LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

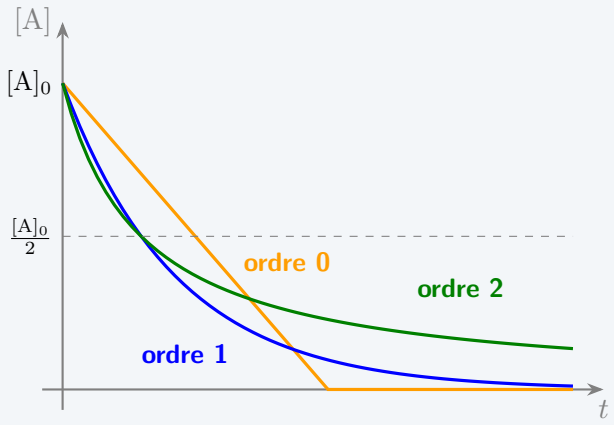
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

CI1

CINÉTIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

Évolution temporelle d'un système chimique

Vitesse de réaction — ordre — lois de vitesse intégrées — suivi expérimental — loi d'Arrhenius



« *Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération.*

— Antoine Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie* (1789)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Cinétique d'ordre 0, 1 ou 2 »

CI1 — Évolution temporelle

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Définir et exprimer la vitesse volumique de réaction, les vitesses de formation et de disparition, en lien avec l'avancement ; calculer des concentrations initiales après mélange.
- Connaître les facteurs cinétiques ; définir l'ordre d'une réaction, la constante de vitesse et son unité.
- Établir les lois de vitesse intégrées pour les ordres 0, 1 et 2 et le temps de demi-réaction correspondant.
- Exploiter une dégénérescence de l'ordre ou un mélange stœchiométrique pour simplifier une loi de vitesse.
- Déterminer un ordre par les méthodes intégrale, différentielle et des temps de demi-réaction, à partir d'un suivi physique (absorbance, conductivité, pression).
- Utiliser la loi d'Arrhenius pour déterminer une énergie d'activation ; expliquer le principe de la trempe.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Cinétique d'ordre 0, 1 ou 2 » permet de comparer en direct l'évolution de $[\mathrm{A}](t)$ pour les ordres 0, 1 et 2 et de tester les linéarisations associées.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Vitesse d'une réaction chimique . . . 4
I.1 Cadre d'étude . . . 4
I.2 Vitesses de formation, de disparition et de réaction . . . 5
I.3 Facteurs cinétiques . . . 6
II Loi de vitesse et ordre d'une réaction . . . 7
II.1 Réactions admettant un ordre . . . 7
II.2 Réactions sans ordre . . . 8
II.3 Simplifier la loi de vitesse . . . 8
III Lois de vitesse intégrées . . . 9
III.1 Ordre 0 . . . 10
III.2 Ordre 1 . . . 10
III.3 Ordre 2 . . . 10
III.4 Deux réactifs d'ordre 1 en proportions quelconques . . . 11
III.5 Tableau récapitulatif et linéarisation . . . 11
IV Détermination expérimentale d'un ordre . . . 13
IV.1 Suivre l'évolution d'un système . . . 13
IV.2 Méthode intégrale . . . 14
IV.3 Méthode différentielle . . . 14
IV.4 Méthode des temps de demi-réaction . . . 14
V Influence de la température : loi d'Arrhenius . . . 16
V.1 Énoncé . . . 16
V.2 Détermination d'une énergie d'activation . . . 17
VI Ouverture : systèmes siège de plusieurs réactions . . . 18
VI.1 Réactions opposées . . . 19
VI.2 Réactions parallèles . . . 19
VII Synthèse . . . 19

VIII Exercices d'approfondissement 19
IX Classiques des concours 22

I Vitesse d'une réaction chimique

I.1 Cadre d'étude

La thermodynamique chimique (chapitre TC) dit *dans quel sens* un système évolue et *quel état final* il atteint ; elle ne dit rien de la **durée** de cette évolution. La synthèse de l'ammoniac est thermodynamiquement favorable à $25\,^\circ\mathrm{C}$, et pourtant un mélange de diazote et de dihydrogène reste inchangé pendant des siècles : la réaction est **cinétiquement bloquée**. La **cinétique chimique** étudie la vitesse à laquelle un système évolue et les paramètres qui la contrôlent.

L'étude complète d'une transformation comporte ainsi trois volets complémentaires : l'aspect *thermodynamique* (état final, sens d'évolution), l'aspect *cinétique* (durée, évolution des concentrations) et l'aspect *microscopique* (succession des actes à l'échelle moléculaire, chapitre CI2). La cinétique a des enjeux concrets considérables : rendement horaire d'un procédé industriel, conservation des aliments et des médicaments, action des enzymes dans le vivant.

Remarque

Repères historiques. Wilhelmy réalise en 1850 la première mesure quantitative d'une vitesse de réaction (inversion du saccharose suivie par polarimétrie). Van't Hoff (prix Nobel 1901) formalise la notion d'ordre ; Arrhenius introduit en 1889 l'énergie d'activation (prix Nobel 1903). Au XX$^{\mathrm{e}}$ siècle, la théorie des collisions puis celle de l'état de transition en donnent une interprétation microscopique.

On se place dans tout le chapitre dans le cadre suivant :

- système **fermé** (pas d'échange de matière avec l'extérieur) ;
- transformation modélisée par une **unique** équation de réaction ;
- réaction en phase **homogène** (tous les constituants dans la même phase, gazeuse ou liquide) ;
- volume V **constant** (cas des solutions, ou des gaz en réacteur rigide) et température T souvent fixée.

Définition — Avancement R

Pour la réaction d'équation $0 = \sum_i \nu_i \, \mathrm{B}_i$ (coefficients stœchiométriques algébriques $\nu_i > 0$ pour les produits, $\nu_i < 0$ pour les réactifs), l'**avancement** ξ (en mol) est défini par

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \, \xi(t) \qquad \Longleftrightarrow \qquad \mathrm{d}n_i = \nu_i \, \mathrm{d}\xi$$

À volume constant, on utilise aussi l'**avancement volumique** $x = \xi / V$ (en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$) : $[\mathrm{B}_i] = [\mathrm{B}_i]_0 + \nu_i \, x$. Le **taux d'avancement** $\tau = \xi / \xi_{\max}$, sans dimension, ne dépend pas de l'écriture de l'équation.

☞ Méthode — Concentrations initiales après un mélange M

La concentration **initiale** d'une espèce est celle qu'elle a dans le mélange réactionnel, juste avant que la réaction ne démarre ; elle diffère de la concentration de la solution **apportée** à cause de la dilution. Pour un mélange de V_1 de solution de A à c_1 et de V_2 de solution de B à c_2 :

$$[\mathrm{A}]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \qquad [\mathrm{B}]_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

Par exemple, $25\,\mathrm{mL}$ d'ions iodure à $0{,}40\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ mélangés à $75\,\mathrm{mL}$ d'ions peroxodisulfate à $4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ donnent $[\mathrm{I^-}]_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{S_2O_8^{2-}}]_0 = 3{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Pour un sel, ne pas oublier la stœchiométrie de la dissolution : une solution de $\mathrm{CaCl_2}$ à c contient $\mathrm{Cl^-}$ à $2c$.

I.2 Vitesses de formation, de disparition et de réaction

Définition — Vitesses de formation et de disparition

La **vitesse volumique de formation** d'un produit P et la **vitesse volumique de disparition** d'un réactif R sont

$$v_f(\mathrm{P}) = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} \qquad v_d(\mathrm{R}) = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t}$$

Elles s'expriment en $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$ et sont **positives**. À volume constant, $v_f(\mathrm{P}) = \dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$.

Ces vitesses dépendent de l'espèce choisie : pour $2\,\mathrm{N_2O_5} \longrightarrow 4\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2}$, il se forme à chaque instant quatre fois plus de $\mathrm{NO_2}$ que de $\mathrm{O_2}$. Pour obtenir une grandeur propre à la réaction, on divise par les coefficients stœchiométriques, ce qui revient à dériver l'avancement.

Définition — Vitesse volumique de réaction R

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_i}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \underset{V\ \text{cst}}{=} \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}_i]}{\mathrm{d}t} \qquad [\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}]$$

La vitesse v est indépendante du constituant choisi ; elle dépend de l'écriture de l'équation (multiplier tous les coefficients par 2 divise v par 2).

Remarque

On rencontre aussi la vitesse « extensive » $\dfrac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$, en $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, qui dépend de la taille du système. La vitesse *volumique* v, rapportée à l'unité de volume, est la seule qui permette de comparer des expériences réalisées dans des réacteurs différents : c'est elle qu'on utilise dans tout le chapitre.

