M.CH.01/5811

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherché scientifique

Centre universitaire de ouargla
Institut de chimie industrielle

المكتبة

Mémoire de Fin d'étude

En Vue d'obtention du diplôme d'ingénieur
D'état en chimie industrielle
Option : Génie Chimique

THEME

CONCEPTION D'UN MANUEL TRAVAUX PRATIQUE DE CINETIQUE CHIMIQUE

Proposé et dirigé par
Dr . Med Ridha OUAHRANI

Etude par :
M. ALLALI Messaoud
M.BELALMI Oussama

- Promotion Juin 2001

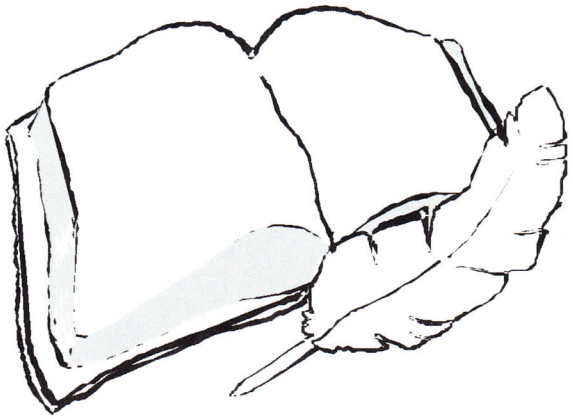
Remerciements

Nous tenons a remercier vivement notre promoteur ***Dr Med Redha Ouahrani*** *pour son aide et ses conseils judicieux qui nous ont companies durant leleaboration de ce travail .*

Ainsi mes sinceres remerciments aux enseiganat qui ont contribue a nos formation .

Nous remerciement vont a tout le courps de labortoire de chimie industrielle de universite de annaba .

Nos gratitude va egalement a laboratoire de chimie De centre universitaire de ouargla.



Sommaire

Introduction..... 01
Chapitre I..... 02
I . 1 définition..... 02
I . 2 la cinétique des réactions et son importance..... 02
I . 3 cinétique homogène et cinétique hétérogène..... 02
I . 3. 1 cinétique homogéne..... 02
I . 3. 2 cinétique heterogén..... 02
I .4 celerite d' une réaction..... 03
I .5 facteurs de la cinétique..... 04
I .6 cinétique et thermodynamique..... 04
Chapitre II..... 05
II . 1 avancement de la réaction..... 05
II . 2 la vitesse d'une réaction chimique..... 06
II . 3 la loi de Vant Hoff..... 06
II . 4 l'ordre de la réaction..... 07
II . 5 la degenerescence de l'ordre..... 07
II . 6 loi d'Arrhenius..... 07
II . 6 .1 signification de l'énergie d'activation Ea..... 08
II . 6 .2 signification de la constante d'Arrhenius A..... 09
II . 7 influence de la température..... 09
II . 8 influence de la radiation..... 09
II . 9 Catalyse..... 11
II . 9 .1 caractéristiques de la Catalyse..... 11
II . 9 .2 ordre de réaction par rapport au Catalyseur..... 13
II . 9 .3 Catalyse acido-basique..... 14
II . 9 .4 Catalyseur Redox..... 18
II . 9 .5 Catalyse enzymatique..... 21
Chapitre III..... 22
III . étude mathématique..... 22
III . 1. reaction simple..... 22
III . 1 .1 réactions d'ordre zéro..... 22
III . 1 .2 réactions d'ordre un..... 24
III . 1 .3 réactions d'ordre deux..... 25
III . 1 .4 réactions d'ordre trois..... 27
III . 1 .5 réactions d'ordre n > 2 avec un seul réactif..... 28
III . 2 réaction sans ordre simple..... 30
III . 2 .1 réactions réversibles..... 30
III . 2 .2 réactions successives..... 34
III . 2 .3 réactions parallèles..... 38
III .2 . 3 .1 réactions jumelles..... 38
III .2 . 3 .2 réactions concurrentes..... 39
III . 3 Approximation de l'état quasi-stationnaire..... 40
III . 4 le pré équilibre..... 41
III . 5 théorie de l'état de transition..... 41
Chapitre IV..... 43
IV . 1 réaction complexes..... 43
IV . 1 .1 réaction en chaînes..... 43
IV . 1 .2 réaction par stades..... 45

IV . 2 méthodes de mesure des vitesses de réaction..... 46
IV . 2 .1 les méthodes physiques..... 46
IV . 2 . 1 .1 mesure d'une pression..... 46
IV . 2 . 1 .2 la gravimétrie..... 46
IV . 2 . 1 .3 la calorimétrie..... 46
IV . 2 . 1 .4 méthodes électriques..... 47
IV . 2 . 1 .5 méthodes spectrométrique..... 47
IV . 2 . 1 .6 polarimétrie..... 47
IV . 2 . 1 .7 méthodes de relaxation..... 47
IV . 3 méthodes chimique..... 48
Chapitre V..... 49
V .1 manipulation n°1 49
correction n°1 53
V .1 manipulation n°2 56
. correction n°2..... 60
V .1 manipulation n°3 ..... .62
. correction n°3..... .65
V .1 manipulation n°4 ..... .69
correction n°4..... 74
V .1 manipulation n°5 77
correction n°5..... 82
V .1 manipulation n° 6..... 85
correction n° 6..... 90
V .1 manipulation n°7 94
correction n°7..... 97
Conclusion générale 99
Annexe ..... .
Bibliographi e.....

Chapitre I

Introduction

La cinétique chimique est une branche de la chimie physique a pour l'object d'étudier précisément l'évolution aû cours du temps une réaction chimique thermodynamique -ment possible. par la quels une espèce chimique ou plusieurs est transformée en une autre.

Cette étude est importante de deux points de vue :

-d'un point de vue pratique : il est fondamental, quand on réalise la synthèse d'un produit au laboratoire ou en milieu industriel, de savoir quelles sont les conditions expérimentales optimales pour qu'on puisse contrôler la vitesse de réaction.

-d'un point de vue théorique: la cinétique chimique permet d'aborder le processus suivi par la réaction c'est- a-d le mécanisme de la réaction .comment les liaisons se détruisent, et de nouvelles se forment, et quelle est la séquence des étapes éventuellement mise en jeu.

La méthode expérimentale mise en oeuvre distingue généralement l'observation expérimentale.et leur traduction algébrique et la confrontation des résultants prévus par la théorie avec les résultants expérimentaux.

Dans un laboratoire,le protocole expérimentale qu'il met en oeuvre de telle sorte que les résultants observes puissent donner lieu a une l'échelle industrielle, comme a l'échelle moléculaire .

