

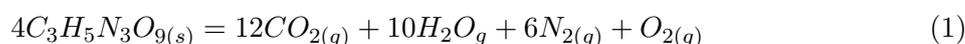
## Cinétique chimique

Dans le cours précédent nous avons vu comment calculer (grâce à la "loi d'action de masse") les quantités de produits et de réactifs présentes lorsqu'une réaction chimique a atteint son état d'équilibre. Par contre, on n'a aucun moyen de savoir *au bout de combien de temps cet état d'équilibre sera atteint*.

La cinétique chimique s'intéresse à l'évolution temporelle d'une réaction chimique, et aux vitesses auxquelles les différentes réactions ont lieu : le facteur temps sera donc essentiel en cinétique chimique, alors qu'on ne l'a même pas évoqué dans le cours précédent.

Il est très facile de s'apercevoir que toutes les réactions chimiques n'ont pas lieu à la même vitesse :

- certaines réactions sont extrêmement rapides et ont lieu en quelques millisecondes. Des exemples particulièrement marquants sont les réactions qui conduisent à des explosions, comme l'explosion de la nitroglycérine :



- d'autres sont plutôt lentes, comme l'apparition de rouille sur le fer (i.e. l'oxydation du fer par le dioxygène de l'air) :



ou encore la décomposition (ou plus précisément la "dismutation") du peroxyde d'hydrogène ("eau oxygénée") :



(cette réaction peut prendre des années, et permet de pouvoir conserver un flacon d'eau oxygénée quelques années dans sa pharmacie avant qu'il ne devienne inutile)

Toutes les échelles de temps se rencontrent donc en cinétique chimique, de la nanoseconde au million d'années !

La cinétique chimique est très importante dans de nombreux domaines, par exemple :

- dans le domaine industriel, où «le temps, c'est de l'argent», et donc on cherche à gagner en productivité en augmentant les vitesses de réaction
- en médecine, où il est essentiel de savoir à quelle vitesse un médicament est absorbé dans le sang, puis agit, puis est dégradé et éliminé
- en chimie théorique, car la connaissance de la loi de vitesse d'une réaction est une information très importante qui permet de savoir de quelle façon la réaction a lieu à l'échelle microscopique, c'est à dire de déterminer le *mécanisme réactionnel*.

Pour plus de simplicité, on considèrera la plupart du temps dans ce cours que les réactions étudiées sont totales (et donc qu'elles ont lieu jusqu'à épuisement du réactif limitant).

### I Vitesse de réaction en réacteur fermé et isochore

On suppose que le milieu réactionnel est *fermé* (c'est à dire qu'il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur) et *isochore* (c'est à dire que son volume reste constant), et que tous les constituants du mélange sont dans la même phase (par exemple, ce sont tous des gaz, ou tous des solutés en solution aqueuse).

## Définitions :

### — Vitesse d'apparition

On appelle «vitesse d'apparition» d'une espèce chimique  $A$  la quantité :

$$v_{app} = \frac{d[A]}{dt} \quad (4)$$

On voit que  $v_{app}$  s'exprime en  $mol.L^{-1}.s^{-1}$  et correspond à "combien de  $mol/L$  de  $A$  se forment en une seconde". Cette définition est donc plutôt naturelle.

### — Vitesse de disparition

On appelle «vitesse de disparition» d'une espèce  $B$  la quantité :

$$v_{disp} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (5)$$

L'intérêt d'avoir mis un signe moins est que, si une espèce  $B$  disparaît (et donc que sa concentration décroît au cours du temps), sa vitesse de disparition est ainsi positive (alors que sa vitesse d'apparition est négative, ce qui est normal).

### — Vitesse de réaction

Considérons par exemple la réaction de synthèse de l'ammoniac :



Il est assez facile de réaliser que la vitesse de disparition de  $H_2$  sera le triple de la vitesse de disparition de  $N_2$  (puisque lorsqu'une mole de  $N_2$  disparaît, trois moles de  $H_2$  disparaissent en même temps) et que la vitesse d'apparition de  $NH_3$  sera le double de la vitesse de disparition de  $N_2$ .

Pourrait-on définir une «vitesse de réaction» qui caractérise la réaction dans son ensemble (et pas seulement un de ses réactifs ou un de ses produits en particulier) ?

La réponse est "oui" : il suffit d'utiliser l'avancement (ou plutôt l'avancement volumique  $x$ , qui est homogène à une concentration), puisque l'avancement de la réaction est indépendant du réactif ou produit considéré.

On définit donc la *vitesse de réaction* par :

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (7)$$

Remarque : vous constaterez que c'est exactement la même expression que celle de la vitesse d'un point matériel évoluant le long d'un axe ( $Ox$ ) en mécanique : vous n'avez donc aucune excuse pour ne pas la retenir !

On a vu dans le cours précédent que pour tout constituant  $A_i$  d'une réaction chimique, on peut lier sa quantité de matière à l'instant  $t$  (notée  $n_i(t)$ ) à sa quantité de matière initiale (notée  $n_i^0$ ) par :

$$n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \times \xi(t) \quad (8)$$

où  $\xi(t)$  est l'avancement et  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrique de  $A_i$  (il suffit de faire un tableau d'avancement pour se convaincre de cette relation).

