction d'oxydoréduction entre l'ion iodure (couple I_2/I^-) et l'ion peroxodisulfate (couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$).

(M)



Espace 4

De façon générique, on note ν_i (« nu ») le nombre stœchiométrique d'une espèce chimique i : p.ex. ν_{I^-} , $\nu_{\text{SO}_4^{2-}}$, etc. Une équation de réaction générique s'écrit symboliquement

$$\sum_{\text{réactifs}} \nu_r A_r = \sum_{\text{produits}} \nu_p A_p$$

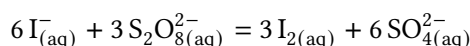
où la notation A désigne les espèces chimiques.

Remarque : sans plus de précision sur la nature totale ou équilibrée de la transformation, il est recommandé de toujours utiliser le symbole « = » en lieu et place des flèches.

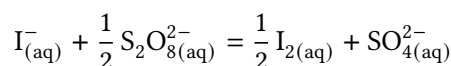
- **Algébrisation des nombres stœchiométriques**

Les nombres stœchiométriques ν_i ne font que traduire un bilan de matière global, c'est-à-dire les proportions dans lesquelles les espèces réagissent. On peut librement les multiplier par une même constante. Par exemple, une autre équation décrivant la même réaction serait

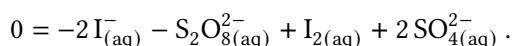
(Q)



Ils peuvent également être fractionnaires :



Enfin, on peut aussi les algébriser, avec la convention $\nu_{\text{réac}} < 0$ pour les réactifs, $\nu_{\text{prod}} > 0$ pour les produits :



• Avancement de réaction et nombres stœchiométriques

À cause de la transformation, les quantités de matière varient, mais ce qu'indique l'équation bilan est que ces variations ne sont pas indépendantes les unes des autres : ces liens sont explicités par un **tableau d'avancement**. L'**avancement molaire de réaction** est noté ξ ($[\xi] = \text{mol}$).

M

	2I^-	+	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	=	I_2	+	2SO_4^{2-}
Instant initial $t = 0$	n_1		n_2		n_3		n_4
Instant t quelconque	$n_1 - 2\xi(t)$		$n_2 - \xi(t)$		$n_3 + \xi(t)$		$n_4 + 2\xi(t)$

On peut en déduire une relation générale : entourer le nbre stoechio

$$n_i(t) = n_i(0) \pm \nu_i \xi(t),$$

avec ν_i le nombre stœchiométrique.

Remarque : En raisonnant sur l'équation multipliée écrite ci-dessus, on obtiendrait par exemple

$$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = n_2 - 3\xi' = n_2 - \xi$$

... ce qui peut sembler contradictoire ! Comme il s'agit du même système, de la même transformation, et du même instant t , la quantité de matière a nécessairement la même valeur. Cela impose forcément $\xi = 3\xi'$. Cet exemple montre que l'avancement dépend des nombres stœchiométriques, et n'a donc de sens que pour une écriture de l'équation bilan.

Une grandeur intrinsèque à la transformation permettant de contourner cette difficulté est le taux d'avancement $\tau = \xi/\xi_{\max}$, où $\xi_{\max}$ est l'avancement maximal de la transformation correspondant à l'épuisement complet du réactif limitant.

• Avancement volumique

Dans le cas où toute la réaction a lieu dans une seule phase, il est souvent intéressant de construire le tableau d'avancement non pas en quantité de matière mais directement en concentration : comme il n'y a qu'une phase donc un seul volume V , alors pour toute espèce chimique A_i

$$\forall i, n_i = [A_i]V$$

On appelle **avancement volumique de réaction**

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Dimensionnellement, $[x] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

⚠⚠⚠ **Attention !** Les notations diffèrent (malheureusement !) de celles que vous avez rencontrées au lycée, où x désignait l'avancement molaire ... c'est-à-dire ξ .

I.C - Vitesse volumique de réaction

On appelle **vitesse volumique de réaction**, notée v ou r ,

$$r = v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Dimensionnellement, $[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Lien aux concentrations : raisonnons sur une espèce A de nombre stœchiométrique ν_A

On a $n_A(t) = n_A(0) \pm \nu_A \xi(t)$, donc $[A](t) = [A](0) \pm \nu_A x(t)$. En dérivant,

$$\frac{d[A]}{dt} = \pm \nu_A \frac{dx}{dt} \quad \text{soit} \quad v = \pm \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$$

Espace 5

La vitesse de réaction est reliée à la concentration d'une espèce A ayant un nombre stœchiométrique ν_A



$$v = \pm \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$$

(signe $-$ si A est un réactif, $+$ si A est un produit)



- La concentration d'un produit augmente (donc sa dérivée est positive), celle d'un réactif diminue (donc dérivée négative) : le signe est facile à vérifier si on se rappelle que $v > 0$.
- La relation prend une forme unique en terme du nombre stœchiométrique algébrique :

$$v = \frac{1}{\nu_{A,\text{alg}}} \frac{d[A]}{dt}$$

- La dérivée $\pm d[A]/dt$ est appelée **vitesse de formation** ou **de disparition** de l'espèce A .