Pour mieux comprendre comment se déroule une réaction chimique on met a votre disposition un manuel de T.P, qui sert a étudier l'évolution de la réaction et la vérification de l'ordre,et les paramètres dont dépend de vitesse de réaction par des méthodes physiques et chimiques .

A laide d'un logiciel qui consiste à représenter l'évolution des concentrations de différents corps chimiques sur un diagramme en fonction de temps et on tire des commentaires sur l'allure de la courbe.

I.1. DEFINITION:

La cinétique chimique s'occupe de l'étude de la vitesse des transformations chimiques. Cette vitesse est extrêmement variable suivant la nature du système considéré et un certain nombre de facteurs produisent des modifications, quelque-fois considérables, dans l'allure du phénomène, cette étude se fait en suivant l'évolution des concentrations de réactifs et/ou de produits dans le temps, cette étude requiert que:

- La température soit bien contrôlée.
- La stœchiométrie soit bien connue (de la réaction à étudiée)
- La mesure ne perturbe pas appréciablement le système réactionnel étudié.

I.2. LA CINETIQUE DES REACTIONS ET SON IMPORTANCE.

- Au point de vue pratique, il est capital de connaître l'influence des différents facteurs sur la vitesse de réaction que l'on veut utiliser; le rendement horaire dépend de cette vitesse.
- Au point de vue théorique, la connaissance de l'évolution du système en fonction du temps permet souvent de préciser le mécanisme des réactions, c-a-d comprendre le comportement des molécules au cours d'une réaction.

I.3. CINETIQUE HOMOGENE ET CINETIQUE HETEROGENE.

I.3.1 Cinétique homogène: Le milieu réactionnel ne comporte qu'une seule phase (liquide ou gazeuse). Donc la réaction s'effectue dans un espace de trois dimensions.

I.3.2 Cinétique hétérogène: Le cas le plus important est celui où une phase liquide ou gazeuse est au contact avec une phase solide jouant le rôle de catalyseur, dans ce cas la réaction s'effectue au niveau de la surface de contact solide-liquide, c .a .d espace à deux dimensions.

I.4. CELERITE D'UNE REACTION

En ce qui concerne la célérité des transformations se produisant dans un système chimique, on peut distinguer trois cas:

a) La réaction s'effectue avec une vitesse si grande qu'elle paraît instantanée: c'est le cas de beaucoup de réactions ioniques, neutralisation d'un acide fort par une base forte, action d'une solution de nitrate d'argent sur une solution de chlorure etc.

b) La réaction progressive, l'évolution qui peut être plus ou moins rapide est mesurable par exemple: action de persulfate de potassium sur une solution d'Iodure de potassium.

$$K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2S_2O_4 + I_2$$

On peut suivre l'évolution du système en dosant, à intervalles convenables, l'Iode libéré.

Ex2: la réaction d'estérification des alcools par les acides organiques.

c) Dans certains systèmes, la transformation prévue par la thermodynamique s'effectue avec une vitesse si faible que le mélange a l'apparence d'être dans un état parfaitement stable. Cependant, il suffit de faire intervenir certains facteurs (chaleur, étincelle électrique, radiation, catalyseur) pour que l'évolution prévue s'effectue rapidement.

On dit que le système est dans un état de faux équilibre; il est métastable.

Par exemple le mélange $2H_2 + O_2$ ne donne lieu, à température ordinaire, à aucune réaction sensible. Par contre la thermodynamique nous enseigne que cette réaction doit être totale à 25°C, car K= 4.10^{41}, $\Delta G° = -RT \ln K = 237.2 Kj.mol^{-1}$

En présence d'une flamme ou étincelle électrique, mousse de platine (action catalytique) la réaction s'effectue avec explosion, d'autre part, la réaction inverse:

$$H_2O_2 \Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

nous disons que cette réaction est thermodynamiquement impossible car K= 10^{-42} est pratiquement nul à 25° C .

I.5. FACTEURS DE LA CINETIQUE

Les facteurs qui influent sur la vitesse d'une réaction sont: concentration, température, catalyseur.

La pression intervient dans un système gazeux comme une concentration car

$P_I = R\ T\ C_I$

I.6. CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE

La cinétique chimique a pour but d'étudier le déroulement de la transformation chimique au cours du temps.

Les caractéristiques thermodynamiques sont premières, car elles déterminent la faisabilité de la réaction .

Donc on peut dire que l'objet de la cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du d'une réaction chimique thermodynamiquement possible .

Chapitre II

II.1. Avancement de la réaction :

soit la réaction chimique dont le bilan de matière est bien traduit par l'équation stœchiométrique suivante :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 +$$

Cette équation nous montre que s'il disparaît ν_1 moles de A_1,il disparaît ν_2 moles deA_2, ...c'est-à-dire que le nombre de moles dn_i intervenant dans la réaction (produits réagissant ou produits formés) est proportionnel au coefficient stœchiométrique correspondant .

Pour un système fermé (réaction ayant lieu dans un réacteur fermé), on peut écrire (conservation de la matière).

$$\frac{-dn_1}{d\nu_1} = \frac{-dn_2}{d\nu_2} \dots = \frac{dn'_1}{d\nu'_1} = \frac{dn'_2}{d\nu'_2} \dots = d\xi$$

$d\xi$ étant l'avancement élémentaire de la réaction .

par exemple, si pour t = o il y a n_{01} mol de A et n_1 mol à l'instant t_1 on déduit que

$$\xi = \frac{n_{01} - n_1}{\nu_1} \quad , \quad (\xi = 0 \text{ si } t = 0)$$

II.2. LA VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE ;

Soit la réaction suivante:

$$\nu_1 A + \nu_2 B \rightarrow \nu_3 C + \nu_4 D$$

et [A], [B], [C], [D] les concentrations des participants.

Pour évaluer la vitesse d'évolution d'un système, on détermine, en fonction du temps, l'augmentation de la concentration de l'un des corps qui apparaît ou la diminution de la concentration de l'un des corps qui disparaît.

$$Va = \frac{1}{\nu_1}\frac{d[A]}{dt} = Vb = \frac{1}{\nu_2}\frac{d[B]}{dt} = Vc = \frac{1}{\nu_3}\frac{d[C]}{dt} = Vd = \frac{1}{\nu_4}\frac{d[D]}{dt}$$

avec : $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ des coefficients stœchiométriques.

Comme on peut déterminer la vitesse en étudiant l'avancement de la réaction ξ

$$\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \qquad V_i = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{d[A_i]}{dt}$$

II .3. LA LOI DE VAN'T HOFF ;

Soit la réaction A+B→C+D. Van't Hoff a fait le raisonnement suivant :

Pour qu'il y ait réaction, il faut qu'il y ait rencontre entre les molécules A et B.