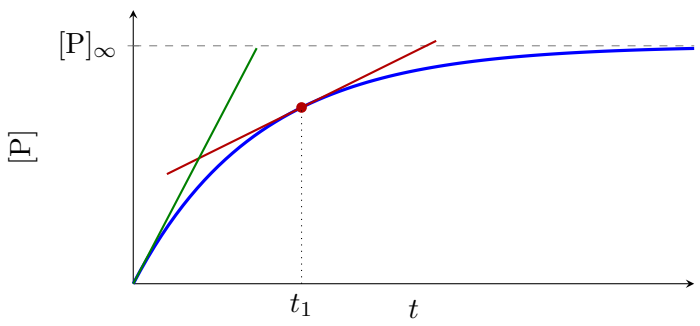
Pour $2\,\mathrm{N_2O_5} \longrightarrow 4\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2}$ à volume constant :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2O_5}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{4}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{NO_2}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{O_2}]}{\mathrm{d}t}.$$

Pour une espèce gazeuse A de pression partielle p_A, assimilée à un gaz parfait, $[\mathrm{A}] = \frac{p_\mathrm{A}}{RT}$ et, à T fixée, $v = \frac{1}{\nu_\mathrm{A}}\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}$: une mesure de pression donne accès à la vitesse.

☞ Méthode — Lire une vitesse sur une courbe M

La vitesse de formation de P à l'instant t_1 est la **pente de la tangente** à la courbe $[\mathrm{P}](t)$ en t_1. On trace la tangente, on lit deux points éloignés sur celle-ci et on calcule $\Delta[\mathrm{P}]/\Delta t$; on divise enfin par ν_P pour obtenir v. Les vitesses sont en général **maximales à l'instant initial** et tendent vers 0 quand le système approche de son état final.



— tangente en t_1, de pente $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}(t_1)$ — tangente à l'origine, de pente $\nu_\mathrm{P}\, v_0$

I.3 Facteurs cinétiques

Facteurs cinétiques R

On appelle **facteur cinétique** tout paramètre qui modifie la vitesse d'une réaction :

- les **concentrations** des réactifs (en général la vitesse croît avec elles) ;
- la **température** (la vitesse croît fortement avec T : une élévation de $10\,^\circ\mathrm{C}$ la multiplie typiquement par 1,5 à 4, voir section V) ;
- la présence d'un **catalyseur** (espèce qui accélère la réaction sans figurer dans son bilan ni modifier l'état final, chapitre CI2) ; c'est souvent le seul levier efficace, car augmenter T ou les concentrations a un coût et peut favoriser des réactions parasites : la grande majorité des procédés industriels sont catalysés ;
- en phase hétérogène, la **surface de contact** entre phases ; l'éclairement pour les réactions photochimiques ; le solvant.

Remarque

Interprétation microscopique. Une réaction suppose des **chocs** entre entités réactives. Augmenter les concentrations augmente la fréquence des chocs ; augmenter la température augmente à la fois cette fréquence et, surtout, la proportion de chocs assez énergétiques pour franchir la barrière d'énergie (énergie d'activation). C'est ce second effet qui domine.

☞ Méthode — Bloquer une réaction : la trempe M

Pour « figer » la composition d'un prélèvement avant de l'analyser (par exemple par titrage), on réalise une **trempe** : on refroidit brutalement l'échantillon (bain eau-glace) et/ou on le dilue fortement. On joue ainsi sur deux facteurs cinétiques, la température et les concentrations, pour rendre la réaction négligeable pendant le dosage.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Vitesses et avancement ✦✧✧✧✧

On étudie à volume constant la décomposition $2\,\mathrm{N_2O_5} \longrightarrow 4\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2}$. À un instant t_1, on mesure $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{NO_2}]}{\mathrm{d}t} = 4{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$.

Q-1) Calculer la vitesse volumique de réaction v à t_1.

Q-2) En déduire la vitesse de disparition de $\mathrm{N_2O_5}$ et la vitesse de formation de $\mathrm{O_2}$.

Q-3) Que devient v si l'on écrit l'équation $\mathrm{N_2O_5} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2}$?

Correction

Q-1) $v = \frac{1}{4}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{NO_2}]}{\mathrm{d}t} = 1{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$.

Q-2) $v_d(\mathrm{N_2O_5}) = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2O_5}]}{\mathrm{d}t} = 2v = 2{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$ et $v_f(\mathrm{O_2}) = v = 1{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$.

Q-3) Les coefficients sont divisés par 2, donc $v' = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{NO_2}]}{\mathrm{d}t} = 2v = 2{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$: la vitesse de réaction dépend de l'écriture de l'équation, pas les vitesses de formation et de disparition.

EXERCICE 2 — Vitesse initiale à partir d'un enregistrement de pression

La réaction en phase gazeuse $\mathrm{A_{(g)} \longrightarrow 2\,B_{(g)}}$ a lieu dans un réacteur rigide à T fixée. À $t = 0$, le réacteur contient A pur sous $P_0 = 1{,}00\,\mathrm{bar}$. La tangente à l'origine de la courbe $P(t)$ a pour pente $2{,}4 \times 10^{-3}\,\mathrm{bar\cdot s^{-1}}$.

Q-1) Exprimer la pression totale P en fonction de P_0, de l'avancement ξ et de n_0 (quantité initiale de A).

Q-2) En déduire la vitesse volumique initiale v_0 en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$ pour $T = 500\,\mathrm{K}$.

Correction

Q-1) $n_\mathrm{A} = n_0 - \xi$, $n_\mathrm{B} = 2\xi$, $n_\mathrm{tot} = n_0 + \xi$. Le gaz étant parfait à V et T fixés, $P = \frac{(n_0+\xi)RT}{V} = P_0\left(1 + \frac{\xi}{n_0}\right)$.

Q-2) $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{RT}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = RT\,v$, d'où $v_0 = \frac{1}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)_0 = \frac{2{,}4\times10^{-3}\times10^5}{8{,}314\times500} = 5{,}8 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$, soit $5{,}8 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$.

II Loi de vitesse et ordre d'une réaction

II.1 Réactions admettant un ordre

Définition — Ordre d'une réaction R

Une réaction $\alpha\,\mathrm{A} + \beta\,\mathrm{B} \longrightarrow$ produits **admet un ordre** si sa vitesse peut s'écrire, à température fixée,

$$v = k\,[\mathrm{A}]^p\,[\mathrm{B}]^q$$

- p et q sont les **ordres partiels** par rapport à A et B ; $n = p + q$ est l'**ordre global** ;
- $k > 0$ est la **constante de vitesse** ; elle ne dépend que de la température (et du solvant), pas des concentrations.

Unité de la constante de vitesse R

Puisque v est en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$ et $[\mathrm{A}]^p[\mathrm{B}]^q$ en $(\mathrm{mol\cdot L^{-1}})^n$:

$$[k] = (\mathrm{mol\cdot L^{-1}})^{1-n}\cdot\mathrm{s^{-1}}$$

Ordre 0 : $\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$; ordre 1 : $\mathrm{s^{-1}}$; ordre 2 : $\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$. L'unité de k révèle l'ordre global !

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Les ordres partiels sont **déterminés expérimentalement**. Ils **ne sont pas**, en général, égaux aux coefficients stœchiométriques : pour $\mathrm{2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2}$, on mesure $v = k[\mathrm{N_2O_5}]$ (ordre 1, et non 2).
- L'égalité ordre = coefficient stœchiométrique n'est garantie que pour un **acte élémentaire** (loi de Van't Hoff, chapitre CI2).

▶ Les ordres peuvent être nuls, fractionnaires ($CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ est d'ordre $3/2$), voire négatifs.

II.2 Réactions sans ordre

Toutes les réactions n'admettent pas d'ordre. La synthèse du bromure d'hydrogène $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$ suit la loi expérimentale

$$v = \frac{k\,[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

qui n'est pas de la forme $k[H_2]^p[Br_2]^q$: on dit que la réaction **n'admet pas d'ordre**. En revanche, en début de réaction, $[HBr] \approx 0$ et $v_0 \approx k[H_2]_0[Br_2]_0^{1/2}$: elle admet un **ordre initial** $3/2$. On dit aussi qu'elle est d'ordre initial 1 par rapport à H_2 et $1/2$ par rapport à Br_2. Par contraste, la réaction voisine $H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$ admet l'ordre 2 ($v = k[H_2][I_2]$), et la synthèse du phosgène $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$ suit $v = k[Cl_2][CO]^{3/2}$, d'ordre global $5/2$, et $2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl$ suit $v = k[NO]^2[Cl_2]$, d'ordre 3. Le mécanisme réactionnel, étudié en CI2, explique ces différences.

II.3 Simplifier la loi de vitesse

Pour déterminer séparément p et q, on se ramène à une loi ne faisant intervenir qu'une seule concentration.