Interprétation graphique : en tant que dérivée, la vitesse de réaction est reliée à la pente de la tangente à la courbe représentant $[A](t)$. Plus la tangente est inclinée, plus la réaction est rapide.

I.D - Facteurs cinétiques



On appelle **facteurs cinétiques** les grandeurs qui influent la vitesse de réaction.

• Concentrations

En général, la vitesse de réaction augmente lorsque les concentrations des réactifs augmentent ... mais il existe de nombreuses exceptions.



↪ *interprétation* : plus il y a de molécules de réactif dans un même volume, plus il y a des chances qu'elle se rencontrent et puissent réagir.

• Température

La vitesse de réaction augmente presque toujours lorsque T augmente, mais il existe quelques rares exceptions.



↪ *interprétation* : les molécules se déplacent plus vite à température plus élevée, donc ont plus de chances de se rencontrer.

Ordre de grandeur : Modifier la température de 10°C modifie la vitesse de réaction d'un facteur 1,5 à 4.

• Présence d'un catalyseur



On appelle **catalyseur** une espèce chimique qui n'apparaît pas dans l'équation bilan, qui ne modifie pas l'état final, mais qui accélère la transformation.



Un catalyseur modifie le **mécanisme réactionnel** microscopique, c'est-à-dire le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire.

Intérêt d'un catalyseur : on ne peut pas jouer de façon illimitée sur les autres facteurs cinétiques !

- il n'est pas possible d'augmenter les concentrations dès lors qu'on part de produits purs ;
- augmenter la température peut dégrader les réactifs et déplacer des équilibres (cf. chapitre C2) ;
- plusieurs transformations entrent parfois en compétition, ce qui dégrade le rendement : la catalyse permet d'accélérer une réaction au détriment d'une autre.

↪ industriellement, la plupart des réactions sont catalysées.

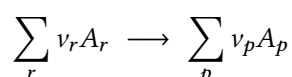
II - Modélisation par une loi de vitesse

Une **loi de vitesse** est une expression mathématique de la vitesse de réaction en fonction des facteurs cinétiques. Elle est généralement déterminée à partir d'un modèle de mécanisme de réactionnel, et doit être confirmée expérimentalement.

II.A - Influence des concentrations : ordres de réaction



On dit qu'une réaction chimique



admet un ordre si sa loi de vitesse peut s'écrire à tout instant sous la forme

$$v = k \prod_{\text{réactifs } r} [A_r]^{q_r}$$

- q_r est l'**ordre partiel** par rapport au réactif A_r , indépendant du nombre stoéchiométrique ν_r ;
- k est la **constante de vitesse** ou **constante cinétique**, elle ne dépend QUE de la température à laquelle est réalisée la réaction.

-  **Attention !** Ne pas confondre l'ordre partiel q_r et le nombre stoéchiométrique ν_r , qui n'ont de façon générale rien à voir.
- Les produits n'interviennent pas dans la loi de vitesse (sauf si la réaction n'admet pas d'ordre).
- La somme $q = \sum_r q_r$ est appelé **ordre global** de la réaction.
- L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.



Application 3 : Ordres partiels, ordre global

Indiquer si les réactions ci-dessous admettent un ordre, et identifier le cas échéant les ordres partiels et l'ordre global.

1 - La réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ a pour loi de vitesse $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$;

2 - La réaction $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ (en phase gazeuse) a pour loi de vitesse $v = k[\text{Cl}_2][\text{CO}]^{3/2}$;

3 - La réaction $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ a pour loi de vitesse

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

Montrer que cette réaction admet néanmoins un ordre initial, c'est-à-dire à l'instant $t = 0$.

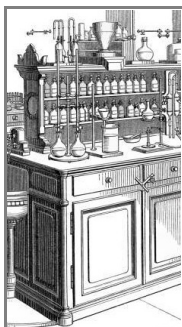
II.B - Influence de la température : loi d'Arrhénius

La constante de vitesse k est reliée à la température par la **loi d'Arrhénius**,

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- ▷ E_a , exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, est appelée **énergie d'activation** ;
- ▷ k_0 est appelé facteur de fréquence ou facteur préexponentiel ;
- ▷ $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la **constante des gaz parfaits** ;
- ▷ la température T doit être exprimée en kelvin.