Van't Hoff à donc écrit : $v = K[A].[B]$, K étant une constante indépendante des molarités appelée constante de vitesse.

Pour une réaction générale:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots\ldots$$

$$v = K[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\ldots\ldots = K\prod_i [A_i]^{\nu_i}$$

lorsque la vitesse d'une réaction chimique se met sous la forme : $v = K\prod_i [A_i]^{\nu_i}$, on dit qu'elle suit la loi de Van't Hoff.

II .4. L'ORDRE DE LA REACTION ;

L'expérience nous montre que l'on peut représenter la vitesse v par une expression analogue à celle de Van't Hoff, mais en remplaçant les coefficients stœchiométriques $\nu_1, \nu_2, \ldots$ par des nombres p_1, p_2, ... $v = K[A_1]^{p_1}[A_2]^{p_2} \ldots = K\prod_i [A_i]^{p_i}$

Le produit $\prod_i$ étant étendu aux espèces réagissantes.

K: constante de vitesse

P_I: ordre partiel de la réaction par rapport à A_I

P: $\varepsilon_i(p_i)$ est l'ordre global de la réaction.

Il arrive qu'il ne soit pas possible de mettre v sous la forme $K\prod_i [A_i]^{p_i}$. On dit que la réaction n'a pas d'ordre.

.5. LA DEGENERESCENCE DE L'ORDRE. ;

Soit la réaction : $\nu_1 A + \nu_2 B \rightarrow \nu_3 C + \nu_4 D$

On peut écrire : $v = K[A_1]^{p_1}[B_2]^{p_2}$

Supposant que la réaction soit réalisée avec un très grand excès de A_2 par exemple, c'est - a -d qu'au temps t=0: $[A_2]_0 >> [A_1]_0$, donc on peut négliger la consommation de A_2 par rapport à celle de A_1: $[A_2] \approx [A_2]_0 = constante$

On peut donc écrire $v = K'[A_1]^p$ avec $K' = K[B]^{p_2}$

On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre.

II .6. LOI D'ARRHENIUS ;

En 1889, Arrhenius constate que les résultats expérimentaux étaient représentés par la relation empirique: $\ln K = c_1 - \frac{c_2}{T}$

c_1, c_2 étant deux caractéristiques de la réaction à étudier, par ailleurs, la constante c_2 est toujours positive.

Cette équation empirique ressemble à la relation de Van't Hoff sous forme intégrale:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{soit} \quad \ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + C$$

si ΔH° ne dépend pas de T

on peut donc poser, par analogie : $C_2 = \frac{E_a}{R}$

E_a étant l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfait.

L'équation d'Arrhenius s'écrit donc: $\ln K = C_1 - \frac{E_a}{RT}$

L'énergie d'activation E_a d'une réaction se calcule en traçant lnK en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente de la droite ainsi obtenue vaut : $\frac{-E_a}{R}$. En peut également écrire :

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{donc} \quad K = A.e^{-Ea/RT}$$

avec $lnA = c_1$

A : s'appelle le facteur de fréquence, c'est une caractéristique de la réaction étudiée.

Cette formule s'applique avec une assez bonne approximation dans un grand nombre de cas, mais ne convient pas aux réactions complexes du type réaction en chaîne.

II .6.1 Signification de l'énergie d'activation Ea :

physiquement Ea est l'énergie minimum il faut fournir a des réactifs pour qu'il puissent conduire au produit dans une réaction en phase gazeuse ,il se produit de très nombreuse collisions, entre molécules de réactifs , mais seul un petit nombre aura d'énergie $E \geq Ea$,cette petit fraction, d'énergie $\geq Ea$ est calculable et correspond a la distribution de Boltzmann comme étant

proportionnelle à : $e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$

II .6.2 signification de constante d'Arrhenius A :

le coefficient de proportionnelle a contient au moins deux termes

$$A = Z.\ P$$

Z est le facteur fréquence

P est le facteur stérique

Z est égale ou nombre totale de chocs se produisant par seconde dans une solution devolume 1 litre et contenant une mole de réactif.

P est la fraction des chocs qui seront productifs (formation de l'état de transition)la valeur de p comprise entre 0 et 1 .si les réactifs sont de structure simple , P = 1 , si non , P peut de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} selon la complexité de réactifs .

Le terme a mesure donc la vitesse avec la quelle se produisent les collisions , sans tenir compte de leur énergie , pour un gaz , ce terme sera proportionnel a la densité, et pour un liquide il sera dépendant des termes de concentration ,de viscosité ..de tout paramètres qui influent sur la diffusion des molécules et la probabilité de se rencontrer.

II .7. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ;

La vitesse des réactions augmente lorsque la température s'élève; dans beaucoup de cas, une augmentation de 10° multiplie la vitesse de réaction par un facteur compris entre 2 et 3.

Cette accélération est due à un accroissement de l'énergie nécessaire à la formation de l'état de transition

II .8. INFLUENCE DE LA RADIATION ;

Beaucoup de réactions sont sensibles à l'action des radiations, en particulier à celle de la lumière. Certains, qui ne se produisent pas où sont très lentes à l'obscurité, deviennent possibles ou rapides, à la même température, en présence de la lumière (action du chlore sur l'hydrogène et sur les hydrocarbures, etc.)

La décomposition des halogénures d'argent est un exemple de réaction photochimique pure.

La lumière agit en activant les molécules. Seules sont modifiées les molécules des coupes qui absorbent les radiations utilisées. Ce sont en général les radiations de faible longueur d'onde qui sont les plus actives (bleu, violet, et surtout ultra-violet).

En appelle rendement quantique le rapport:

$$\rho = \frac{nombre\ de\ molécules\ transformées}{nombre\ de\ photons\ absorbés}$$

pour un petit nombre de réactions ρ est voisin de 1

pour d'autre systèmes, on a $\rho < 1$, beaucoup de molécules se désactivent avant d'avoir pu réagir (ex: synthèse de NH_3)

en prend un exemple pour où prend une valeur extrêmement grande

$$H_2 + cl_2 \qquad \rho = 10^5$$

Il s'agit d'une réaction en chaîne

Le phénomène s'amorce lorsqu'un photon est absorbé par une molécule cl_2, l'apport d'énergie qui en résulte provoque l'activation de cette molécule qui se dissocie en ces deux atomes:

$$cl_2 + (h\nu) d'énergie \rightarrow 2cl^{\cdot}$$

chacun des deux atomes réagit sur une molécule H_2

$$cl^{\cdot} + H_2 \rightarrow Hcl + H^{\cdot}$$

et la chaîne de réaction se propage tant que l'énergie d'activation est capable de se transmettre d'une particule à l'autre.

