

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Polycopié de Cinétique Chimique

Cours et Exercices Corrigés

Présenté par :

Dr. Nouairi Mohammed El-Amine

Ce polycopié est destiné aux étudiants de génie des procédés

Algérie
2021

Avant –propos

Conforme aux programmes LMD (Licence-Master-Doctorat) défini par arrêté ministériel du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, ce fascicule s'adresse aux étudiants de la deuxième et la troisième année licence génie des procédés. Il est conçu de façon à aplanir au mieux les difficultés inhérentes au discours scientifique tout en conservant la rigueur nécessaire. Cet ouvrage présente l'ensemble des notions et des bases abordées en cinétique chimique durant la deuxième et la troisième année licence génie des procédés. Ainsi également, des exercices corrigés et supplémentaires sont proposés en fin du polycopié permettent à l'étudiant de tester ses connaissances et de se préparer aux partiels et aux examens.

L'objectif de ce document est de présenter à l'étudiant d'une manière didactique les bases fondamentales de la cinétique chimique et de formaliser l'étude des vitesses de réaction:

- ✓ Savoir définir les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit.
- ✓ Connaître l'influence de divers facteurs cinétiques.
- ✓ Savoir définir et déterminer l'ordre d'une réaction chimique.
- ✓ Savoir exprimer et intégrer la loi de vitesse correspondante pour des ordres simples.
- ✓ Temps de demi-réaction.
- ✓ Savoir utiliser la loi empirique d'Arrhenius, énergie d'activation.
- ✓ Les calculs sont développés en détail et agrémentés par des exercices d'application.

Note : Ce polycopié de cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement dispensé aux étudiants de la deuxième et la troisième année licence génie des procédés à l'université Mustapha Stambouli de Mascara.

Table des matières

Table des matières.....	1
-------------------------	---

Partie I

Cours

Chapitre I

Réaction Chimique Homogène

I.1	Introduction.....	6
I.2	Vitesse de réaction.....	6
I.2.1	Réaction homogène.....	7
I.2.2	Réaction simple.....	7
a)	<i>Variation des concentrations au cours du temps.....</i>	7
b)	<i>Réaction d'ordre 1.....</i>	7
c)	<i>Réaction d'ordre 2.....</i>	10
d)	<i>Réaction d'ordre 3.....</i>	12
e)	<i>Réaction d'ordre 0.....</i>	13
f)	<i>Réaction d'ordre n (avec $n \neq 1$)</i>	13
I.3	Temps de demi-réaction.....	13
I.3.1	Réaction d'ordre 1.....	13
I.3.2	Réaction d'ordre 2.....	14
I.3.3	Réaction d'ordre 3.....	14
I.3.4	Réaction d'ordre n ($n \neq 1$)	14
I.4	Détermination des ordres de réactions.....	14
I.4.1	Méthode de détermination par intégration.....	14
a)	<i>Variations des concentrations au cours du temps.....</i>	14
b)	<i>Variations des concentrations en fonction du $t_{1/2}$.....</i>	15
c)	<i>Comparaison des pourcentages de réaction.....</i>	16
I.4.2	Méthode différentielle.....	17
I.4.3	Méthode des paramètres sans dimension (méthode de Powell)	18

Chapitre II

Réactions Complexes

II.1	Introduction.....	20
II.2	Réactions opposés.....	20
II.2.1	Réaction du premier ordre.....	20
II.2.2	Réaction d'ordre 2.....	21
II.2.3	Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2.....	22
II.3	Réactions parallèles.....	22
II.3.1	Réactions jumelles.....	23
II.3.2	Réactions concurrentes.....	25
II.4	Réactions successive.....	26

Chapitre III

Nature des Réactions Élémentaires

III.1	Influence de la température sur la vitesse de la réaction.....	29
III.2	Théorie des collisions.....	30
III.2.1	Influence des concentrations.....	30
III.3	Théorie du complexe activé.....	33
III.3.1	Calcul de vitesse.....	33
III.3.2	Relation entre ΔH^\ddagger et E_a	34
a)	<i>Réaction en solution</i>	34
b)	<i>Réaction en phase gazeuse</i>	34
III.4	Théorie de Lindeman.....	35

Chapitre IV

Application de l'état Stationnaire - Réaction en Chaine

IV.1	Méthode d'approximation.....	37
IV.1.1	Principe de l'étape déterminant.....	37
IV.1.2	Principe de l'étape stationnaire.....	37
IV.2	Réactions complexes.....	37
IV.2.1	Réaction par stade.....	37
IV.2.2	Réaction en chaine.....	38
	a) <i>Initiation</i>	38
	b) <i>Propagation</i>	38
	c) <i>Rupture</i>	39

Chapitre V

Catalyse

V.1	Définition.....	40
V.2	Catalyseur homogène.....	40
V.2.1	Catalyse acido-basique.....	40
	a) <i>Mécanisme</i>	41
	b) <i>Deuxième type de réaction</i>	41
	c) <i>Cas général</i>	41
V.2.2	Réactions auto-catalytiques.....	42
V.2.3	Catalyse enzymatique.....	42
	a) <i>Détermination de la constante K_M</i>	43

Chapitre VI

Cinétique de Réaction par Conductimétrie et Polarimétrie

VI.1	Conductimétrie.....	45
VI.1.1	Conductivité équivalente.....	45
VI.1.2	Loi d'additivité de Kohlrausch.....	47
VI.1.3	Cinétique d'une réaction.....	47
VI.2	Polarimétrie.....	50
VI.2.1	Généralité.....	50
VI.2.2	Définition de l'angle de rotation.....	50
VI.2.3	Cinétique d'une réaction.....	51

Partie II

Exercices

II.1	Exercices.....	53
II.1.1	Exercice n ⁰¹	53
II.1.2	Exercice n ⁰²	53
II.1.3	Exercice n ⁰³	53
II.1.4	Exercice n ⁰⁴	54
II.1.5	Exercice n ⁰⁵	54
II.1.6	Exercice n ⁰⁶	54
II.1.7	Exercice n ⁰⁷	54
II.1.8	Exercice n ⁰⁸	55
II.1.9	Exercice n ⁰⁹	55
II.1.10	Exercice n ⁰¹⁰	55
II.1.11	Exercice n ⁰¹¹	56
II.1.12	Exercice n ⁰¹²	56
II.1.13	Exercice n ⁰¹³	56

II.2	Corrigés des exercices.....	57
II.2.1	Exercice n ⁰¹	57
II.2.2	Exercice n ⁰²	57
II.2.3	Exercice n ⁰³	58
II.2.4	Exercice n ⁰⁴	59
II.2.5	Exercice n ⁰⁵	59
II.2.6	Exercice n ⁰⁶	60
II.2.7	Exercice n ⁰⁷	61
II.2.8	Exercice n ⁰⁸	62
II.2.9	Exercice n ⁰⁹	63
II.2.10	Exercice n ⁰¹⁰	64
II.2.11	Exercice n ⁰¹¹	65
II.2.12	Exercice n ⁰¹²	65
II.2.13	Exercice n ⁰¹³	66
II.3	Exercices supplémentaires.....	67
II.3.1	Exercice n ⁰¹	67
II.3.2	Exercice n ⁰²	68
II.3.3	Exercice n ⁰³	68
II.3.4	Exercice n ⁰⁴	68
II.3.5	Exercice n ⁰⁵	69
II.3.6	Exercice n ⁰⁶	69
II.3.7	Exercice n ⁰⁷	69
II.3.8	Exercice n ⁰⁸	70

Bibliographie

Bibliographie.....	71
--------------------	----

Partie I

COURS

Chapitre I

Réaction Chimique Homogène

I.1 Introduction

En cinétique homogène, l'étude d'une réaction se ramène à la mesure d'une vitesse de réaction à différents instants. On détermine donc un nombre de mole, une concentration ou une pression partielle.

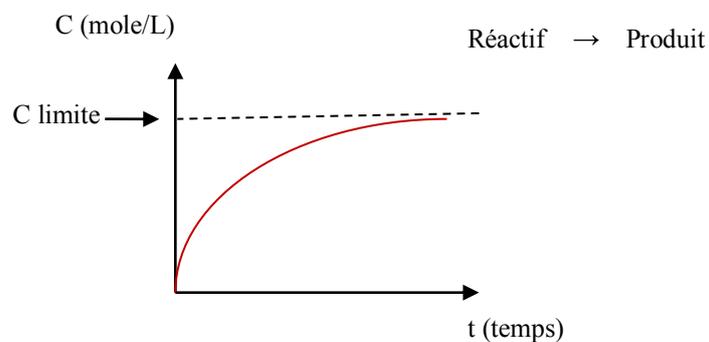


Figure I.1 : Variation de la concentration au cours du temps

I.2 Vitesse de réaction

I.2.1 Réaction homogène

Soit la réaction suivante :



a, b, c et d : coefficients stœchiométriques.

A, B sont des réactifs qui disparaissent.

C, D sont des produits qui se forment.

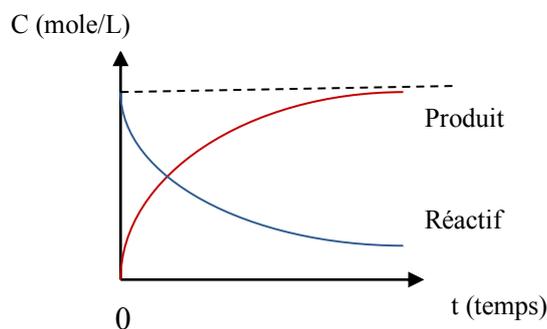


Figure I.2 : Variation de la concentration au cours du temps (Produit – Réactif)

On définit la vitesse v par :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{d[\alpha]}{dt}$$

α : degré d'avancement de la réaction en %

$$d\alpha = -\frac{1}{a} d[A] = -\frac{1}{b} d[B] = \frac{1}{c} d[C] = \frac{1}{d} d[D]$$

Les chimistes *cinéticiens* ont montrés par expérience que la vitesse v s'exprime :

$$v = k [A_i]^{n_i}$$

v : vitesse

k : constante de vitesse

$[A_i]$: concentration du réactif

n_i : ordre partiel de la réaction

$$\sum n_i = \text{ordre global}$$

L'ordre d'une réaction cinétique est purement expérimental.



$$v = k [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

n_1 et n_2 ordre partiel

L'ordre $\sum n_i$ est généralement $< 0, 3 > 0 \leq \sum n_i \leq 3$

$$n_1 + n_2 = n \text{ ordre global}$$

I.2.2 Réaction simple

a) Variation des concentrations au cours du temps

b) Réaction d'ordre 1



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

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

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln [A] = -k t + C^{te}$$

$$\text{à } t=0 \Rightarrow C^{\text{te}} = \text{Ln} [A]_0$$

$$\text{Ln} [A] = -k t + \text{Ln}[A]_0$$

$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -k t \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

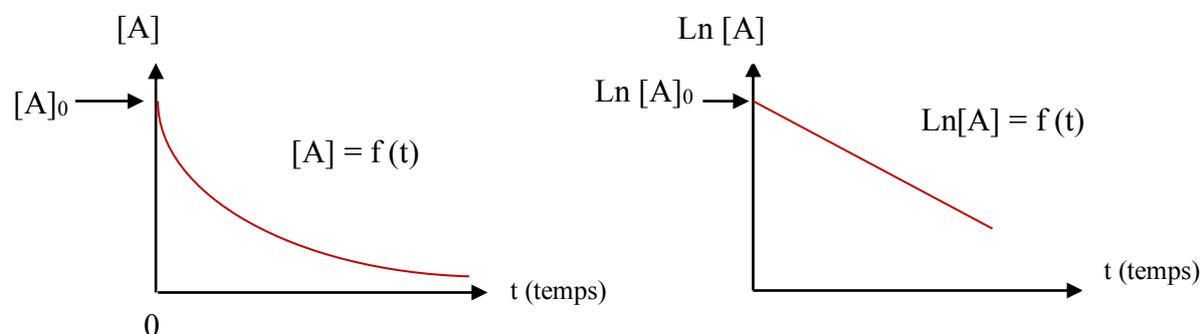


Figure I.3 : Variation de la concentration au cours du temps pour une réaction d'ordre 1

Une réaction d'ordre 1 obéit à la loi:

$$\text{Ln} [A] = -k t + \text{Ln} [A]_0$$

- Autre raisonnement :



t=0	a	0	0
t eq	a-x	x	x

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

$$\frac{d(x)}{dt} = k(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{a-x} = k dt \Rightarrow \int \frac{dx}{a-x} \int_0^t k dt, \text{ on pose } a-x = u \Rightarrow du = -dx$$

D'où :

$$\int -\frac{du}{u} = -\ln u = -\ln(a-x) \Rightarrow -\ln(a-x) = kt + \text{Cste}$$

$$\text{à } t=0 \Rightarrow x=0 \Rightarrow \text{Cste} = -\ln a$$

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a$$

$$\ln(a-x) = -kt + \ln a$$

$$\text{Ln} \frac{a-x}{a} = -kt$$

Ou encore $\text{Ln} \frac{a}{a-x} = kt$

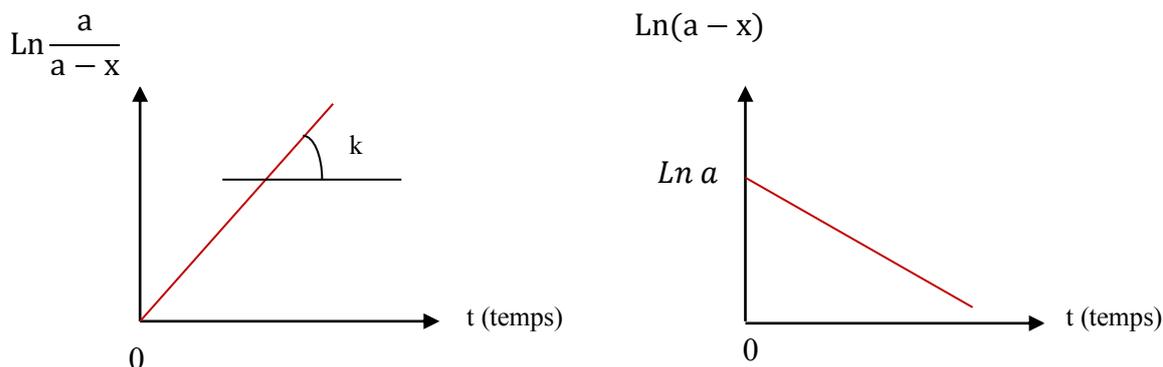


Figure I.4 : Graphe $\text{Ln} \frac{a}{a-x} = f(t)$ ou $\text{Ln}(a-x) = f(t)$

• Détermination de la constante de vitesse (k)

1) Méthode arithmétique

Tableau I.1 : Détermination de la constante de vitesse (k) par méthode arithmétique

t	t ₁	t ₂
a - x	a - x ₁	a - x ₂
$\frac{a}{a-x}$	$\frac{a}{a-x_1}$	$\frac{a}{a-x_2}$
$\text{Ln} \frac{a}{a-x}$	$\text{Ln} \frac{a}{a-x_1}$	$\text{Ln} \frac{a}{a-x_2}$
k	k ₁	k ₂

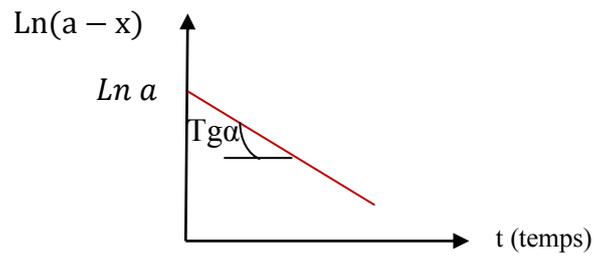
Si nous obtenons des valeurs approchées de la constante de vitesse (k) : $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx \dots$

$$k_{\text{moyenne}} = \frac{\sum k_i}{i}$$

2) Méthode graphique

$\text{Ln} \frac{a}{a-x} = kt$ et $k = \text{Tg} \alpha$

Du graphe : $\text{Ln} \frac{a}{a-x} = f(t)$ ou $\text{Ln}(a-x) = f(t)$ comme suit :

