

LC22 – CINÉTIQUE HOMOGENE

1^{er} décembre 2015

*"La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer vite
pour ne pas perdre l'équilibre."*

Maxime Lombart & Sophie Michel

ALBERT EINSTEIN

Commentaires du jury

Pas de commentaire.

Niveau : Classe préparatoire

Bibliographie

⚡ <i>Chimie tout-en-un MPSI</i>	→ Cours
⚡ <i>Grécias PCSI</i>	→ Cours
⚡ <i>Florilège de chimie pratique</i>	→ expériences
⚡ <i>100 manipulations de chimie générale et analytique</i>	→ expériences
⚡ <i>L'épreuve oral du capes de chimie</i>	→ expé intro
⚡ <i>Chimie organique expérimentale</i>	→ pour influence solvant

Prérequis

- Oxydoréduction
- Chimie organique de terminale
- Spectrophotométrie
- Conductimétrie

Expériences

- ☞ Réaction des couples MnO_4^-/Mn^{2+} et $CO_2/H_2C_2O_4$, MnO_4^-/Mn^{2+} et SO_4^{2-}/SO_3^{2-} .
- ☞ Réaction des ions iodure avec les ions peroxydisulfate, suivie par spectrophotométrie.
- ☞ Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle suivie par conductimétrie.

Table des matières

1 Cinétique chimique	2
1.1 Vitesse d'apparition et de disparition	2
1.2 Vitesse d'une réaction chimique	3
1.3 Notion d'ordre d'une réaction et constante de vitesse	4
1.4 Méthodes expérimentales de suivi cinétique	4
2 Détermination expérimentale de la loi cinétique	5
2.1 Méthode différentielle	5
2.2 Méthode intégrale	6
2.3 Méthode du temps de demi réaction	7
3 Influence des facteurs sur la cinétique d'une réaction chimique	7
3.1 Influence de la température	7
3.2 Influence du solvant	8

Introduction

Lorsque nous nous sommes intéressés à la description d'une réaction chimique, nous avons uniquement étudié l'aspect thermodynamique. Une réaction chimique est soit thermodynamiquement impossible, soit thermodynamiquement possible. Cette caractérisation est-elle suffisante pour décrire une réaction chimique ?

Prenons deux réactions qui sont thermodynamiquement possibles : la réduction de l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) par les ions permanganate (MnO_4^-), réaction 1, et la réduction des ions sulfite (SO_3^{2-}) par les ions permanganate, réaction 2.

Expérience d'introduction

🔧 Porteu p 23

⌚ 2 min

Le but de cette manip est de mettre en évidence l'intérêt de la cinétique. On considère deux réactions thermodynamiquement stables mais une se fait lentement (5 minutes), l'autre se fait instantanément.

Matériel : acide oxalique à 0.1 mol/L, sulfite de sodium à 0.1 mol/L, acide sulfurique concentré, permanganate de potassium à 0.1 mol/L

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^o = 1.51V, E_{CO_2/H_2C_2O_4}^o = -0.48V \text{ et } E_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^o = -0.94V.$$

Dans un bécher, verser 20 mL d'acide oxalique, 0.5 mL d'acide sulfurique et 0.5 mL de permanganate. La solution se décolore lentement. Dans un autre bécher, faire de même en remplaçant l'acide oxalique par la solution de sulfite de sodium. La solution se décolore instantanément.

On observe que la réaction 2 est quasiment instantanée alors que la réaction 1 est plus lente. On en déduit que l'aspect thermodynamique ne permet pas de caractériser la vitesse d'une réaction chimique. Il est donc nécessaire d'introduire la notion de cinétique d'une réaction.

L'objet de la cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible. Il existe deux types de cinétique chimique :

- cinétique hétérogène : la réaction se fait dans un système à plusieurs phases.
- cinétique homogène : la réaction se fait dans un système monophasé, ce qui sera l'objet de cette leçon.

Lors de ce cours, l'étude cinétique de systèmes chimiques se fera pour des systèmes simples qui vérifieront les propriétés suivantes :

- **fermés** : il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur ;
- **isothermes** : les systèmes sont à température constante ;
- **homogènes** : les systèmes sont constitués d'une seule phase ;
- **isochores** : les systèmes sont à volume constant.

↓ Comment peut-on définir la cinétique d'une réaction chimique ? Comment définir une vitesse d'une réaction chimique ?