Si on divise l'équation précédente par le volume, on obtient :

$$[A_i](t) = [A_i]_0 + \nu_i \times x(t) \quad (9)$$

D'où, en dérivant par rapport au temps et en tenant compte du fait que la concentration initiale est une constante :

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

soit :

$$\boxed{v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}} \quad (11)$$

où  $v$  est la vitesse de réaction,  $A_i$  un réactif ou produit quelconque intervenant dans la réaction et  $\nu_i$  son coefficient stoechiométrique algébrique associé.

Cette expression est très pratique pour exprimer des vitesses de réaction.

### Question 1 :

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac, exprimer de trois façons différentes la vitesse de réaction (en fonction de  $[N_2]$ , de  $[H_2]$  et de  $[NH_3]$ ).

Maintenant que nous avons défini rigoureusement ce que l'on entend par "vitesse" d'une réaction chimique, on va étudier plus précisément les différents facteurs qui peuvent l'influencer, appelée *facteurs cinétiques*. Il s'agit :

- des concentrations des réactifs (en effet, plus les réactifs sont concentrés, plus ils ont de chance de se rencontrer et donc plus la réaction aura lieu rapidement)
- de la température (quelle que soit la réaction considérée, plus la température est élevée, plus la réaction aura lieu rapidement)
- la présence éventuelle d'un *catalyseur* : espèce qui n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction mais qui permet d'augmenter sa vitesse

## II Influence des concentrations

### 1) Notion d'ordre de réaction

De manière très générale,  $v$  peut être une fonction quelconque des concentrations. Ainsi, par exemple, pour la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène ( $HBr$ ) :  $H_2 + Br_2 = 2HBr$ , il a été établi expérimentalement que la vitesse de réaction dépend des concentrations sous la forme assez complexe suivante :

$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (12)$$

Cependant, pour de très nombreuses réactions,  $v$  s'écrit sous la forme (plus simple) suivante :

$$\boxed{v = k \prod_{\text{réactifs } A_i} [A_i]^{q_i}} \quad (13)$$

Si c'est le cas, on dit que la réaction *possède un ordre*, et on appelle  $q_i$  l'*ordre partiel* de la réaction par rapport au réactif  $A_i$  et  $q = \sum_i q_i$  l'ordre global de réaction. La constante  $k$  s'appelle *constante de vitesse* de la réaction.

Remarque : Ainsi, la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène ne possède pas d'ordre. On peut cependant dire qu'elle possède un ordre *initial* : en effet, au voisinage de  $t = 0$ , on peut considérer que  $[HBr] \simeq 0$  et donc que  $v \simeq k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$ . La réaction possède donc un ordre initial  $q = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ .

Question 2 :

Considérons la réaction de synthèse du phosgène (gaz très toxique ayant été utilisé comme gaz de combat) :



On constate expérimentalement que la vitesse de cette réaction varie avec les concentrations des réactifs comme :

$$v = k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}} \quad (15)$$

Peut-on dire que cette réaction possède un ordre ? Si oui, combien vaut l'ordre global ?

Important : Comme on a pu le constater sur les exemples précédents, *les ordres partiels ne sont pas, en général, les coefficients stoechiométriques* (même s'il peut être tentant de penser qu'il va en être ainsi).

Il existe toutefois des cas particuliers où les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques. Si c'est le cas, on dit que la réaction est *d'ordre simple*, ou encore, qu'elle suit une *loi de Van't Hoff*. C'est le cas par exemple de la réaction de dismutation du dioxyde d'azote :



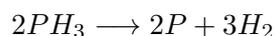
pour laquelle la loi de vitesse s'écrit  $v = k[NO_2]^2$ .

Remarque : Il n'est pas possible, à partir seulement de l'équation bilan, de prédire si la réaction va présenter un ordre (et, si oui, combien il vaudra). Cela doit être déterminé expérimentalement en étudiant comment évolue la réaction au cours du temps. En pratique, pour vous, cela signifie qu'un exercice ou un sujet de concours devra systématiquement vous dire combien valent les ordres partiels de la réaction que l'on cherche à vous faire étudier.

On va maintenant étudier plus en détails les cas particuliers fréquents des réactions d'ordre 0, 1 ou 2.

## 2) Réactions d'ordre 0

Ce cas est assez rare puisque, dans ce cas, la vitesse de réaction ne dépend pas des concentrations. Nous allons l'étudier avec l'exemple de la réaction de décomposition de la "phosphine"  $PH_3$  (un gaz toxique utilisé dans l'agriculture comme pesticide et dans l'industrie microélectronique comme dopant du silicium) :



Question 3 : Supposons qu'initialement, on ait une concentration  $c_0$  de phosphine et des concentrations nulles de produits. Sachant que la réaction est d'ordre 0 (avec une constante de vitesse  $k$ ), calculer comment évoluent les concentrations des trois espèces au cours du temps et les représenter graphiquement.

Réponse : Par définition, on sait que  $v = -\frac{d[PH_3]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt}$ .

De plus, puisque la réaction est d'ordre 0, on a :  $v = k[PH_3]^0 = k$  (autrement dit :  $v$  ne dépend pas des concentrations).

