

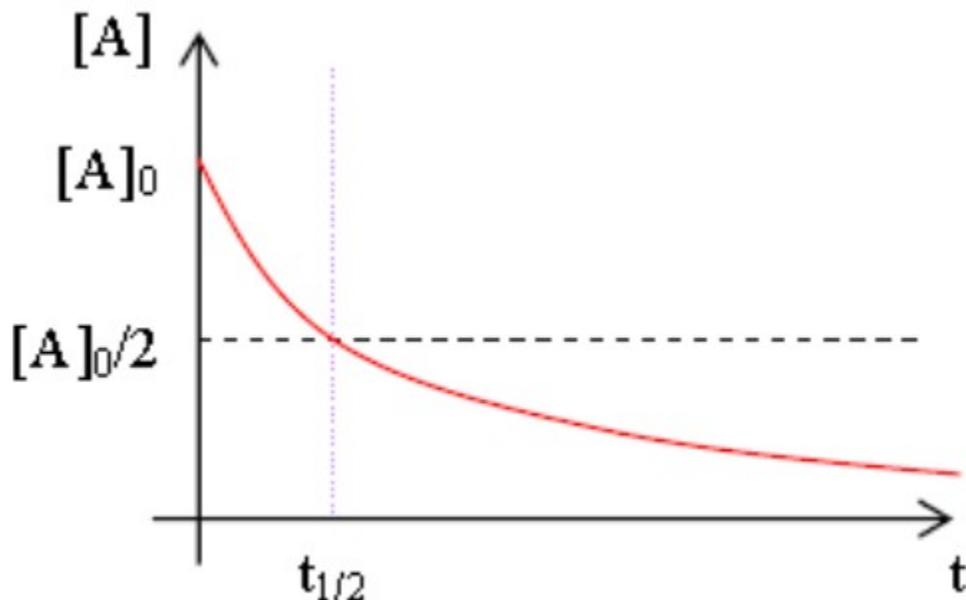
Chapitre II : (la suite)

II.1. 2. Temps de demi-réaction (demi-vie) :

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est $t_{\frac{1}{2}}$.

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié

Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.



On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées :

Pour une réaction d'ordre zéro

$$[A] = [A]_0 - kt \quad 0,5[A]_0 = [A]_0 - kt_{\frac{1}{2}} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, $t_{\frac{1}{2}}$ dépend de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln [A]/[A]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} = -k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln 0,5 = k t_{\frac{1}{2}}$$

$$\ln 0,5 = -k t_{\frac{1}{2}} = -0,693$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, $t_{\frac{1}{2}}$ est indépendante du réactif.

Pour une réaction d'ordre 2

$$\frac{1}{0,5[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k t_{\frac{1}{2}}$$

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

$t_{\frac{1}{2}}$ des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de réactif, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

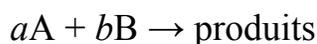
II.1.3. Mécanismes réactionnels :

Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits.

Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision. D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

II.1.4. Réactions élémentaires :

Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stœchiométriques (*Règle de Vant Hoff*), ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.



La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Si cette réaction se fait en une seule étape

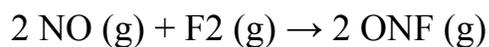
- La **molécularité** est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire.
- Une réaction élémentaire est dite **monomoléculaire** si elle consiste en la décomposition spontanée d'une seule molécule ; elle est décrite par une loi de vitesse d'ordre 1.
- Si elle implique une collision entre 2 espèces, elle est dite **bimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 2.
- Si elle implique une collision entre 3 espèces, elle est dite **trimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 3.

Réaction	Vitesse	Ordre	Molécularité
$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}^\bullet$	$v = k [\text{Br}_2]$ mise en jeu d'une molécule	1	1
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	$v = k [\text{H}_2][\text{F}_2]$ le choc de deux molécules provoque la réaction	2	2
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$v = k [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ la réaction implique le choc entre trois molécules	3	3

II.1.5. Etape limitante :

- L'étape limitante d'une réaction est la plus lente d'une réaction à plusieurs étapes.
- Elle détermine souvent la vitesse globale de la réaction.

Exemple : supposons que la réaction



Se produit en deux étapes :



(La somme des étapes donne bien la réaction globale)

La loi de vitesse de l'étape lente est :

$$v = k [\text{NO}] [\text{F}_2]$$

Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente \Rightarrow la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

II.2 Influence de la température :

Constante de vitesse :

Dans l'expression de la vitesse : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

k est indépendant des concentrations et du temps

k dépend de la réaction étudiée et de température

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

Loi d'Arrhenius :

Expérimentalement, on voit que la vitesse de réaction des réactions augmente généralement avec la température. La dépendance de la vitesse vis-à-vis de la température se trouve dans l'expression de **k** selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

E_a : énergie d'activation de la réaction en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