Remarque culturelle : La loi d'Arrhénius est un modèle : E_a et k_0 ne sont en fait pas rigoureusement des constantes, mais dépendent légèrement de la température. La loi ne s'applique donc que sur des domaines de température « raisonnables ».



Un peu d'histoire : Svante Arrhenius (1859-1927), chimiste suédois, apprit à lire et à compter tout seul en regardant les comptes de son père, mais son parcours fut semé de conflits et de tensions. Reconnu à l'étranger avant de l'être chez lui, il développa un caractère ombrageux, parfois arrogant, qui lui créa de nombreux ennemis. Ainsi, sa thèse de doctorat sur la dissociation électrolytique fut jugée médiocre à l'université d'Uppsala et lui valut une note basse mais révolutionna la chimie. C'est en 1889 qu'Arrhenius formula l'équation qui porte aujourd'hui son nom décrivant la dépendance de la vitesse des réactions vis-à-vis de la température. Lauréat du prix Nobel de chimie en 1903, il prit ensuite la direction de l'Institut Nobel, où son tempérament autoritaire marqua la gestion des prix.

II.C - Exemples de lois d'évolution des concentrations

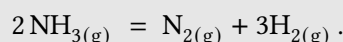
On se limite ici au cas de réactions n'impliquant qu'un seul réactif. Des réactions impliquant plusieurs réactifs peuvent s'y ramener par un choix judicieux de conditions expérimentales que nous discuterons au paragraphe III.A. Le cas général demande de résoudre un système d'équations différentielles couplées non-linéaire, pour lequel des méthodes numériques (p.ex. inspirées du schéma d'Euler) sont parfaitement adaptées.

• Réaction d'ordre 0

Les réactions d'ordre 0 sont rares. Il s'agit presque uniquement de réactions catalysées où les espèces doivent se fixer à la surface d'un catalyseur solide pour pouvoir réagir. La vitesse de réaction est alors proportionnelle à l'aire du catalyseur, mais indépendante de la concentration des espèces, qui ne peuvent pas réagir directement dans le volume du réacteur.

Application 4 : Réaction d'ordre 0

À haute température, l'ammoniac se décompose à la surface d'un catalyseur en platine selon la réaction d'ordre 0



- 1 - Écrire la loi de vitesse et en déduire une équation différentielle portant sur $[\text{NH}_3]$. Identifier l'unité de k .
- 2 - Déterminer l'expression de $[\text{NH}_3](t)$ pour une concentration initiale C_0 .

Remarque : dans la loi de vitesse, l'aire du catalyseur interviendrait dans le facteur préexponentiel k_0 de la loi d'Arrhénius, qui lui serait proportionnel.

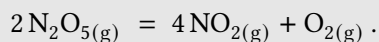
• Réaction d'ordre 1

Les réactions impliquant des ordres partiels ou un ordre global égal à 1 sont très fréquentes. De nombreux mécanismes réactionnels y aboutissent.

M

Application 5 : Réaction d'ordre 1

Le pentoxyde d'azote N_2O_5 est une molécule relativement instable, qui se dissocie spontanément en phase gazeuse selon la réaction d'ordre 1



Les molécules se décomposant indépendamment les unes des autres, la vitesse de réaction est proportionnelle à $[\text{N}_2\text{O}_5]$: l'argument est du même type que pour les désintégrations radioactives.

- 1 - Écrire la loi de vitesse et en déduire une équation différentielle portant sur $[\text{N}_2\text{O}_5]$. Identifier l'unité de k .
- 2 - Déterminer l'expression de $[\text{N}_2\text{O}_5](t)$ pour une concentration initiale C_0 .

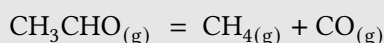
• Réaction d'ordre 2

Les réactions impliquant des ordres partiels ou un ordre global égal à 2 sont elles aussi très fréquentes. De nombreux mécanismes réactionnels y aboutissent.

M

Application 6 : Réaction d'ordre 2

L'éthanal se décompose thermiquement selon la réaction d'ordre 2



La réaction est d'ordre 2 car son mécanisme réactionnel implique la rencontre de deux molécules.

- 1 - Écrire la loi de vitesse et en déduire l'équation différentielle portant sur $[\text{CH}_3\text{CHO}]$. Identifier l'unité de k .
- 2 - Déterminer l'expression de $[\text{CH}_3\text{CHO}](t)$ pour une concentration initiale C_0 .