On a donc :  $\frac{d[PH_3]}{dt} = -2k$ , ce qui donne, en intégrant entre 0 et  $t$  :

$$[PH_3](t) = c_0 - 2kt$$

Autrement dit, la concentration en phosphine décroît linéairement.

De même, on peut facilement prouver que  $[P](t) = 2kt$  et  $[H_2](t) = 3kt$ .

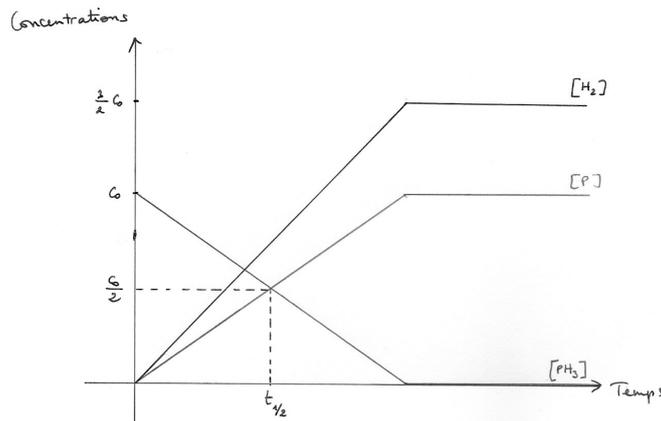


FIGURE 1 – Evolution des concentrations au cours du temps pour une réaction d'ordre 0

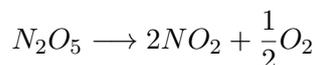
Définition : On appelle *temps de demi-réaction* le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a disparu (autrement dit, c'est le temps au bout duquel l'avancement est égal à la moitié de sa valeur finale).

Question 4 : Montrer qu'ici le temps de demi-réaction s'écrit :

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{4k}$$

### 3) Réactions d'ordre 1

C'est un cas que l'on rencontre très fréquemment. On va l'étudier avec l'exemple de la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote :



Question 5 : Sachant que cette réaction est d'ordre 1 (et en notant  $k$  sa constante de vitesse), calculer et représenter  $[N_2O_5](t)$ , en notant  $c_0$  sa concentration initiale.

Réponse : On a, par définition :  $v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt}$ , et, puisque la réaction est d'ordre 1 :  $v = k[N_2O_5]$ . On en déduit l'équation différentielle satisfaite par  $[N_2O_5](t)$  :

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} + k[N_2O_5] = 0$$

dont la résolution donne :

$$[N_2O_5](t) = c_0 e^{-kt}$$

Ainsi, dans le cas d'une réaction d'ordre 1, la concentration du réactif décroît exponentiellement au cours du temps.

Temps de demi-réaction : montrer que l'on a  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ . Ainsi, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale ! Cela est d'ailleurs caractéristique des réactions d'ordre 1 (pour toute autre valeur de l'ordre de la réaction,  $t_{1/2}$  dépendrait de la concentration initiale).

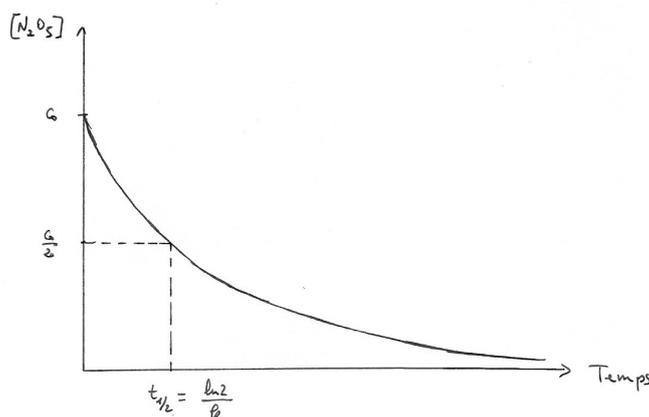


FIGURE 2 – Evolution de la concentration pour une réaction d'ordre 1

Remarque : décompositions radioactives :

On appelle "radionucléide" ou "radioisotope" un atome dont le noyau est instable et va donc se décomposer. On a déjà évoqué ce phénomène, appelé "radioactivité". On va voir que les réactions radioactives sont toujours des réactions nucléaires d'ordre 1.

En effet, pendant un intervalle de temps  $dt$  (infinitésimal), chaque noyau a une probabilité  $k \times dt$  de se désintégrer (indépendamment de ce que font les autres noyaux). La constante  $k$  est appelée "constante radioactive" du radioisotope.

Ainsi, on a, en notant  $N(t)$  le nombre total de radionucléides présents à l'instant  $t$  :

$$N(t + dt) = N(t) - k \times dt \times N(t) \Rightarrow \frac{dN}{dt} = -kN(t) \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-kt}$$

On reconnaît bien un ordre 1. Dans le cas de la radioactivité, le temps  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$  est appelé "temps de demi-vie". Il varie considérablement d'un isotope à l'autre : par exemple, il vaut 1 minute pour le sodium 25 et 4,5 milliards d'années pour l'uranium 238.