Dégénérescence de l'ordre R M

Si B est introduit en **large excès** ($[B]_0 \gg [A]_0$, typiquement un facteur 10 au moins), sa concentration reste quasi constante : $[B] \approx [B]_0$. Alors

$$v \approx k_{app}\,[A]^p \qquad \text{avec} \qquad k_{app} = k\,[B]_0^q$$

La réaction se comporte comme une réaction d'ordre p (« pseudo-ordre ») de constante apparente k_{app}. En répétant l'expérience avec différentes valeurs de $[B]_0$, on obtient q par $\ln k_{app} = \ln k + q \ln[B]_0$.

Mélange stœchiométrique R

Si les réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques**, $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$, ils le restent à chaque instant : $[B] = \frac{\beta}{\alpha}[A]$. Alors

$$v = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [A]^{p+q}$$

On accède ainsi à l'ordre **global** $n = p + q$.

Exemple : pour $Cl_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,Cl^- + S_4O_6^{2-}$ avec $v = k[Cl_2][S_2O_3^{2-}]^2$, un mélange tel que $[S_2O_3^{2-}]_0 = 2[Cl_2]_0$ conduit à $v = 4k[Cl_2]^3$: ordre apparent 3, de constante $4k$.

Remarque

Les deux méthodes sont complémentaires : la dégénérescence donne les ordres **partiels** un par un ; le mélange stœchiométrique donne l'ordre **global** en une seule expérience. On contrôle la cohérence en vérifiant que la somme des ordres partiels est égale à l'ordre global.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Unités et ordres ✦✧✧✧✧

Q-1) Une constante de vitesse vaut $k = 3{,}2 \times 10^{-2}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$. Quel est l'ordre global ? Convertir k en $\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

Q-2) Pour $2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$, on mesure $v = k[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]$. Donner les ordres partiels, l'ordre global et l'unité de k.

Correction

Q-1) L'unité $(\mathrm{mol\cdot L^{-1}})^{-1}\cdot \mathrm{temps^{-1}}$ correspond à $1-n=-1$, soit $n=2$. Avec $1\,\mathrm{L} = 10^{-3}\,\mathrm{m^3}$ et $1\,\mathrm{min} = 60\,\mathrm{s}$: $k = \frac{3{,}2\times10^{-2}\times10^{-3}}{60} = 5{,}3\times10^{-7}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

Q-2) Ordre 2 par rapport à NO, 1 par rapport à $\mathrm{O_2}$, ordre global 3 ; $[k] = \mathrm{L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}}$.

EXERCICE 4 Saponification en présence d'un excès de soude ✦✦✧✧✧

La saponification de l'éthanoate d'éthyle, $\mathrm{CH_3COOC_2H_5 + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH}$, suit la loi $v = k[\mathrm{CH_3COOC_2H_5}]^p[\mathrm{HO^-}]^q$. On travaille avec $[\mathrm{HO^-}]_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{ester}]_0 = 1{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; on trouve un pseudo-ordre 1 par rapport à l'ester avec $k_{\mathrm{app}} = 1{,}1\times10^{-2}\,\mathrm{s^{-1}}$. Avec $[\mathrm{HO^-}]_0 = 0{,}20\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, on obtient $k'_{\mathrm{app}} = 2{,}2\times10^{-2}\,\mathrm{s^{-1}}$.

Q-1) Justifier l'approximation de dégénérescence de l'ordre. Que vaut p ?

Q-2) Déterminer q puis k.

Correction

Q-1) $[\mathrm{HO^-}]_0 = 100\,[\mathrm{ester}]_0$: même en fin de réaction, $[\mathrm{HO^-}]$ ne varie que de $1\,\%$, donc $v \approx k[\mathrm{HO^-}]_0^q\,[\mathrm{ester}]^p$. Le pseudo-ordre observé est $p=1$.

Q-2) $\frac{k'_{\mathrm{app}}}{k_{\mathrm{app}}} = \left(\frac{0{,}20}{0{,}10}\right)^q = 2$ donc $q=1$, et $k = \frac{k_{\mathrm{app}}}{[\mathrm{HO^-}]_0} = 0{,}11\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$. La réaction est d'ordre global 2.

III Lois de vitesse intégrées

On considère une réaction $\alpha\,\mathrm{A} \to$ produits de loi de vitesse $v = k[\mathrm{A}]^n$ (éventuellement après dégénérescence, k désignant alors k_{app}). Comme $v = -\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t}$, la concentration obéit à l'équation différentielle

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\alpha k\,[\mathrm{A}]^n$$

On note $[\mathrm{A}]_0$ la concentration initiale et on intègre selon la valeur de n.

Définition — Temps de demi-réaction R

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale. Pour une réaction totale dont A est le réactif limitant, c'est la durée au bout de laquelle $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0/2$.

III.1 Ordre 0

Loi intégrée d'ordre 0 R D

$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k$ s'intègre immédiatement :

$$[\mathrm{A}](t) = [\mathrm{A}]_0 - \alpha k\, t \qquad\qquad t_{1/2} = \frac{[\mathrm{A}]_0}{2\alpha k}$$

La concentration décroît **linéairement** et s'annule en $t_f = [\mathrm{A}]_0/(\alpha k)$ (la loi cesse alors d'être valable : la vitesse tombe à zéro).

Les réactions d'ordre 0 se rencontrent lorsque l'étape limitante ne dépend pas de la concentration : catalyse hétérogène à surface saturée (décomposition $2\,\mathrm{NH_3} \longrightarrow \mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2}$ sur un fil de platine ou de tungstène chauffé, pour laquelle $\alpha = 2$ et $t_{1/2} = [\mathrm{NH_3}]_0/(4k)$), élimination de l'éthanol par le foie (enzyme saturée), photolyse sous éclairement constant.

III.2 Ordre 1

Loi intégrée d'ordre 1 R D

On sépare les variables : $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = -\alpha k\,\mathrm{d}t$, puis on intègre entre 0 et t :

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -\alpha k\, t \qquad\Longleftrightarrow\qquad [\mathrm{A}](t) = [\mathrm{A}]_0\,\mathrm{e}^{-\alpha k t} \qquad\qquad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

Le temps de demi-réaction est **indépendant de la concentration initiale** : il faut toujours la même durée pour diviser $[\mathrm{A}]$ par 2.

La décroissance est exponentielle de constante de temps $\tau = 1/(\alpha k)$: au bout de $t = \tau$, il reste $37\,\%$ du réactif, au bout de 5τ, moins de $1\,\%$. C'est la même loi que la décroissance radioactive (ci-dessous) ou la décharge d'un condensateur (chapitre E3).

III.3 Ordre 2

Loi intégrée d'ordre 2 R D

$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2} = -\alpha k\,\mathrm{d}t$ s'intègre en $-\frac{1}{[\mathrm{A}]} + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = -\alpha k t$:

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + \alpha k\, t \qquad\qquad t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k\,[\mathrm{A}]_0}$$

Le temps de demi-réaction est **inversement proportionnel** à la concentration initiale : diluer ralentit fortement la réaction.

Exemple : la décomposition thermique de l'éthanal, $\mathrm{CH_3CHO} \longrightarrow \mathrm{CH_4} + \mathrm{CO}$, est souvent modélisée par un ordre 2 : $[\mathrm{CH_3CHO}] = \frac{c_0}{1+kc_0t}$.

III.4 Deux réactifs d'ordre 1 en proportions quelconques

Ordres partiels 1 et 1 : cas général D

Pour $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow$ produits avec $[\mathrm{A}]_0 = c_1 \neq [\mathrm{B}]_0 = c_2$, l'avancement volumique vérifie $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(c_1 - x)(c_2 - x)$. La décomposition en éléments simples

$$\frac{1}{(c_1 - x)(c_2 - x)} = \frac{1}{c_2 - c_1}\left(\frac{1}{c_1 - x} - \frac{1}{c_2 - x}\right)$$

permet d'intégrer :

$$\ln \frac{c_1\,(c_2 - x)}{c_2\,(c_1 - x)} = (c_2 - c_1)\,k\,t$$

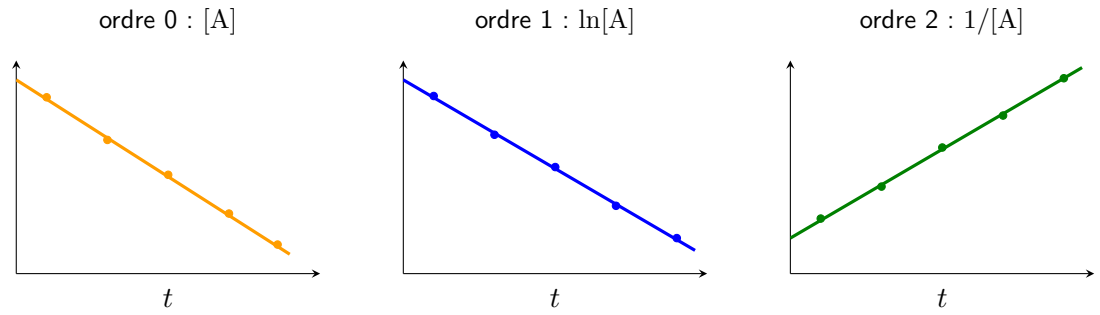
Le réactif en défaut (par exemple A si $c_1 < c_2$) est entièrement consommé ; l'autre tend vers $c_2 - c_1$. Le temps de demi-réaction se définit alors par rapport au réactif en défaut : $x(t_{1/2}) = c_1/2$. Si $c_2 \gg c_1$, on retrouve la dégénérescence : $\ln \frac{c_1}{c_1 - x} \approx k c_2 t$.