1 Cinétique chimique

1.1 Vitesse d'apparition et de disparition

La manière la plus simple de connaître l'évolution temporelle d'une réaction chimique est de suivre l'évolution de la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit au cours de la réaction. Prenons comme exemple de réaction celle entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate :



Une première définition de la vitesse de formation des produits est

$$v_{I_2} = \frac{dn_{I_2}}{dt}, v_{SO_4^{2-}} = \frac{dn_{SO_4^{2-}}}{dt}. \quad (2)$$

La vitesse de disparition des réactifs est définie de façon similaire

$$v_{I^-} = -\frac{dn_{I^-}}{dt}, \quad v_{S_2O_8^{2-}} = -\frac{dn_{S_2O_8^{2-}}}{dt}. \quad (3)$$

Le signe moins traduit une évolution qui tend à faire disparaître les réactifs.

↓ Cette première définition de la vitesse présente le défaut de conduire à plusieurs vitesses pour un même réaction chimique. L'objectif est de définir une vitesse globale indépendante du choix du réactif ou produit.

1.2 Vitesse d'une réaction chimique

Pour remédier à cet inconvénient, il faut corriger les expressions précédentes avec les nombres stœchiométriques des réactifs et des produits. En effet, si on calcul l'avancement de la réaction précédente, on obtient par exemple avec I^- :

$$\xi(t) = \frac{n_{I^-}(t) - n_{I^-}(0)}{-2}. \quad (4)$$

Ainsi pendant dt , la variation de l'avancement s'écrit $d\xi = \frac{dn_{I^-}}{-2}$. De manière générale, ceci s'écrit

$$d\xi = \frac{dn_i}{\bar{\nu}_i}, \quad (5)$$

avec $\bar{\nu}_i$ les nombres stœchiométriques algébrique.

On peut donc en déduire une grandeur homogène à une vitesse molaire ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) qui est indépendante du choix du réactif ou du produit et a pour expression

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (6)$$

Dans le cas de notre exemple, on obtient

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{I^-}}{dt} = -\frac{dn_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = \frac{dn_{I_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{SO_4^{2-}}}{dt}. \quad (7)$$

Maintenant que la vitesse définie est indépendante des réactifs et des produits, le nouveau problème qui se pose est que cette vitesse est **extensive**. Elle dépend de la quantité de matière totale dans le système, donc de son volume. Pour résoudre ce problème, il convient de définir une nouvelle expression de la vitesse, qui sera donc la vitesse de réaction chimique.

Pour éliminer la dépendance en volume, il convient d'écrire une vitesse volumique. On peut donc écrire

$$v = \frac{1}{\bar{\nu}_i V} \frac{dn_i}{dt}. \quad (8)$$

V représente le volume du système à l'instant t . On a considéré que les systèmes étudiés sont isochore, donc V est une constante. Ainsi on peut réécrire la vitesse sous la forme

$$v = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{d[i]}{dt} \quad (9)$$

Il s'agit donc de la **vitesse volumique de la réaction chimique** s'exprimant en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

↓ Malgré cette définition théorique, l'expérience a montré que de nombreuses réactions chimiques admettent une loi cinétique sous une autre forme que celle vu précédemment.

1.3 Notion d'ordre d'une réaction et constante de vitesse

Pour certaines réactions chimiques, à température constante, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous forme d'un monôme des concentrations des réactifs. Reprenons l'exemple de réaction précédent :



La vitesse de la réaction va donc s'écrire

$$v = k[I^-]^{\alpha_{I^-}} [S_2O_8^{2-}]^{\alpha_{S_2O_8^{2-}}}. \quad (11)$$

Le coefficient k est la **constante de vitesse** de la réaction. α_{I^-} et $\alpha_{S_2O_8^{2-}}$ représentent des coefficients réels déterminés expérimentalement. Ces exposants sont appelés **ordres partiels par rapport au réactif**, ici I^- et $S_2O_8^{2-}$. La somme $\alpha_{I^-} + \alpha_{S_2O_8^{2-}}$ est l'**ordre global de la réaction au cours du temps**. Lorsque cette relation est vérifiée, la réaction admet des ordres partiels et un ordre global.

De manière générale, on peut écrire la vitesse sous la forme

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i}, \quad (12)$$

avec α_i les ordres partiels par rapport au réactif. L'ordre global de la réaction au cours du temps s'écrit $\sum_i \alpha_i$.