Quand on mesure la radioactivité d'un échantillon, on compte (avec un "compteur Geiger" par exemple) le nombre de désintégrations qui ont lieu par seconde. Ce nombre est appelé l'*activité radioactive*  $A$  de l'échantillon. On a  $A = -\frac{dN}{dt} = kN$ . Ainsi, l'activité radioactive d'un échantillon est proportionnelle au nombre de radionucléides présents dans l'échantillon. L'activité se mesure en *Becquerels* Bq. L'activité d'un être humain est de l'ordre de  $8000Bq$ , soit une activité massique (c'est à dire *par kilogramme*) d'environ  $100Bq/kg$ .

En comparaison, l'activité massique des déchets nucléaires (combustible nucléaire usé) en sortie de réacteur est d'environ  $90TBq/kg$ , soit  $9 \times 10^13 Bq/kg$ .

Application : datation au  $^{14}\text{C}$  :

Le  $^{14}\text{C}$  est un radiosotope du carbone de temps de demi-vie :  $t_{1/2} \simeq 5700\text{ans}$ . Il est produit en permanence dans la haute atmosphère par la réaction entre des neutrons (qui ont été générés par des "rayons cosmiques") et de l'azote :



Le  $^{14}\text{CO}_2$  atmosphérique est ensuite fixé par les plantes (grâce à la photosynthèse) puis par les animaux qui mangent les plantes. Ainsi, tous les êtres vivants ont approximativement le même pourcentage de  $^{14}\text{C}$  dans le corps, et on pense que ce pourcentage est resté quasi-constant depuis des centaines de milliers d'années.

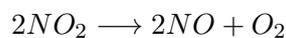
Quand un être vivant meurt, il ne fixe plus de  $^{14}\text{C}$  (puisqu'il ne mange plus, ou ne fait plus de photosynthèse) et le taux de  $^{14}\text{C}$  présent dans son corps diminue donc exponentiellement au cours du temps.

Ceci permet de dater des matériaux organiques (ossements, bois) retrouvés lors de fouilles archéologiques (la technique de datation au  $^{14}\text{C}$ , qui a révolutionné l'archéologie, a valu le prix Nobel de chimie au scientifique américain Willard Libby en 1960).

Question 6 : On découvre des ossements lors de fouilles archéologiques. On mesure l'activité des ces ossements et obtient une activité de 8,7 désintégrations par minute et par gramme de carbone. Sachant que pour un être vivant actuel, l'activité est de 12,5 désintégrations par minute et par gramme de carbone, déterminez approximativement l'âge des ossements.

#### 4) Réactions d'ordre 2

On étudie la réaction :



On montre expérimentalement que cette réaction est d'ordre 2 (on notera  $k$  sa constante de vitesse). On note  $c_0$  la concentration initiale en  $\text{NO}_2$ .

Question 7 : Montrer que la concentration en  $\text{NO}_2$  varie au cours du temps selon la loi :

$$\frac{1}{[\text{NO}_2](t)} = 2kt + \frac{1}{c_0}$$

et que le temps de demi-réaction s'écrit :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kc_0}$$

### III Influence de la température sur la vitesse de réaction

Considérons une réaction chimique qui possède un ordre, c'est à dire pour laquelle la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k \prod_{\text{reactifs } A_i} [A_i]^{q_i}$$

La "constante de vitesse"  $k$  n'est pas vraiment une constante puisqu'en réalité elle dépend de la température. Plus précisément, comme on l'a déjà évoqué, elle augmente toujours lorsque la température augmente. On cherche ici à savoir plus précisément comment  $k$  varie avec  $T$ .

En 1889, le chimiste suédois Svante Arrhénius montre (en s'appuyant sur les travaux de Ludwig Boltzman) que la constante de vitesse  $k$  peut se mettre sous la forme :

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

où :

- $A$  est une constante appelée "facteur de fréquence"
- $E_A$  est une constante homogène à une énergie : on l'appelle "énergie d'activation" de la réaction (elle s'exprime en J/mol)
- $R$  est la constante des gaz parfaits :  $R \simeq 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$
- $T$  est la température en K

Interprétation : Les réactifs comme les produits correspondent à des états stables du système réactionnel, donc à des minima d'énergie potentielle. Mais "entre deux creux, il y a forcément une bosse" (ou, pour ceux qui aiment la randonnée, "entre deux vallées, il y a toujours un col") : ainsi, pour passer d'un minimum (réactifs), à l'autre (produits), il faut forcément franchir une barrière d'énergie potentielle (voir figure 3). L'énergie d'activation  $E_A$  correspond à la taille de cette barrière.