Remarque

Cas général. Pour $n \neq 1$, $[\mathrm{A}]^{1-n} = [\mathrm{A}]_0^{1-n} + (n-1)\alpha k\,t$ et $t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\alpha k}\,[\mathrm{A}]_0^{1-n}$. Ainsi $t_{1/2} \propto [\mathrm{A}]_0^{1-n}$ quel que soit l'ordre : c'est la base de la **méthode des temps de demi-réaction**.

III.5 Tableau récapitulatif et linéarisation

Ordre	Unité de k	Loi intégrée	Fonction affine de t	$t_{1/2}$
0	$\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - \alpha k t$	$[\mathrm{A}]$ (pente $-\alpha k$)	$\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{2\alpha k}$
1	$\mathrm{s^{-1}}$	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-\alpha k t}$	$\ln[\mathrm{A}]$ (pente $-\alpha k$)	$\dfrac{\ln 2}{\alpha k}$
2	$\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + \alpha k t$	$1/[\mathrm{A}]$ (pente $+\alpha k$)	$\dfrac{1}{\alpha k [\mathrm{A}]_0}$



Ordres de grandeur

- Temps de demi-réaction : de la nanoseconde (réactions acide-base en solution, limitées par la diffusion) à des millions d'années (décroissance radioactive, corrosion lente).
- Constantes d'ordre 2 limitées par la diffusion en solution aqueuse : $k \sim 10^9\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$ à $10^{10}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$.
- Une réaction est « lente » à l'échelle humaine si $t_{1/2}$ dépasse quelques secondes : c'est le domaine

où un suivi par spectrophotométrie ou conductimétrie classique est possible.

Un exemple d'ordre 1 hors de la chimie : la radioactivité

Une population de N noyaux radioactifs se désintègre de façon aléatoire et indépendante : le nombre de désintégrations par unité de temps est proportionnel à N, soit $\dfrac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\lambda N$. On retrouve une loi d'ordre 1 : $N(t) = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t}$, de demi-vie $T_{1/2} = \ln 2/\lambda$. Pour le carbone 14, $T_{1/2} = 5730\,\text{ans}$: c'est l'horloge de la datation des restes organiques.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne pas oublier le coefficient α : pour $2\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$ et $v = k[\mathrm{A}]$, $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0\mathrm{e}^{-2kt}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k}$.
- Le temps de demi-réaction n'est **pas** la moitié de la durée de la réaction : une réaction d'ordre 1 ou 2 n'est jamais rigoureusement terminée.
- Une loi intégrée d'ordre 0 n'est valable que tant que $[\mathrm{A}] > 0$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 Décomposition du pentaoxyde de diazote

La réaction $2\,\mathrm{N_2O_5} \longrightarrow 4\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2}$ suit la loi $v = k[\mathrm{N_2O_5}]$ avec $k = 2{,}5 \times 10^{-4}\,\mathrm{s^{-1}}$ à $45\,^\circ\mathrm{C}$.

Q-1) Établir l'expression de $[\mathrm{N_2O_5}](t)$.

Q-2) Calculer le temps de demi-réaction et la durée nécessaire pour consommer $99\,\%$ de $\mathrm{N_2O_5}$.

Correction

Q-1) $v = -\frac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2O_5}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{N_2O_5}]$ donc $[\mathrm{N_2O_5}] = [\mathrm{N_2O_5}]_0\,\mathrm{e}^{-2kt}$.

Q-2) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = 1{,}39 \times 10^3\,\mathrm{s} \approx 23\,\mathrm{min}$. Pour $[\mathrm{N_2O_5}] = [\mathrm{N_2O_5}]_0/100$: $t_{99} = \frac{\ln 100}{2k} = 9{,}2 \times 10^3\,\mathrm{s} \approx 2{,}6\,\mathrm{h}$, soit environ $6{,}6\,t_{1/2}$ (car $2^{6{,}6} \approx 100$).

EXERCICE 6 Dimérisation d'ordre 2

La dimérisation $2\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{A_2}$ est d'ordre 2 : $v = k[\mathrm{A}]^2$ avec $k = 0{,}125\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$ et $[\mathrm{A}]_0 = 0{,}20\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Q-1) Établir la loi $[\mathrm{A}](t)$ et calculer $t_{1/2}$.

Q-2) Quelle durée faut-il pour atteindre un taux de conversion de $90\,\%$? Comparer à $t_{1/2}$.

Q-3) Que devient $t_{1/2}$ si l'on dilue la solution initiale d'un facteur 2 ?

Correction

Q-1) $-\frac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^2$ donne $\frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + 2kt$ et $t_{1/2} = \frac{1}{2k[\mathrm{A}]_0} = \frac{1}{2\times 0{,}125\times 0{,}20} = 20\,\mathrm{s}$.

Q-2) $[\mathrm{A}] = 0{,}1[\mathrm{A}]_0$: $\frac{9}{[\mathrm{A}]_0} = 2kt_{90}$ d'où $t_{90} = 9\,t_{1/2} = 180\,\mathrm{s}$. Pour un ordre 1, on aurait $t_{90} = \frac{\ln 10}{\ln 2}t_{1/2} \approx 3{,}3\,t_{1/2}$: la « traîne » d'une réaction d'ordre 2 est beaucoup plus longue.

Q-3) $t_{1/2} \propto 1/[\mathrm{A}]_0$: il double et vaut $40\,\mathrm{s}$.

EXERCICE 7 **Datation au carbone 14** ✦✧✧✧✧

Un fragment de bois prélevé dans une sépulture présente une activité en carbone 14 égale à $60\,\%$ de celle d'un bois récent. Donnée : $T_{1/2}(^{14}\mathrm{C}) = 5730\,\mathrm{ans}$.

Q-1) Calculer la constante radioactive λ.

Q-2) Estimer l'âge du fragment.

Correction

Q-1) $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 1{,}21 \times 10^{-4}\,\mathrm{an}^{-1}$.

Q-2) L'activité $A = \lambda N$ suit la même loi que N : $\frac{A}{A_0} = \mathrm{e}^{-\lambda t}$, d'où $t = \frac{1}{\lambda}\ln\frac{A_0}{A} = \frac{\ln(1/0{,}60)}{1{,}21\times10^{-4}} \approx 4{,}2 \times 10^{3}\,\mathrm{ans}$.

IV Détermination expérimentale d'un ordre

IV.1 Suivre l'évolution d'un système

Pour accéder à $[\mathrm{A}](t)$, on dispose de deux familles de méthodes.

- **Méthodes chimiques** : on effectue des prélèvements à différents instants (ou l'on prépare plusieurs mélanges identiques, arrêtés à des dates différentes) ; on bloque la réaction, par **trempe**, forte dilution ou élimination d'un réactif (précipitation, neutralisation d'un acide ou d'une base), puis on titre. Méthode destructive et discontinue, mais universelle.
- **Méthodes physiques** : on mesure en continu une grandeur physique liée à la composition, sans perturber le milieu. Elles sont adaptées aux réactions rapides et à l'acquisition automatisée.

Grandeurs physiques usuelles R

- **Spectrophotométrie** (espèce colorée) : loi de Beer-Lambert $A = \sum_i \varepsilon_i\,\ell\,c_i$, avec ε_i le coefficient d'absorption molaire ($\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}}$) à la longueur d'onde choisie et ℓ la longueur de la cuve. Elle n'est valable que pour des solutions diluées (typiquement $c \lesssim 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) ; on fait le « blanc » avec le solvant avant les mesures.
- **Conductimétrie** (espèces ioniques) : loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i\,c_i$, avec λ_i la conductivité molaire ionique ; en unités SI, σ en $\mathrm{S\cdot m^{-1}}$, λ_i en $\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ et c_i en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ (attention au facteur 1000). La cellule est alimentée en tension alternative pour éviter l'électrolyse.
- **Polarimétrie** (espèces chirales) : loi de Biot $\alpha = \sum_i [\alpha]_i\,\ell\,c_i$, avec $[\alpha]_i$ le pouvoir rotatoire spécifique.
- **Manométrie** (phase gazeuse, V et T fixés) : $P = n_{\mathrm{tot}}RT/V$, si n_{tot} varie au cours de la réaction.
- Également : pH-métrie (réactions acido-basiques), potentiométrie (réactions d'oxydoréduction), réfractométrie, microcalorimétrie (la chaleur dégagée est proportionnelle à l'avancement), volume de gaz dégagé…

Dans tous ces cas, la grandeur mesurée G est une **fonction affine de l'avancement** : $G(t) = G_0 + \gamma\,x(t)$, où γ est une constante. C'est cette propriété qui permet d'exploiter les mesures sans étalonnage.