III - Validation expérimentale d'une loi de vitesse

III.A - Loi de vitesse apparente

Considérons une réaction impliquant deux espèces

$$\nu_A A + \nu_B B = \dots \quad \text{soit} \quad v = k[A]^p[B]^q.$$

Dans le cas général, il n'est pas possible de déterminer p et q en même temps : on ne peut déterminer les ordres qu'un par un.



Une **méthode d'isolement** consiste à choisir des conditions expérimentales telles que la loi de vitesse prenne une forme apparente ne faisant intervenir qu'un seul ordre.

Il s'agit bien d'un **choix** de conditions expérimentales, et pas d'une propriété de la réaction.

• Dégénérescence de l'ordre

M

La méthode consiste à placer B en très large excès de telle sorte qu'à tout instant $[B](t) \simeq [B]_0$:

$$v \simeq k[A]^p[B]_0^q = k_{\text{app}}[A]^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[B]_0^q$$

Espace 6

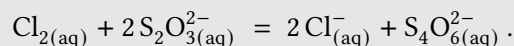
L'ordre apparent est alors l'ordre partiel par rapport à A . La « constante » k_{app} est appelée **constante de vitesse apparente** de la réaction.

• Conditions initiales stoéchiométriques

La méthode consiste à se placer dans les proportions stoéchiométriques pour que les concentrations $[A](t)$ et $[B](t)$ soient proportionnelles à tout instant, ce qui permet de simplifier la loi de vitesse.

Application 7 : Loi de vitesse apparente et conditions initiales

Considérons la réaction d'oxydoréduction en milieu aqueux entre le dichlore et les ions thiosulfate,



Elle admet comme loi de vitesse

$$v = k[\text{Cl}_2] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 .$$

La concentration initiale en dichlore est noté C_0 .

1 - Quelle doit être la concentration initiale C'_0 en thiosulfate pour que les deux réactifs soient en proportions stoéchiométriques ?

2 - Montrer que la loi de vitesse prend alors une forme simplifiée. Que vaut l'ordre apparent par rapport à Cl_2 ? la constante de vitesse apparente ?

III.B - Méthodes physiques de suivi cinétique

Un suivi cinétique consiste à mesurer l'évolution au cours du temps d'une grandeur physique reliée à l'avancement de réaction de manière simple.

• Spectrophotométrie

Principe : Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_e est envoyé sur une cuve contenant la solution, voir figure 1. Une partie du rayonnement est absorbée par les espèces colorées du milieu réactionnel. L'intensité lumineuse $I < I_0$ est mesurée en sortie de la cuve, et l'appareil calcule l'**absorbance**,

$$A = -\log \frac{I}{I_0} > 0$$

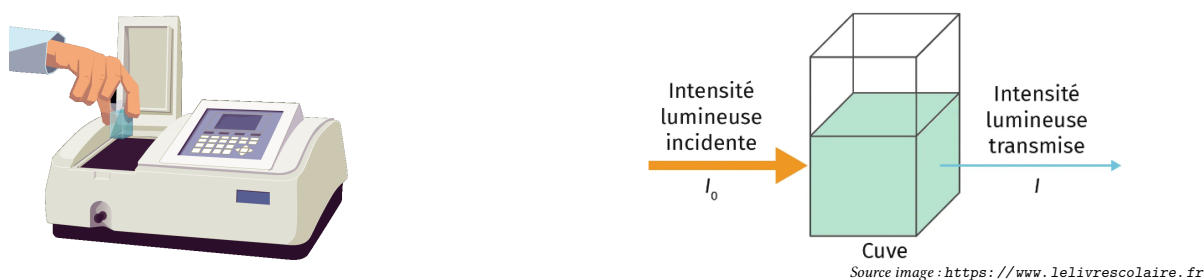


Figure 1 – Spectrophotométrie.

Lien aux concentrations :

L'absorbance est reliée aux concentrations des espèces colorées A_c par la **loi de Beer-Lambert**,

$$A = \sum_{\text{esp colorées } c} \varepsilon_c(\lambda) \ell [A_c]$$

avec $\varepsilon_c(\lambda)$ le **coefficient d'extinction molaire** de l'espèce A_c à la longueur d'onde λ et ℓ la longueur de la cuve, usuellement exprimée en cm.

Dimensionnellement :

$$[A] = 1, \text{ et } [\varepsilon_c] = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Remarques pratiques :

- la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions pas trop concentrées (concentrations typiquement inférieures à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- le solvant et la cuve peuvent diminuer « artificiellement » l'intensité de sortie I_s : il est nécessaire de faire le blanc au préalable, avec une cuve ne contenant que le solvant.