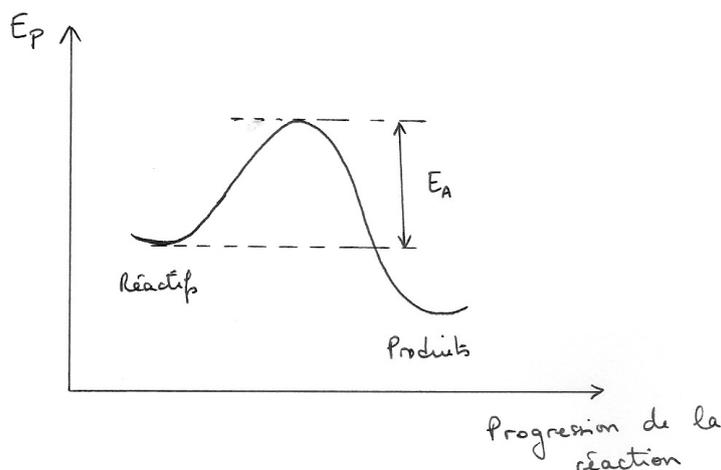


FIGURE 3 – Profil énergétique d'une réaction chimique

C'est l'énergie d'agitation thermique (qui est proportionnelle à  $RT$ ) qui va permettre aux réactifs de franchir cette barrière d'énergie potentielle.

Plus précisément, on montre en physique statistique (la branche moderne de la thermodynamique) que la probabilité qu'un système arrive à franchir une barrière d'énergie  $E$  grâce à l'agitation thermique est proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ . Une telle exponentielle s'appelle "facteur de Boltzmann" (en l'honneur du physicien qui a initié la physique statistique) et se rencontre dans de nombreux domaines très différents en physique et en chimie. Ainsi, la loi d'Arrhénius, qui est à la base plutôt une loi empirique, trouve une justification théorique dans le cadre de la physique statistique.

Question 8 : Montrer que la loi d'Arrhénius sous sa forme vue précédemment est équivalente à la loi d'Arrhénius sous forme différentielle :

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

Applications : La loi d'Arrhénius montre que, quelle que soit la réaction, la constante de vitesse est une fonction croissante de la température. Ainsi :

- si on veut ralentir une réaction, on va refroidir le milieu (ex : on met des aliments au réfrigérateur pour ralentir leur oxydation ou leur décomposition par des bactéries)
- si on veut accélérer une réaction, on a tout intérêt à chauffer le milieu (les industriels pourront donc choisir de travailler à une température élevée pour accroître leurs taux de production)

## IV Méthodes expérimentales de suivi cinétique

Pour déterminer la cinétique d'une réaction, il faut pouvoir mesurer la concentration d'au moins un des réactifs ou produits de la réaction au cours du temps.

On va voir que de nombreuses méthodes nous permettent de faire cela. Selon le type de réaction considéré, certaines méthodes seront plus adaptées que d'autres.

### 1) Méthode «chimique» : trempe et dosage

Il s'agit de la méthode la plus "ancienne" de suivi cinétique : à intervalles de temps réguliers, on prélève une petite quantité du milieu réactionnel et on bloque la réaction dans cet échantillon en effectuant une «trempe» : cela consiste diluer l'échantillon avec l'eau distillée très froide (proche de  $0^\circ C$ ) de façon à réduire considérablement la vitesse de réaction (en jouant à la fois sur la baisse des concentrations et la baisse de la température).

Une fois la réaction "stoppée", on effectue un dosage de l'échantillon (par exemple dosage acido-basique, ou rédox) pour déterminer la concentration de l'espèce qui nous intéresse.

Cette méthode, qui s'applique surtout aux réactions en solution aqueuse, est un peu pénible à mettre en oeuvre (si on veut mesurer la concentration à 100 instants différents, on devra faire 100 trempes et 100 dosages), et demande d'être bien organisé et de bien manipuler.

On lui préférera donc, quand c'est possible, les méthodes "physiques" que l'on présente dans les paragraphes suivants, plus faciles à mettre en oeuvre, et qui permettent un suivi en continu de la réaction.

### 2) Manométrie (mesure de pression)

Cette méthode ne fonctionne que si au moins un des réactifs ou des produits est un gaz.

Elle consiste à effectuer la réaction dans un réacteur *isochore* (i.e. de volume constant) et *isotherme* (i.e. dont la température est maintenue constante) et de mesurer la pression dans le réacteur au cours du temps à l'aide d'un *manomètre* (appareil de mesure de pression). Si une espèce gazeuse est formée au cours de la réaction, la pression dans le réacteur va augmenter et si une espèce gazeuse est consommée, la pression dans le réacteur va diminuer.

Plus précisément, d'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = n_{total,gaz}RT \tag{17}$$

si  $T$  et  $V$  sont constants, la pression est directement proportionnelle à la quantité de matière d'espèces gazeuses dans le réacteur. À l'aide d'un tableau d'avancement, on peut alors facilement en déduire les quantités des différents réactifs et produits.

Question 9 :

On s'intéresse à la réaction de synthèse de l'ammoniac :



À  $t = 0$ , on mélange dans un réacteur isochore et isotherme, une quantité de matière  $n_0 = 4\text{mol}$  de  $N_{2(g)}$  et la même quantité de matière de  $H_{2(g)}$ . On mesure alors la pression dans le réacteur, qui vaut :  $P_0 = 2,0\text{bar}$ .

À un instant  $t_1$  ultérieur, on mesure une pression  $P_1 = 1,5\text{bar}$ . En déduire les quantités de matière de diazote, de dihydrogène et d'ammoniac à cet instant  $t_1$ .

### 3) Conductimétrie (mesure de conductivité électrique)



FIGURE 4 – Conductimètre classique de laboratoire

Cette méthode fonctionnera surtout pour des réactions en solution aqueuse, à condition que l'un des réactifs ou des produits de la réaction soit un ion.