Exploitation d'une grandeur affine de l'avancement M D

Soit A le réactif limitant d'une réaction totale $\alpha\mathrm{A} \to \ldots$, avec $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - \alpha x$. Si $G = G_0 + \gamma x$, alors

$G_\infty = G_0 + \gamma[\mathrm{A}]_0/\alpha$ et

$$\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = \frac{G_\infty - G}{G_\infty - G_0}$$

Pour une réaction d'ordre 1, on vérifie donc que $\ln \dfrac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = \alpha k\, t$ est une fonction linéaire du temps.

IV.2 Méthode intégrale

☞ Méthode — Méthode intégrale M

1. On **postule** un ordre n (0, 1 ou 2).
2. On trace la fonction correspondante ($[\mathrm{A}]$, $\ln[\mathrm{A}]$ ou $1/[\mathrm{A}]$) en fonction de t.
3. Si les points sont alignés (régression linéaire satisfaisante, résidus sans structure), l'hypothèse est validée et la pente donne αk. Sinon, on teste un autre ordre.

Variante sans graphe : on calcule k à chaque date à partir de la loi intégrée de l'ordre supposé ; l'hypothèse est validée si les valeurs obtenues sont constantes aux incertitudes près. Méthode simple et précise, mais limitée aux ordres entiers que l'on a pensé à tester. Il faut des mesures sur une durée suffisante (au moins deux ou trois $t_{1/2}$) pour discriminer les ordres.

IV.3 Méthode différentielle

☞ Méthode — Méthode différentielle M

On mesure la vitesse v (pente de la tangente) pour plusieurs concentrations, au cours d'une même expérience ou à l'instant initial d'expériences différentes (**méthode des vitesses initiales**). Puisque $v = k[\mathrm{A}]^n$,

$$\ln v = \ln k + n\, \ln[\mathrm{A}]$$

La pente de la droite $\ln v = f(\ln[\mathrm{A}])$ donne directement n, **même non entier**. Numériquement, on estime la dérivée par la **différence centrée**

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}(t_i) \approx \frac{[\mathrm{A}]_{i+1} - [\mathrm{A}]_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

(la liste des vitesses compte deux points de moins que celle des mesures). La dérivation amplifie le bruit de mesure : la méthode est peu précise et on confirme toujours son résultat par la méthode intégrale.

IV.4 Méthode des temps de demi-réaction

☞ Méthode — Méthode des temps de demi-réaction M

On réalise plusieurs expériences avec différentes concentrations initiales et on mesure $t_{1/2}$. Comme $t_{1/2} \propto [\mathrm{A}]_0^{1-n}$:

- $t_{1/2}$ indépendant de $[\mathrm{A}]_0$: ordre 1 ;
- $t_{1/2}$ proportionnel à $[\mathrm{A}]_0$: ordre 0 ; inversement proportionnel : ordre 2 ;
- en général, la pente de $\ln t_{1/2} = f(\ln[\mathrm{A}]_0)$ vaut $1 - n$.

On peut aussi l'appliquer au cours d'une seule expérience en mesurant les « temps de demi-réaction successifs » : constants pour un ordre 1, doublant à chaque fois pour un ordre 2.

Traitement numérique

La régression linéaire se fait aisément en Python avec `numpy.polyfit`. Pour tester un ordre 1 à partir d'absorbances :

```
import numpy as np
t = np.array([0, 60, 120, 180, 240, 300])        # en s
A = np.array([1.200, 0.944, 0.743, 0.584, 0.460, 0.361])
pente, ordonnee = np.polyfit(t, np.log(A), 1)
print("k_app =", -pente, "s-1")    # environ 4.0e-3 s-1
```

On compare ensuite les résidus pour les différentes hypothèses d'ordre ; un résidu qui présente une courbure systématique signale un ordre mal choisi. Sans ordinateur, le mode « régression » d'une calculatrice fournit de même la pente, l'ordonnée à l'origine et le coefficient de corrélation, à interpréter avec prudence : un coefficient proche de 1 ne suffit pas à valider un modèle, il faut aussi regarder la répartition des points.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 8 Décoloration du cristal violet

★★☆☆☆

Le cristal violet $\mathrm{CV^+}$ (violet) réagit avec les ions hydroxyde pour donner une espèce incolore : $\mathrm{CV^+ + HO^- \longrightarrow CVOH}$. On suit l'absorbance à $590\,\mathrm{nm}$ avec $[\mathrm{HO^-}]_0 = 2{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \gg [\mathrm{CV^+}]_0$:

t (s)	0	60	120	180	240	300
A	1,200	0,944	0,743	0,584	0,460	0,361

Q-1) Justifier que A est proportionnelle à $[\mathrm{CV^+}]$.

Q-2) Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $\mathrm{CV^+}$ et déterminer k_{app}.

Q-3) Une seconde expérience avec $[\mathrm{HO^-}]_0 = 4{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ donne $k'_{\text{app}} = 8{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$. En déduire l'ordre partiel par rapport à $\mathrm{HO^-}$ et k.

Correction

Q-1) Seul $\mathrm{CV^+}$ absorbe à $590\,\mathrm{nm}$: $A = \varepsilon\ell[\mathrm{CV^+}]$.

Q-2) On calcule $\ln A$: $0{,}182$; $-0{,}058$; $-0{,}297$; $-0{,}537$; $-0{,}777$; $-1{,}019$. Les écarts successifs sont constants ($-0{,}240$ par $60\,\mathrm{s}$) : $\ln A$ est affine en t, la réaction est d'ordre 1 par rapport à $\mathrm{CV^+}$, avec $k_{\text{app}} = \frac{0{,}240}{60} = 4{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$.

Q-3) Doubler $[\mathrm{HO^-}]_0$ double $k_{\text{app}} = k[\mathrm{HO^-}]_0^b$: $b = 1$, et $k = \frac{4{,}0\times10^{-3}}{2{,}0\times10^{-2}} = 0{,}20\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

EXERCICE 9 Iodation d'un alcène : méthode différentielle

★★★☆☆

On étudie $\mathrm{R + I_2 \longrightarrow RI_2}$ avec l'alcène R en large excès ($[\mathrm{R}]_0 = 0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) et $[\mathrm{I_2}]_0 = 16\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$. On mesure :

t (min)	0	4	8	12	16	20
$[\mathrm{I_2}]$ ($\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$)	16,0	10,30	6,64	4,27	2,75	1,77

Q-1) Justifier que la loi de vitesse se met sous la forme $v = k_{\text{app}}[\text{I}_2]^p$.

Q-2) Estimer la vitesse aux dates 4, 8, 12 et 16 min par différence centrée. En déduire p.

Q-3) Confirmer par la méthode intégrale et déterminer k_{app}.

Correction

Q-1) R est 31 fois plus concentré que I_2 : $[\text{R}] \approx [\text{R}]_0$ et $v = k[\text{R}]_0^q[\text{I}_2]^p = k_{\text{app}}[\text{I}_2]^p$.

Q-2) $v(4) \approx \frac{16{,}0-6{,}64}{8} = 1{,}17\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; de même $v(8) \approx 0{,}754$, $v(12) \approx 0{,}486$, $v(16) \approx 0{,}313$. Le rapport $v/[\text{I}_2]$ vaut $0{,}114$ à chaque date : v est proportionnelle à $[\text{I}_2]$, donc $p = 1$ (la pente de $\ln v$ en fonction de $\ln[\text{I}_2]$ vaut 1).

Q-3) $\ln\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}_2]_0}$ vaut $-0{,}44$; $-0{,}88$; $-1{,}32$; $-1{,}76$; $-2{,}20$: droite de pente $-0{,}110\,\text{min}^{-1}$, donc $k_{\text{app}} = 0{,}110\,\text{min}^{-1}$. La différence centrée surestimait légèrement la vitesse (courbure de l'exponentielle) : la méthode intégrale est plus précise.