• Conductimétrie



Principe : Une cellule de conductimétrie n'est rien d'autre qu'un ohmmètre, qui mesure la conductance $G = 1/R$ d'une portion de solution comprise entre deux plaques, voir figure 2. Un étalonnage du conductimètre permet de déterminer sa constante de cellule κ et l'appareil renvoie la **conductivité** de la solution,

$$\sigma = \frac{G}{\kappa}.$$

La conductance s'exprime en Siemens $[G] = \text{S} = \Omega^{-1}$, et la conductivité en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, mais on rencontre couramment le $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

► **Pour approfondir :** Si les plaques étaient parfaitement planes et polies, la constante de cellule vaudrait $\kappa = S/\ell$, S étant la surface des plaques et ℓ la distance qui les sépare ... mais les rugosités et impuretés en surface jouent un rôle considérable, et cette expression ne peut donner qu'un ordre de grandeur de la valeur réelle.

En pratique, si la tension imposée entre les plaques était constante alors les ions seraient attirés par les plaques et viendraient s'y accumuler, jusqu'à repousser les ions de même signe et bloquer tout passage de courant. L'appareil ne pourrait donc rien mesurer ! Un conductimètre utilise ainsi une tension alternative, qui permet d'attirer et repousser périodiquement les ions, et donc d'éviter ce phénomène d'accumulation. ■

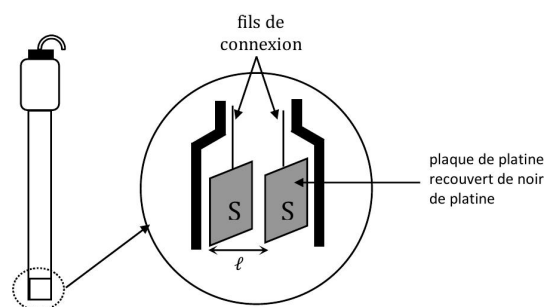


Figure 2 – Conductimétrie.



La conductivité est liée aux concentrations des ions A_i par la **loi de Kohlrausch**,

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i [A_i]$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion A_i .

Dimensionnellement :

$$[\lambda_i] = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Espace 8

☹☹☹ **Attention !** Compte tenu de l'unité usuelle des conductivités molaires, les concentrations doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ pour être cohérent dans les unités.

• Manométrie



La manométrie consiste à mesurer les variations de pression d'un gaz au cours du temps. Si la transformation fait varier la quantité de matière totale de gaz n_{gaz} , alors comme la réaction se fait par hypothèse à T et V fixés, on peut en déduire n_{gaz} ,

$$n_{\text{gaz}} = \frac{V}{RT} P.$$

Notons que cette méthode de suivi est inexploitable si la transformation consomme un gaz pour en produire un autre tout en gardant n_{gaz} constante.

III.C - Méthode intégrale : validation d'un ordre apparent

La méthode intégrale permet de valider une valeur d'ordre apparent. L'appliquer demande de faire une hypothèse (ou d'avoir une idée) sur la valeur d'ordre testée, afin de la confirmer.

Hypothèses : considérons une réaction dont A est un réactif.

- ▷ on dispose de valeurs de $[A]$, ou d'une grandeur g directement reliée à $[A]$;
- ▷ par une méthode d'isolement, la loi de vitesse à valider se ramène à une forme $v = k[A]^p$ où k peut être une constante apparente, et p un ordre partiel ou l'ordre global dont on souhaite valider la valeur.

Principe de la méthode intégrale :

- ▷ intégrer la loi de vitesse supposée (cf. paragraphe II.C) et identifier une fonction $f([A])$ ou $f(g)$ s'écrivant comme une fonction linéaire du temps si l'hypothèse d'ordre est valable ;
- ▷ représenter graphiquement $f([A])$ ou $f(g)$ en fonction du temps ;
- ▷ si ce n'est pas une droite, l'hypothèse sur l'ordre est rejetée ;
- ▷ si c'est bel et bien une droite, procéder à une régression linéaire pour estimer la constante de vitesse k et éventuellement son incertitude-type $u(k)$.

Quelle fonction tracer ? Reprenons les applications du paragraphe II.C, et généralisons.

Hypothèse d'ordre	0	1	2
Loi de vitesse intégrée, sous forme de fonction linéaire de t	$[A] - [A]_0 = -v_A k t$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -v_A k t$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = v_A k t$
Graphe à tracer	$[A] - [A]_0$ en fct t	$\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ en fct t	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$ en fct t

Remarques : Même s'il est bon d'en avoir une idée, ces résultats ne sont pas à apprendre par cœur : les exercices demanderont systématiquement de retrouver la fonction à tracer, le plus souvent en fonction de la grandeur mesurée plutôt qu'en fonction de la concentration.