Figure I.5 : Graphe $\ln(a-x) = f(t)$

c) Réaction d'ordre 2

Deux schémas sont possibles :



$$\begin{array}{rcccl} t=0 & a & b & 0 \\ t & a-x & b-x & x \end{array}$$

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

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

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

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

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)} = \frac{A(b-x) + B(a-x)}{(a-x)(b-x)}$$

$$\frac{Ab - Ax + aB - Bx}{(a-x)(b-x)} = \frac{Ab + aB + x(-A - B)}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-x)(b-x)}$$

$$\text{D'où : } A = \frac{1}{b-a} \text{ et } B = -\frac{1}{b-a}$$

$$\frac{1}{(b-a)} \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-a)} \frac{1}{(b-x)}$$

$$\frac{1}{(b-a)} \int \frac{dx}{(a-x)} - \frac{1}{(b-a)} \int \frac{dx}{(b-x)}$$

$$\frac{1}{(b-a)} [-\ln(a-x)] - \frac{1}{(b-a)} [-\ln(b-x)] = kt + \text{Cste}$$

$$\text{Cste} = ?$$

$$x=0 \Rightarrow \frac{-\ln a}{b-a} + \frac{\ln b}{b-a} = \text{Cste}$$

d'où:

$$\text{Cste} = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b}{a}$$

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} = kt + \frac{1}{b-a} \ln \frac{b}{a}$$

$$\frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{b-x}{a-x} - \ln \frac{b}{a} \right) = kt$$

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} - \frac{1}{b-a} \ln \frac{b}{a} = kt$$

- Si A=B:



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

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d(a-x)}{(a-x)^2} = k dt$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d(a-x)}{(a-x)^2} = k dt$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d(x)}{(a-x)^2} = k dt$$

On pose $u = (a-x) \Rightarrow du = -dx \Rightarrow dx = -du$

$$\int -\frac{1}{2} \frac{du}{u^2} = \frac{1}{2u} = \frac{1}{2(a-x)}$$

$$\text{Donc : } \frac{1}{2(a-x)} = kt + \text{cste}$$

$$\text{à } t=0 \Rightarrow \frac{1}{2(a-x)} = \text{cste}$$

$$\text{à } x=0 \Rightarrow \frac{1}{2(a)} = \text{cste}$$

$$\text{Donc : } \frac{1}{2(a-x)} = kt + 2 \frac{1}{4a}$$

$$\text{D'où : } \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = kt$$

d) Réaction d'ordre 3

Trois schémas sont possibles :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^1(b-x)^1(c-x)^1$$

- Si $a = b = c$:

$$v = k(a-x)^3$$

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k dt$$

$$\text{Après intégration : } kt = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

- Si $a = b \neq c$:

$$v = k(a-x)^2(b-x)^1$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2(b-x)} = k dt$$

Après intégration :

$$kt = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(a-b)^2} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right)$$

- Si $a \neq b \neq c$:

$$v = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

$$\frac{dx}{(b-x)(c-x)} = k dt$$

$$\text{Après intégration : } kt = \frac{-1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \left[(b-c) \ln \frac{a}{a-x} + (c-a) \ln \frac{b}{b-x} + (a-b) \ln \frac{c}{c-x} \right]$$

e) Réaction d'ordre 0

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

$$\frac{dx}{dt} = k \Rightarrow dx = k dt \Rightarrow \int dx = \int k dt \Rightarrow x = kt + cste$$

$$Cste \text{ lorsque } t=0 \Rightarrow x = 0 \Rightarrow x = kt$$

f) Réaction d'ordre n (avec n ≠ 1)

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

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

Après intégration :

$$kt = \frac{1}{n-1} ([A]^{1-n} - [A]_0^{1-n})$$

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

I.3 Temps de demi-réaction

On appelle un temps de demi-réaction ou période, le temps au bout duquel, il ne reste plus que la moitié des réactifs ou encore, il s'est formé la moitié du produit.

I.3.1 Réaction d'ordre 1

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$\text{Où : } \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} \text{ (s, min, h, j)}$$

I.3.2 Réaction d'ordre 2

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = kdt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

I.3.3 Réaction d'ordre 3

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^3} = kdt$$

Après intégration :

$$kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$$

$$\text{Où : } kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$$

$$kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

$$\text{Où : } t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$$

I.3.4 Réaction d'ordre n (n ≠ 1)

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

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = kdt \Rightarrow kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

I.4 Détermination des ordres de réactions**I.4.1 Méthode de détermination par intégration****a) Variations des concentrations au cours du temps**

$$t_i \Rightarrow [A_i] \text{ c'est-à-dire } a-x_i$$

$$t_1 \Rightarrow a-x_1 \quad k_1$$

$$t_2 \Rightarrow a-x_2 \quad k_2$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$t_i \Rightarrow a-x_i \quad k_i$$

$$\text{Si : } k_1 \approx k_2 \approx \dots \approx k_i \rightarrow n=1$$

b) Variations des concentrations en fonction du $t_{1/2}$

D'une façon général, lorsque $n \neq 1$:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k [A]_0^{n-1}}$$

Concentration initiale : $[A]_0 = a$

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)a^{n-1}} = \underbrace{\ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}}_k + \ln \frac{1}{a^{n-1}}$$

On pose : $\ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} = k$

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = k - \ln a^{n-1} = k - (n-1) \ln a$$

On trace le graphe $\ln t_{1/2} = f(\ln a)$

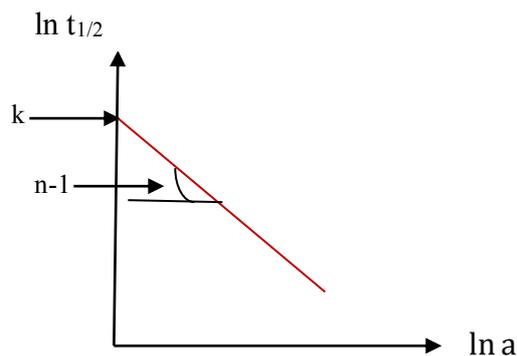


Figure I.6 : Graphe $\ln t_{1/2} = f(\ln a)$

Comment détermine t'on les $\ln t_{1/2}$ en fonction des $[A]_0 = a$?

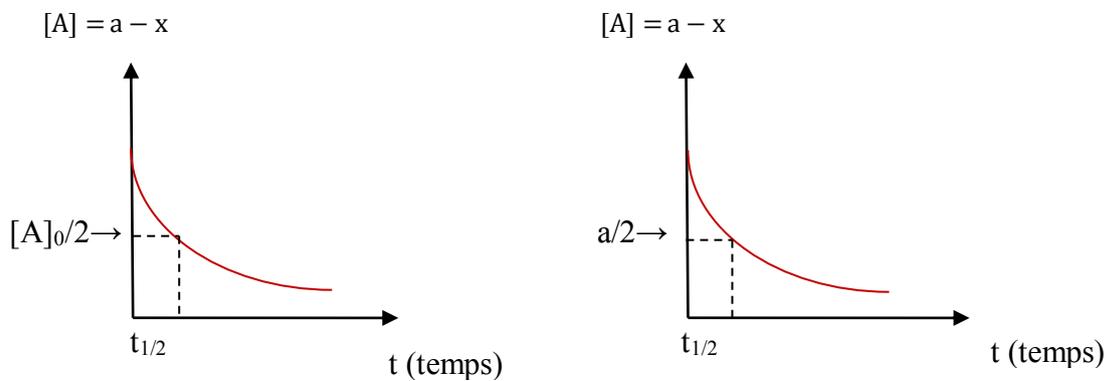


Figure I.7 : Détermination de $\ln t_{1/2}$ en fonction des concentrations initiales $[A]_0$

De la courbe $t_{1/2}$ en fonction de $\ln a$, on détermine $\text{tg}\alpha = n-1 \rightarrow n = \text{tg}\alpha + 1$.

Par extrapolation, on détermine $k = \ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}$ et de suite, on calcul la constante de vitesse (k).

c) Comparaison des pourcentages de réaction

On détermine théoriquement les ordres : 1, 2 et 3 par les rapports suivants :

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} \quad \frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} \quad \frac{t_{1/3}}{t_{1/4}}$$

En suite on dresse un tableau et on pourra déterminer l'ordre de la réaction par comparaison aux valeurs trouvées expérimentalement comme suit :

Tableau I.2 : Détermination de l'ordre de réaction par comparaison aux valeurs trouvées expérimentalement

t (%)	Ordre 1	Ordre 2	Ordre 3
$t_{1/2}$	$\frac{1}{k} \ln 2$	$\frac{1}{k a}$	$\frac{3}{2 k a^2}$
$t_{1/3}$	$\frac{1}{k} \ln \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2 k a}$	$\frac{5}{8 k a^2}$
$t_{1/4}$	$\frac{1}{k} \ln \frac{4}{3}$	$\frac{1}{3 k a}$	$\frac{7}{18 k a^2}$
$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	2,41	3	3,86
$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	1,71	2	2,40
$\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}}$	1,41	1,5	1,61

$t_{1/3} \Rightarrow$ le 1/3 de la réaction qui s'est produit $x \Rightarrow t_{1/3}$, $a-x = [A]$, $a = [A]_0 = \frac{3}{3}$

$$[A] = \frac{3}{3} - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} [A]_0$$

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{2}{3}[A]_0} = k t_{1/3} \Rightarrow \ln \frac{3}{2} = k t_{1/3} \Rightarrow t_{1/3} = \frac{1}{k} \ln \frac{3}{2}$$

$$\bullet \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t \Rightarrow \frac{1}{\frac{2}{3}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/3} \Rightarrow \frac{3}{2[A]_0} - \frac{1}{2[A]_0} = \frac{1}{2[A]_0} = k t_{1/3}$$

$$\bullet \quad k t = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) \quad \text{et} \quad [A] = \frac{2}{3} [A]_0 \Rightarrow k t_{1/3} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\left(\frac{2}{3}[A]_0\right)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) \Rightarrow k t_{1/3} =$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{9}{4} \frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) \Rightarrow k t_{1/3} = \frac{1}{2} \left[\frac{5}{4} \frac{1}{[A]_0^2} \right] \Rightarrow k t_{1/3} = \frac{5}{8} \frac{1}{[A]_0^2} \Rightarrow t_{1/3} = \frac{5}{8 k a^2}$$

$$\bullet [A] = \frac{3}{4} [A]_0 \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{\frac{3}{4}[A]_0} = kt_{1/4} \Rightarrow kt_{1/4} = \ln \frac{4}{3} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3}$$

On détermine l'ordre de la façon suivante:

Solution : 10^{-3} mol/L

Valeurs expérimentales :

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2,51$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = 1,73$$

$$\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}} = 1,40$$

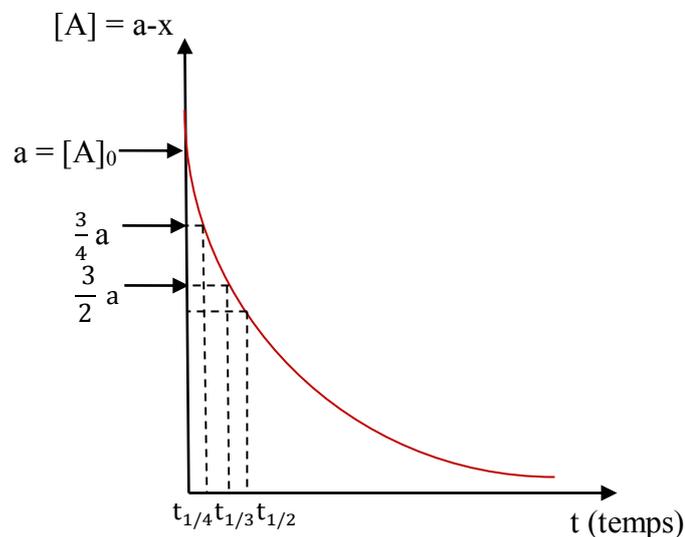


Figure I.8 : Détermination de l'ordre de réaction par méthode d'intégration

I.4.2 Méthode différentielle

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^n \Rightarrow v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

On détermine à chaque instant t_i la vitesse (v_i) pour une valeur x_i :

$$\left. \begin{array}{l} t_1 \Rightarrow v_1 = k(a-x_1)^n \\ t_2 \Rightarrow v_2 = k(a-x_2)^n \end{array} \right\} \longrightarrow \begin{array}{l} \ln v_1 = \ln k + n \ln(a-x_1) \quad (1) \\ \ln v_2 = \ln k + n \ln(a-x_2) \quad (2) \end{array}$$

$$t_i \Rightarrow v_i = k(a-x_i)^n$$

$$(2) - (1) \Rightarrow \ln v_2 - \ln v_1 = n[\ln(a - x_2) - \ln(a - x_1)] \Rightarrow n = \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{\ln(a - x_2) - \ln(a - x_1)} = \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{(a - x_2)}{(a - x_1)}}$$

Connaissant la vitesse (v), on trace le graphe $\ln v = f(\ln a - x)$; on obtient une droite $y = ax + b$ et on détermine l'ordre n comme étant la tangente α ($\text{tg} \alpha$) où la pente de cette droite.

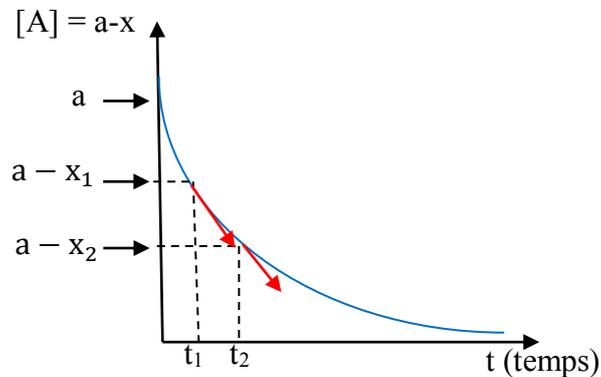


Figure I.9 : Détermination de l'ordre de la réaction par méthode différentielle

I.4.3 Méthode des paramètres sans dimension (méthode de Powell)

Considérons une réaction d'ordre n , tel que la vitesse :

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^n \Rightarrow -\frac{d(a-x)}{(a-x)^n} = k dt \Rightarrow \int \frac{dx}{(a-x)^n} = \int k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$$

$$a-x = C, a = C_0, \alpha = \frac{C}{C_0} \Rightarrow a-x = \alpha a$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(\alpha a)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt \Rightarrow \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{a^{n-1}} \frac{1}{\alpha^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = \frac{1}{n-1} \frac{1}{a^{n-1}} \left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - 1 \right]$$

$$\Rightarrow kt = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} [\alpha^{1-n} - 1]$$

$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1) kt a^{n-1}$$

$$\text{On pose } \tau = k(a^{n-1})t \Rightarrow \alpha^{n-1} - 1 = (n-1)\tau$$

- Si $n = 0$ (réaction n'ayant pas d'ordre) $\Rightarrow \alpha^{-1} = -\tau_0$ où $\tau_0 = -(\alpha - 1)$
- Si $n = 1$ \Rightarrow (réaction du premier ordre) $\Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = kt$

$$\Rightarrow \begin{cases} \tau_1 = kt \\ \ln \frac{1}{\alpha} = \tau_1 \end{cases}$$

- Si $n = 2$ $\Rightarrow \tau_2 = k a t \Rightarrow kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \Rightarrow k a t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \Rightarrow \tau_2 = \frac{1}{\alpha} - 1$

- Si $n = 3$ $\Rightarrow kt = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right], \tau = k a^2 t \Rightarrow \tau_3 = \frac{1}{2} \left[\frac{a^2}{(a-x)^2} - 1 \right]$

$$\Rightarrow t_3 = \frac{1}{2} \left[\frac{a^2}{\alpha^2 a^2} - 1 \right] \Rightarrow t_3 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\alpha^2} - 1 \right] \Rightarrow 2t_3 = \frac{1}{\alpha^2} - 1$$

On dresse un tableau contenant les différentes valeurs de α où $0 \leq \alpha \leq 1$ et pour la détermination de l'ordre de la réaction, on trace le graphe $\alpha = f(\ln t)$, on obtient donc quatre courbes théoriques.

D'un autre côté, on trace le graphe $\alpha = f(\ln t)$ et par superposition au graphe théorique, on pourra déterminer l'ordre de la réaction.