EXERCICE 10 Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle par conductimétrie ✦✦✧✧✧

Dans un mélange eau-acétone, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + 2\,\text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. On mesure la conductivité σ (en $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; on admet que l'eau est en large excès.

t (min)	0	2	4	6	8	10	∞
σ	0	0,518	0,902	1,187	1,398	1,554	2,00

Q-1) Montrer que σ est proportionnelle à l'avancement volumique x et exprimer $\frac{[\text{RCl}]}{[\text{RCl}]_0}$ en fonction de σ et σ_∞.

Q-2) Vérifier que la réaction est d'ordre 1 et déterminer k et $t_{1/2}$.

Correction

Q-1) Les seuls ions sont H_3O^+ et Cl^-, de concentration x : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})\,x$. La réaction étant totale, σ_∞ correspond à $x = [\text{RCl}]_0$, d'où $\frac{[\text{RCl}]}{[\text{RCl}]_0} = 1 - \frac{x}{[\text{RCl}]_0} = \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$.

Q-2) On calcule $y = \ln\frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma}$: 0 ; 0,300 ; 0,600 ; 0,900 ; 1,200 ; 1,500. y est proportionnel à t : ordre 1, $k = 0{,}150\,\text{min}^{-1}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 4{,}6\,\text{min}$.

V Influence de la température : loi d'Arrhenius

V.1 Énoncé

Expérimentalement, la constante de vitesse augmente très rapidement avec la température. Svante Arrhenius a proposé en 1889 une loi empirique qui rend compte de la plupart des observations.

Loi d'Arrhenius R

$$\frac{\text{d}\ln k}{\text{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \quad\Longleftrightarrow\quad k(T) = A\,\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- E_a est l'**énergie d'activation** (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), supposée indépendante de T ;
- A est le **facteur préexponentiel** (ou facteur de fréquence), de même unité que k ;

- $R = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ et T est la température **absolue** (en kelvins).

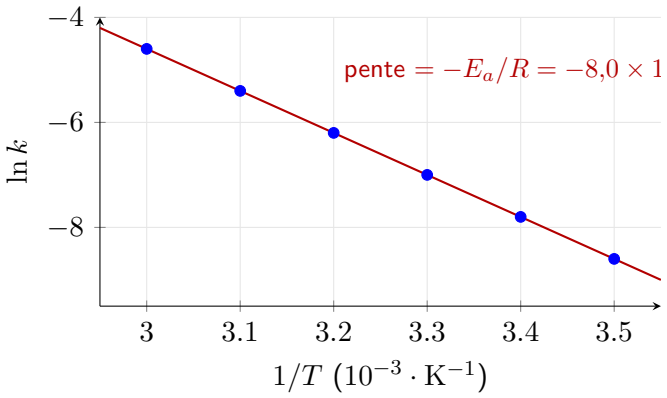
Remarque

Le facteur $\exp(-E_a/RT)$ s'interprète comme la fraction des chocs dont l'énergie dépasse la barrière E_a (facteur de Boltzmann). Le profil énergétique d'un acte élémentaire, avec son état de transition au sommet de la barrière, est étudié en CI2.

V.2 Détermination d'une énergie d'activation

☞ Méthode — Déterminer E_a M

- **Avec deux mesures** : $\ln\dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$.
- **Avec une série de mesures** : on trace $\ln k$ en fonction de $1/T$. On obtient une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$.



Sur cet exemple, $E_a = 8{,}0\times10^{3}\,\mathrm{K}\times 8{,}314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} \approx 66\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Ordres de grandeur

- Énergies d'activation usuelles : $E_a \sim 40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $200\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.
- Pour $E_a \approx 50\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ au voisinage de $300\,\mathrm{K}$, une élévation de température de $10\,\mathrm{K}$ multiplie k par environ 2 (règle empirique de Van't Hoff).
- C'est pourquoi les aliments se conservent au réfrigérateur et pourquoi un autocuiseur ($120\,^\circ\mathrm{C}$) divise les durées de cuisson par 3 à 4.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- La température doit toujours être exprimée en kelvins dans la loi d'Arrhenius.
- E_a est positive : une loi d'Arrhenius ne peut décrire une vitesse qui décroît avec T (cela arrive pour certaines réactions complexes, ou enzymatiques au-delà d'une température optimale).
- La température n'agit que sur k, pas sur les ordres.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 11 Cuire un œuf au sommet du Toubkal ✦✦✧✧✧

Au sommet du Toubkal ($4167\,\mathrm{m}$), l'eau bout à environ $86\,^\circ\mathrm{C}$. On assimile la coagulation du blanc d'œuf à une réaction d'énergie d'activation $E_a \approx 120\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Au niveau de la mer, un œuf est dur après $10\,\mathrm{min}$ dans l'eau bouillante.

Q-1) Exprimer le rapport $k(100\,^\circ\mathrm{C})/k(86\,^\circ\mathrm{C})$ et le calculer.

Q-2) Estimer la durée de cuisson au sommet.

Correction

Q-1) $\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right]$ avec $T_1 = 373{,}15\,\mathrm{K}$ et $T_2 = 359{,}15\,\mathrm{K}$: $\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) = \frac{1{,}2\times10^5}{8{,}314}\times 1{,}045\times10^{-4} = 1{,}51$, d'où un rapport $\mathrm{e}^{1{,}51}\approx 4{,}5$.

Q-2) À avancement identique, la durée est inversement proportionnelle à k : $\Delta t \approx 4{,}5\times 10\,\mathrm{min} \approx 45\,\mathrm{min}$.

EXERCICE 12 Une réaction peu sensible à la température ✦✧✧✧✧

La vitesse d'une réaction double seulement quand on passe de $300\,\mathrm{K}$ à $400\,\mathrm{K}$ (concentrations identiques). Calculer son énergie d'activation et commenter.

Correction

$E_a = \frac{R\ln 2}{\frac{1}{300}-\frac{1}{400}} = \frac{8{,}314\times 0{,}693}{8{,}33\times10^{-4}} \approx 6{,}9\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: valeur très faible, typique d'une réaction entre radicaux ou limitée par la diffusion des réactifs.

EXERCICE 13 Énergie d'activation à partir de deux mesures ✦✧✧✧✧

Pour la décoloration du cristal violet, $k = 0{,}20\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$ à $20\,^\circ\mathrm{C}$ et $k = 0{,}39\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$ à $30\,^\circ\mathrm{C}$.

Q-1) Calculer l'énergie d'activation.

Q-2) Prévoir k à $40\,^\circ\mathrm{C}$.

Correction

Q-1) $E_a = \frac{R\ln(k_2/k_1)}{1/T_1-1/T_2} = \frac{8{,}314\times\ln(1{,}95)}{\frac{1}{293{,}15}-\frac{1}{303{,}15}} = \frac{8{,}314\times 0{,}668}{1{,}125\times10^{-4}} \approx 49\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Q-2) $\ln\frac{k_3}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{303{,}15}-\frac{1}{313{,}15}\right) = \frac{4{,}9\times10^4}{8{,}314}\times 1{,}053\times10^{-4} = 0{,}62$, d'où $k_3 \approx 0{,}39\times 1{,}86 \approx 0{,}73\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

VI Ouverture : systèmes siège de plusieurs réactions

Les lois précédentes supposent une réaction unique et totale. Deux situations simples montrent comment les généraliser ; les mécanismes à plusieurs étapes sont traités en CI2.

VI.1 Réactions opposées

Pour l'équilibre $\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$ (ordres 1 dans les deux sens), $\dfrac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -k_1[\mathrm{A}] + k_{-1}[\mathrm{B}]$ avec $[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0$. On obtient

$$[\mathrm{A}](t) = [\mathrm{A}]_{\text{éq}} + ([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]_{\text{éq}})\,\mathrm{e}^{-t/\tau} \qquad \tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \qquad K^\circ = \frac{[\mathrm{B}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{A}]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

En notant x l'avancement volumique et $x_{\text{éq}}$ sa valeur finale, cette loi s'écrit aussi $\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} = (k_1 + k_{-1})\,t$: le tracé de $\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x}$ en fonction de t donne la somme $k_1 + k_{-1}$, et la mesure de K° donne leur rapport. L'équilibre chimique apparaît comme un **équilibre dynamique** : les deux réactions continuent à se produire, à la même vitesse.

VI.2 Réactions parallèles

Si A peut donner B (k_1) ou C (k_2), toutes deux d'ordre 1, alors $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}$ et, à chaque instant, $\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$. La proportion des produits est fixée par la cinétique et non par la thermodynamique : on parle de **contrôle cinétique**. Jouer sur la température (via les énergies d'activation) permet d'orienter la sélectivité.