Compte tenu des outils à notre programme pour estimer les incertitudes, on privilégie dès que possible une relation linéaire plutôt qu'affine. Cependant, les deux formes peuvent apporter exactement les mêmes informations sur les valeurs et leurs incertitudes si l'on s'affranchit des contingences de programme.

III.D - Méthode des temps de demi-réaction : validation d'un ordre apparent

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ l'instant auquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

La méthode des temps de demi-réaction consiste à reproduire l'expérience pour plusieurs concentrations initiales du réactif limitant, et à analyser la façon dont $t_{1/2}$ dépend de cette concentration initiale. Cette dépendance est caractéristique de l'ordre de la réaction.

Réaction d'ordre 0 : supposons que A soit le réactif limitant.

$$\frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -v_A k t_{1/2} \quad \leadsto \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k v_A}$$

$t_{1/2}$ est donc proportionnel à $[A]_0$ si la réaction est d'ordre 0.

M Réaction d'ordre 1 :

$$\ln \frac{1}{2} = -v_A k t_{1/2} \quad \leadsto \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k v_A}$$

$t_{1/2}$ est donc indépendant de $[A]_0$ si la réaction est d'ordre 1.

Espace 10

M Réaction d'ordre 2 :

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = v_A k t_{1/2} \quad \leadsto \quad t_{1/2} = \frac{1}{k v_A [A]_0}$$

$t_{1/2}$ est donc proportionnel à $1/[A]_0$ si la réaction est d'ordre 2.

Espace 11

Comme d'habitude, les relations de proportionnalité sont à confirmer par une représentation graphique, p.ex. de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[A]_0$ pour confirmer une hypothèse d'ordre 2. De nouveau, savoir quel graphe tracer demande de formuler une hypothèse sur l'ordre de la réaction, qui sera (ou non) validée.

III.E - Méthode différentielle : estimation de l'ordre apparent

Hypothèses : considérons une réaction dont A est un réactif.

- ▷ on dispose de valeurs de $[A]$, ou d'une grandeur g directement reliée à $[A]$;
- ▷ par une méthode d'isolement, la loi de vitesse à valider se ramène à une forme $v = k[A]^p$ où k peut être une constante apparente, et p un ordre partiel ou l'ordre global.

R Principe : à partir des mesures de $[A]$, on peut calculer par dérivation numérique

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

et on cherche à estimer les valeurs de k et p les plus en accord avec la loi de vitesse.

↪ validation d'un modèle : il faut passer par une régression linéaire.

Linéarisation du modèle :

M

p est inconnu et doit être la pente ou l'ordonnée à l'origine ↪ passage au logarithme : $\underbrace{\ln v}_{=y} = p \underbrace{\ln[A]}_{=x} + \ln k$

Espace 12

M Validation du modèle :

- ▷ représenter graphiquement $\ln v$ en fonction de $\ln[A]$ et vérifier si le tracé est compatible avec une droite ;
- ▷ si ce n'est pas le cas, c'est que la réaction n'admet pas d'ordre par rapport à A ;
- ▷ si c'est bien le cas, procéder à une régression affine : le coefficient directeur donne une estimation de p , l'ordonnée à l'origine une estimation de $\ln k$.

Régression affine avec Python : pente, ord_orig = np.polyfit(x,y,1) (1 est l'ordre du polynôme utilisé pour la régression, ici affine).

Limitation : Cette méthode passe par une dérivation numérique, très sensible au bruit de mesures (perturbations aléatoires des signaux mesurés).

↪ les valeurs obtenues sont peu précises, et doivent toujours être confirmées par la méthode intégrale.

• Dérivation numérique

Supposons disposer de deux listes A et τ contenant N (égal à $\text{len}(A)$ ou $\text{len}(\tau)$) éléments. On cherche à construire numériquement la liste dA/dt dont les éléments doivent s'approcher le mieux possibles de la dérivée temporelle dA/dt aux instants t_n .

La meilleure estimation de la dérivée à un instant t_n est donnée par le taux d'accroissement entre les instants t_{n-1} et t_{n+1}

$$\frac{d[A]}{dt}(t_n) \simeq \frac{[A](t_{n+1}) - [A](t_{n-1})}{t_{n+1} - t_{n-1}}$$

► **Pour approfondir :** Mathématiquement, un nombre dérivé se définit par la limite du taux d'accroissement, mais plusieurs façons d'écrire la limite sont possibles. Pour une fonction f gentille et bien élevée¹,

$$f'(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x + \varepsilon) - f(x)}{\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x) - f(x - \varepsilon)}{\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x + \varepsilon) - f(x - \varepsilon)}{2\varepsilon}$$

Ces trois expressions, toutes égales mathématiquement, donnent autant de façon d'estimer $f'(x_n)$ numériquement.