II .9. CATALYSE:

Définition:

on appelle catalyseur une substance qui est ajoutée en faibles proportions dans un système chimique, modifie la vitesse de la réaction et se retrouve inchangée à la fin de la transformation.

Types de catalyse:

La catalyse homogène: le catalyseur, ainsi que les produits réagissants et les produits formés, constituent une seule phase (gazeuse et liquide).

La catalyse hétérogène: le système réactionnel comporte en général deux phases, la phase solide constituée par le catalyseur et la phase liquide ou gazeuse constituée par le milieu réactionnel.

II .9.1. CARACTERISTIQUES DE LA CATALYSE:

a) Non modification des propriétés thermodynamiques

le catalyseur, se retrouvant à la fin de la réaction, ne modifie pas la valeur de la constante d'équilibre, on peut dire qu'il y a au moins une réaction qui consomme le catalyseur et une réaction qui régénère celui-ci. La constante d'équilibre de la réaction globale, étant dans ce cas le produit de deux constantes d'équilibre.

On peut dire également que les grandeurs thermodynamiques de la réaction ($\Delta H°, \Delta S, \Delta G$) ne sont pas modifiées par l'emploi d'un catalyseur.

b)Orientation des réaction :

l'éthanol C2H5Oh en présence d'un métal (Cu, Pt) l'éthanol CHO par déshydrogénations :

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO+H_2$$

Par contre l'éthanol chauffé en présence d'alumine Al2O3 donne l'éthylène C2H4 par oxydation :

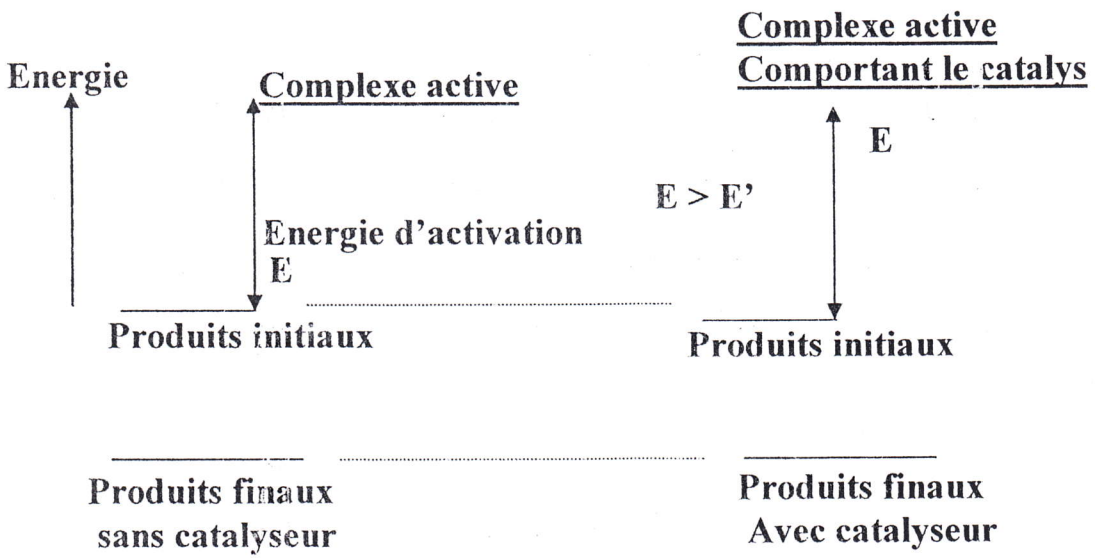
$$C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

On dit que tels catalyseur sont réflectifs, C-a-d qu'un catalyseur donné ne favorise qu'un type de réaction, cette spécificité des catalyseur est encore plus marquée en chimie biologiques : le catalyseur biologique ou enzyme ne favorise qu'une réaction bien déterminée .

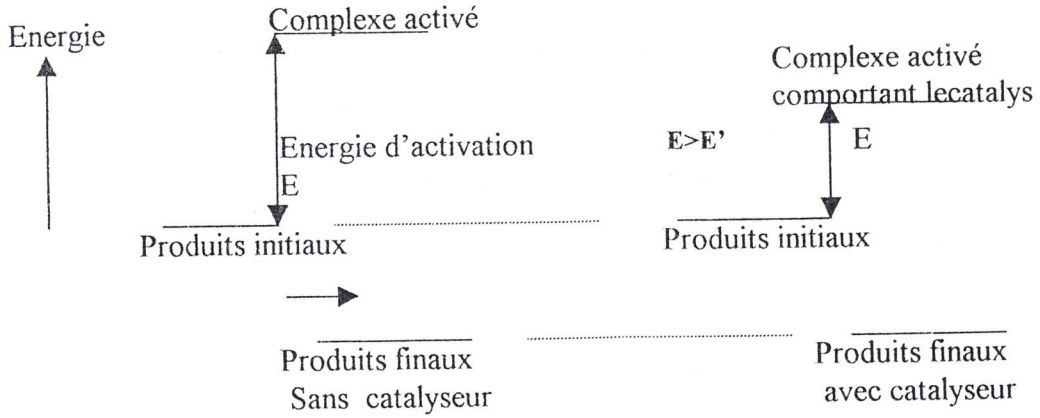
c) modification du chemin réactionnel :

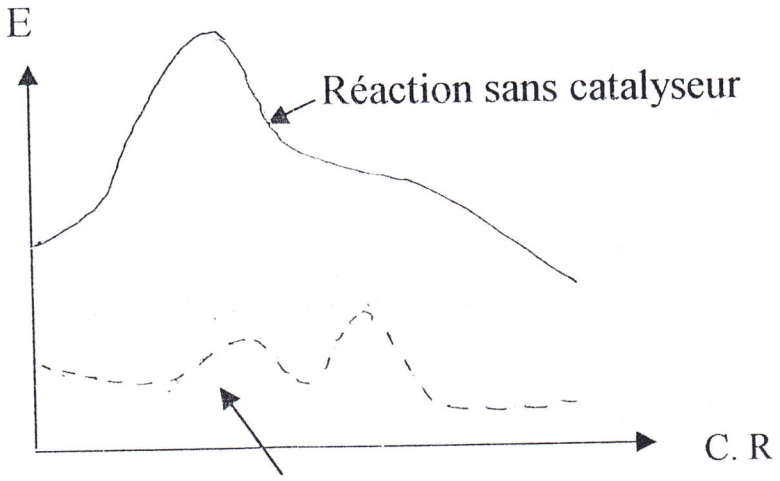
le catalyseur fait permet la réaction d'un mécanisme différent de celui qui existe en son absence, le nouveau mécanisme fait intervenir des énergies d'activation beaucoup plus faibles, d'ou l'accélération de la vitesse de réaction .