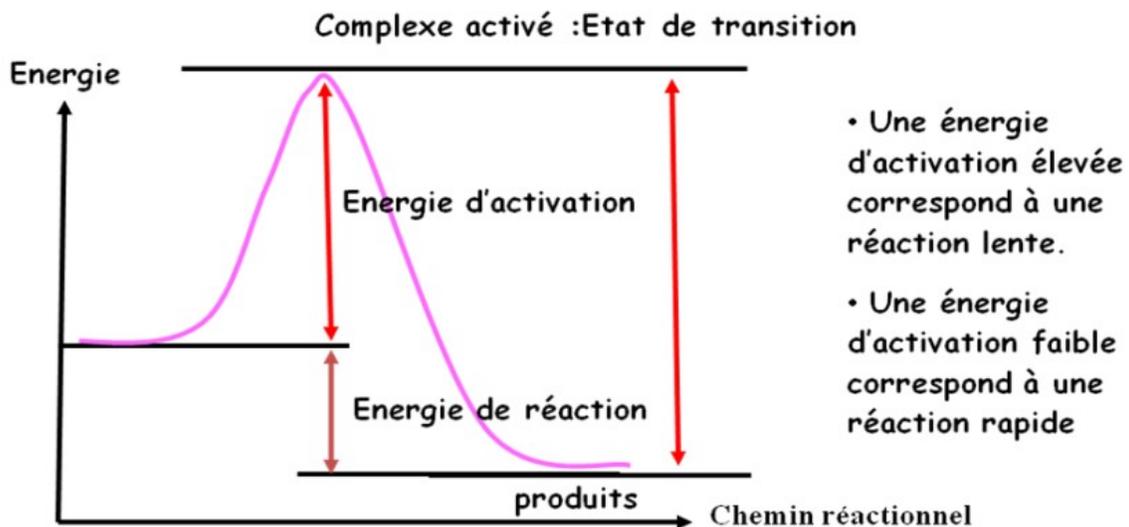
R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (en **K**)

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence

L'énergie d'activation (E_a), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. Autrement dit, c'est l'énergie minimale requise pour qu'une

réaction ait lieu à la suite d'une collision .si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.



réactifs

Profil de l'énergie d'activation

L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé complexe activé. C'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

La mesure de l'énergie d'activation :

Il est assez simple de déterminer expérimentalement la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction en mesurant les constantes de vitesses k_1 et k_2 correspondant à deux températures T_1 et T_2 . En utilisant la loi d'Arrhenius, on a

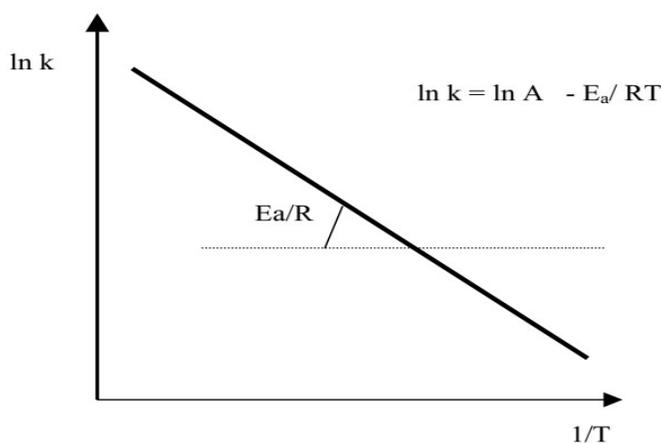
en effet : $k_1 = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT_1}\right)}$ et $k_2 = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)}$ d'où $\frac{k_1}{k_2} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)}$ en prenant le logarithme

des deux membres de cette relation ,on trouve

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \text{ et enfin } E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

On peut également avoir recours à une méthode graphique. La loi d'Arrhenius peut

s'écrire $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ et si l'on dispose des valeurs de k pour plusieurs valeurs de T , on peut tracer la droite $\ln k = f(1/T)$. Sa pente ($-E_a/R$) permet de calculer E_a , et en outre, son ordonnée à l'origine permet de connaître la valeur de A .



II.3. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction

Définition

Il peut se faire que la concentration d'une espèce active soit maintenue pratiquement constante au cours de la réaction. Dans ce cas, bien que la

concentration de cette espèce intervienne dans la loi de vitesse, elle peut être regroupée avec le coefficient de la vitesse et la loi de vitesse peut simplifier.

Soit par exemple une réaction



$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \text{ et l'ordre global } n = \alpha + \beta$$

Si la concentration $[B]$ de l'espèce est quasiment constante et égale à $[B]_0$ au cours de la réaction, il vient : $v = k_{obs}[A]^\alpha$ avec $k_{obs} = k[B]_0$

La réaction apparaît donc comme étant d'ordre α alors qu'elle est en réalité d'ordre $\alpha + \beta$. On dit qu'il y'a **dégénérescence de l'ordre**.

α est appelé ordre observé ou ordre apparent .de même le coefficient de vitesse k_{obs} est dit coefficient de vitesse observé ou apparent .

La dégénérescence de l'ordre d'une réaction peut être voulue pour simplifier la loi de vitesse ou bien encore des conditions opératoires particulières.

Cas de dégénérescence de l'ordre :

Elle peut s'observer dans les cas suivants :

1. *Un réactif est en grand excès par rapport aux autres.*

Si un réactif est en grand excès par rapport aux autres, la quantité qui pourra disparaître par le jeu de la réaction sera faible par rapport à sa concentration initiale. En première approximation, sa concentration courante restera donc constante et égale à sa concentration initiale.