La constante de vitesse k est une grandeur dimensionnée positive dépendant de température T . Sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction.

Il n'existe a priori aucune relation entre les exposants α_i et les nombres stœchiométriques ν_i de la réaction étudiée.

↓ *Après avoir définies les différentes expressions de la vitesse d'une réaction chimique, comment peut-on mesurer expérimentalement v ou comment réalise-t-on un suivi de la cinétique d'une réaction ?*

1.4 Méthodes expérimentales de suivi cinétique

L'objectif est de connaître la composition du mélange réactionnel à chaque instant. On cherche donc à déterminer expérimentalement la concentration d'un constituant au cours du temps. Les méthodes permettant la mesure des concentrations sont divisées en deux grandes catégories : les méthodes chimiques et les méthodes physiques.

Méthode chimique :

Cette méthode consiste à une détermination directe de la concentration d'un réactif ou un produit au moyen d'un dosage. Leur avantage est de ne nécessiter qu'un matériel simple (balance, burette, béchers), mais elles sont peu précises et présentent deux inconvénients majeurs :

- Il faut faire un prélèvement pour pouvoir analyser le système : ce prélèvement **perturbe** le milieu réactionnel, et provoque une évolution.
- Il faut **bloquer** le système chimique à compter de la date du prélèvement, pour éviter son évolution avant l'analyse. Cette étape peut être réalisée par trempe (on refroidit brutalement le prélèvement) ou par une dilution. L'objectif est d'obtenir $v \rightarrow 0$ mais c'est difficile à obtenir.

Après toutes ces étapes, il reste à analyser le prélèvement par un titrage volumique de l'un ou de plusieurs des constituants.

La méthode chimique demandant de nombreuses étapes et étant peu précise, il est souvent préférable d'utiliser une méthode physique pour suivre les concentrations au cours du temps, car elles sont pour la plupart plus pratiques et plus précises.

Méthode physique :

Elle correspond à l'observation d'une propriété physique du mélange réactionnel qui varie au cours de la réaction. Très souvent, la grandeur physique peut être suivie en continu : enregistrement de son évolution. De plus, ces méthodes ne nécessitent pas de prélèvement, donc elles **ne perturbent pas le système**. En pratique les grandeurs physiques les plus employées sont :

- les mesures de pression (manométrie),
- les mesures optiques (spectrophotométrie).

Réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate par suivi spectrophotométrique

➤ Mesplède p 199

⊖ 15 min

Objectif est de mesurer la vitesse d'une réaction à l'aide de l'absorbance de la solution. Mettre en évidence la méthode différentielle et intégrale sur un exemple

Matériel : iodure de potassium 1 mol/L, nitrate de sodium 1 mol/L, peroxodisulfate de sodium 0.001 mol/L, spectrophotomètre 415 nm, ordinateur et regressi

Mettre dans un bécher 15 mL de la solution d'iodure de potassium. Ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de peroxodisulfate. Introduire le mélange dans la cuve du spectro et démarrer l'acquisition à 415 nm (un point toute les 5s pendant 6 min).

Deuxième expérience, pour déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions iodure. Mettre dans un bécher 5 mL de la solution d'iodure de potassium et 10 mL d'une solution de nitrate de potassium. Ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de peroxodisulfate. Introduire le mélange dans la cuve du spectro et démarrer l'acquisition à 415 nm (un point toute les 5s pendant 6 min).

- les mesures électriques (conductimétrie),

Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle par suivi conductimétrique

➤ Mesplède p 209 et florilège p 71

⊖ 20 min

Objectif est de mesurer la vitesse d'une réaction à l'aide de la conductivité de la solution. Mettre en évidence l'influence de la température et de la nature du solvant.

Matériel : chlorure de tertio-butyle, acétone, eau, conductimètre relié à l'ordinateur, bain thermostaté.

Étalonner le conductimètre. Introduire dans un bécher, thermostaté à 30 degré, 30 mL d'eau et 20 mL d'acétone. Agiter et introduire 1 mL de tertio-butyle. Lancer l'acquisition du conductimètre en utilisant latispro, un point toute les 20 secondes pendant 20 minutes. Attention il faut imposer un calibre pour le conductimètre pour éviter les ruptures de pentes. Faire de même pour 3 ou 4 expériences.

Refaire l'expérience à une température donnée en utilisant 25 mL d'eau et 25 mL d'acétone, pour étudier l'influence du solvant.