Par exemple :

- Si $n = 1 \Rightarrow t = k t \Rightarrow \ln t = \ln k + \ln t$
- Si $n = 2 \Rightarrow t = k a t \Rightarrow \ln t = \ln k a + \ln t$

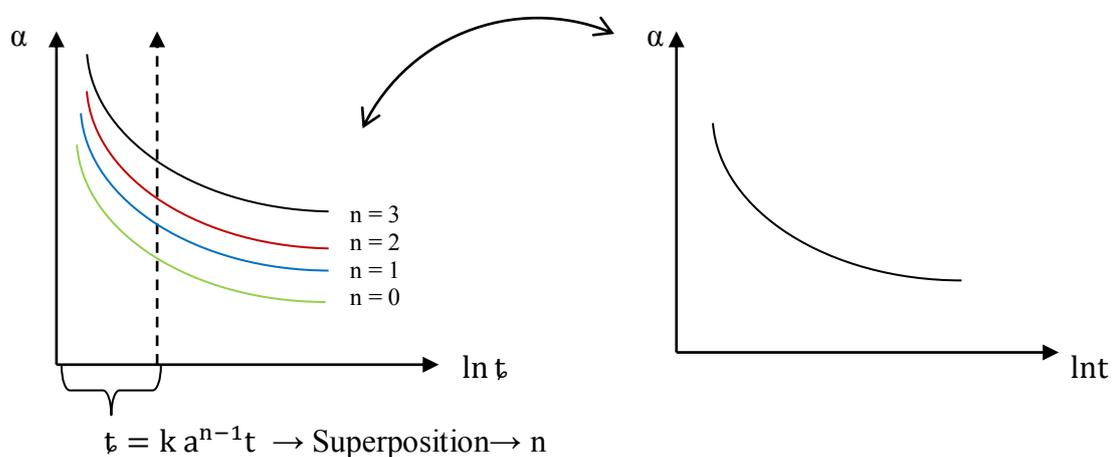


Figure I.10 : Détermination de l'ordre de réaction par méthode de Powell

Chapitre II

Réactions Complexes

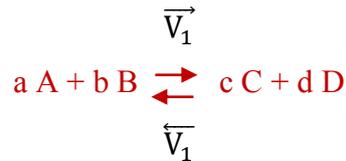
II.1 Introduction

Il existe trois groupes de réactions complexes :

- Réactions opposés où réversibles
- Réactions parallèles
- Réactions successives

II.2 Réactions opposés

Considérons la réaction suivante :



$$\vec{V}_1 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

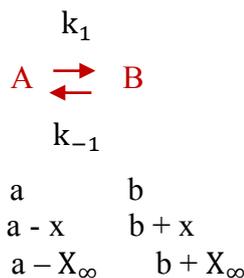
$$\vec{V}_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$\bar{V}_1 = k_{-1} [C]^c [D]^d$$

à l'équilibre : $\vec{V}_1 = \bar{V}_1 \Rightarrow k_1 [A]^a [B]^b = k_{-1} [C]^c [D]^d \Rightarrow \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_{-1}} = k$: constante d'équilibre.

II.2.1 Réaction du premier ordre

Soit la réaction suivante :



$$v_1 = k_1 (a - x) = -\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$v_{-1} = k_{-1} (b + x) = +\frac{d(b + x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$v_1 - v_{-1} = k_1 (a - x) - k_{-1} (b + x)$, v est la vitesse quelque soit t

à l'équilibre : $v = 0 \Rightarrow v_1 = v_{-1}$

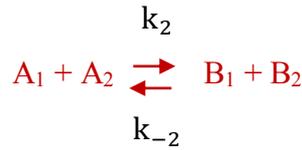
$$k_1 (a - X_{\infty}) - k_{-1} (b + X_{\infty}) = 0$$

$$k_1(a - X_\infty) = k_{-1}(b + X_\infty) \Rightarrow k_{-1} = \frac{k_1(a - X_\infty)}{(b + X_\infty)} \rightarrow v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1} \frac{a - X_\infty}{b + X_\infty} (b + x)$$

- Si $b = 0$ ($[B]_0 = 0$)

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1} \frac{a - X_\infty}{b + X_\infty} x$$

II.2.2 Réaction d'ordre 2



à $t = 0$	a	a	0	0
à t	$a - X$	$a - x$	x	x
à l'équilibre	$a - X_\infty$	$a - X_\infty$	X_∞	X_∞

$$v = k_2[A_1][A_2] - k_{-2}[B_1][B_2] \Rightarrow v = k_2(a - x)^2 - k_{-2} x^2$$

$$\text{à l'équilibre : } v = 0 \Rightarrow v = k_2(a - X_\infty)^2 - k_{-2} X_\infty^2 = 0 \Rightarrow k_{-2} = \frac{k_2(a - X_\infty)^2}{X_\infty^2}$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2 - \frac{k_2(a - X_\infty)^2}{X_\infty^2} x^2$$

Après l'intégration, on obtient :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{a(2X_\infty - a)}{X_\infty^2} (X_\infty - x) \left[\frac{aX_\infty}{2X_\infty - a} \right] v = k(a - x)(b - x)$$

$$\text{avec : } k = k_2 \frac{a(2X_\infty - a)}{X_\infty^2}, a = X_\infty \text{ et } b = \frac{aX_\infty}{2X_\infty - a}$$

$$t = \frac{X_\infty}{2k_2 a (a - X)} \ln \frac{x(a - 2X_\infty) + aX_\infty}{a(X_\infty - x)}$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k(X_\infty - x) \left[\frac{aX_\infty}{2X_\infty - a} - x \right]$$

La courbe de vitesse obtenue est une parabole : X_∞ $\frac{aX_\infty}{2X_\infty - a}$

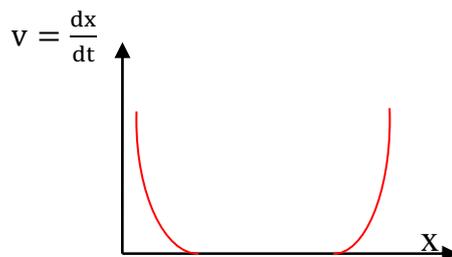
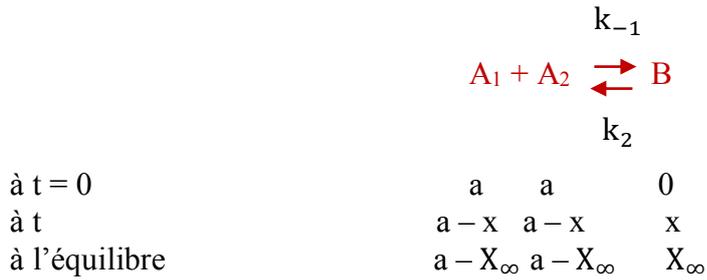


Figure II.1 : La courbe de vitesse

II.2.3 Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2



$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k_{-1}x$$

$$\text{à l'équilibre : } \frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow k_2(a - X_\infty)^2 - k_{-1}X_\infty = 0$$

$$k_{-1} = \frac{k_2(a - X_\infty)^2}{X_\infty}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - \frac{k_2(a-X_\infty)^2}{X_\infty}x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_2\left[(a-x)^2 - \frac{(a-X_\infty)^2}{X_\infty}x\right]$$

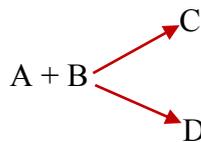
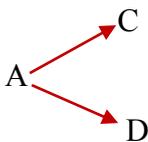
Après l'intégration on obtient :

$$t = \frac{X_\infty}{k_2(a^2 - X_\infty^2)} \ln \frac{X_\infty(a^2 - X_\infty x)}{a^2(X_\infty - x)}$$

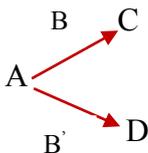
II.3 Réactions parallèles

Dans ces réactions parallèles, on distingue deux types de réactions :

- Réactions jumelles :

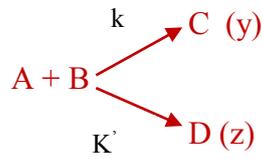


- Réactions concurrentes :



II.3.1 Réactions jumelles

Soit la réaction globale suivante :



à t = 0	A	B	C	D	
	a	b	0	0	
à t	a-x	b-x	y	z	[x = y + z]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{dy}{dt} = k(a-x)^m (b-x)^n, \text{ m et n : ordres partiels}$$

$$\frac{dz}{dt} = k'(a-x)^{m'} (b-x)^{n'}, \text{ m' et n' : ordres partiels}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^m (b-x)^n + k'(a-x)^{m'} (b-x)^{n'}$$

Pour résoudre ces équations, il suffit de calculer : $\frac{dy'}{dx} = ?$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{k(a-x)^m (b-x)^n}{k(a-x)^m (b-x)^n + k'(a-x)^{m'} (b-x)^{n'}}$$

Donc, on détermine le rapport des deux constantes de vitesse :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k}{k + k' \frac{(a-x)^{m'} (b-x)^{n'}}{(a-x)^m (b-x)^n}}$$

- Si $m \neq m'$ et $n \neq n'$ } $m + n = \alpha$
- a = b } $m' + n' = \beta$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k}{k + k' \frac{(a-x)^{m'+n'}}{(a-x)^{m+n}}} = \frac{k}{k + k'(a-x)^{\beta-\alpha}}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{1 + \frac{k'}{k} (a-x)^{\beta-\alpha}}$$

Supposons que : $\beta - \alpha = 1$ et $\frac{k'}{k} = r$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{1+r(a-x)} \Rightarrow dy = \frac{dx}{1+r(a-x)} \Rightarrow \int dy = \int \frac{dx}{1+r(a-x)}$$

D'où :

$$y = \int \frac{dx}{1+r(a-x)}, \text{ on pose : } u = 1+r(a-x) \Rightarrow du = -r dx \Rightarrow dx = \frac{du}{-r}$$

$$y = \int -\frac{du}{ru} = -\frac{1}{r} \ln u + Cste \Rightarrow y = -\frac{1}{r} \ln[1+r(a-x)] + Cste$$

$$\text{à } x=0, y=0 \Rightarrow Cste = \frac{1}{r} \ln(1+ra)$$

D'où :

$$y = -\frac{1}{r} \ln[1+r(a-x)] + \frac{1}{r} \ln(1+ra)$$

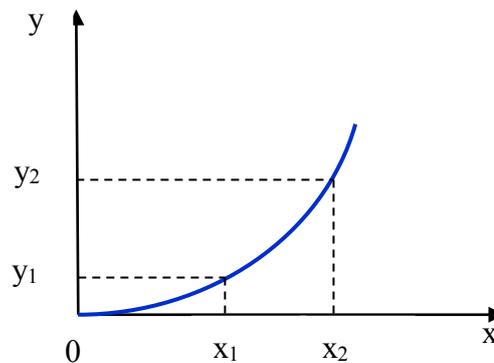
- Détermination de k et k' :

Tangente à l'origine :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1}{r} \frac{-r}{1+r(a-x)} = \frac{1}{1+r(a-x)}$$

$$x=0 \Rightarrow \text{pente} \Rightarrow = \frac{1}{1+ra}, r = \frac{k'}{k}$$

a : concentration initiale



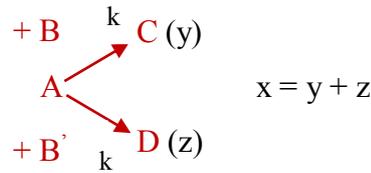
- Supposons que : $m = m'$ et $n = n'$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k(a-x)^m (b-x)^n}{k(a-x)^m (b-x)^n + k'(a-x)^m (b-x)^n} \Rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{k}{k+k'} = \frac{1}{1+r}$$

- Supposons que : $\beta = 2$ et $\alpha = 1, r' = \frac{k'}{k}$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) + k'(a-x)^2 \Rightarrow kt = \ln \frac{1+r(a-x)}{\left(\frac{1}{a}+r\right)(a-x)}$$

II.3.2 Réactions concurrentes



à t = 0	A	B	B'	C	D
	a	b	b'		
à l'équilibre	a-x			y	z

- Suivant C (y) :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = k(a-x)^n(b-y)^m \\ \frac{dz}{dt} = k'(a-x)^{n'}(b'-z)^{m'} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n(b-y)^m + k'(a-x)^{n'}(b'-z)^{m'}$$

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{k'}(a-x)^{n-n'} \frac{(b-y)^m}{(b'-z)^{m'}}$$

1. Premier cas : n = n' et m = m' = 1

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{k'} \frac{b-y}{b'-z} \Rightarrow \frac{dy}{b-y} = \frac{k}{k'} \frac{dz}{b'-z}$$

$$\int \frac{dy}{b-y} = \frac{k}{k'} \int \frac{dz}{b'-z} \Rightarrow -\ln(b-y) + cste = -\frac{k}{k'} \ln(b'-z)$$

à t = 0 ⇒ y = 0 et z = 0

$$-\ln b + cste = -\frac{k}{k'} \ln b' \Rightarrow cste = -\frac{k}{k'} \ln b' + \ln b$$

$$-\ln(b-y) + \frac{k}{k'} \ln b' + \ln b = -\frac{k}{k'} \ln(b'-z)$$

$$\ln(b-y) - \frac{k}{k'} \ln b' + \ln b = \frac{k}{k'} \ln(b'-z) \Rightarrow \left[\ln \frac{b}{b-y} = \frac{k}{k'} \ln \frac{b'}{b'-z} \right]$$

2. Deuxième cas : n = n' et m = m' = 2

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{k'} \frac{(b-y)^2}{(b'-z)^2} \Rightarrow \frac{dy}{(b-y)^2} = \frac{k}{k'} \frac{dz}{(b'-z)^2} \Rightarrow \frac{1}{b-y} + cste = \frac{k}{k'} \frac{1}{b'-z}$$

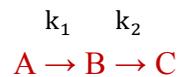
à $t = 0 \rightarrow y = 0$ et $z = 0$

$$+\frac{1}{b} + \text{cste} = +\frac{k}{k'} \frac{1}{b'} \Rightarrow \text{cste} = \frac{k}{k'} \frac{1}{b'} - \frac{1}{b}$$

$$\frac{1}{b-y} + \frac{k}{k'} \frac{1}{b'} - \frac{1}{b} = \frac{k}{k'} \frac{1}{b'-z}$$

$$\left(\frac{1}{b-y} - \frac{1}{b} \right) = \frac{k}{k'} \left(\frac{1}{b'-z} - \frac{1}{b'} \right)$$

II.4 Réactions successives



à $t = 0$

a 0 0

à t

a-x y z tel que : $x = y + z$

$$A: -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt \Rightarrow -\ln[A] = k_1 t + \text{cste}$$

$$t = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \Rightarrow -\ln[A] = k_1 t - \ln[A]_0 \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$$

$$\text{Où : } \frac{[A]_0}{[A]} = e^{k_1 t} \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow a - x = a e^{-k_1 t}$$

$$B: \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 y \text{ et } x = y + z \Rightarrow y = x - z$$

$$C: \frac{d[C]}{dt} = k_2[B], \frac{dz}{dt} = k_2 y \Rightarrow \frac{dz}{dt} = k_2(x - z) = k_2 x - k_2 z \Rightarrow \frac{dz}{dt} + k_2 z = k_2 a(1 - e^{-k_1 t})$$

Résolution de l'équation différentielle : $F = f(t)$

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = 0 \Rightarrow z = F e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{dF}{dt} = e^{-k_2 t} \cdot k_2 F e^{-k_2 t} \Rightarrow e^{-k_2 t} \left(\frac{dF}{dt} - k_2 F \right) + k_2 F e^{-k_2 t} = k_2 a(1 - e^{-k_1 t})$$

D'où :

$$e^{-k_2 t} \frac{dF}{dt} - k_2 F e^{-k_2 t} + k_2 F e^{-k_2 t} = 0 \Rightarrow e^{-k_2 t} \frac{dF}{dt} = k_2 a(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\frac{dF}{dt} = k_2 a (1 - e^{-k_1 t}) e^{k_2 t} \Rightarrow k_2 a (e^{k_2 t} - e^{-(k_1 - k_2)t})$$

La résolution de cette équation donne :

$$F = a \left[e^{k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-(k_1 - k_2)t} + \text{cste} \right] \Rightarrow z = a e^{-k_2 t} \left[e^{k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-(k_1 - k_2)t} + \text{cste} \right]$$

$$z = F e^{-k_2 t} \Rightarrow z = a e^{-k_2 t} \left[e^{k_2 t} + \frac{k_2 e^{-(k_1 - k_2)t} + (k_1 - k_2) \text{cste}}{k_1 - k_2} \right]$$

$$z = a e^{-k_2 t} \left[e^{k_2 t} + \frac{k_2 e^{-(k_1 - k_2)t} + C'}{k_1 - k_2} \right] \Rightarrow z = a \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} e^{+k_2 t} e^{-k_2 t} + C' e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

$$z = a \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} e^{+k_2 t} e^{-k_2 t} + C' e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right] \Rightarrow z = a \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} + C' e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