► *limite à droite :*

$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_{n+1}) - f(x_n)}{x_{n+1} - x_n}$$

Graphiquement, cela revient à estimer le nombre dérivé par la pente moyenne entre les points x_n et x_{n+1} .

► *limite à gauche :*

$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_n) - f(x_{n-1})}{x_n - x_{n-1}}$$

Graphiquement, cela revient à estimer le nombre dérivé par la pente moyenne entre les points x_{n-1} et x_n .

► *limite moyenne :*

$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_{n+1}) - f(x_{n-1})}{x_{n+1} - x_{n-1}}$$

Graphiquement, cela revient cette fois à estimer la dérivée par la pente moyenne entre les points x_{n-1} et x_{n+1} .

Comme on peut le constater sur les courbes de la figure 3, c'est la limite moyenne qui donne la meilleure estimation de la dérivée de f . La démonstration mathématique repose sur des développements limités.

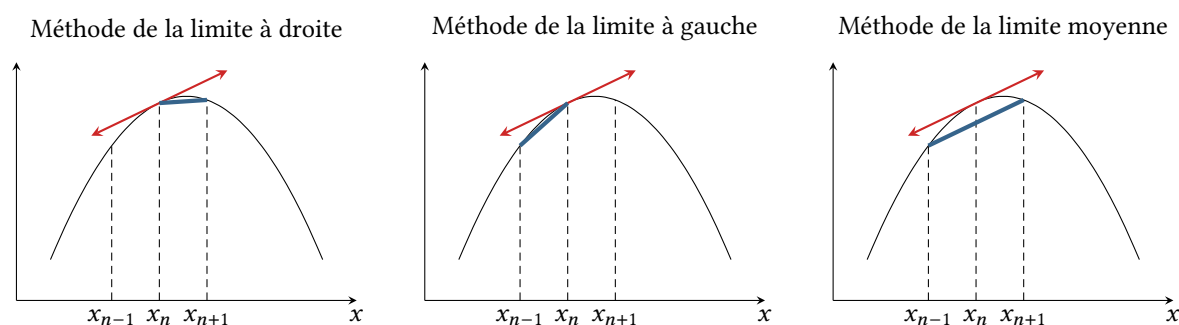


Figure 3 – Illustrations des trois calculs possibles d'un nombre dérivé. La double flèche rouge représente la tangente à la courbe de la fonction, dont on souhaite estimer la pente. La courbe bleue en trait épais représente le segment dont on calcule la pente pour estimer la dérivée selon les différentes méthodes. On constate graphiquement que c'est la limite moyenne qui donne un segment de pente la plus proche de celle de la tangente.

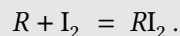
1. C'est-à-dire ici continue, dérivable, et à dérivée continue (soit de classe C^1) au voisinage du point $x \in \mathbb{R}$ auquel on se place.

III.F - Exemple bilan



Application 8 : Iodation d'un alcène

On étudie la cinétique de la réaction d'addition de diiode I_2 sur un alcène R , d'équation



La réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif.

À l'instant $t = 0$, on mélange 50 mL d'une solution d'alcène à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de diiode à $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. À intervalle de temps régulier, on réalise un micro-prélèvement permettant de doser le diiode sans modifier le comportement du système. On dispose alors des valeurs de $[I_2](t)$ à différents instants.

- 1 - Justifier que la loi de vitesse se met sous la forme $v = k_{\text{app}} [I_2]^p$.
- 2 - Le code Python ci-dessous permet de construire la liste `dI2dt`. Justifier les indices de début et de fin de la boucle `for`. Combien la liste `dI2dt` compte-t-elle d'éléments? Rappel : `range(start, stop)` génère une suite² d'entiers allant de `start` à `stop-1`.
- 3 - Compléter le code pour estimer la valeur de p par la méthode différentielle.
- 4 - Le calcul précédent renvoie $p \approx 1,013$. Compléter le code pour confirmer par la méthode intégrale que la réaction est bien d'ordre 1.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt

4 t = np.array([0, 5, 10, 15, 20, 25, 30]) # min
5 I2 = np.array([20, 10, 5.4, 2.8, 1.4, 0.75, 0.4]) # mol.L-1

7 ### Méthode différentielle
8 dI2dt = []
9 for n in range(1, len(I2)-1):
10     dI2dt.append( (I2[n+1]-I2[n-1])/(t[n+1]-t[n-1]) )