↓ Une fois que l'on a les graphes de la concentration d'un réactif en fonction du temps. Quelles méthodes nous permettent de déterminer la loi cinétique ?

2 Détermination expérimentale de la loi cinétique

Nous avons vu que la vitesse volumique d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs ainsi que de leur ordre partiel et de la constante de vitesse. Connaissant l'évolution de la concentration d'un réactif en fonction du temps, il reste à déterminer la constante de vitesse et l'ordre partiel des constituants.

2.1 Méthode différentielle

Reprenons la réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate. La vitesse de réaction s'écrit

$$v = k[I^-]^{\alpha_{I^-}} [S_2O_8^{2-}]^{\alpha_{S_2O_8^{2-}}} \quad (13)$$

Dans l'expérience présentée précédemment, on a ajouté les ions iodure en excès par rapport aux ions peroxydisulfate. On a donc $[I^-]_t \approx [I^-]_0$. Ainsi la vitesse se réécrit

$$v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^{\alpha_{S_2O_8^{2-}}}, \quad (14)$$

avec $k_{app} = k[I^-]_0^{\alpha_{I^-}}$. Ceci correspond à une **dégénérescence de l'ordre global**.

La méthode différentielle, élaborée par Van't Hoff en 1884, permet de déterminer l'ordre partiel et la constante de vitesse k graphiquement à partir de l'évolution d'un réactif en fonction du temps. Dans notre exemple, en appliquant le logarithme népérien à l'équation, on obtient

$$\ln(v(t)) = \ln(k_{app}) + \alpha_{S_2O_8^{2-}} \cdot \ln([S_2O_8^{2-}]). \quad (15)$$

La méthode différentielle est utilisée lorsque l'on a aucune idée au préalable sur l'ordre.

Réaction des ions iodure avec les ions peroxydisulfate par suivi spectrophotométrique



Reprenons la réaction suivie par spectrophotométrie, afin d'analyser les résultats avec la méthode différentielle. Le graphe permet d'avoir l'évolution de $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps car $[S_2O_8^{2-}]$ est relié à l'absorbance (cf annexe 1). Il faut calculer la vitesse v avec $v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$ → importante source d'erreur.

Puis, on trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln([S_2O_8^{2-}])$. On lit $\alpha_{S_2O_8^{2-}} = \dots\dots\dots \mp \dots\dots$, et $k_{app} = \dots\dots \mp \dots\dots s^{-1}$.

↓ Dans le cas où on a une idée de l'ordre de la réaction, la méthode intégrale est plus précise pour déterminer la constante de vitesse k .

2.2 Méthode intégrale

Cette méthode repose sur deux hypothèses :

- la réaction possède un ordre.
- l'ordre par rapport à chaque réactif est entier.

La méthode intégrale consiste à faire une hypothèse sur l'ordre de la réaction, puis à intégrer la loi de vitesse ce qui permet d'obtenir l'expression de la concentration en réactif en fonction du temps. Ensuite on vérifie graphiquement avec les données. Si l'expression est incompatible avec les données on fait l'hypothèse d'un autre ordre.

Dans ce cours, seuls les ordres les plus fréquemment rencontrés, ordre 0,1,2, seront étudiés.

Un exemple de l'utilisation sera fait avec une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif.

Dans ce cas la loi de vitesse de la réaction est du type : $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$, soit $-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$. La solution de l'équation différentielle est donc

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-kt) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt, \quad (16)$$

avec comme conditions initiales $[A] = [A]_0$ à $t = 0$. Pour déterminer la constante de vitesse k , on représente le graphe $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$ en fonction de t dont k est la pente de la droite, puis on effectue une régression linéaire à l'aide d'un logiciel.

Pour les autres ordres, on procède exactement de la même manière. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant (cf figure 1)

Cette méthode est très pratique pour déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse mais présente cependant une limite : les réactions sans ordre ne peuvent pas être analysées.

Une autre méthode, méthode du temps de demi-réaction, permet également de déterminer la constante de vitesse k .

Tableau récapitulatif

ordre	0	1	2
$v = -\frac{d[A]}{dt} =$	k	$k[A]$	$k[A]^2$
intégration	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
tracé de droite	$[A]_t = f(t)$	$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = f(t)$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
unité de k	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

FIGURE 1

2.3 Méthode du temps de demi réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'une réaction chimique est défini comme le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif. La méthode est basée sur la dépendance du temps de demi-réaction avec la concentration initial du réactif. A $t = t_{1/2}$, on a $[A] = [A]_0/2$. Ainsi pour obtenir $t_{1/2}$, on remplace $[A]$ dans les lois de vitesses établies précédemment.