On peut traduire cette action par le chemin suivant :



on peut traduire cette action par le chemin suivant:





Réaction avec catalyseur

on constate sur ce schéma que les états initial et final ne sont pas modifiés.

D'autre part, si la réaction est une réaction simple(sans catalyseur), le schéma

réactionnel de la réaction est complexe.

En effet, le catalyseur intervient dans la réaction :il y a moins une réaction

qui consomme le catalyseur et une réaction qui régénère le catalyseur .

On obtient donc une réaction complexe qui s'apparente aux réaction par stades.

Le composé intermédiaire I correspond à un minimum

relatif d'énergie. Si I est très réactif (autrement dit si k2 est grand), on peut le considère comme un centre actif et lui l'appliquer le principe de stationnarité :

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][C] - K_{-1}[I] - K_2[I] = 0 \text{ d'ou } [I] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A][C]$$

la vitesse de la réaction s'écrit:

$$V = \frac{d[p]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[A][C]$$

la réaction et d'ordre 1 par rapport au catalyseur .

II .9.3 catalyse acido –basique :

a). hydrolyse des esters :

ce type de catalyseur est le plus courant en solution aqueuse il intervient dans l'hydrolyse des esters.

La réaction d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle donne l'acide acétique et l'éthanol :

$$CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3CO_2H + C_2H_5OH$$

Le mécanisme réactionnel est le suivant :

1) $CH_3CO_2C_2H_5 + H^+ \rightleftharpoons CH_3-C^+(OH)(O-C_2H_5)$ équilibre rapide constante K1

2) $CH_3-C^+(OH)(O-C_2H_5) + H_2O \xrightarrow{k_2} CH_3-CO_2H + C_2H_5OH_2^+$ étape lente

3) $C_2H_5OH_2^+ \xrightarrow{K3} C_2H_5OH + H^+$ réaction très rapide .

le catalyseur H+ est régénéré .

on peut écrire :

$$v = \frac{d\,(CH_3\text{-}CO_2H)}{dt} = k_2 \left[CH_3\text{-}C^+ \begin{matrix} OH \\ O\ C_2H_5 \end{matrix} \right]$$

H2O étant en excès, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à H2O , la réaction (1) étant équilibré, on a :

$$\left[CH_3\text{-}C^+ \begin{matrix} OH \\ O\text{-}C_2H_5 \end{matrix} \right] = + K_1 [ester] [H^+]$$

On déduit pour l'expression de la vitesse :

$$V = k_1 k_2 [ester] [H^+]$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'acide fort et 1 par rapport à l'ester .

b). bromation des cétones

$$R\text{-}CO\text{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_2Br + HBr$$

Le mécanisme en milieux acide est le suivant :

1) $$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + \underline{H^+} \underset{k_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R\text{-}C^+ \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

2) $$R\text{-}C^+ \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{k_2} R\underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH_2 + \underline{H^+}$$

3) $$R\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH_2 + Br_2 \xrightarrow[\text{rapide}]{\text{très}} R\text{-}CO - CH_2Br + HBr$$

On en déduit que :

$$V = k_2 \left[RC^+ \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} \right]$$

Appliquons a $R\text{-}C^+CH_3OH$ le principe de l'état stationnaire :

$$\frac{d}{dt}\left[R-C^+ \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} \right] = k_1[R-CO\text{-}CH_3][H^+] - k_{-1} R\,C^+ \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

$$-k_2 \left[RC^+ \begin{matrix} CH_2 \\ OH \end{matrix} \right] = 0$$

$$\left[R\text{-}C^{+}\begin{matrix} CH_3^{+} \\ OH \end{matrix} \right] = \frac{k_1}{k_{-1}+k_2} [R\text{-}CO-CH_3][H^+]$$

L'expression de la vitesse de cette réaction est :

$$V = \frac{K_1 k_2}{K_{-1}+k_2} [R\text{-}CO-CH_3][H^+]$$

Conclusion : lorsque en ajoute à une réaction un catalyseur ce dernier se manifeste sous deux aspects:

- Aspect qualitatif : le catalyseur est consommé par une réaction et régénéré par une autre. Celui-ci n'apparaît pas dans le bilan global.
- Aspect quantitatif : la réaction a un ordre par rapport au catalyseur

II .9.4. CATALYSEUR REDOX :

a) choix de catalyseur .

le choix du catalyseur (oxydant ou réducteur) est conditionné par son potentiel redox, c'est-à-dire par des considérations thermodynamique .

par exemple : la reaction : $S_2O_8^{-2} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{-2} + I_2$

les potentiels redox des deux couples en jeu sont :

E = + 0.54v pour le couple redox I_2 / I^- et E = 2.01v pour le couple redox $S_2O_8^{-2}$ / SO_4^{-2} comme E2° > E°1, la réaction est thermodynamiquement possible .

Le catalyseur redox qui peut être, soit un oxydant ou un réducteur avoir un E° compris entre $E°_1$ et $E°_2$.

Le choix du catalyseur doit obéir à la double inégalité :

$$E°1 < E°c < E°2$$

C'est le cas du couple Fe^{+3} / Fe^{+2} dont le Ec° vaut 0.77v

En remarque que l'on peut prendre pour catalyseur : Fe^{+2} Ou Fe^{+3}

- choisissons : Fe^{+2} : comme E°2> E°c on observe la réaction :

$$S_2O_8^{-2} + \underline{2Fe^{+2}} \rightarrow 2SO_4^{-2} + 2Fe^{+3}$$

Il se forme Fe^{+3}qui peut oxydée par I^- (Ec°>E°1)

$$2Fe^{+3} + 2I^- \longrightarrow \underline{2\,Fe^{+2}} + I_2$$

-choisissons Fe^{+3}: comme Ec°>$E°_1$ on observe la réaction :

$$\underline{2Fe^{+3}} + 2I^- \longrightarrow I_2 + \underline{2Fe^{+2}}$$

les ions Fe^{+2} formés vont être oxydes par $S_2O_8^{-2}$ ($E_2° > Ec°$)

$S_2O_8^{-2} + 2Fe^{+2} \rightarrow 2SO_4^{-2} + 2Fe^{+3}$

Suivent le catalyseur (Fe^{+3} ou Fe^{+2}) on observe les même réaction , mais dans des ordre inverses .

b) Auto catalyse

C'est le phénomène qui accompagne les réaction dont les produits formé sont catalyseurs de leur propre réaction de formation .