VII Synthèse

★ À retenir

- Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d[B}_i]}{\mathrm{d}t}$ (à V constant), en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$.
- Loi de vitesse : $v = k[\mathrm{A}]^p[\mathrm{B}]^q$; ordres déterminés **expérimentalement** ; $[k] = (\mathrm{mol \cdot L^{-1}})^{1-n}\mathrm{s^{-1}}$.
- Dégénérescence (B en excès) : $k_{\text{app}} = k[\mathrm{B}]_0^q$; mélange stœchiométrique : accès à l'ordre global.

Ordre	Droite	$t_{1/2}$
0	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - \alpha k t$	$[\mathrm{A}]_0/(2\alpha k)$
1	$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - \alpha k t$	$\ln 2/(\alpha k)$
2	$1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + \alpha k t$	$1/(\alpha k [\mathrm{A}]_0)$

- Grandeur physique affine de l'avancement : $\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = \frac{G_\infty - G}{G_\infty - G_0}$.
- Méthodes : intégrale (on teste un ordre), différentielle ($\ln v$ vs $\ln[\mathrm{A}]$), temps de demi-réaction ($t_{1/2} \propto [\mathrm{A}]_0^{1-n}$).
- Arrhenius : $k = A\mathrm{e}^{-E_a/RT}$; $\ln k$ affine en $1/T$, de pente $-E_a/R$.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 14 Méthode des vitesses initiales

✦✦✦✧✧

On étudie $2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$ en phase gazeuse à $1100\,K$. On mesure la vitesse initiale pour différentes compositions initiales :

Expérience	$[NO]_0$ $(mmol \cdot L^{-1})$	$[H_2]_0$ $(mmol \cdot L^{-1})$	v_0 $(mmol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$
1	5,0	2,0	0,048
2	10	2,0	0,192
3	10	4,0	0,384

Q-1) En supposant $v = k[NO]^p[H_2]^q$, déterminer p et q.

Q-2) Calculer k avec son unité.

Q-3) Les ordres coïncident-ils avec les coefficients stœchiométriques ? Que peut-on en conclure ?

Correction

Q-1) Expériences 1 et 2 ($[H_2]_0$ fixé) : $2^p = \frac{0{,}192}{0{,}048} = 4$ donc $p = 2$. Expériences 2 et 3 : $2^q = 2$ donc $q = 1$.

Q-2) $k = \frac{v_0}{[NO]_0^2[H_2]_0} = \frac{0{,}048\times10^{-3}}{(5{,}0\times10^{-3})^2\times2{,}0\times10^{-3}} = 960\,L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$.

Q-3) Non pour H_2 (ordre 1, coefficient 2) : la réaction n'est pas un acte élémentaire, elle se déroule selon un mécanisme en plusieurs étapes (une collision simultanée de quatre molécules serait d'ailleurs hautement improbable).

EXERCICE 15 Isomérisation *cis*/*trans* : réactions opposées

✦✦✦✧✧

L'isomérisation $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ d'un alcène est d'ordre 1 dans chaque sens, de constantes k_1 et k_{-1}. Partant du *cis* pur (c_0), on observe un état final où $[\textit{trans}] = 3[\textit{cis}]$; la grandeur $[\textit{cis}] - [\textit{cis}]_{éq}$ est divisée par e en $\tau = 2500\,s$.

Q-1) Établir l'équation différentielle vérifiée par $c(t) = [\textit{cis}]$ et la résoudre.

Q-2) Déterminer k_1 et k_{-1}.

Q-3) Au bout de combien de temps l'écart à l'équilibre est-il inférieur à $1\,\%$ de sa valeur initiale ?

Correction

Q-1) $\frac{dc}{dt} = -k_1c + k_{-1}(c_0 - c)$, soit $\frac{dc}{dt} + (k_1 + k_{-1})c = k_{-1}c_0$. Solution : $c(t) = c_{éq} + (c_0 - c_{éq})e^{-t/\tau}$ avec $\tau = \frac{1}{k_1+k_{-1}}$ et $c_{éq} = \frac{k_{-1}c_0}{k_1+k_{-1}}$.

Q-2) À l'équilibre $k_1 c_{éq} = k_{-1}(c_0 - c_{éq})$, donc $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 3$; et $k_1 + k_{-1} = \frac{1}{\tau} = 4{,}0 \times 10^{-4}\,s^{-1}$. D'où $k_1 = 3{,}0 \times 10^{-4}\,s^{-1}$ et $k_{-1} = 1{,}0 \times 10^{-4}\,s^{-1}$.

Q-3) $e^{-t/\tau} < 0{,}01$ pour $t > \tau \ln 100 = 1{,}15 \times 10^4\,s \approx 3{,}2\,h$.

EXERCICE 16 Suivi manométrique de la décomposition de N_2O

★★★☆☆

À haute température, $2\,N_2O_{(g)} \longrightarrow 2\,N_{2(g)} + O_{2(g)}$ dans un réacteur rigide isotherme, initialement rempli de N_2O pur sous $P_0 = 1{,}00\,\text{bar}$. On mesure la pression totale P :

t (s)	0	200	400	600	1000
P (bar)	1,000	1,165	1,275	1,349	1,432

Q-1) Montrer que la pression partielle de N_2O vaut $p_{N_2O} = 3P_0 - 2P$. Quelle est la pression finale ?

Q-2) Montrer que les données sont compatibles avec $v = k[N_2O]$ et déterminer k.

Correction

Q-1) Avec n_0 initial : $n_{N_2O} = n_0 - 2\xi$, $n_{N_2} = 2\xi$, $n_{O_2} = \xi$, $n_{\text{tot}} = n_0 + \xi$. À V, T fixés, $P = P_0(1 + \xi/n_0)$ et $p_{N_2O} = P_0(1 - 2\xi/n_0) = P_0 - 2(P - P_0) = 3P_0 - 2P$. En fin de réaction $\xi = n_0/2$: $P_\infty = 1{,}5\,\text{bar}$.

Q-2) p_{N_2O} (bar) : $1{,}000$; $0{,}670$; $0{,}450$; $0{,}302$; $0{,}136$, et $\ln p_{N_2O}$: 0 ; $-0{,}400$; $-0{,}799$; $-1{,}197$; $-1{,}995$. C'est une fonction linéaire de t, de pente $-2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{s}^{-1}$. Comme $\dfrac{\text{d}[N_2O]}{\text{d}t} = -2k[N_2O]$, la pente vaut $-2k$: $k = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{s}^{-1}$.

EXERCICE 17 Temps de demi-réaction et ordre

★★☆☆☆

Pour une réaction $A \longrightarrow P$, on mesure le temps de demi-réaction pour plusieurs concentrations initiales :

$[A]_0$ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,050	0,10	0,20
$t_{1/2}$ (s)	400	200	100

Q-1) Déterminer l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

Q-2) Pour $[A]_0 = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, calculer $[A]$ à $t = 600\,\text{s}$.

Correction

Q-1) $t_{1/2}\,[A]_0 = 20\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}$ est constant : $t_{1/2} \propto [A]_0^{-1} = [A]_0^{1-n}$ donc $n = 2$. Avec $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$: $k = \frac{1}{20} = 0{,}050\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Q-2) $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{0{,}10} + 0{,}050 \times 600 = 40\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$: $[A] = 0{,}025\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (on retrouve les temps de demi-réaction successifs d'un ordre 2 : $0{,}10 \to 0{,}050$ en $200\,\text{s}$, puis $0{,}050 \to 0{,}025$ en $400\,\text{s}$ supplémentaires).

EXERCICE 18 Conservation d'une solution de peroxodisulfate

★★★☆☆

En solution aqueuse, les ions peroxodisulfate se décomposent lentement selon $2\,S_2O_8^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,SO_4^{2-} + O_2 + 4\,H^+$, réaction d'ordre 1 par rapport à $S_2O_8^{2-}$, d'énergie d'activation $E_a = 140\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Un suivi manométrique à $80\,^\circ\text{C}$ (dioxygène dégagé dans une enceinte fermée) donne $k = 5{,}0 \times 10^{-5}\,\text{s}^{-1}$ (avec $v = k[S_2O_8^{2-}]$).

Q-1) Pourquoi réaliser l'étude à $80\,^\circ\text{C}$ plutôt qu'à température ambiante ?

Q-2) Exprimer la pression partielle de O_2 en fonction de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ (volume de solution V_s, volume de gaz V_g).

Q-3) Calculer k à $25\,^\circ\text{C}$. Pendant combien de temps une solution conservée à $25\,^\circ\text{C}$ garde-t-elle un titre exact à $1\,\%$ près ? Et une solution dix fois plus concentrée ?

Correction

Q-1) La réaction est beaucoup trop lente à $25\,^\circ\mathrm{C}$ pour être suivie en un temps raisonnable : on utilise la température comme facteur cinétique.

Q-2) $n_{O_2} = \frac{1}{2}\left(c_0 - [S_2O_8{}^{2-}]\right) V_s$, d'où $p_{O_2} = \frac{RT\,V_s}{2V_g}\left(c_0 - [S_2O_8{}^{2-}]\right)$: fonction affine de la concentration.