$C' = ?$

$$\text{à } t = 0 \rightarrow z = 0 \Rightarrow 0 = \left(1 + \frac{k_2 + C'}{k_1 - k_2} \right) \text{ et } C' = -k_1$$

$$\text{Donc : } z = a \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

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

$$y = x - z = a \left[1 - e^{-k_1 t} - 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

$$y = x - z = a \left[\frac{-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

$$y = \frac{a k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

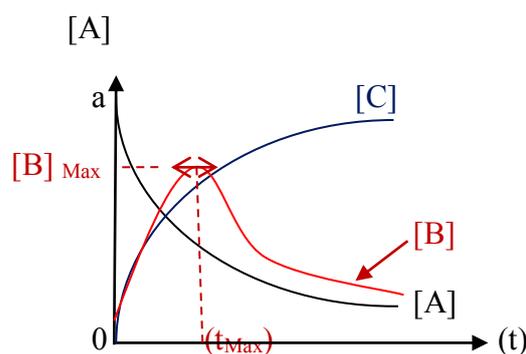


Figure II.2 : Graphe : $[A] = f(t)$ d'une réaction successive

Maximum pour le corps B $\rightarrow ([B]_{\text{Max}}, t_{\text{Max}})$

B \Rightarrow y, il faut que : $\frac{dy}{dt} = 0$

$$y = \frac{a k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

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

$$\frac{dy}{dt} = 0 \Rightarrow -k_2 e^{-k_2 t_{\text{Max}}} + k_1 e^{-k_1 t_{\text{Max}}} = 0 \Rightarrow k_2 e^{-k_2 t_{\text{Max}}} = +k_1 e^{-k_1 t_{\text{Max}}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-k_1 t_{\text{Max}}}}{e^{-k_2 t_{\text{Max}}}} \Rightarrow t_{\text{Max}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$[B]_{\text{Max}}$ sera calculé en remplaçant t par t_{Max}

$$[B]_{\text{Max}} = ?$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 [A] = k_2 [B]_{\text{Max}} \Rightarrow [B]_{\text{Max}} = \frac{k_1}{k_2} [A] \Rightarrow [B]_{\text{Max}} = a \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t_{\text{Max}}}$$

$$\Rightarrow [B]_{\text{Max}} = a \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}}$$

$$\Rightarrow [B]_{\text{Max}} = \frac{k_1}{k_2} a \left[e^{-\ln \frac{k_2}{k_1}} \right]^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} = \frac{k_1}{k_2} a e^{(\ln \frac{k_1}{k_2}) \frac{k_1}{k_2 - k_1}}$$

$$\Rightarrow [B]_{\text{Max}} = \frac{k_1}{k_2} a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}}$$

$$\Rightarrow [B]_{\text{Max}} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} + 1$$

$$\Rightarrow [B]_{\text{Max}} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1 + k_1 - k_1}{k_2 - k_1}}$$

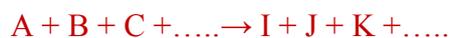
$$\Rightarrow [B]_{\text{Max}} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Chapitre III

Nature des Réactions Élémentaires

III.1 Influence de la température sur la vitesse de la réaction

Soit la réaction :



$$v = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma \dots$$

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$: Ordres partiels de la réaction

- Si $\alpha = \beta = 1$



$$v = k [A] [B] \Rightarrow \begin{cases} \text{à } t_1^0 \Rightarrow v_1 = k_1 [A] [B] \\ \text{à } t_2^0 \Rightarrow v_2 = k_2 [A] [B] \end{cases}$$

Arrhenius a montré que la constante k varie exponentiellement :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (A : \text{facteur de fréquence})$$

Dans notre cas :

$$A = k_0 \Rightarrow k = k_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Si on trace le profil énergétique de la réaction :

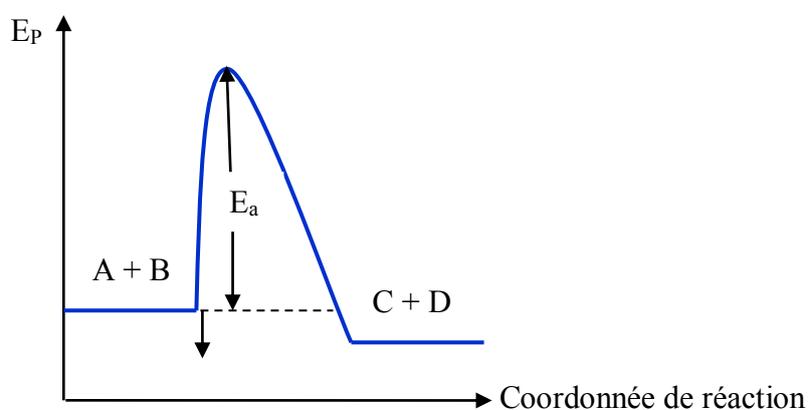


Figure III.1 : Profil énergétique de la réaction ($E_p = f(\text{Coordonnée de réaction})$)

Pour déterminer l'énergie d'activation E_a , on fait plusieurs manipulations à différentes températures et on trace la courbe $\text{Ln}k = f(1/t)$.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \Rightarrow \text{Ln}k = \text{ln}k_0 - \frac{E_a}{kT}$$

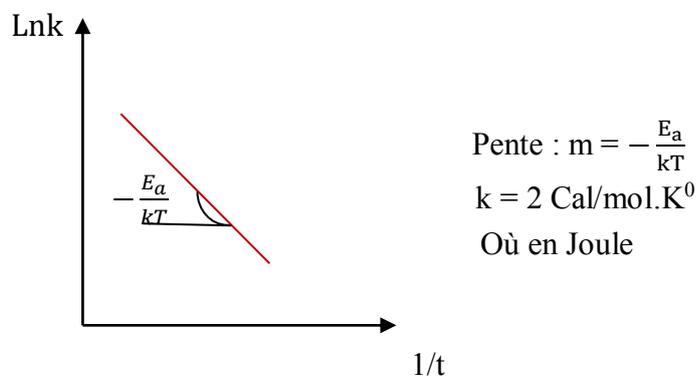
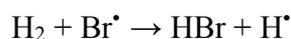


Figure III.2 : Détermination de l'énergie d'activation E_a à partir de la courbe $\text{Ln}k = f(1/t)$

III.2 Théorie des collisions

III.2.1 Influence des concentrations

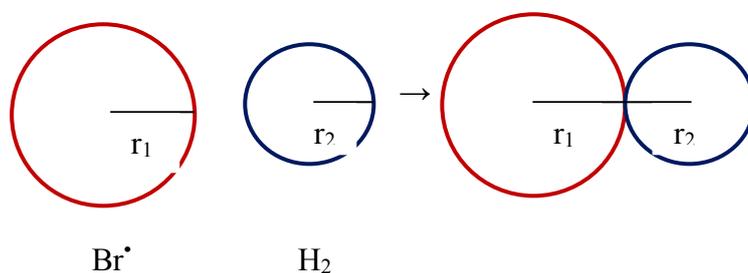
Soit la réaction en phase gazeuse:



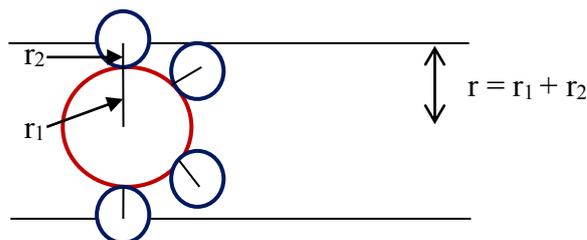
Supposant que ces molécules où atomes sont sphériques :

$\text{Br}^* \Rightarrow$ rayon r_1
 $\text{H}_2 \Rightarrow$ rayon r_2

} \Rightarrow Il n'y a pas de collision lorsque : $r_1 + r_2 = r$ (choc entre les deux molécules)



Si on veut savoir le nombre de collision (de choc), on les détermine dans un volume V en cm^3 par unité de temps.



Calculons le nombre de molécules de H_2 dans un volume V en cm^3 pendant une seconde.

Supposant que les molécules se déplacent avec une vitesse v_m . Pendant une seconde, la distance parcourue (x) sera : $x = v_m \cdot t$

$n_{H_2} = ?$

$$[H_2] = \frac{n_{H_2}}{\frac{V}{1000}} = \frac{\frac{n_{H_2}}{N}}{\frac{V}{1000}} \Rightarrow n_{H_2} = \frac{[H_2] N V}{1000}$$

$$V : \text{volume du cylindre } (\pi r^2 v_m) \Rightarrow n_{H_2} = \frac{[H_2] N \pi r^2}{1000} v_m$$

Pour avoir le nombre de collision total par rapport au nombre total d'atome de Br :

$$Z = n_{H_2} n_{Br \cdot}$$

$$n_{Br \cdot} = ? \quad [Br \cdot] = \frac{n}{V} = \frac{\frac{n}{N}}{\frac{V}{1000}} \quad (V \text{ en litre})$$

$$\text{Si } V = 1L \Rightarrow [Br \cdot] = \frac{n}{N} \Rightarrow Z = \frac{[H_2] N \pi r^2 v_m}{1000} N [Br \cdot]$$

$$Z = \frac{N^2 \pi r^2 v_m}{1000} [H_2] [Br \cdot]$$

Z : nombre de collision par seconde relatif au nombre de molécules.

$$v = \frac{Z}{N} = \frac{N \pi r^2 v_m}{1000} [H_2] [Br \cdot] = k[H_2] [Br \cdot], \text{ avec } k = \frac{N \pi r^2 v_m}{1000}$$

$\frac{Z}{N}$: la vitesse de collision par unité de temps.

On remarque qu'il y'a une influence des concentrations dans les vitesses de collision.

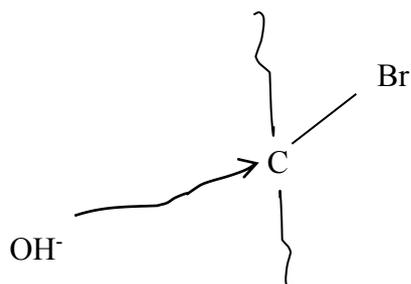
Pratiquement les résultats trouvés de la vitesse sont toujours inférieurs à ceux de la théorie :

Vitesse pratique < vitesse théorique

L'explication revient au faite que :

- E_a est satisfaisante
- Pas d'encombrement stérique (facteur stérique)

Exemple: $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$



L'attaque de OH^- du côté opposé à Br \rightarrow choc efficace

Si OH^- attaque du côté du Br \rightarrow choc inefficace

- **Facteur stérique**

Généralement les molécules ne sont pas sphériques, de ce fait on introduit un facteur P, appelé facteur d'HINSHELWOOD.

$$0 \leq P \leq 1$$

molécule sphérique



$$Z = k [A] [B]$$

$$Z'P = Z$$

Où généralement :

$$v = P Z \text{ et } v = \frac{Z}{N}$$

molécule non sphérique



$$Z' = k' [A] [B]$$

III.3 Théorie du complexe activé

Soit deux molécules A et B qui donnent des produits C et D, le passage de A + B vers C + D ne se fait pas directement, il passe par état de transition où intermédiaire.

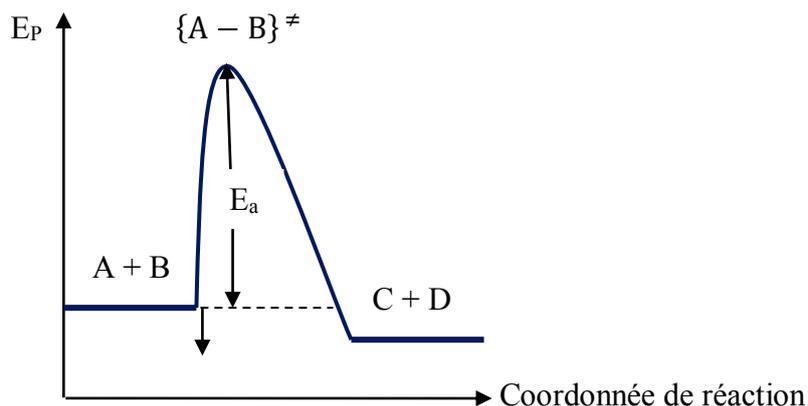
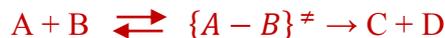


Figure III.3 : Profil énergétique du complexe activé ($E_p = f(\text{Coordonnée de réaction})$)

$K^\ddagger = \frac{[\{A-B\}^\ddagger]}{[A][B]}$ → Cette théorie du complexe activé est appelée théorie d'Eyring

III.3.1 Calcul de vitesse

$$v = m [\{A - B\}^\ddagger]$$

m: Constante de vitesse du complexe activé.

$$v = m K^\ddagger [A][B] = k [A][B]$$

$$\text{Avec } k = m K^\ddagger$$

$$m = \frac{RT}{Nh} \text{ (m est calculée à partir de la mécanique statistique)}$$

$$\left. \begin{array}{l} R : \text{ constante des gaz parfaits} \\ N : \text{ nombre d'Avogadro} \end{array} \right\} \frac{R}{N} = k_B : \text{ Constante de Boltzmann}$$

T : température

h : constante de Planck

$$\text{D'où : } m = k_B \frac{T}{h}, \text{ donc } k = k_B \frac{T}{h} K^\ddagger$$

Pour qu'une réaction chimique se fasse, il faut que $\Delta G^\ddagger < 0$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \Rightarrow K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \text{ et } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\text{D'où : } K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \Rightarrow k = \underbrace{k_B \frac{T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}}_{k_0} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \Rightarrow k = k_0 e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

À différentes températures, on trace donc : $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$

On obtient une droite avec une pente $-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_0$:

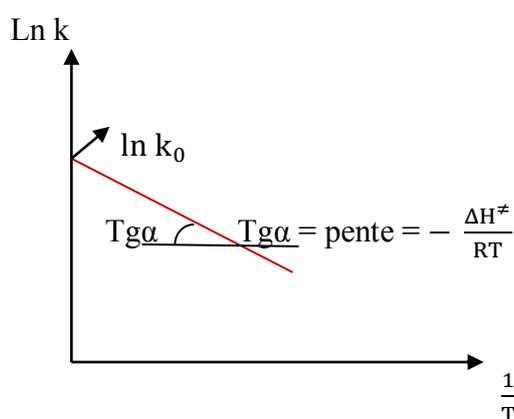


Figure III.4 : Graphe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$$k = k_0 e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = k_B \frac{T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

III.3.2 Relation entre ΔH^\ddagger et E_a

a) Réaction en solution

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

b) Réaction en phase gazeuse

$$\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$$

$$k = k_B \frac{T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} e^n = k_B \frac{T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ avec } A = k_B \frac{T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

On trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow$ la pente $-\frac{E_a}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$

En phase liquide $\Rightarrow n=1$

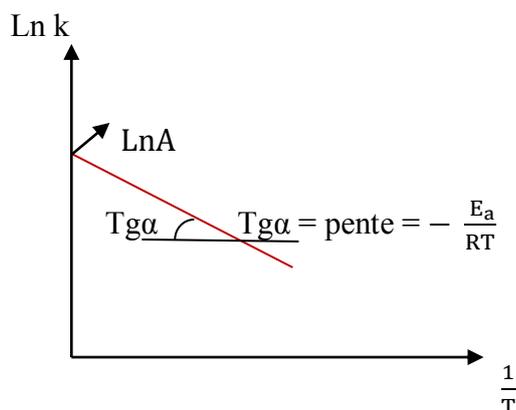
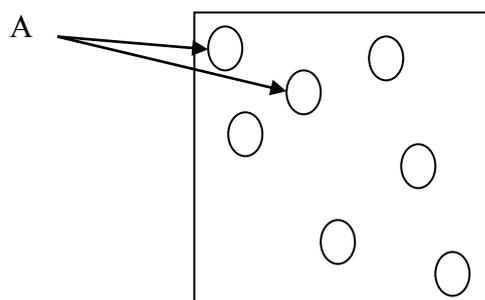


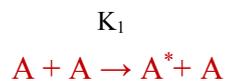
Figure III.5 : Graphe $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

III.4 Théorie de Lindeman

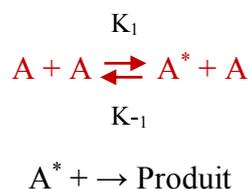
Soit une réaction de vitesse $v = k [A]$, la réaction peut être du premier ou du deuxième ordre par influence de la pression.



collision, donc choc entre molécules \rightarrow Activation



Ces réactions peuvent se mettre sous la forme :



La durée de vie de A^* est très petite, car sa concentration est très faible. Dans ce cas, la molécule active A^* se forme et disparaît rapidement, donc sa vitesse s'annule :

$$v_{A^*} \Rightarrow 0 \text{ où } \frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0 \Rightarrow k_1[A]^2 = [A^*](k_{-1}[A] + k_2)$$

$$\Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Lorsque $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$, $[A^*]$ est très faible, on dit qu'on a un état stationnaire ou encore principe de Bodenstein.