Pour une réaction

$A \rightleftarrows B$ tell que $v = k [A] [B]$ si b est un Catalyseur, c'est - a – dire qu'il existe un autre chemin .

On peut cité également l'hydrolyse des esters . cette réaction est catalyseur par (H+) en l'absence d'acide ajouté (catalyseur), c'est l'acide formé qui va catalyseur la réaction .

- détermination de la loi cinétique correspondant une auto catalyse prenant la réaction :

$A \rightleftarrows B$

A tout moment : $[A] = a_0 - x$ et $[B] = b_0 + x$

La loi de vitesse est . $\frac{dx}{dt} = k_1 [a_0 - x] . k_2 [b_0 + x]$ .....(1)

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 + x)} = \frac{1}{(a_0 + b_0)} \left[\frac{1}{(a_0 - x)} + \frac{1}{(b_0 + x)}\right]$$

Par intégration de l'équation (1) en résulte

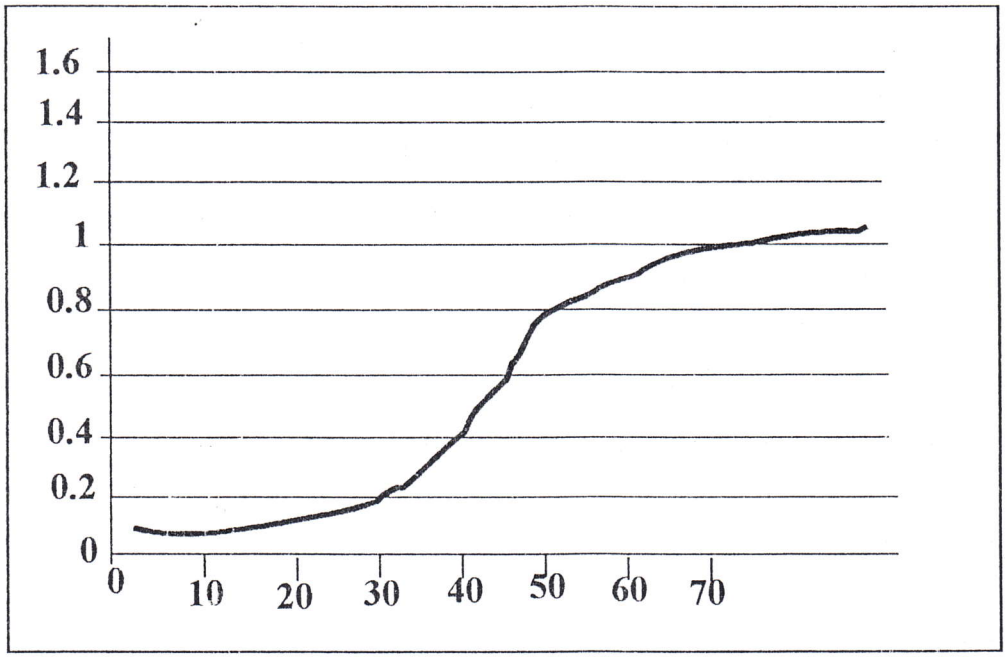
$$\frac{1}{a_0 + b_0} \ln \frac{A_0 (b_0 + x)}{B_0 (a_0 - x)} = k\,t$$

Le résultat est indiqué dans le diagramme ci – joint

La vitesse est lente au départ (peu de B) , puis devient rapide (B est présent avec A) on peut déterminer le moment ou la vitesse .

On peut déterminer le moment ou la vitesse est maximum par :

$$.t = \frac{1}{r (a_0 + b_0)} \ln \frac{B_0}{A_0}$$



II.9.5 CATALYSE ENZYMATIQUE :

les enzymes ont les mêmes caractéristiques que les catalyseurs, en générale, mais assurent une plus grande spécificité, c'est-à-dire qu'une enzyme donnée n'active qu'une seule réaction bien déterminé.

soit S , une substance organique subissant une transformation chimique grâce à l'enzyme E . il se forme un produit d'association S E entre le substrat et l'enzyme, lequel va évoluer vers le produit final P et régénérer le catalyseur E .

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S\,E \xrightarrow{k_2} P + E$$

la vitesse de cette réaction est définie par :

$$V = \frac{d[p]}{dt} = k_2[S.E]$$

en appliquent le principe de stationnarité, on à :

$$\frac{d[S.E]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[S.E] - k_2[S.E] = 0$$

soit $$[S.E] = \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_2} =$$

$$V = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}[S.][E]$$

Chapitre III

III . ÉTUDE MATHÉMATIQUE DES RELATIONS QUI EXISTENT ENTRE LES CONCENTRATIONS DES DIFFÉRENTS RÉACTIFS ET LE TEMPS:

III .1. réaction simple : Il s'agit des réactions qui admettent des ordres tels que 0,1,2,3, elle s'effectuent en un seul stade par une transformation directe.

III .1.1 RÉACTION D'ORDRE ZÉRO

soit la réaction: A→B

la vitesse d'une réaction d'ordre zéro s'écrit:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = K.[A]^{\circ} = K$$

donc la vitesse est constante et la dimension de la constante de vitesse à pour $mol.l^{-1}.T^{-1}$.

Par intégration on déduit: pour l'instant (t=0), les concentrations initiales valent: $[A]_0$, pour A et $[B]_0=0$, pour B.

$[A]=[A]_0 - Kt$ et $[B]= Kt$

exemple:

$$(N_2O_5)_{solide} \Leftrightarrow (N_2O_5)_{gaz} \xrightarrow{K} 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

la réaction de dissociation de N_2O_5 est du premier ordre par rapport à N_2O_5.

$$v = \frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = K[N_2O_5]$$

mais qui se manifeste comme une réaction d'ordre 0 par suite de la valeur constante de la concentration en N_2O_5.

Dans ce cas la réaction admet un ordre initial.

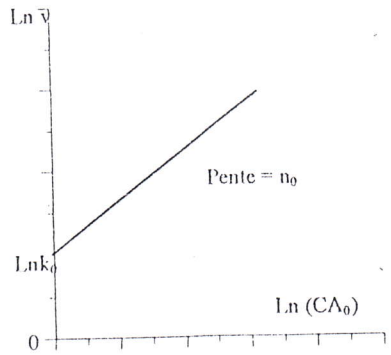
Remarque:

Pour vérifier si effectivement une réaction admet un ordre initial, il suffit d'effectuer plusieurs expériences à des concentrations initiales (CA_0), différentes et à température constante et d'examiner si lnv_0 est une fonction linéaire de $ln(CA_0)$:

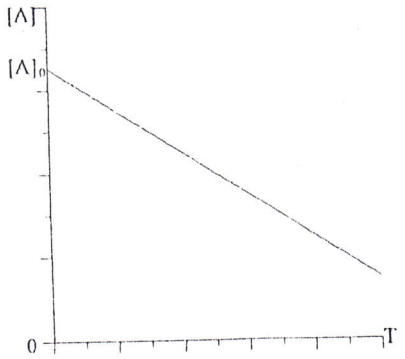
$$v_0 = K_0 . CA_0^{n_0}$$

si c'est le cas on dit que la réaction admet un ordre initial n_0 dont la valeur est donnée par la pente de la droite: $ln(v_0) = ln\ K_0 + n_0\ ln\ CA_0$

$$t = \frac{1}{(a_0 + b_0)} \ln \frac{b_0}{a_0}$$



Le graphe [A]=f(t) donne une droite avec une pente égale à $-K_0$



Une réaction chimique d'ordre 0 est caractérisée par une vitesse constante.