2. *Un réactif est reformé au cours de la réaction.*

Si un réactif est reformé au cours de la réaction, il est donc à la fois réactif et produit. En général on ne le fait pas figurer dans l'équation bilan.

3. *La concentration d'un réactif est maintenue constante par l'intervention de facteurs extérieures.*

La concentration d'un réactif actif peut être volontairement maintenue constante pour simplifier l'étude expérimentale par divers moyens.

Exemple : en opérant dans une solution tampon « une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est une solution pseudo-tampon », la concentration des ions H^+ et OH^- se maintiendra constante par l'effet de l'équilibre acido-basique du couple tampon. Si la loi de vitesse de la réaction fait intervenir l'un de ces ions, il en résultera une dégénérescence d'ordre.

Soit la loi de vitesse d'une réaction : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

En milieu tamponné, on observera une loi de vitesse de la forme

$$v = k_{obs}[A]^\alpha[B]^\beta \text{ avec } k_{obs} = k[OH]^\nu$$

L'ordre global réel $n = \alpha + \beta + \nu$

II.4. Méthodes expérimentales de suivre l'évolution de la vitesse au cours du temps :

Mesure de la vitesse

En suivant au cours du temps la variation de la concentration à température fixe ; des réactifs et des produits ; on arrive à établir la loi cinétique.

Si on connaît les concentrations initiales, il suffit de suivre la variation d'un seul réactif (le plus facile à suivre), ce qui permet de déterminer l'avancement de la réaction et donc toutes les autres concentrations.

La définition de la concentration est donnée par : $C = n/V$, donc toute variation de n (nombre de moles) ou V (volume) entraîne une variation de C (concentration). C'est pourquoi le volume est maintenu constant pour que la variation de C ne provient que de la variation de n :

$$dC = \left(\frac{1}{V}\right) dn$$

Dans le cadre de ce cours on se limite à mesurer des entités à durée de vie plus au moins longue (les entités à vie brève sont des intermédiaires plus ou moins labiles : radicaux libres, atomes,).

Pour suivre la concentration d'un réactif ou d'un produit on distingue :

a. Méthodes chimiques :

On mesure (à température constante) directement des concentrations par les méthodes classiques de dosage, soit on fera des prélèvements à différents instants, soit on étudiera différents exemplaires initialement identiques, à des instants différents.

Il faudra alors arrêter la réaction pour qu'elle ne se poursuive pas pendant le dosage : on pourra procéder par trempe (refroidissement rapide), forte dilution, élimination d'un réactif par précipitation par neutralisation s'il est acide ou basique.

b. Méthodes physiques avec mesure *in situ* :

On mesure (à température constante) directement dans le mélange réactionnel une grandeur physique liée par une loi connue à une ou plusieurs concentrations. Ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber la réaction en cours, mesures en

continu, faibles quantités de réactifs possibles, pas de perturbation du milieu réactionnel, permettre de suivre des réactions très rapides, très grande sensibilité.

Quelques méthodes physiques sont exposées ci-dessous :

- **Mesure de pression** : Pour des réactions s'effectuant en phase gazeuse à volume et température constants (on assimile le système à un mélange idéal de gaz parfaits :

$$PV=nRT$$

- **Conductimétrie** : Lorsque la conductivité de la solution varie au cours de la réaction chimique ; la conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique.
- **Potentiométrie** : Cas des réactions d'oxydo-réduction.
- **pH-métrie** : Lorsque le pH de la solution varie en cours de réaction (cas particulier de la potentiométrie).
- **Spectrophotométrie** : Lorsque la réaction met en jeu une espèce qui absorbe des radiations (spectre visible, infra rouge ou ultraviolet), l'étude de l'absorbance de la solution permet de mesurer la concentration de cette espèce et de suivre la réaction.

On irradie avec une intensité I_0 une cuve contenant une solution d'un composé absorbant à la longueur de travail. Le faisceau lumineux traverse sur une longueur " l " la solution.

L'intensité lumineuse récupérée à la sortie de la cuve vérifie la loi de Beer-Lambert (valable pour des absorbances inférieures à environ 1,2, au-delà il n'y a plus linéarité):

$$A = DO = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

A est l'absorbance, DO la densité optique, ϵ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce et c la concentration de l'espèce. Le coefficient d'extinction molaire est une caractéristique du composé mais dépend de la longueur d'onde utilisée.

C est généralement en mol. L⁻¹, l en dm et donc ϵ en L.mol⁻¹.dm⁻¹.

➤ **Polarimétrie :**

Elle est utilisée lorsqu'il y a des composés optiquement actifs. Quand la lumière polarisée traverse une cellule de longueur l contenant un réactif optiquement actif de concentration C , le plan de polarisation de la lumière dévie d'un angle α :

$\alpha = \alpha_0 \cdot l \cdot C$; α_0 pouvoir rotatoire spécifique.

l ; longueur de porte échantillon de polarimètre

C ; concentration cherchée.