Prenons un exemple avec une réaction admettant un **ordre 1** pour un réactif. A $t = t_{1/2}$, $\ln\left(\frac{[A]_0}{2[A]_0}\right) = -kt_{1/2}$. On obtient donc

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}. \quad (17)$$

Dans ce cas particulier, le temps de demi-réaction est indépendant de $[A]_0$. Pour les autres ordres, on procède de la même manière.

cf tableau récapitulatif précédent

3 Influence des facteurs sur la cinétique d'une réaction chimique

3.1 Influence de la température

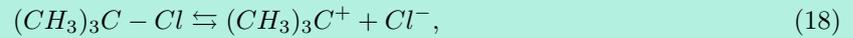


Hydrolyse du chlorure de tertibutyle par suivi conductimétrique



Le suivi de la conductivité de la solution a été réalisé pour une température de 45 degré Celsius. Au préalable, trois autres mesures ont été réalisés pour des températures de 30, 35 et 40 degré. En analysant les courbes on remonte à la valeur de la constante de vitesse :

- hypothèse sur l'ordre de la réaction en détaillant la réaction :



première étape qui est cinétiquement lente, donc réaction limitante. La deuxième étape où il y a réaction entre la carbocation et l'eau est rapide. Comme il n'y a qu'un réactif dans la première étape, on suppose la **réaction d'ordre 1**.

- méthode intégrale pour déterminer k .

Expliciter la relation entre la conductivité et la concentration des réactifs, puis exprimer la loi cinétique en fonction de la conductivité.

Tracer $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t}\right)$ en fonction de t . On lit pour $T1 = 30^0C$, $k_1 = \dots \mp \dots s^{-1}$, pour $T2 = 35^0C$, $k_2 = \dots \mp \dots s^{-1}$, pour $T3 = 40^0C$, $k_3 = \dots \mp \dots s^{-1}$, $T3 = 40^0C$, $k_3 = \dots \mp \dots s^{-1}$.

Nous vérifions expérimentalement que la constante de vitesse k dépend de la température. Cette dépendance fut démontré par Arrhénius en 1889. Il détermina l'équation suivante

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (19)$$

avec R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), A est le facteur d'Arrhénius et E_A est l'énergie d'activation de la réaction indépendant de T . E_A représente l'énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

En connaissant k et T , il est possible de remonter à l'énergie d'activation d'une réaction. Ainsi, en reprenant l'expérience précédente, on a déterminé 4 constantes de vitesses pour 4 températures différentes. En traçant $\ln(k(T))$ en fonction de $1/T$, on obtient comme coefficient pour la pente : $-\frac{E_A}{R}$. On en déduit $E_A = \dots \text{ J.mol}^{-1}$.

↓ La température n'est pas le seul facteur cinétique, on peut noter également l'influence du solvant lors de la réaction.

3.2 Influence du solvant

Chimie organique expérimentale (Blanchard) p167

Il est possible de montrer expérimentalement l'influence du solvant sur la cinétique d'une réaction.

Hydrolyse du chlorure de tertibutyle par suivi conductimétrique



Montrer les courbes de conductivité pour le mélange A et pour le mélange B, où il y a plus d'acétone dans le mélange B que A. En déduire les deux valeur de la constante de vitesse.

La détermination de la cinétique des deux mélanges montrent que **plus il y a de solvant, ici l'acétone, plus la constante de vitesse diminue**. Ceci montre que k dépend d'une caractéristique du solvant qui est son pouvoir ionisant et dissociant. Ce pouvoir est en partie mesuré par la permittivité électrique relative ϵ_r du solvant. La propriété est que plus ϵ_r est grand plus le solvant a un pouvoir dissociant.

La valeur tabulée pour le mélange A (30g eau et 20g acétone) est $\epsilon_r = 54.6$ et pour le mélange B (25g eau et 25g acétone) $\epsilon_r = 48.2$. Donc le solvant est plus dissociant dans le mélange A que B.