III .1 . 2. RÉACTION D'ORDRE 1:

On peut écrire l'équation : A→B

a) Loi cinétique:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = K[A] = \frac{d[B]}{dt}$$ K s'exprime en T^{-1}

soit la concentration initiale en A, et x la concentration du B à l'instant t.

à l'instant t, nous avons donc: [A]=a-x et [B]=x

on en déduit que : $$v = \frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

$\frac{dx}{a-x} = Kdt$ par intégration nous donne: $-\ln(a-x) = Kt + Cte$

à l'instant t=0 on a x=0, donc -ln(a)=c

finalement, on peut écrire : $\ln\frac{a}{a-x} = Kt$ où $a-x=ae^{-Kt}$

pour les concentrations de A et de B en fonction du temps, on a :

$[A]=[A]_0.e^{-Kt}$ et $[B]=[A]_0.(1-e^{-Kt})$ avec $[A]_0$= a

c) Temps du demi réaction:

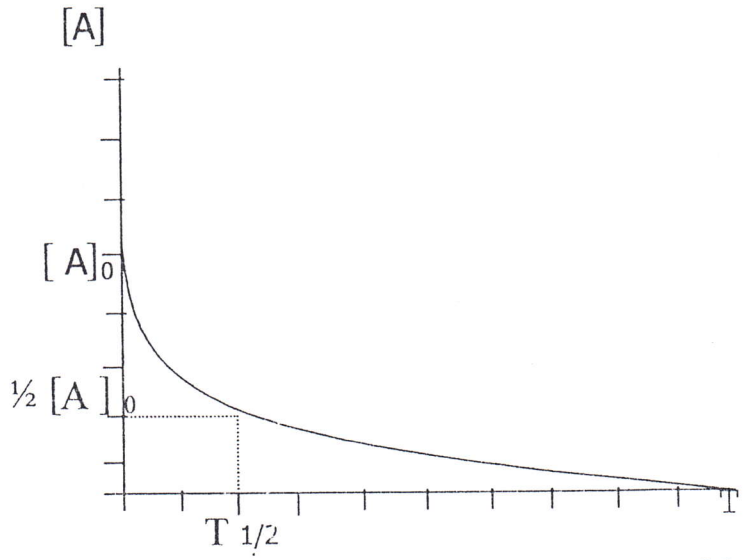
c'est le temps $t_{1/2}$ au bout du quel la concentration de A est égale à la moitié de sa valeur initiale, c'est -a-d [A]= a/2

on calcule $t_{1/2}$:

$$Kt_{1/2} = \ln\left(\frac{a}{a-(\frac{a}{2})}\right) = \ln 2 = 0.693 \quad \text{d'où } t_{1/2} = \frac{0.693}{K} \rightarrow (1)$$

et on a $\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-k1}$ au temps de demi réaction: $[A]_{t/2} = -\frac{1}{2}[A]_0 \rightarrow (2)$

en constate que le temps de demi réaction t1/2 , inversement proportionnel à la constante de la vitesse K, est indépendant de la concentration initiale a, c'est une caractéristique d'une réaction d'ordre 1 .



Exemple : la réaction : (N2O5) → 4NO2 + O2 est du premier ordre .

III.1.3 REACTION D'ORDRE DEUX

Soit la réaction : A → B C+D

Appelons a et b les concentration initiales en A et B et X la concentration de C et D à l'instant t .

a) loi cinétique

$V = \frac{[C]}{dt} = K\,[A].\,[B]$ K étant la constant de vitesse de réaction ordre deus (K s'exprime en $mol^{-1}.l.\,T^{-1}$) , à l'instant ,

On peut écrire :

$$V = \frac{Dx}{dt} = k\,(a-x)\,.\,(b-x)\,.$$

$$Kdt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{(b-x)}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right]$$

on obtient par intégration: $$k.t + c = \frac{1}{b-a}\ln\frac{b-x}{a-x}$$

au temps t=0, x=0, soit: $c = \frac{1}{b-a}\ln\frac{b}{a}$

donc : $$Kt = \frac{1}{b-a}\ln\frac{a.(b-x)}{b.(a-x)}$$

si a=b la vitesse de réaction devient: $v = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = Kt$$

par intégration, on trouve: $Kt + c = \frac{1}{a-x}$

au temps t=0, x=0, soit : $c = \frac{1}{a}$ on a donc:

$$Kt = \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

cette formule obtenue pour a=b, traduit également pour la cinétique de la réaction :

$$2A \rightarrow C + D$$

b)Temps de demi-réaction

Sa définition est la même que pour une réaction d'ordre 1.

Dans le cas général $A + B \rightarrow C + D$ avec $a \neq b$, on définit le temps de demi réaction pour le réactif le moins concentré.

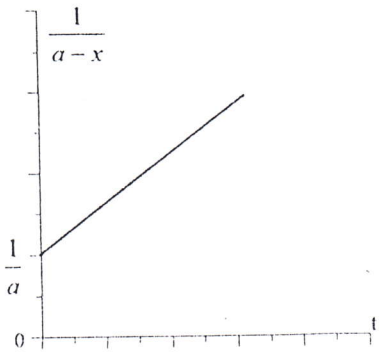
Si a < b , on aura $x = \frac{a}{2}$ pour t= $t_{1/2}$ soit:

$$Kt_{1/2} = \frac{1}{b-a}\ln\frac{a(b-\frac{a}{2})}{b(a-\frac{a}{2})} = \frac{1}{b-a}\ln\frac{2.b-a}{b}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K(b-a)}\ln\frac{2.b-a}{b}$$

si a =b : $$Kt_{1/2} = \frac{1}{a - \frac{a}{2}} - \frac{1}{a} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{aK}$$

pour la cas où a= b, on voit l'inverse de la concentration d'un corps réagissant croît linéairement en fonction du temps.