Principe de la conductimétrie : une solution aqueuse contient toujours des ions (au moins des ions  $HO^-$  et  $H_3O^+$ ) et donc conduit le courant électrique, et ce d'autant plus qu'il y a d'ions présents.

Le conductimètre génère donc une tension électrique  $U$  entre deux plaques métalliques (électrodes) placées dans la solution et mesure (à l'aide d'un ampèremètre) le courant  $I$  qui circule alors dans la solution. Connaissant  $U$  et  $I$ , il calcule alors la *conductance*  $G = \frac{I}{U}$  du volume de solution compris entre les deux électrodes. La conductance électrique (inverse de la "résistance") s'exprime en *Siemens* :  $S = \Omega^{-1}$ .

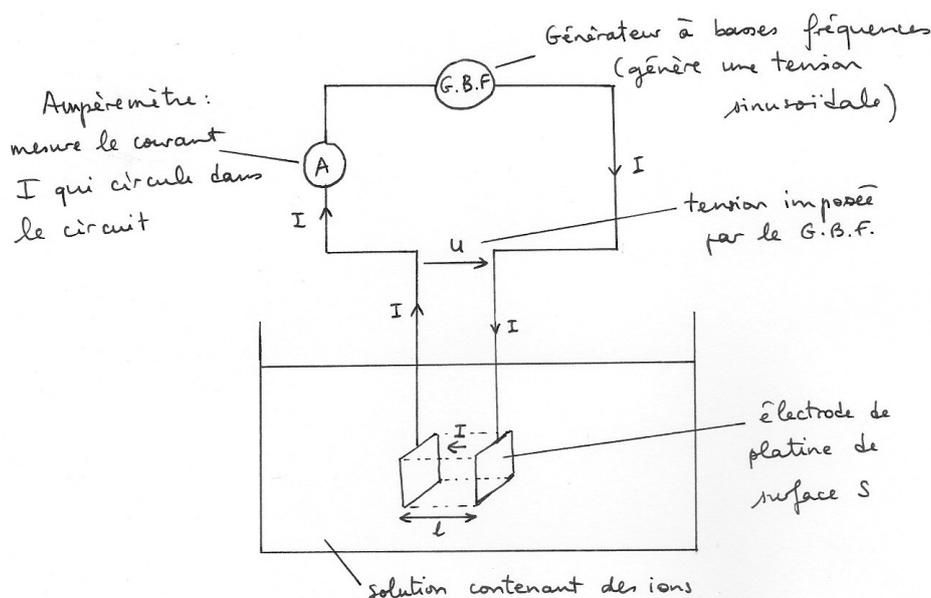


FIGURE 5 – Schéma de fonctionnement d'un conductimètre

Cette conductance dépend :

- de la *conductivité*  $\sigma$  de la solution ( $\sigma$  dépend elle-même des concentrations des ions en solution : c'est elle qui nous intéresse au final)
- de la surface  $S$  des électrodes
- de la distance  $l$  entre les électrodes

Plus précisément, on a :

$$G = \frac{S}{l} \times \sigma = k\sigma \quad (19)$$

où la constante  $k = \frac{S}{l}$  s'appelle « constante de cellule » car elle dépend des caractéristiques particulières de la cellule conductimétrique utilisée. Comme elle peut évoluer au fur et à mesure de l'utilisation de l'appareil, on doit toujours commencer par *étalonner* le conductimètre (en le plaçant dans une solution de conductivité connue) de façon à ce qu'il recalcule sa constante de cellule.

L'appareil affiche alors directement la conductivité  $\sigma$  de la solution (qui s'exprime en  $S.m^{-1}$ ).

La connaissance de la conductivité nous renseigne sur la concentration des différentes espèces ioniques en solution puisque :

$$\sigma = \sum_{ions\ i} \lambda_i c_i \quad (20)$$

où  $c_i$  est la concentration de l'ion  $i$  et  $\lambda_i$  est sa *conductivité molaire ionique* (qui ne dépend que de la nature de l'ion et de la température).

De manière générale, plus l'ion est une "grosse" molécule, plus il a des difficultés à se déplacer dans la solution et donc plus sa conductivité molaire  $\lambda_i$  sera faible.

L'ion qui a la plus grande conductivité molaire est l'ion oxonium  $H_3O^+$  pour lequel  $\lambda_{H_3O^+} = 35 mS.m^2.mol^{-1}$  à  $25^\circ C$  (à titre de comparaison, à la même température :  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 mS.M^2.mol^{-1}$ ).

Remarque : la formule 20 (qui est très intuitive) est parfois appelée "formule de Kohlraush".

#### 4) Spectrophotométrie (mesure d'absorbance)

Cette méthode fonctionne surtout si un des réactifs ou produits de la réaction est "coloré", c'est à dire s'il absorbe particulièrement une certaine plage de longueurs d'ondes de la lumière visible. Il existe aujourd'hui aussi des spectrophotomètres UV ou IR, qui coûtent beaucoup plus cher mais qui permettent de mesurer les concentrations d'espèces qui paraissent "incolores" à l'oeil nu.