12 dI2dt = np.array(dI2dt) # conversion en tableau numpy

```

2. Pour être rigoureux, il faudrait dire qu'il s'agit d'un *objet itérable* (= que l'on peut parcourir par une boucle `for`) représentant une suite arithmétique d'entiers, mais il n'y a pas de création de liste proprement dite.

Correction des applications de cours

Application 4 : Réaction d'ordre 0

1 Dans cette situation,

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{NH}_3]^0 = k \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

2 Procédons par séparation des variables,

$$\int_{C_0}^{[\text{NH}_3](t)} d[\text{NH}_3] = -2k \int_0^t dt \quad \text{d'où} \quad \boxed{[\text{NH}_3](t) = C_0 - 2kt.}$$

Application 5 : Réaction d'ordre 1

1 Dans cette situation,

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{N}_2\text{O}_5] = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \quad \text{soit} \quad \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} + 2k[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.$$

2 Cette équation peut se résoudre « à la physicienne » en l'écrivant sous forme canonique, cependant il sera souvent plus intéressant dans la pratique des exercices de procéder par séparation des variables :

$$\int_{C_0}^{[\text{N}_2\text{O}_5](t)} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = -2k \int_0^t dt$$

ce qui donne

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5](t)}{C_0} = -2kt \quad \text{soit} \quad \boxed{[\text{N}_2\text{O}_5](t) = C_0 e^{-2kt}.}$$

Application 6 : Réaction d'ordre 2

1 Dans cette situation,

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2 = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \quad \text{soit} \quad \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = -k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2.$$

2 L'équation différentielle est non linéaire, il faut donc *forcément* procéder par séparation de variables pour la résoudre :

$$\int_{C_0}^{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^2} = -k \int_0^t dt$$

ce qui donne

$$-\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} + \frac{1}{C_0} = -kt \quad \text{soit} \quad [\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{C_0}{1 + kC_0t}.$$

Application 7 : Loi de vitesse apparente et conditions initiales

1 En construisant un tableau d'avancement, on constate que les deux réactifs sont en proportions stœchiométriques si

$$\begin{cases} C_0 - x_{\max} = 0 \\ C'_0 - 2x_{\max} = 0 \end{cases} \quad \text{soit} \quad C'_0 = 2C_0.$$

2 Dans cette situation, on a à tout instant $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2[\text{Cl}_2]$ donc

$$v = k[\text{Cl}_2] \times 2^2[\text{Cl}_2]^2 = 4k[\text{Cl}_2]^3$$

L'ordre partiel par rapport à Cl_2 vaut donc trois, et la constante de vitesse apparente $4k$.

Application 8 : Iodation d'un alcène

- 1 Dégénérescence de l'ordre : $[A]_0 \gg [I_2]_0$.
- 2 Le plus petit indice de la liste I2 est 0, le plus grand $\text{len}(I2)-1$. La boucle doit donc aller de $n = 1$ (pour que $n - 1$ soit toujours défini) jusqu'à $n = \text{len}(I2)-2$ pour que $n + 1$ soit toujours défini. Rappelons enfin que `range(start, stop)` génère une liste d'entiers allant de `start` jusqu'à `stop-1`.
 $\leadsto$ la liste `dI2dt` compte deux éléments de moins que la liste I2, c'est-à-dire 5 éléments.
- 3 cf. script Python.
- 4 D'après le paragraphe III.C, il faut vérifier que $\ln[I_2]/[I_2]_0$ est bien une fonction linéaire de t . Cf. script Python pour le code.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt

4 t = np.array([0, 5, 10, 15, 20, 25, 30]) # min
5 I2 = np.array([20,10,5.4,2.8,1.4,0.75,0.4]) # mol.L-1

7 ### Méthode différentielle
8 dI2dt = []
9 for i in range(1, len(I2)-1):
10     dI2dt.append( (I2[i+1]-I2[i-1])/(t[i+1]-t[i-1]) )

12 dI2dt = np.array(dI2dt) # conversion en tableau numpy

14 lnI2=np.log(I2[1: len(I2)-1])
15 lnv=np.log(-dI2dt)

17 plt.figure()
18 plt.xlabel('ln(I2)')
19 plt.ylabel('ln(v)')
20 plt.plot(lnI2,lnv, 'o')

22 a,b = np.polyfit(lnI2,lnv,1)
23 plt.plot(lnI2,a*lnI2+b) # superposition du modèle

25 ### Méthode intégrale
26 plt.figure()
27 plt.xlabel('t (min)')
28 plt.ylabel('ln(I2/I2(0))')
29 plt.plot(t,np.log(I2/I2[0]), 'o')

31 k = -np.log(I2/I2[0])[1:]/t[1:]
32 k_moy = np.mean(k)
33 u_k_moy = np.std(k, ddof=1)/np.sqrt(len(k))

35 plt.plot(t, -k_moy*t) # superposition du modèle

```