- Si $k_2 \ll k_{-1}[A] \rightarrow [A^*] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$
- Si $k_2 \gg k_{-1}[A] \rightarrow [A^*] = \frac{k_1}{k_2}[A]$

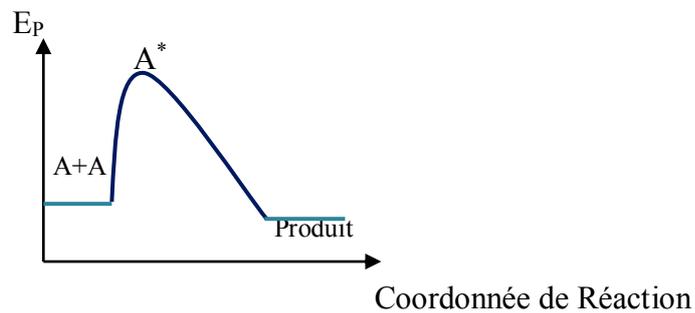


Figure III.6: Profil énergétique $E_p = f(\text{coordonnée de réaction})$

Chapitre IV

Application de l'état Stationnaire

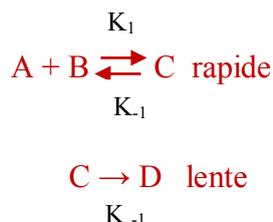
Réaction en Chaine

IV.1 Méthode d'approximation

IV.1.1 Principe de l'étape déterminante

Dans un système réactionnel, en portant plusieurs résumés d'étapes successives, il peut arriver qu'une étape présente une vitesse beaucoup plus faible que les autres. Cette étape impose sa vitesse à l'ensemble du système, elle est dite étape déterminante.

Exemple :



$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] \text{ (Étape déterminante de vitesse)}$$

IV.1.2 Principe de l'étape stationnaire

L'intermédiaire x mis en jeu dans une réaction disparaît aussi vite qu'il se produit.

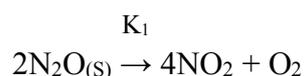
On peut écrire $\frac{dx}{dt} = 0$ (x : intermédiaire)

IV.2 Réactions complexes

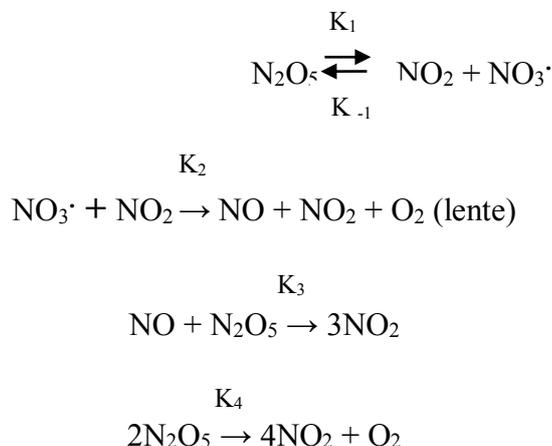
IV.2.1 Réaction par stade

Réaction par stade, est une réaction qui se produit par un nombre limité de réaction élémentaire. La réaction prend fin quand toutes les réactions intermédiaires se sont effectuées.

Exemple :



Le mécanisme:



$$NO_3 = x: \text{intermédiaire, } \frac{dx}{dt} = 0$$

$$v = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = 0 \Rightarrow [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{[k_{-1}+k_2][\text{NO}_2]}$$

$$v = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] \text{ (Étape lente)}$$

$$v = k_2 \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{[k_{-1}+k_2]} \text{ (la réaction du premier ordre par rapport à } \text{N}_2\text{O}_5\text{)}$$

IV.2.2 Réaction en chaîne

Dans ce cas, il s'agit du processus au cours du quelle il y'a régénération d'une où plusieurs espèces intermédiaires appelées centre actif :

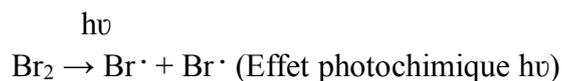
Régénération d'espèces intermédiaires : centres actifs

Les étapes d'une réaction en chaîne sont :

a) Initiation

C'est la réaction de centre actif sous l'effet de la lumière où de la température.

Exemple :

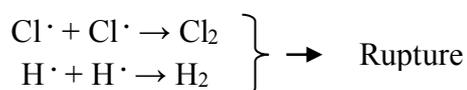
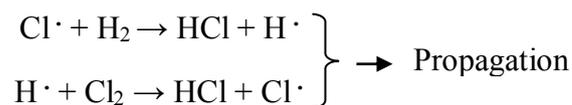
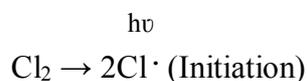
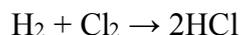


L'influence de la lumière est appelée effet photochimique.

b) Propagation

Les réactions de propagation peuvent faire apparaitre un où plusieurs groupements actifs qui réagissent à leurs tours.

Exemples : Synthèse de HCl



c) Rupture

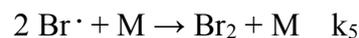
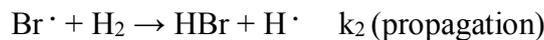
C'est la combinaison de centre actif pour donner une molécule stable.

Exemple :



- Exemple de réaction en chaîne : Synthèse de HBr

Donner l'expression de la vitesse de la formation de HBr ($\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$)



$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{HBr}] + k_4[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_4[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{HBr}] + k_4[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - 2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}] \dots \dots \dots (3)$$

$$(2) + (3) \Rightarrow 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}][1 - 2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]] = 0 \Rightarrow [\text{Br}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_4[\text{H}\cdot][\text{Br}_2]$$

$$k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] = [\text{H}\cdot](k_3[\text{HBr}] + k_4[\text{Br}_2]) \Rightarrow [\text{H}\cdot] = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]}{k_3[\text{HBr}] + k_4[\text{Br}_2]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_4k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]}{k_3[\text{HBr}] + k_4[\text{Br}_2]} \Rightarrow \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_4k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{H}_2]}{k_3[\text{HBr}] + k_4[\text{Br}_2]}$$

Cette réaction n'a pas d'ordre

Conclusion :

- Réaction par stade \rightarrow Plusieurs étapes (ordre défini),
- Réaction en chaîne \rightarrow Création de centres actifs (x \cdot) (ordre non défini)

Chapitre V

Catalyse

V.1 Définition

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction et reste inchangé en fin de la réaction. Le catalyseur diminue l'énergie d'activation de la réaction.

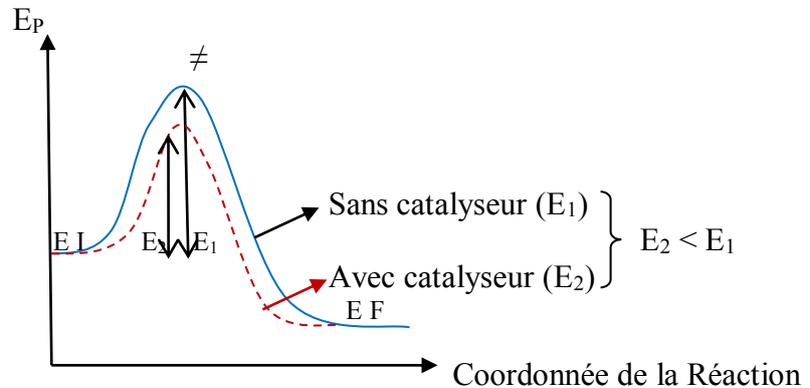


Figure V.1 : Profil énergétique $E_p = f(\text{Coordonnée})$ avec ou sans catalyseur

V.2 Catalyseur homogène

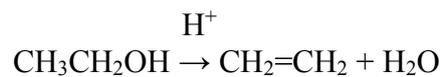
Dans ce cas, on a plusieurs exemples :

- Catalyseur acido-basique
- Catalyseur d'oxydo-réduction
- Auto catalyse
- Catalyse enzymatique

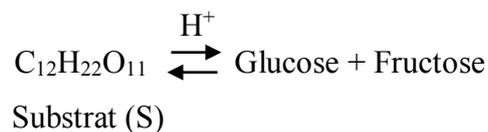
V.2.1 Catalyse acido-basique

Dans ce cas, il y'a intervention des ions H^+ .

- Exemple1: Déshydratation d'un alcool.



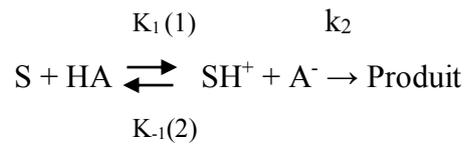
- Exemple2: hydrolyse du saccharose en milieu H^+ .



On observe dans ce cas deux types de réactions.

Le catalyseur acide (HA) agit avec le substrat ($C_{12}H_{22}O_{11}$) pour donner un équilibre instantané suivi d'une réaction lente.

a) Mécanisme



$$(1) \rightarrow \text{réaction rapide} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v_1 = k_1[S][HA] \\ v_{-1} = k_{-1}[SH^+][A^-] \end{array} \right\} \Rightarrow$$

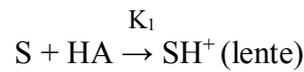
$$k = \frac{[SH^+][A^-]}{[S][HA]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ (Constante d'équilibre)}$$

$$(2) \Rightarrow \text{réaction lente} \Rightarrow v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_2[SH^+] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[S][HA]}{[A^-]}$$

$$\Rightarrow v = k \frac{[S][HA]}{[A^-]}$$

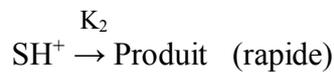
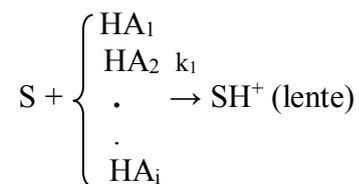
Avec $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$

b) Deuxième type de réaction



$$v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_1[S][HA]$$

c) Cas général



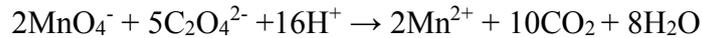
$$v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_1[S][[HA_1] + [HA_2] + \dots + [HA_i]]$$

$$v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_1[S] \cdot \sum_{i=1}^n [HA_i]$$

Dans ce cas on a une catalyse acide générale.

V.2.2 Réactions auto-catalytiques

Exemple 1: réduction de KMnO_4 par H_2SO_4 en milieu H^+ .



Dans ce type de réaction les H^+ ne jouent pas le rôle de catalyseur, mais ce sont les Mn^{2+} qui catalysent la réaction

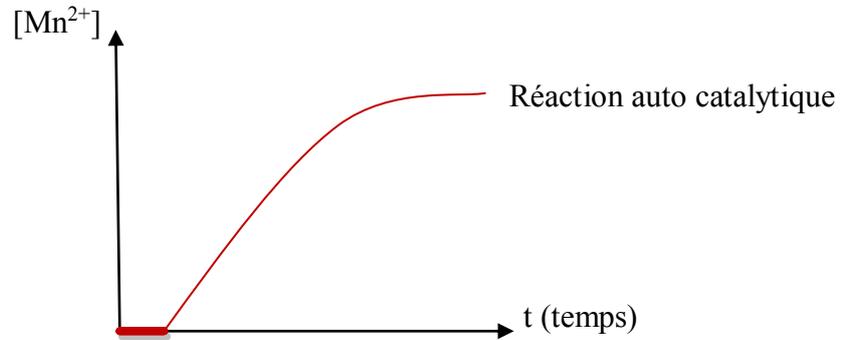
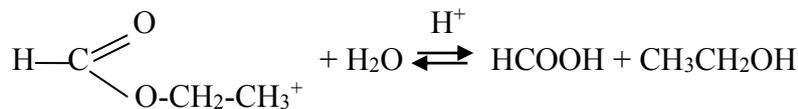


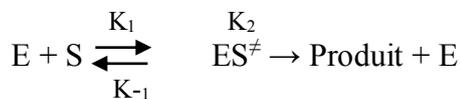
Figure V.2 : Variation de la concentration de Mn^{2+} au cours du temps

Exemple 2 : hydrolyse des esters en milieu acide.



V.2.3 Catalyse enzymatique

Toutes les réactions métaboliques sont catalysées par des enzymes. Les enzymes sont des protéines de masses moléculaires très élevées (les enzymes sont des macro-molécules). Chaque enzyme est spécifique d'un type de réaction, on distingue deux types de réactions :



à $t=0$



à $t \neq 0$



$$[\text{E}_0] = [\text{E}] + [\text{ES}^\ddagger]$$

$$v = v = \frac{d[\text{Produit}]}{dt} = -\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_2[\text{ES}^\ddagger]$$

Appliquons l'état stationnaire : $\frac{d[\text{ES}^\ddagger]}{dt} = 0$

$$\frac{d[ES^\ddagger]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES^\ddagger] - k_2[ES^\ddagger] = 0 \Rightarrow$$

$$k_1([E_0] - [ES^\ddagger])[S] - k_{-1}[ES^\ddagger] - k_2[ES^\ddagger] = 0 \Rightarrow$$

$$k_1[E_0][S] - k_1[ES^\ddagger][S] - k_{-1}[ES^\ddagger] - k_2[ES^\ddagger] = 0 \Rightarrow$$

$$k_1[E_0][S] = [ES^\ddagger](k_1[S] + k_{-1} + k_2) \Rightarrow [ES^\ddagger] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

$$v = k_2[ES^\ddagger] = k_2 \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[E_0][S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

On pose: $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = k_M$ (constante de Michaelis – Menten)

$$D'où : v = \frac{k_2[E_0][S]}{[S] + k_M}$$

- Si $k_M \ll [S] \Rightarrow v = k_2[E_0] \rightarrow$ ordre 0
- Si $k_M \gg [S] \Rightarrow v = \frac{k_2[E_0]}{k_M} [S] \rightarrow$ ordre 1

a) Détermination de la constante K_M

Il existe deux cas pour déterminer la constante k_M :

- Le premier cas : on trace le graphe $\frac{1}{v} = f([S]^{-1})$

$$v = \frac{k_2[E_0][S]}{[S] + k_M} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{[S] + k_M}{k_2[E_0][S]} = \frac{1}{k_2[E_0]} + \frac{k_M}{k_2[E_0]} \frac{1}{[S]}$$

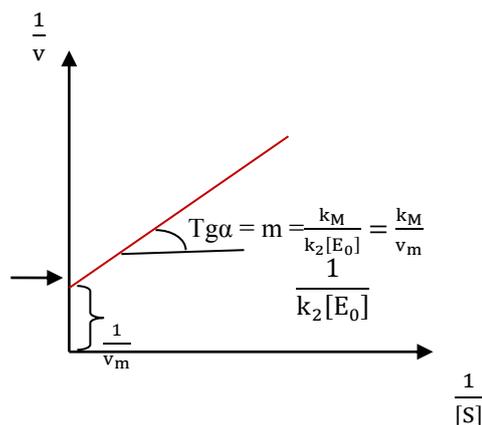


Figure V.3 : Graphe $\frac{1}{v} = f([S]^{-1})$

- Le deuxième cas : on trace le graphe $v = f\left(\frac{v}{[S]}\right)$

$$v [S] + v k_M = k_2 [E_0] [S] \Rightarrow [S](v - k_2 [E_0]) = -v k_M \Rightarrow v = -k_M \frac{v}{[S]} + k_2 [E_0]$$

On obtient une droite décroissante $y = ax + b$:

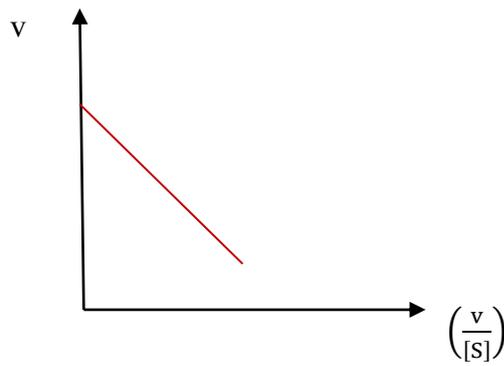


Figure V.4 : Graphe $v = f\left(\frac{v}{[S]}\right)$

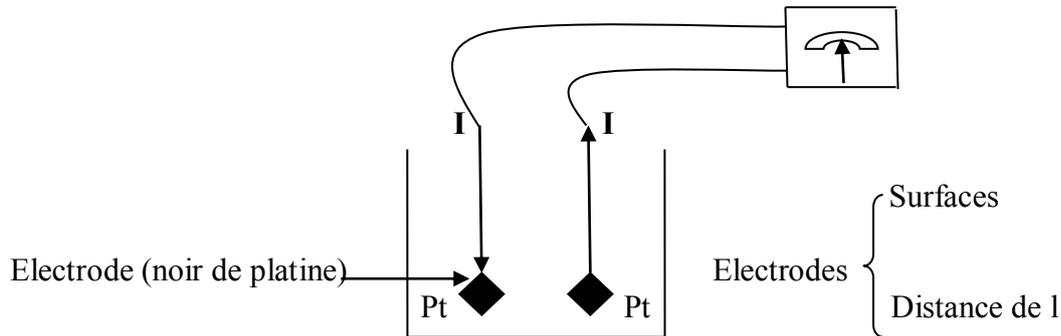
Chapitre VI

Cinétique de Réaction

Par

Conductimétrie et Polarimétrie

VI.1 Conductimétrie



$V = E = R I \rightarrow$ La solution comprise être les deux électrodes sont considérées comme une résistance.