FIGURE 6 – Spectrophotomètre classique de laboratoire

Le principe est très simple : on envoie de la lumière de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$  à travers une cuve de longueur  $L$  contenant la solution, et on mesure l'intensité  $I_s$  de la lumière à la sortie de la cuve.

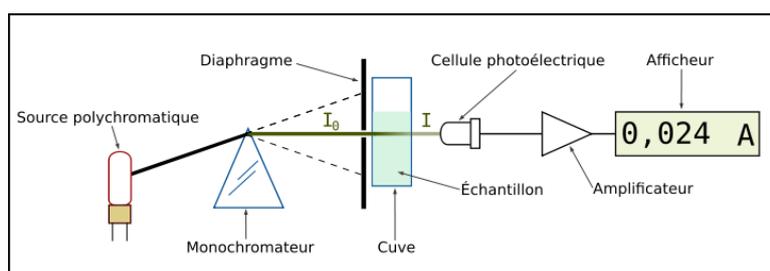


FIGURE 7 – Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre. En général le monochromateur utilisé est un réseau de diffraction (plutôt qu'un prisme, comme sur le schéma).

Examinons plus en détail ce qui se passe quand la lumière traverse une tranche infinitésimale d'épaisseur  $dx$  de la solution (voir figure 8).

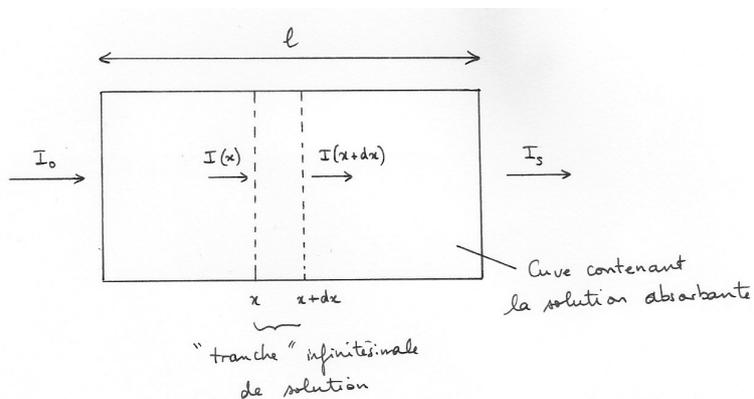


FIGURE 8 – Schéma pour la démonstration de la loi de Beer-Lambert

L'intensité lumineuse  $dI$  absorbée par cette tranche infinitésimale de solution est proportionnelle à :

- l'intensité  $I(x)$  qui rentre dans la tranche (en effet, plus la lumière incidente est intense, plus il va y avoir de lumière absorbée)
- la concentration  $c$  de l'espèce absorbante
- l'épaisseur  $dx$  de la tranche

On peut donc écrire que :

$$I(x + dx) - I(x) = -kI(x)cdx \quad (21)$$

où  $k$  est une constante de proportionnalité.

On en déduit que :

$$\frac{I(x+dx)-I(x)}{dx} = -kI(x) \quad (22)$$

$$\Rightarrow \frac{dI}{dx} + kI(x) = 0 \quad (23)$$

Ce qui donne, après résolution de l'équation différentielle :

$$I(x) = I_0 \exp(-kcx) \quad (24)$$

Ainsi, l'intensité en sortie de cuve vaut :  $I_s = I_0 \exp(-kcl)$  où  $l$  est la longueur de la cuve.

La spectrophotomètre donne la *transmittance*  $T = \frac{I_0}{I_s}$  et surtout l'*absorbance*  $A = \log\left(\frac{I_0}{I_s}\right)$  (il s'agit du logarithme décimal, comme souvent en chimie).

La connaissance de l'absorbance permet de retrouver la concentration de l'espèce absorbante car, d'après le calcul précédent :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_s}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_0 \exp(-kcl)}\right) = \log(\exp(kcl)) = \frac{\ln(\exp(kcl))}{\ln(10)} = \frac{k}{\ln(10)}cl = \epsilon \times c \times l \quad (25)$$

en notant  $\epsilon = \frac{k}{\ln(10)}$ .

Ce résultat s'appelle la loi de Beer-Lambert :

$$\boxed{A = \epsilon \times c \times l} \quad (26)$$

où  $\epsilon$  s'appelle le *coefficient d'absorption molaire* (on dit aussi parfois coefficient "d'extinction" molaire) de l'espèce absorbante (il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  à laquelle on travaille ainsi que de la température).

Remarque : s'il y a plusieurs espèces absorbante en solution, on a :

$$A = \sum_{\text{especes absorbantes}} \epsilon_i \times c_i \times l \quad (27)$$

## 5) Exploitation graphique des résultats

### a) Méthode «différentielle»

Cette méthode est pratique si on n'a aucune idée a priori de l'ordre de la réaction que l'on étudie.

Supposons que l'on cherche l'ordre d'une réaction :



et que, par une des méthodes expérimentales décrites précédemment, on a réussi à mesurer  $[A]$  au cours du temps.

On peut alors, soit graphiquement (voir figure 9), soit à l'aide d'un tableur (Excel, Regressi...), calculer la vitesse de réaction  $v = -\frac{d[A]}{dt}$  à différents instants.