Ceci implique que dans le mélange A, le solvant aura tendance a bien dissocier le carbocation formé et l'ion chlorure, ce qui implique que la molécule d'eau pourra plus facilement "attaquer" le carbocation. Ainsi la réaction se fera plus facilement. En revanche, dans le mélange B, le solvant dissocie moins les deux ions, donc la deuxième réaction se fera

moins facilement.

Ceci explique donc que k est plus élevé dans le mélange A que B.

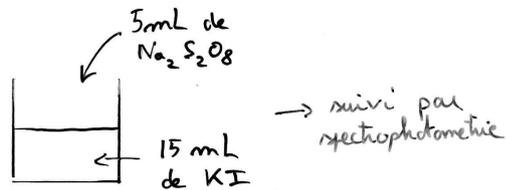
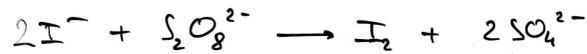
Conclusion

Lors de cette leçon, nous avons pu mettre en évidence la cinétique d'une réaction chimique qui peut être mesurée et déterminée expérimentalement par différentes méthodes. La cinétique d'une réaction permet donc de différencier deux réactions thermodynamiquement possible.

Cependant, les hypothèses d'études faites dans ce cours, représentent des systèmes simples, ce qui n'est pas souvent le cas dans les industries. La plupart des systèmes sont hétérogènes, non isothermes, non fermés. Les industrielles utilisent donc des réacteurs ouverts dont la cinétique peut être déterminée grâce aux débits et qui pourrait faire l'objet d'un autre cours.

Annexe 1

Réaction des ions iodure avec les ions peroxydisulfate



* grandeur : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ loi de Beer-Lambert
 ϵ : coef extinction molaire $\frac{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$

→ $A_t = \epsilon \cdot l \cdot [\text{I}_2]_t$ et $A_\infty = \epsilon \cdot l \cdot [\text{I}_2]_\infty$

$$\hookrightarrow [\text{I}_2]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \cdot \frac{A_t}{A_\infty} \Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2]_t$$

⊗ méthode différentielle : $v = \frac{k[\text{I}^-]_0^2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2}{k_{\text{app}}}$

⇒ $\ln(v) = \ln(k_{\text{app}}) + 2 \ln([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}])$

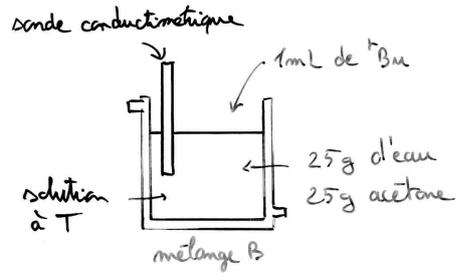
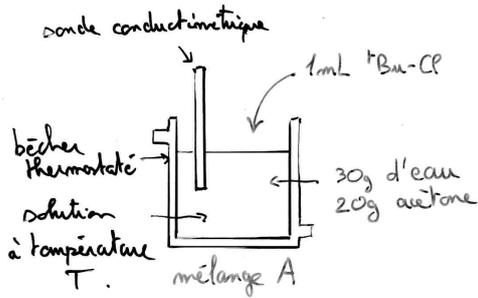
⊗ méthode intégrale : ordre 1 par $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \rightarrow$ à vérifier

$$\ln\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}\right) = -k_{\text{app}} t \quad \text{et} \quad [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right)$$

$$\ln\left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right) = -k_{\text{app}} t$$

Annexe 2

Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle



* grandeur : $\sigma = \sum \lambda_i^\circ c_i$; λ_i° : conductivité molaire ionique

* tableau d'avancement

	${}^t\text{Bu}-\text{Cl}$	$+\text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	${}^t\text{Bu}-\text{OH}$	$+\text{Cl}^-$	$+\text{H}^+$
$t=0$	a	excès		0	0	0
t	a-x	excès		x	x	x
t_{∞}	~ 0	excès		a	a	a

* hypothèse ordre 1 par rapport au ${}^t\text{Bu}-\text{Cl}$

$$\Rightarrow -\frac{d[{}^t\text{BuCl}]}{dt} = k[{}^t\text{BuCl}] = k(a-x)$$

intégration $\Rightarrow \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$

$$\left. \begin{array}{l} t=0 \rightarrow \sigma = \sigma_0 \\ t \rightarrow \sigma = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ)x + \sigma_0 \\ t_{\infty} \rightarrow \sigma_{\infty} = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ)a + \sigma_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{\sigma_0 - \sigma_t}\right) = kt$$

Remarques et commentaires :