Par analogie à la conductivité des matériaux, on peut écrire :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \left\{ \begin{array}{l} R : \text{résistance} \\ \rho : \text{résistivité} \\ l : \text{longueur et } S \text{ la surface} \end{array} \right.$$

En pratique, on détermine la conductance ou la conductivité de la solution.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \lambda k \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda : \text{conductivité spécifique} \\ k : \text{constante de cellule en cm} \\ \frac{1}{R} : \text{conductance } (\Omega^{-1}) \text{ où siemens} \end{array} \right.$$

$$\lambda = \frac{1}{\rho} \frac{R}{S} \quad (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$$

VI.1.1 Conductivité équivalente

Il existe une relation entre λ et C [] de la solution de la façon suivante :

$$\Lambda = 1000 \frac{\lambda}{C}$$

Λ : conductivité équivalente

C : concentration en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$

$[\Lambda]$: $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$

A partir de la conductivité équivalente (Λ), on définit aussi la conductivité équivalente limite, c'est-à-dire à dilution infinie ($C \rightarrow \infty$) par la relation suivante :

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C} = \Lambda_\infty - A\sqrt{C},$$

$\Lambda_0 = \Lambda_\infty$: Conductivité équivalente limite

A : constante qui dépend de la température et de l'électrolyte.

Le graphe : $\Lambda = f(\sqrt{C})$

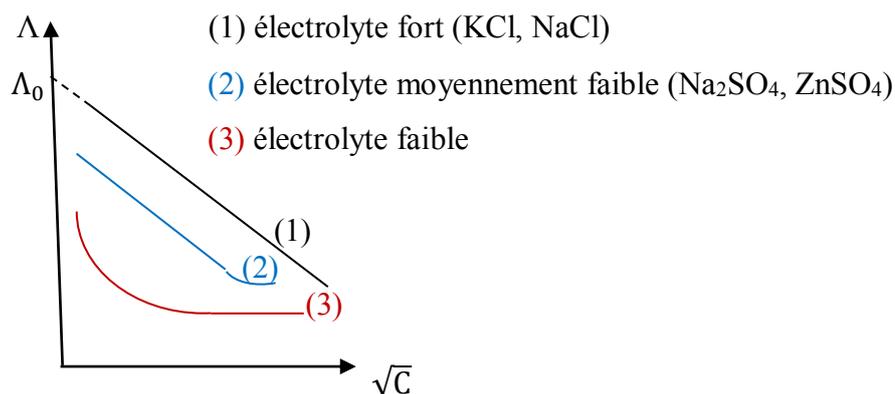


Figure VI.1 : Graphe $\Lambda = f(\sqrt{C})$

Pour les électrolytes faibles, il suffit de tracer le graphe : $\Lambda = f(\sqrt{C\alpha})$

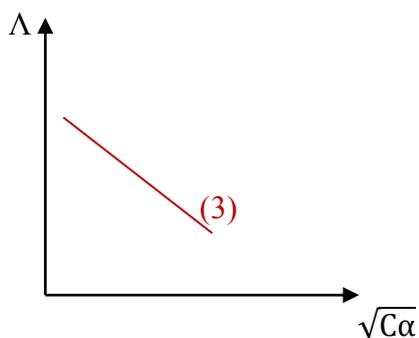


Figure VI.2 : Graphe $\Lambda = f(\sqrt{C\alpha})$

VI.1.2 Loi d'additivité de Kohlrausch

Dans un électrolyte, il faut toujours considérer la mobilité des ions. La mobilité des molécules est faible par rapport à celle des ions.

On peut écrire :

$$\Lambda_{AB}^0 = \Lambda_{A^+}^0 + \Lambda_{B^-}^0$$

$\Lambda_{A^+}^0$ et $\Lambda_{B^-}^0$: conductivités équivalentes ioniques.

$$\lambda_{AB}^0 = \lambda_{A^+}^0 + \lambda_{B^-}^0$$

Tableau VI.1 : Conductivités équivalentes ioniques de quelques ions

Cations	Λ_+^0	Anions	Λ_-^0
H ⁺	349,8	OH ⁻	197,6
Na ⁺	50,11	Cl ⁻	76,34
K ⁺	73,52	NO ₃ ⁻	71,44
Ag ⁺	61,92	CH ₃ COO ⁻	40,90
		I ⁻	76,80

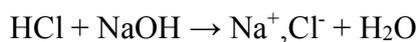
Exemple 1 :

$$\Lambda_{H_2O}^0 = \Lambda_{H^+}^0 + \Lambda_{OH^-}^0 = 349,8 + 197,6 = 547,4$$

Exemple 2 :

$$\Lambda_{CH_3COOH}^0 = \Lambda_{H^+}^0 + \Lambda_{CH_3COO^-}^0 = 390,7$$

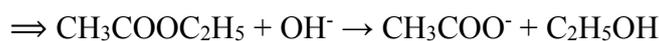
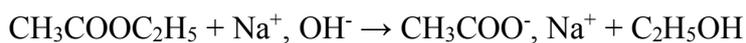
Exemple 3 :



$$\sum \Lambda_i^0 = \sum \Lambda_f^0$$

VI.1.3 Cinétique d'une réaction

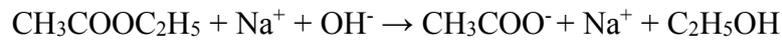
Exemple : Saponification de l'acétate d'éthyle.



		Na ⁺	Na ⁺	
à t = 0	a	a	0	0
a t ≠ 0	a - x	a - x	x	x

$$v = k(a-x)^2 = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k dt \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k t$$

$$\Rightarrow \frac{a-(a-x)}{a(a-x)} = \frac{x}{a(a-x)} = k t \Rightarrow \frac{x}{a-x} = k a t = k t \quad \text{avec } K = k a$$



$$\text{à } t = 0 \quad \quad \quad a \quad \quad a \quad a \quad \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$\text{à } t \neq 0 \quad \quad \quad a-x \quad \quad a-x \quad a-x \quad \quad x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$\text{à } t_\infty \quad \quad \quad x \rightarrow a$$

$$\Lambda = \frac{1000 \lambda}{C} \Rightarrow \lambda = \frac{C \Lambda}{1000} \Rightarrow 1000 \lambda = C \Lambda$$

à $t = 0$:

$$1000 \lambda_0 = a \Lambda_{\text{Na}^+} + a \Lambda_{\text{OH}^-}$$

à $t \neq 0$:

$$1000 \lambda_t = (a-x) \Lambda_{\text{Na}^+} + (a-x) \Lambda_{\text{OH}^-} + x \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + x \Lambda_{\text{Na}^+}$$

$$1000 \lambda_t = a \Lambda_{\text{Na}^+} + (a-x) \Lambda_{\text{OH}^-} + x \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

à t_∞ :

$$1000 \lambda_\infty = x \Lambda_{\text{Na}^+} + x \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$1000 \lambda_0 - 1000 \lambda_\infty = a \Lambda_{\text{Na}^+} + a \Lambda_{\text{OH}^-} - x \Lambda_{\text{Na}^+} - x \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$1000 \lambda_t - 1000 \lambda_\infty = a \Lambda_{\text{Na}^+} + (a-x) \Lambda_{\text{OH}^-} + x \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - x \Lambda_{\text{Na}^+} - x \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$1000 \lambda_t - 1000 \lambda_\infty = (a-x) \Lambda_{\text{Na}^+} + (a-x) \Lambda_{\text{OH}^-}$$

à $t_{\infty} \Rightarrow x \rightarrow a$

$$1000 (\lambda_0 - \lambda_{\infty}) = a \Lambda_{\text{Na}^+} + a \Lambda_{\text{OH}^-} - a \Lambda_{\text{Na}^+} - a \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$1000 (\lambda_0 - \lambda_{\infty}) = a (\Lambda_{\text{OH}^-} - \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$1000 \lambda_t - 1000 \lambda_{\infty} = (a - x) \Lambda_{\text{Na}^+} + (a - x) \Lambda_{\text{OH}^-}$$

Trouver :

$$\lambda_0 - \lambda_{\infty} = ?$$

$$\lambda_t - \lambda_{\infty} = ?$$

$$\lambda_0 - \lambda_t = ?$$

$$(1) \dots 1000 (\lambda_0 - \lambda_{\infty}) = a (\Lambda_{\text{OH}^-} - \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$(2) \dots 1000 (\lambda_t - \lambda_{\infty}) = (a - x) \Lambda_{\text{Na}^+} + (a - x) \Lambda_{\text{OH}^-}$$

$$(3) \dots 1000 (\lambda_0 - \lambda_t) = x (\Lambda_{\text{OH}^-} - \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

On sait que :

$$\frac{x}{a-x} = k t$$

En fonction de $(\lambda_0, \lambda_t$ et $\lambda_{\infty})$

$$\Rightarrow x = \frac{1000 (\lambda_0 - \lambda_t)}{A}$$

$$\Rightarrow a = \frac{1000 (\lambda_0 - \lambda_{\infty})}{A}$$

D'où :

$$a - x = \frac{1000 ((\lambda_0 - \lambda_{\infty} - \lambda_0 + \lambda_t))}{A} = \frac{1000}{A} (\lambda_t - \lambda_{\infty})$$

$$\frac{x}{a-x} = \frac{\lambda_0 - \lambda_t}{\lambda_t - \lambda_{\infty}} = K t \Rightarrow \frac{\lambda_0 - \lambda_t}{\lambda_t - \lambda_{\infty}} = K t$$

Avec $K = k a$

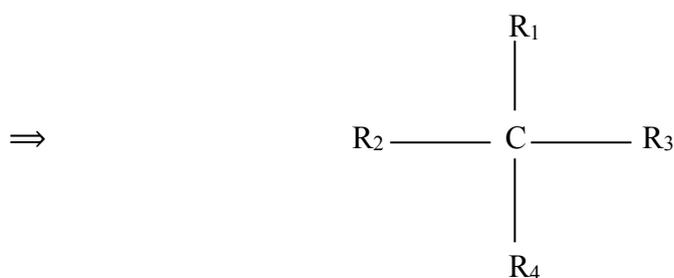
K : Constante de vitesse apparente et k : Constante de vitesse observé.

Pour déterminer K , on trace le graphe $\lambda = f(\lambda_0 - \lambda/t)$

VI.2 Polarimétrie

VI.2.1 Généralité

Pouvoir rotatoire ou activité optique \Rightarrow la présence obligatoire de carbone asymétrique (C^*).
Le pouvoir rotatoire existe surtout chez les molécules organiques possédant un C^* en particulier les sucres, les acides aminés et les stéroïdes.

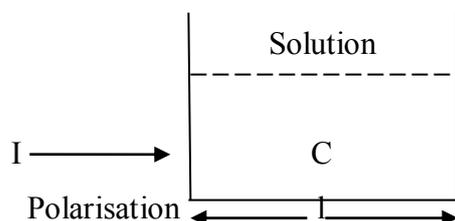


VI.2.2 Définition de l'angle de rotation

Soit α : l'angle rotatoire ou activité optique.

l : longueur du trajet de la lumière polarisée.

C : concentration



On peut écrire la relation suivante, appelé loi de Biot.

$$\alpha = \pm(\alpha).l.C$$

α : pouvoir rotatoire spécifique (+ ou -)

l : longueur en dm

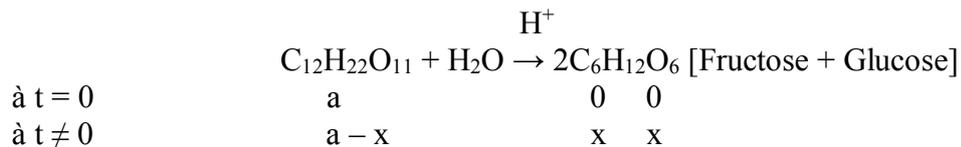
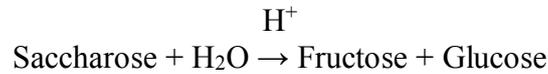
C : Concentration massique en g/ml

- Si $\alpha > 0 \Rightarrow$ composé dextrogyre
- Si $\alpha < 0 \Rightarrow$ composé lévogyre
- Si on a le mélange (dextrogyre + lévogyre) \Rightarrow un mélange dit racémique.

Exemple : Saccharose D⁺

VI.2.3 Cinétique d'une réaction

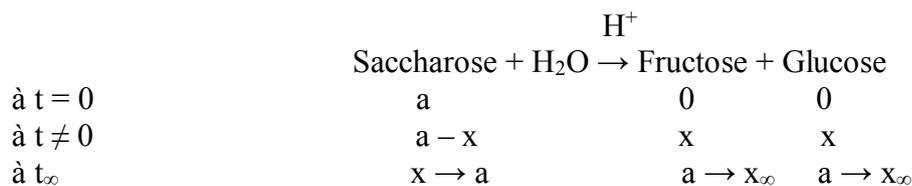
Exemple : hydrolyse acide du saccharose



$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_{\text{exp}}(a-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}^+][a-x] \Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = k[\text{H}_3\text{O}^+]t = k_{\text{exp}}t$$

Exprimons cette relation en fonction de α_t , α_0 et α_∞ :



$$\text{à } t = 0 \Rightarrow \alpha_0 = (\alpha_S) l a$$

$$\text{à } t \neq 0 \Rightarrow \alpha_t = (\alpha_S) l (a-x) + (\alpha_F) l x + (\alpha_G) l x$$

$$\text{à } t = \infty \Rightarrow \alpha_\infty = (\alpha_F) l a + (\alpha_G) l a$$

$$\alpha_0 - \alpha_t = (\alpha_S) l x - l x(\alpha_F + \alpha_G) = l x(\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G)$$

$$\begin{cases} \alpha_0 - \alpha_\infty = l a(\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G) \\ \alpha_t - \alpha_\infty = l (a-x)(\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{l(\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G)} \\ a - x = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{l(\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G)} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = k_{\text{exp}}t \\ \ln \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -k t \end{cases}$$

Pour déterminer la constante de vitesse expérimentale, on trace le graphe $\text{Ln}(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$.

On obtient une droite décroissante.

$$M = \text{tg}\alpha = -K_{\text{exp}}$$

Ordonné à l'origine : $\text{Ln}(\alpha_0 - \alpha_\infty)$

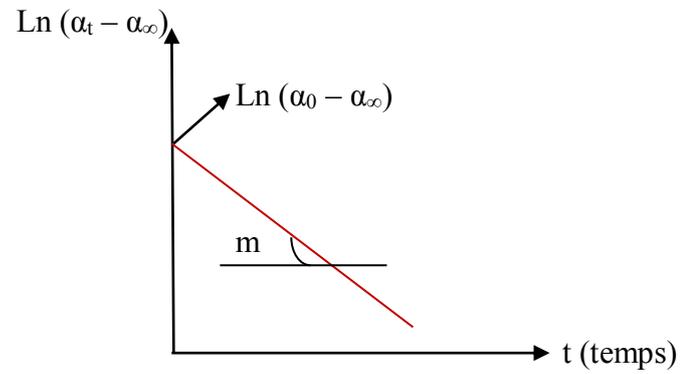


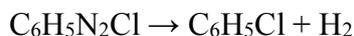
Figure VI.3 : Graphe $\text{Ln}(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$

Partie II

Exercices

II.1 Exercices**II.1.1 Exercice n°1**

Lorsqu'on étudie, à 48 °C, la réaction de décomposition du chlorure de benzène diazonium :

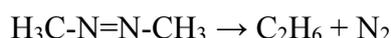


On trouve que le réactif est à moitié décomposé au bout de 16,4 min, quelle que soit sa concentration initiale.