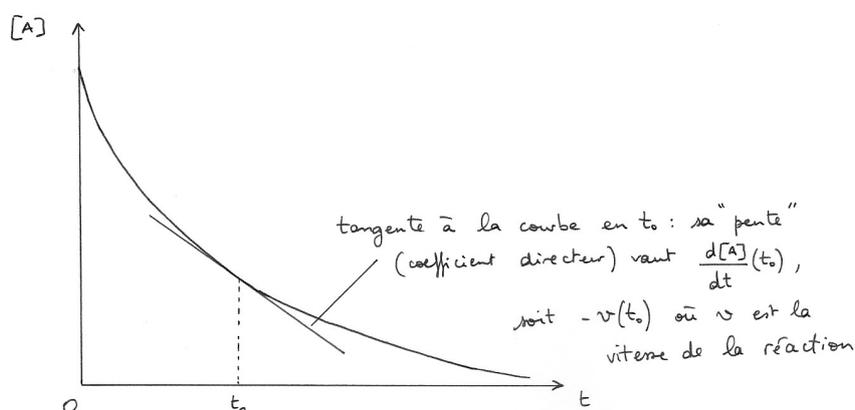


FIGURE 9 – Détermination graphique de la vitesse de réaction

Le principe de cette méthode, dite «méthode différentielle» consiste alors à tracer  $\log(v)$  en fonction de  $\log[A]$  : si on obtient une droite, c'est que la réaction possède un ordre, et la valeur de cet ordre est donnée par la pente (coefficient directeur) de la droite.

En effet, si la réaction est d'ordre  $q$ , alors :  $v = k[A]^q$ , donc, en prenant le log (décimal ou népérien, ici peu importe) :  $\log(v) = \log(k) + q \log([A])$ . Ainsi si  $y = \log(v)$  et  $x = \log([A])$ , on a  $y = qx + cte$ , ce qui est bien l'équation d'une droite de pente  $q$ .

### b) Méthode intégrale

Cette méthode fonctionne si on a une idée de combien peut valoir l'ordre de la réaction et que l'on veut vérifier cette hypothèse.

Par exemple, considérons toujours une réaction  $A \longrightarrow B$  et mettons que l'on veuille tester l'hypothèse que la réaction est d'ordre 2.

On a vu précédemment que, si la réaction est d'ordre 2, la concentration en A vérifie :

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (29)$$

On va donc tracer  $\frac{1}{[A](t)}$  en fonction du temps : si on obtient une droite, c'est que notre hypothèse est confirmée (et, qui plus est, la valeur de la pente de la droite est égale à la constante de vitesse  $k$  de la réaction).

On retiendra que, graphiquement, on essaiera toujours de faire apparaître une droite car c'est essentiellement la seule courbe que l'on peut reconnaître à l'oeil nu.

### c) Méthode du temps de demi-réaction

Cette méthode consiste à mesurer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  pour différentes concentrations initiales  $[A]_0$ , puis, en observant comment  $t_{1/2}$  varie avec  $[A]_0$ , on peut en déduire l'ordre.

Par exemple, on a vu précédemment que :

- pour une réaction d'ordre 0,  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $[A]_0$
- pour une réaction d'ordre 1,  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[A]_0$
- pour une réaction d'ordre 2,  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $\frac{1}{[A]_0}$ .

Généralisation / Question 10 : On considère une réaction  $A \rightarrow B$  d'ordre  $q > 1$ . Montrer que le temps de demi-réaction est donné par la formule :

$$t_{1/2} = \frac{2^{q-1} - 1}{k(q-1)[A]_0^{q-1}} \quad (30)$$

## 6) La technique de «dégénérescence de l'ordre»

Considérons une réaction de type  $A + B \rightarrow \dots$  qui possède un ordre (i.e. sa vitesse peut se mettre sous la forme  $v = k[A]^{q_1}[B]^{q_2}$ ).

Question : Comment déterminer expérimentalement l'ordre *partiel*  $q_1$  (et pas l'ordre *global*  $q = q_1 + q_2$ ), c'est à dire comment isoler la dépendance de  $v$  par rapport au réactif A ?

Réponse : Il suffit de travailler avec un large excès de B !

En effet, si B est en large excès (i.e.  $[B]_0 \gg [A]_0$ ), on peut supposer que sa concentration reste quasi-constante au cours de la réaction (puisqu'il ne sera quasiment pas consommé) :  $[B] \simeq \text{constante} = [B]_0$ .

On peut alors écrire :

$$v \simeq k[B]_0^{q_2}[A]^{q_1} \simeq k_{app}[A]^{q_1} \quad (31)$$

en notant  $k_{app} = k[B]_0^{q_2}$  la constante de vitesse *apparente* de la réaction dans ces conditions.

On voit donc, qu'en travaillant avec un large excès de B, tout se passe comme si l'ordre global de la réaction était passé de la valeur  $q = q_1 + q_2$  à la valeur  $q_1$ , d'où le nom de "dégénérescence de l'ordre".

Remarque : Attention, cela peut paraître au premier abord un peu paradoxal, mais il faut bien mettre un large excès de B pour étudier l'influence de A sur la vitesse de réaction !