Q-3) $\frac{k_{80}}{k_{25}} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{353{,}15}\right)\right] = \exp(8{,}80) \approx 6{,}6\times10^3$, donc $k_{25} \approx 7{,}6\times10^{-9}\,\mathrm{s^{-1}}$. Comme $-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc$, une baisse de $1\,\%$ demande $t = \frac{\ln(1/0{,}99)}{2k_{25}} \approx 6{,}6\times10^5\,\mathrm{s}$, soit environ $8\,\mathrm{jours}$. Pour un ordre 1, cette durée ne dépend pas de la concentration initiale : elle est la même pour la solution plus concentrée.

EXERCICE 19 Inversion du saccharose en milieu acide

★★✧✧✧

L'hydrolyse du saccharose, $S + H_2O \longrightarrow G + F$ (glucose et fructose), est catalysée par les ions oxonium. En solution tamponnée, elle est d'ordre 1 apparent par rapport à S, avec $k_{app} = 2{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{min^{-1}}$ à $\mathrm{pH} = 4{,}5$ et $k'_{app} = 3{,}2\times10^{-2}\,\mathrm{min^{-1}}$ à $\mathrm{pH} = 3{,}3$.

Q-1) Pourquoi l'emploi d'un tampon réalise-t-il une dégénérescence de l'ordre ?

Q-2) En posant $v = k[S][H_3O^+]^\beta$, déterminer β puis k (avec son unité).

Q-3) Quelle grandeur physique permet un suivi continu de cette réaction ?

Correction

Q-1) Le tampon maintient $[H_3O^+]$ constante : $v = k[H_3O^+]^\beta[S] = k_{app}[S]$.

Q-2) $\frac{k'_{app}}{k_{app}} = 16 = \left(10^{1,2}\right)^\beta = 15{,}8^\beta$, donc $\beta = 1$. Alors $k = \frac{k_{app}}{10^{-4,5}} = \frac{2{,}0\times10^{-3}}{3{,}16\times10^{-5}} \approx 63\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$.

Q-3) Le pouvoir rotatoire (polarimétrie, loi de Biot) : le saccharose est dextrogyre et le mélange glucose-fructose lévogyre, d'où le nom d'« inversion ». C'est l'expérience historique de Wilhelmy.

IX Classiques des concours

EXERCICE 20 Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

★★★✧✧

On étudie à $25\,^\circ\mathrm{C}$ la réaction totale $S_2O_8{}^{2-} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SO_4{}^{2-} + I_2$, de loi de vitesse supposée $v = k[S_2O_8{}^{2-}]^a[I^-]^b$.

Expérience 1. $[S_2O_8{}^{2-}]_0 = 1{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[I^-]_0 = 0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On suit $[I_2]$ par spectrophotométrie et on en déduit :

t (s)	0	50	100	200	300
$[S_2O_8{}^{2-}]$ $(\mathrm{mmol\cdot L^{-1}})$	1,00	0,760	0,577	0,333	0,192

Expérience 2. Mêmes conditions, mais $[I^-]_0 = 1{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: la constante apparente double.

Q-1) Quel est l'intérêt de travailler avec un large excès d'ions iodure ? Exprimer k_{app}.

Q-2) Déterminer a et k_{app} à partir de l'expérience 1.

Q-3) En déduire b et k.

Q-4) Calculer le temps de demi-réaction de l'expérience 1.

Q-5) À $35\,°\mathrm{C}$, la constante de vitesse vaut $k' = 2{,}2 \times 10^{-2}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$. Calculer l'énergie d'activation.

Q-6) Dans une variante dite « horloge à iode », on ajoute un peu d'ions thiosulfate $\mathrm{S_2O_3^{2-}}$ et d'empois d'amidon : le diiode formé est immédiatement réduit ($\mathrm{I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}}$, réaction quasi instantanée), et la solution bleuit brusquement à une date t_b. Expliquer et indiquer comment t_b renseigne sur la vitesse.

Correction

Q-1) $\mathrm{I^-}$ est en excès d'un facteur 500 : $[\mathrm{I^-}] \approx [\mathrm{I^-}]_0$ et $v \approx k_{\text{app}}[\mathrm{S_2O_8^{2-}}]^a$ avec $k_{\text{app}} = k[\mathrm{I^-}]_0^b$ (dégénérescence de l'ordre).

Q-2) $\ln\frac{[\mathrm{S_2O_8^{2-}}]}{[\mathrm{S_2O_8^{2-}}]_0}$: 0 ; $-0{,}274$; $-0{,}550$; $-1{,}100$; $-1{,}650$. C'est proportionnel à t : $a = 1$ et $k_{\text{app}} = 5{,}5 \times 10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$.

Q-3) Doubler $[\mathrm{I^-}]_0$ double k_{app} : $b = 1$. $k = \frac{k_{\text{app}}}{[\mathrm{I^-}]_0} = 1{,}1 \times 10^{-2}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

Q-4) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}} = 126\,\mathrm{s}$.

Q-5) $E_a = \frac{R\ln(k'/k)}{1/T - 1/T'} = \frac{8{,}314\times\ln 2}{\frac{1}{298{,}15}-\frac{1}{308{,}15}} = \frac{5{,}76}{1{,}088\times10^{-4}} \approx 53\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: la vitesse double pour $10\,\mathrm{K}$, conformément à la règle de Van't Hoff.

Q-6) Tant qu'il reste du thiosulfate, le diiode formé est consommé instantanément et ne colore pas l'empois. Lorsque tout le thiosulfate (quantité n_{s} connue) a réagi, $\mathrm{I_2}$ s'accumule et forme le complexe bleu avec l'amidon. À t_b, la réaction lente a produit $n_{\mathrm{s}}/2$ de diiode : si t_b est petit devant $t_{1/2}$, la vitesse est quasi constante et $v_0 \approx \frac{n_{\mathrm{s}}}{2Vt_b}$, ce qui permet la méthode des vitesses initiales par simple chronométrage.

EXERCICE 21 — Saponification suivie par conductimétrie

✦✦✦✦✧

On mélange à $25\,°\mathrm{C}$ de l'éthanoate d'éthyle et de la soude en proportions stœchiométriques, $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ chacun. La réaction totale $\mathrm{CH_3COOC_2H_5 + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH}$ est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif ($k = 0{,}11\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$). Conductivités molaires ioniques ($\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$) : $\lambda(\mathrm{Na^+}) = 5{,}0$; $\lambda(\mathrm{HO^-}) = 19{,}8$; $\lambda(\mathrm{CH_3COO^-}) = 4{,}1$.

Q-1) Exprimer la conductivité $\sigma(t)$ en fonction de l'avancement volumique x. Calculer σ_0 et σ_∞.

Q-2) Établir la loi $x(t)$ puis montrer que $\dfrac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma - \sigma_\infty} = k\,c_0\,t$.

Q-3) Calculer le temps de demi-réaction et la conductivité à cet instant.

Q-4) Pourquoi faut-il que les deux solutions aient été thermostatées avant le mélange ?

Correction

Q-1) $[\mathrm{Na^+}] = c_0$, $[\mathrm{HO^-}] = c_0 - x$, $[\mathrm{CH_3COO^-}] = x$: $\sigma = \lambda_{\mathrm{Na^+}}c_0 + \lambda_{\mathrm{HO^-}}(c_0 - x) + \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}}x = \sigma_0 - (\lambda_{\mathrm{HO^-}} - \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}})\,x$. Avec $c_0 = 10\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$: $\sigma_0 = 10 \times 24{,}8 \times 10^{-3} = 0{,}248\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$ et $\sigma_\infty = 10 \times 9{,}1 \times 10^{-3} = 0{,}091\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$.

Q-2) Mélange stœchiométrique : $v = k(c_0 - x)^2 = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, d'où $\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = kt$, soit $\frac{x}{c_0 - x} = kc_0t$. Or $x = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\lambda_{\mathrm{HO^-}} - \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}}}$ et $c_0 - x = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\lambda_{\mathrm{HO^-}} - \lambda_{\mathrm{CH_3COO^-}}}$, d'où le résultat.

Q-3) $t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} = \frac{1}{0{,}11 \times 0{,}010} \approx 9{,}1 \times 10^2\,\mathrm{s}$ (environ $15\,\mathrm{min}$). À cet instant $x = c_0/2$ et $\sigma = \frac{\sigma_0+\sigma_\infty}{2} \approx 0{,}170\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$.

Q-4) La température est un facteur cinétique : k dépend de T selon la loi d'Arrhenius. Pour que k soit constant pendant tout le suivi, la température doit être fixée dès l'instant initial (les conductivités molaires dépendent elles aussi de T).