- Ordre de la réaction – Expliquer ?
- Constante de vitesse k – Unité.
- Au bout de combien de temps le réactif est-il décomposé à 80 % ?

II.1.2 Exercice n°2

Le gaz azométhane se décompose suivant une réaction d'ordre 1 :

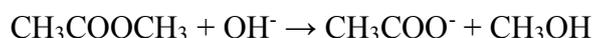


A 287 °C, on mesure la pression initiale $P_0 = 160$ mm Hg, et la pression totale au bout de $t = 100$ secondes $P = 161,6$ mm Hg.

Calculer les pressions partielles des produits obtenus ?

II.1.3 Exercice n°3

On introduit 0,01 mole de soude et 0,01 mole d'un ester soluble, l'acétate de méthyle dans un litre d'eau à 27 °C. Sachant que la réaction :



est d'un ordre égal à 2 et qu'au bout de 2 heures, les $\frac{3}{4}$ de l'ester sont saponifiés, calculer la constante de vitesse et le temps de demi- réaction ;

La vitesse de la réaction est multipliée par 4 lorsqu'on passe de 27 °C à 127 °C. Calculer le temps de demi-réaction à 127 °C ainsi que l'énergie d'activation.

II.1.4 Exercice n°4

La réaction $A \rightarrow B$, a la constante de vitesse $k = 0,01 \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $k = 2x(0,01) \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Quel est l'ordre de cette réaction ?
- Etablir la relation liant le temps aux concentrations
- Etablir la relation donnant le temps de demi-réaction ?
- Calculer l'énergie d'activation ?

II.1.5 Exercice n°5

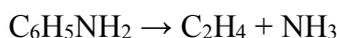
Montrer que pour une réaction réversible d'ordre 1, le temps t s'exprime par la relation suivante :

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \text{Ln} \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction $A \rightleftharpoons B$ en fonction de a , x et x_∞ .

II.1.6 Exercice n°6

Soit la réaction suivante :



A $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P_0 = 55 \text{ mm Hg}$, on relève à différentes périodes les variations de pression ΔP (mm Hg) :

t (min)	1	2	4	8	10	20	30	40
ΔP	5	9	17	29	34	47	52	23,5

Déterminer l'ordre de la réaction ?

II.1.7 Exercice n°7

Soit la réaction de décomposition : $\text{NO}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

On mesure à $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $V_{\text{N}_2\text{O}}$ dégagé.

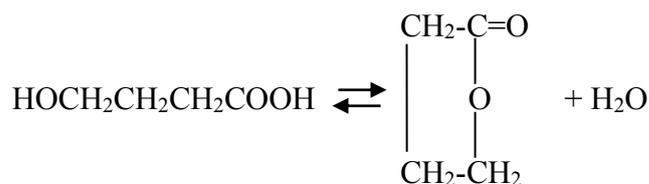
On dissout donc 0,0503 gr de nitramide dans 1 litre de solution, on obtient :

t (min)	0	100	150	200	300	400	640	1350	1484
$V_{\text{N}_2\text{O}}$ ml	0	1,64	2,37	3,15	4,59	6,40	8,32	13,42	17,77

- A quel volume de N_2O correspondrait la décomposition totale de NO_2NH_2 .
- Tracer la courbe $V = f(t)$ et indiquer les volumes aux temps : $t_{1/2}$, $t_{1/3}$, $t_{1/4}$.
- Déterminer l'ordre de la réaction.
- Donner la constante de vitesse k – Unités.

II.1.8 Exercice n°8

L'acide γ -hydroxybutyrique se transforme en salactone (L) :



On relève:

t (s)	1260	3000	6000	7200	9600	13200	∞
(L)	2,41	4,96	8,11	8,90	10,35	11,55	13,28

Calculer $k_1 + k_{-1}$?

II.1.9 Exercice n°9

A partir des données expérimentales, déterminer l'ordre de la réaction de décomposition de l'amidure d'argent en solution en amoniac et niture d'argent :



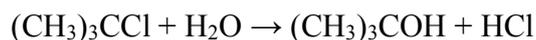
On donne :

$[Amidure]_0$	1	0,66	0,50
$t_{1/2}$ (jour)	0,62	1,38	2,33

II.1.10 Exercice n°10

Le chlorure de tertiobutyle est lentement hydrolysé par l'eau.

La réaction globale s'écrit :



On réalise une solution du dérivé chloré de 0,0821 mole/l dans un mélange eau/alcool. On place la solution dans un bain thermostaté à la température de 25 °C. On effectue à différents instants t des prélèvements de 5 ml et on dose l'HCl formé. On obtient les résultats suivants :

t (H)	0	4	12	28	48
$(A)_{\text{restant}}$	0,0821	0,0719	0,0553	0,0324	0,0618

II.1.11 Exercice n°11

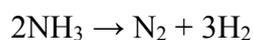
Un acide A est décomposé par l'eau en un acide B et un acide C. Des dosages successifs fournissent les valeurs de fractions d'acide A transformé en fonction du temps :

t (min)	36	72	108
Fractions de A	0,66	0,89	0,96

- Quel est l'ordre de la réaction ?
- Déterminer la constante de vitesse ?
- Le temps de demi-réaction ?

II.1.12 Exercice n°12

L'étude de la réaction de décomposition à haute température, de l'ammoniac en ses éléments conduit aux résultats suivants :



P_0 (mm Hg)	$t_{1/2}$ ($T_1 = 1267$ K)	$t_{1/2}$ ($T_2 = 1220$ K)
50	44	88
130	44	88

- Déduire l'ordre de la réaction ?
- Calculer k à 1267 K et à 1220 K ?
- Déterminer l'énergie d'activation (E_a) ?

II.1.13 Exercice n°13

Soit deux réactions successives $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$, qui présentent les constantes de vitesse suivantes :

$$k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1} \text{ et } k_2 = 0,05 \text{ min}^{-1}$$

- Tracer les courbes (A), (B) et (C) en fonction du temps. On prendre $(\text{A})_0 = 1 \text{ mole/l}$?
- Calculer $(\text{B})_{\text{max}}$. Pour quelle valeur de t obtient-on cette valeur maximum ?

II.2 Corrigés des exercices

II.2.1 Exercice n°1

$[A]_0$: concentration initiale

$[A]$: concentration finale

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = 16,4 \text{ min} \Rightarrow \text{ordre 1}$$

$$\text{Ordre 1 : } t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k} \Rightarrow k = \frac{\text{Ln}2}{t_{1/2}} = \frac{0,69}{16,4} = 0,042 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{Ordre 2 : } t_{1/2} = \frac{1}{k a} = \frac{1}{k [A]_0}$$

$t = ?$

$$\text{Reste : } \frac{100}{100} - \frac{80}{100} = \frac{20}{100}$$

$$[A] = \frac{20}{100} [A]_0 \Rightarrow x = \frac{80}{100} [A]_0,$$

$$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = k t \Rightarrow t = \frac{1}{k} \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} \Rightarrow t = \frac{1}{0,042} \text{Ln} \frac{100}{20} = \frac{1}{0,042} \text{Ln} 5 = 40 \text{ min}$$

II.2.2 Exercice n°2

	$\text{H}_3\text{C-N=N-CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$			Total
$t=0$	P_0	0	0	P_0
$t=100 \text{ s}$	P_0-x	x	x	P_0+x

$$P_0 = 160 \text{ mm Hg}$$

$$P_T = 161,6 \text{ mm Hg à } t = 100 \text{ s}$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_6) = P(\text{N}_2) = x$$

$$P_0+x = 161,6 \text{ mm Hg} \Rightarrow x = P(\text{C}_2\text{H}_6) = P(\text{N}_2) = 161,6 - 160 = 1,6 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Ordre 1: } \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = k t$$

$$PV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V} RT = [] RT \Rightarrow [A]_0 = \frac{P_0}{RT} \text{ et } [A] = \frac{P}{RT} \Rightarrow \text{Ln} \frac{P_0}{P} = RT$$

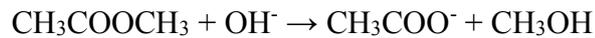
$$P_0 = 160 \text{ mmHg}$$

$$P = P_0 - x = 160 - 1,6 = 158,4 \text{ mm Hg à } t = 100 \text{ s}$$

$$\text{Ln} \frac{160}{158,4} = k 100 \Rightarrow k = \frac{1}{100} \text{Ln} \frac{160}{158,4} \Rightarrow k \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k} = \frac{0,69}{10^{-4}} = 0,69 \cdot 10^4 \text{ s}$$

II.2.3 Exercice n°3



t= 0	a	0	0
t= 27 °C	a-x	x	x

C'est une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A]_0 = a = \frac{4}{4}[A]_0, [A] = a - x \Rightarrow x = \frac{3}{4}[A]_0$$

$$[A] = \frac{4}{4}[A]_0 - \frac{3}{4}[A]_0 = \frac{1}{4}[A]_0$$

$$\frac{4}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{3}{[A]_0} = kt \Rightarrow k = \frac{3}{[A]_0 t} = \frac{3}{10^{-2} \cdot 2} = 150 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{H}}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} = \frac{a}{2}$$

$$\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{150 \cdot 10^{-1}} = \frac{100}{150} = \frac{2}{3} \text{H}$$

$$\text{à } 27^\circ\text{C} \Rightarrow k = 150 \text{ mole/l/H}$$

$$\text{à } 127^\circ\text{C} \Rightarrow k = 4 \times 150 \text{ mole/l/H}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{600 \cdot 10^{-2}} = \frac{1}{6} = 10 \text{ min}$$

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

$$\Rightarrow \begin{cases} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \ln k_2 - \ln k_1 = \ln A - \ln A + \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = R \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = 2 \frac{\ln 4}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{400} \right)} = 3312 \text{ Cal}$$

II.2.4 Exercice n°4

$$k_1 = 0,01 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } T_1 = 100 \text{ } ^\circ\text{C} + 273 = 373 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$k_2 = 2 \times (0,01) \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } T_2 = 200 \text{ } ^\circ\text{C} + 273 = 473 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

a) Ordre $n = ?$ ($n = 2$)

$$\begin{array}{l} \text{b) } A \rightarrow B \\ \left. \begin{array}{l} t=0 \quad a \quad 0 \\ \text{Eq} \quad a-x \quad x \end{array} \right\} \begin{array}{l} \frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \text{ ou } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \end{array} \end{array}$$

$$\text{c) } [A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow k t_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0}$$

$$k_1 = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{k a}$$

Avec $a = [A]_0$

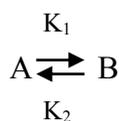
d) $E_a = ?$

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

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{Ln} k_1 = \text{Ln} A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \text{Ln} k_2 = \text{Ln} A - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \text{Ln} k_2 - \text{Ln} k_1 = \text{Ln} A - \text{Ln} A + \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} \Rightarrow \text{Ln} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = R \frac{\text{Ln} \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = 2 \frac{\text{Ln} \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}}}{\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{473} \right)} \text{ Cal}$$

II.2.5 Exercice n°5

$$\begin{array}{l} t=0 \\ t \neq 0 \\ \text{Eq} \end{array} \quad \begin{array}{l} a \quad 0 \\ a-x \quad x \\ a-x_\infty \quad x_\infty \end{array}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x \quad (1)$$

$$0 = k_1(a - x_\infty) - k_2x_\infty \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x - k_1(a - x_\infty) + k_2x_\infty$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x - k_2x - k_1a + k_1x_\infty + k_2x_\infty$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = -x(k_1 + k_2) + x_\infty(k_1 + k_2) = (k_1 + k_2)(x_\infty - x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(x_\infty - x)} = (k_1 + k_2) dt$$

On pose : $u = x_\infty - x \Rightarrow du = -dx$

$$\Rightarrow \int -\frac{du}{u} = \int (k_1 + k_2) dt \Rightarrow -\ln(x_\infty - x) = (k_1 + k_2)t + C^{\text{ste}}$$

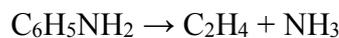
Si $t=0 \Rightarrow x=0 \Rightarrow C^{\text{ste}} = -\ln x_\infty \Rightarrow \ln x_\infty - \ln(x_\infty - x) = (k_1 + k_2)t$

A l'équilibre : $V_1 = V_2$,

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow k_1(x - x_\infty) = k_2x_\infty$$

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{a - x_\infty}{x_\infty} \Rightarrow k = \frac{x_\infty}{a - x_\infty}$$

II.2.6 Exercice n°6



t=0	P_0	0	0
t eq	P	x	x

$T = 500^\circ\text{C}$, $P_0 = 55 \text{ mmHg}$ et $\Delta P = P_0 - P$

Supposons $n=1$

$$v = -\frac{dP}{dt} = K P^n \Rightarrow -\frac{dP}{P} = K dt \Rightarrow -\int \frac{dP}{P} = K dt \Rightarrow -\int \frac{dP}{P} = Kt + C^{\text{ste}}$$

à $t=0 \Rightarrow P = P_0 \Rightarrow C^{\text{ste}} = -\ln P_0$

$$\Rightarrow -\ln P + \ln P_0 = Kt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_0}{P} = Kt, \quad P = P_0 - \Delta P$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_0}{P_0 - \Delta P} = Kt$$

On trace le graphe : $\ln \frac{P_0}{P_0 - \Delta P} = f(t)$, on obtient une droite $y = ax \Rightarrow$ ordre 1 ($n = 1$)

Avec :

$$k = \frac{3,73 - 0,55}{40 - 6} = 0,093 \text{ min}^{-1}$$

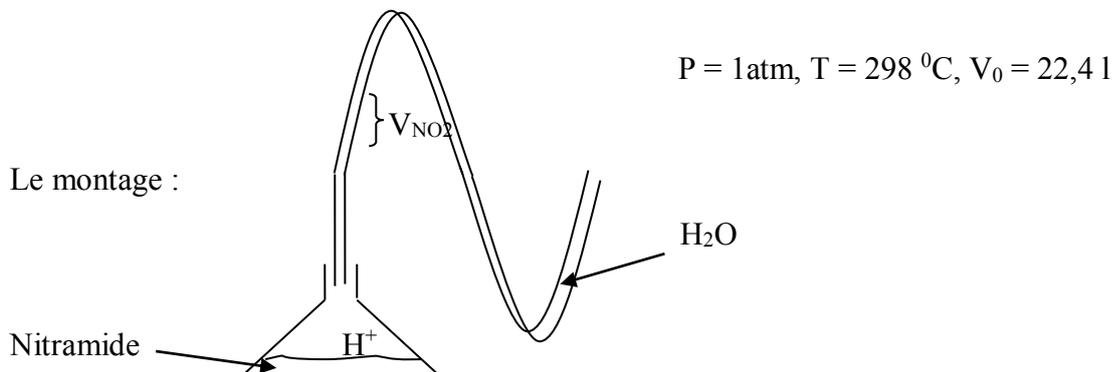
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{0,093} = 7,41$$

$$\Delta P = ?$$

Sinon :

$$\begin{aligned} -\frac{dP}{P^2} = k dt &\Rightarrow -\int \frac{dP}{P^2} = kt + C^{\text{ste}} \Rightarrow \frac{1}{P} = kt + C^{\text{ste}} \Rightarrow \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = kt \\ &\Rightarrow \frac{P_0 - P}{P_0 P} = kt \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0(P_0 - P)} = kt \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0(P_0 - P)} = f(t) \Rightarrow C^{\text{ste}} \end{aligned}$$

II.2.7 Exercice n°7



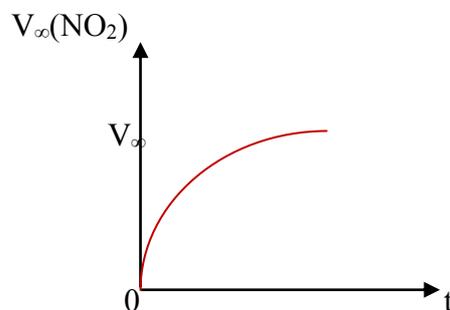
$$\text{à } P = C^{\text{ste}} \Rightarrow V = k t$$

$$\left\{ \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} \Rightarrow V = V_0 \frac{T}{T_0} = 22,4 \times \frac{298}{273} = 24,45 \text{ l} \right.$$

$$m = 0,0503 \text{ g de } \text{NO}_2\text{NH}_2 \text{ (} M = 62 \text{ g/mol)} \Rightarrow n(\text{NO}_2\text{NH}_2) = \frac{m}{M} = \frac{0,0503}{62} = 0,081 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$$

$$V = 0,081 \cdot 10^{-2} \times 24,45 = 19,83 \cdot 10^{-3} \text{ l} \Rightarrow V_\infty(\text{NO}_2) = 19,83 \text{ ml}$$

$$V = f(t)$$



$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow V_{1/2} = \frac{19,83}{2} = 9,95 \text{ ml} \Rightarrow t_{1/2} = 786 \text{ min}$$

$$\text{à } t_{1/3} \Rightarrow V_{1/3} = \frac{19,83}{3} = 6,61 \text{ ml} \Rightarrow t_{1/3} = 490 \text{ min}$$

$$\text{à } t_{1/4} \Rightarrow V_{1/4} = \frac{19,83}{4} = 4,95 \text{ ml} \Rightarrow t_{1/4} = 320 \text{ min} \Rightarrow \text{ordre 1 (n = 1)}$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = \frac{786}{490} = 1,60 \text{ (1,71)}$$

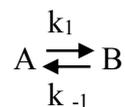
$$\frac{t_{1/3}}{t_{1/4}} = \frac{490}{320} = 1,53 \text{ (1,41)}$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{786}{320} = 2,45 \text{ (2,41)}$$

$$n = 1 \Rightarrow kt = \text{Ln} \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - 1} \Rightarrow kt = \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - 1} \Rightarrow \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - 1} = f(t)$$

t (min)	$\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - 1}$	$(\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - 1}) \times 10$
0	1	0
100	1,09	0,86
150	1,14	1,3
200	1,18	1,65
300	1,37	3,14
400	1,47	3,85
640	1,72	5,42
1350	3,09	11,82
1424	9,62	22,6

II.2.8 Exercice n°8



$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x \quad (1)$$

$$0 = k_1(a - x_{\infty}) - k_{-1}x_{\infty} \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x - a + x_{\infty}) - k_{-1}(x - x_{\infty})$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(x_{\infty} - x) - k_{-1}(x - x_{\infty})$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1x_{\infty} - k_1x - k_{-1}x + k_{-1}x_{\infty}$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})((x_{\infty} - x)) \Rightarrow \frac{dx}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1}) dt \Rightarrow \text{Ln} \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_{-1}) t$$

On trace le graphe: $\text{Ln} \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = f(t)$

II.2.9 Exercice n°9

- $n \neq 1$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

- $n = 2$

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

1- Première méthode :

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

$$\Rightarrow k_1 = \frac{1}{0,62 \times 1} = 1,61$$

$$\Rightarrow k_2 = \frac{1}{1,38 \times 0,66} = 1,515$$

$$\Rightarrow k_3 = \frac{1}{2,33 \times 0,50} = 0,86$$

- $n = 3$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2} \Rightarrow k = \frac{3}{2t_{1/2}[A]_0^2}$$

$$\Rightarrow k_1 = \frac{3}{2 \times 0,62(1)^2} = 2,41$$

$$\Rightarrow k_2 = \frac{3}{2 \times 1,38(0,66)^2} = 2,49$$

$$\Rightarrow k_3 = \frac{3}{2 \times 2,33(0,5)^2} = 2,49 \text{ J}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-2}$$

$$\Rightarrow k_{\text{moyenne}} = 2,57$$

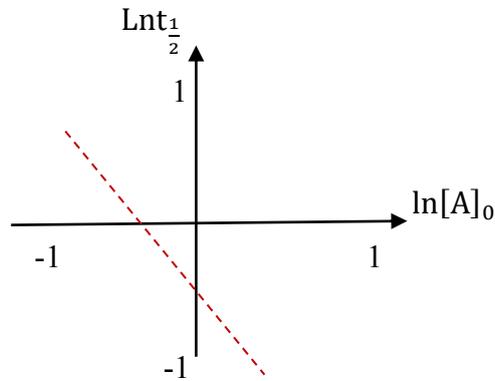
2- Deuxième méthode :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k} \frac{1}{[A]_0^2} \Rightarrow \text{Ln} t_{1/2} = \frac{\text{Ln} 3}{2k} + \ln \frac{1}{[A]_0^2}$$

$$\text{Ln} t_{\frac{1}{2}} = \ln k - 2 \ln [A]_0 \text{ avec } K = \frac{3}{2k} \Rightarrow \text{Ln} t_{\frac{1}{2}} = f(\ln [A]_0)$$

$\text{Lnt}_{\frac{1}{2}}$	-0,47	0,32	0,84
$\ln[A]_0$	0	-0,41	-0,69

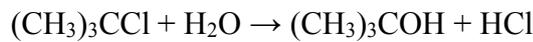
$\text{tga} = -2$



$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} \Rightarrow t_{1/2} = k \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \Rightarrow \text{Lnt}_{\frac{1}{2}} = \text{Lnk} - (n-1)\ln[A]_0$$

D'où : $+2 = -(n-1) \Rightarrow n = 3$

II.2.10 Exercice n°10



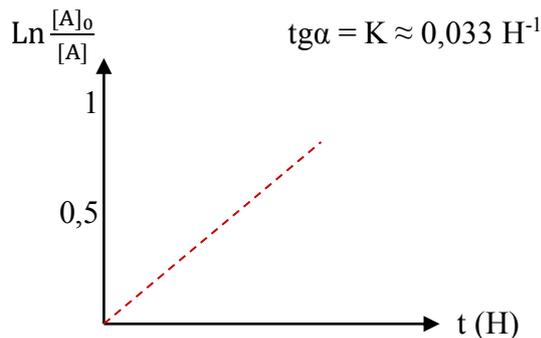
$t = 0$	a	0	0
$t \text{ eq}$	(a-x)	x	x

$$[A] = [A]_0 - x$$

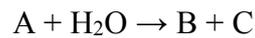
Supposons que $n = 1$:

$$\Rightarrow kt = \text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]}$$

$[A]_0/[A]$	1	1,14	1,48	2,53
$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]}$	0	0,131	0,398	0,929

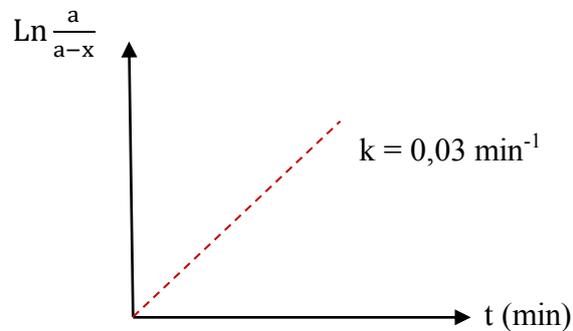


II.2.11 Exercice n°11



t (min)	36	72	108
x	0,66	0,89	0,96
a-x	0,34	0,11	0,04
$\text{Ln} \frac{a}{a-x}$	1,07	2,2	3,1

Si $n = 1 \Rightarrow \text{Ln} \frac{a}{a-x} = f(t) :$



II.2.12 Exercice n°12

$t_{1/2}$ est indépendant de la pression initiale P_0 :

$$-\frac{dP}{P} = k dt \Rightarrow \text{Ln} \frac{P_0}{P} = k t$$

$$t_{1/2} \Rightarrow P = \frac{P_0}{2} \Rightarrow \ln 2 = k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow n = 1$$

$$k_1 = \frac{\ln 2}{44} = \frac{0,69}{44} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ S}^{-1} \quad (T_1 = 1267 \text{ K})$$

$$k_2 = \frac{\ln 2}{2 \times 44} = \frac{0,69}{2 \times 44} = \frac{1}{2} k_1 = 0,78 \cdot 10^{-2} \text{ S}^{-1} \quad (T_2 = 1220 \text{ K})$$

$E_a = ?$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \text{Ln} k = \text{Ln} k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Ln} k_1 &= \text{Ln} k_0 - \frac{E_a}{RT_1} \\ \text{Ln} k_2 &= \text{Ln} k_0 - \frac{E_a}{RT_2} \end{aligned} \right\}$$

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

$$\Rightarrow \ln 2 = \frac{E_a}{2} \left(\frac{1}{1220} - \frac{1}{1267} \right) \Rightarrow E_a = \frac{2 \ln 2}{\frac{1}{1220} - \frac{1}{1267}} = \frac{2 \cdot 0,69 \cdot 1220 \cdot 1267}{1267 - 1220}$$

$$\Rightarrow E_a = 4,6 \cdot 10^4 \text{ Cal}$$

II.2.13 Exercice n°13

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[C] = z = [A]_0 \left[1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right]$$

$$[A] = e^{-k_1 t} = e^{-0,1t}$$

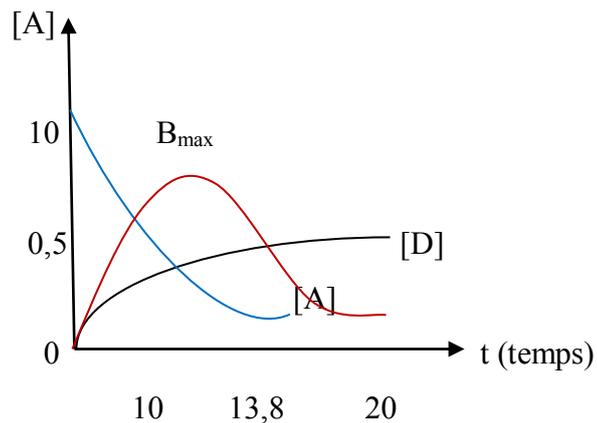
t	0	6,9	13,8
[A]	1	0,5	0,25

$$0,5 = e^{-0,1t} = \ln \frac{1}{2} = -0,1t \Rightarrow t = 6,9 \text{ min}$$

$$\ln \frac{1}{4} = -0,1t \Rightarrow t = 13,8 \text{ min}$$

$$\ln 10^{-1} = -0,1t \Rightarrow t = 23 \text{ min}$$

Le graphe $[A] = f(t)$:



$$\Rightarrow [B] = y = \frac{0,1}{0,1 - 0,05} (e^{-0,05t} - e^{-0,1t}) \Rightarrow y = 2(e^{-0,05t} - e^{-0,1t})$$

$$\Rightarrow e^{-0,1t} = 2(e^{-0,05t} - e^{-0,1t}) \Rightarrow t = 8,10$$

On a :

$$e^{-0,1(8,1)} = 0,44$$

$$\frac{dy}{dt} = 0 = -0,05 e^{-0,05t} + 0,1e^{-0,1t} + 0,05 e^{-0,05t} = 0,1e^{-0,1t}$$

$$\Rightarrow \frac{e^{-0,05t}}{e^{-0,1t}} = \frac{0,1}{0,05} = 2 \Rightarrow t = 13,8$$

$$z = 1 + \frac{0,05 e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05} \Rightarrow z = \frac{0,05 + 0,05 e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05}$$

$$\Rightarrow e^{-0,1t} = \frac{0,05 + 0,05 e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05} \Rightarrow 0,1e^{-0,05t} = 0,05 \Rightarrow e^{-0,05t} = \frac{0,05}{0,10,1} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow -0,05t = -\text{Ln}2 \Rightarrow t = \frac{\text{Ln}2}{0,05} = 13,8 \text{ min}$$

$$\Rightarrow e^{-0,1 \times 13,8} = 0,25$$

$y = ?$ et $z = ?$

$$y = 2(e^{-0,05t} - e^{-0,1t})$$

$$z = \frac{0,05 + 0,05 e^{-0,1t} - 0,1e^{-0,05t}}{0,05}$$

$$\Rightarrow 0,1e^{-0,05t} - 0,1e^{-0,1t} - 0,05 e^{-0,1t} + 0,1e^{-0,05t} = 0,05$$

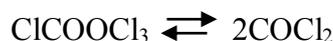
$$\Rightarrow 0,2e^{-0,05t} - 0,15 e^{-0,1t} = 0,05 \Rightarrow 20e^{-0,05t} - 15 e^{-0,1t} = 5$$

$$\Rightarrow 4e^{-0,05t} - 3e^{(-0,05t)^2} = 1$$

II.3 Exercices supplémentaires :

II.3.1 Exercice n°1

La décomposition du chloroformiate de méthyltrichloré en phosgène en phase gazeuse s'effectue d'après cette équation :



On a déterminé la pression du système réagissant en fonction du temps à 280 °C. On trouve les résultats suivants :

t (min)	P (mm Hg)
0	15,03
51	15,48
206	16,74
454	18,57
751	20,33
1132	22,27
1575	23,98
2215	25,98

- a) Déterminer l'ordre de la réaction et le temps de demi-réaction ?
 b) La constante de vitesse k (unité) et l'énergie d'activation E_a lorsqu'on passe de 280°C à 380°C ?

II.3.2 Exercice n°2

Soit la réaction :



Expérimentalement, on trouve que la vitesse de cette réaction dépend de (NO_2NH_2) et du pH de la solution par la relation :

$$\frac{d(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}^+]}$$

Montre que cette loi de vitesse peut découler du mécanisme suivant :



II.3.3 Exercice n°3

Pour les réactions enzymatiques

- a) Donner l'expression de la vitesse v en fonction de : $(E)_0$, (S) et la constante de Michaelis ?
 b) Donner les graphes correspondants ?

II.3.4 Exercice n°4

On enregistre la pression P (mm Hg) dans un récipient rempli d'éther à une température T^0 en fonction du temps de la réaction de décomposition suivante :



On obtient les résultats suivants :

t (min)	2,5	6,5	13	26,5	52,6	∞
P (mm Hg)	352	410	490	630	780	930

Donner l'ordre de la réaction et la constante de vitesse k (unité) ?

II.3.5 Exercice n°5

Soit la réaction globale suivante : $A \rightarrow l M + n N$

Où l et n sont des coefficients stœchiométriques. Donner l'expression de l'équation de vitesse si la réaction est : d'ordre 1, d'ordre 2.

Remarque : On prend le paramètre X qui représente soit la conductivité, le pouvoir rotatoire ou la densité optique.

II.3.6 Exercice n°6

Montre que le mécanisme proposé pour la synthèse de HBr :

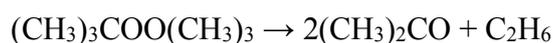


Expliquer bien la relation trouvée expérimentalement pour la vitesse de réaction :

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = \frac{k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)}}$$

II.3.7 Exercice n°7

En mesurant la pression totale, on suit à température constante la thermolyse suivante :



Le tableau ci-dessous donne les résultats des expériences :

t (min)	0	10	15	26	30	33
P _t (mm Hg)	129,5	264	266	271	273	274

- a) Déterminer l'ordre de la réaction ?
- b) La constante de vitesse k (unité) ?

II.3.8 Exercice n°8

La période de l'iode 128 est 24,8 min, indépendante du nombre initial n_0 de noyaux de l'iode.

- a) Etablir les relations entre les nombres d'atomes au temps t (n), au départ (n_0), la constante de vitesse k , la période $t_{1/2}$?
- b) Calculer le nombre d'atomes de cet isotope dans 1,28 gr d'iode 128 à l'instant $t_0 = 0$ (n_0) et $t = 60$ min (n_{60}) ?
- c) Au bout de combien de temps restera-t'il la fraction $1/10^6$ du nombre initial d'atomes d'iode 128 ?

Bibliographie

Bibliographie

- Claude Moreau, Jean-Paul Payen, Cinétique chimique, Edition Belin 1999.
- Michel Destriau, Gérard Dorthe , Roger Ben-Aïm, Cinétique et dynamique chimique Edition Technip1981.
- Azzouz, Cinétique chimique, Berti Editions. 1991.
- R. Barlet, Thermodynamique et cinétique chimiques, Dunod. 1996.
- J. Ficini, Structure de la matière cinétique chimique, Hermann. 1999.
- J. C. Dechaux, L. Delfosse, A. Perche, J. P. Sawerysyn, Problèmes de cinétique chimique, Masson. 1980.
- P. Morlaes et J. C. Morlaes, Cinétique chimique, Vuibert. 1981.
- P. Morlaes et J. C. Morlaes, Cinétique chimique et structure de la matière, Exercices avec solutions, Vuibert. 1982.
- M. Boudart, G. Djega, M. Dasso, Cinétique des réactions en catalyse hétérogène, Masson. 1982.
- M. Morlaes, Cinétique chimique cours et exercices, Dunod. 1986
- J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, Chemical Kinetics and dynamics, Prentice Hall. 1989.
- B. Fremaux, Eléments de cinétique et de catalyse, TEC/DOC. Lavoisier, 1989