Le temps de demi-réaction dépend ici de la concentration initiale, et la simple détermination de temps de demi-réaction permet de différencier une réaction d'ordre 1 d'une réaction d'ordre deux.

III .1.4. RÉACTION D'ORDRE TROIS

on peut envisager plusieurs équations:

A + B + C → ; A + 2B → ; 3A →

Pour le cas 3A → . appelons a la molarité initiale de A.

a) Loi cinétique:

Soit la réaction 3A → B+ C

Soit x la molarité de B et C à l'instant t

On a $[A] = a - 3.x$, on peut écrire:

$$v = \frac{-1}{3}\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = K[A]^3$$

la constante de vitesse K s'exprime en $M^{-2}.T^{-1}$

on en déduit:

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a-3.x)^3 \qquad \text{soit: } \frac{dx}{(a-3x)^3} = Kdt$$

on obtient par intégration:

$$Kt + c = \frac{1}{6.(a-3x)^2}$$

pour t=0, x=0 donc $c = \frac{1}{6.a^2}$ d'où: $6.Kt = \frac{1}{(a-3x)^2} - \frac{1}{a^2}$

b) Temps de demi-réaction

Pour $t = t_{1/2}$, $a - 3x = \frac{a}{2}$

On en déduit:

$$6.Kt_{1/2} = \frac{4}{a^2} - \frac{1}{a^2} = \frac{3}{a^2} \qquad \text{soit: } t_{1/2} = \frac{1}{2.K.a^2}$$

exemple: pour la réaction : $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

cette réaction correspond à l'équation : $2A + B \rightarrow 2C$

[A]= a- 2x, et [B]= b- 2x, a et b les molarités initiales de A, et B

$$v = \frac{-1}{2}\frac{d[A]}{dt} = K[A]^2.[B] \quad \text{devient } v = \frac{dx}{dt} = K(a-2x)^2.(b-x)$$

cette équation peut s'intégrer, mais on se ramène au cas précédent si a=2b (proportion stœchiométrique de A et B).

a cet effet en remplaçant a par 2b, on obtient:

$$v = \frac{dx}{dt} = 4K(b-x)^3$$

III .1.5. RÉACTION D'ORDRE N>2 AVEC UN SEUL REACTIF

$$nA \rightarrow P$$

la loi de la vitesse:

$$v = \frac{-1}{n}.\frac{d[A]}{dt} = K[A]^n$$

par intégration : $\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = n(n-1)Kt$

temps de demi-réaction: $$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{n(n-1)K[A]_0^{n-1}}$$

Quelques calcules sont réunis dans le tableau suivant noter que l'on suppose les réaction univoque , sans possibilité de réaction inverse .tous les calcules effectués a des réactions supposes totale .

Ordre	Réaction	Loi numérique	t 1/2
0	$A \rightarrow B$	$V=k$ $Kt=[B]=[A]_0-[A]$	$\frac{[A]_0}{2K}$
1	$A \rightarrow B$	$V=k[A]$ $Kt=\frac{\ln.[A]_0}{[A]_0-x}$	$\frac{\ln.2}{k}$
2	$A \rightarrow B$	$V=k[A]^2$ $Kt=\frac{x}{[A]_0([A]_0-x)}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
2	$A+B \rightarrow .C$	$V=K[A][B]$ $Kt=\frac{1}{[B]_0-[A]_0}\ln\frac{[A]_0([B]_0-x)}{[B]_0([A]_0-x)}$	$\frac{1}{k([B]_0-[A]_0)}\ln\frac{2[B]_0-[A]_0}{[B]_0}$
2	$A+2B \rightarrow .C$	$V=k[A][B]$ $Kt=\frac{1}{[B]_0-2[A]_0}\ln\frac{([B]_0-2x)[A]_0}{[B]_0([A]_0-x)}$	$\frac{1}{K([B]_0-2[A]_0)}\ln\frac{2([B]_0-[A]_0)}{[B]_0}$
2	$A \rightarrow P$ auto catalyseur	$V=k[A][P]$ $Kt=\frac{1}{[A]_0+[P]_0}\ln\frac{([P]_0+x).[A]_0}{[P]_0([A]_0-x)}$	$\frac{1}{K([A]_0+[P]_0)}\ln\frac{(2[P]_0+[A]_0)}{[P]_0}$
3	$A+2B \rightarrow .C$	$V=k[A][B]^2$ $Kt=\frac{2x}{(2[A]_0-[B]_0)([B]_0-2x)[B]_0}$ $\frac{1}{(2[A]_0-[B]_0)}2\ln\frac{([B]_0-2x)[A]_0}{([A]_0-x)[B]_0}+$	$\frac{1}{K}\frac{[A]_0}{(2[A]_0-[B]_0)([B]_0-[A]_0)[B]_0}$ $+$ $\frac{1}{(2[A]_0-[B]_0)}2\ln\left(\frac{2([B]_0-[A]_0)}{[B]_0}\right)$
3	$3A \rightarrow B$	$V=K[A]^3$ $a=[A]_0 \quad Kt=\frac{1}{6.(a-3x)^2}-\frac{1}{6.a_2}$	$\frac{1}{2K[A]_0^2}$
n>2	$nA \rightarrow P$	$V=K[A]^n$ $Kt=\frac{1}{n(n-1)}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}}-\frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right]$	$\frac{2^{n-1}-1}{n(n-1)k[A]_0^{N-1}}$

III.2. RÉACTION SANS ORDRE SIMPLE

dans de nombreux cas, l'évolution d'un système chimique dépend de plusieurs réactions. on peut envisager principalement trois cas:

- réactions réversibles
- réactions successives
- réactions parallèles

III .2.1. RÉACTIONS RÉVERSIBLES

a) Cas de $A \Leftrightarrow B$

On suppose que la réaction directe A → B est du premier ordre et que l'inverse B → A est du premier ordre.

Soit K et K_{-1} les constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction inverse. On peut définir la vitesse de réaction par $v = \frac{d[B]}{dt}$, or B se forme par la réaction A → B avec une vitesse K.[A] et disparaît par la réaction B → A

Avec une vitesse $K_{-1}[B]$.

$$v = \frac{d[B]}{dt} = K[A] - K_{-1}[B]$$

supposons qu'a l'instant initial on ait: $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = 0$, et $x = [B]$.

à l'instant t:

[A]= a - x, et [B] = x

la loi cinétique s'écrit : $v = \frac{d[B]}{dt} = K(a-x) - K_{-1}x$

à l'équilibre, les concentrations de A et B ne varieront plus au cours du temps:

$$v = \frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{qui entraîne } K(a - x_e) - K_{-1}x_e = 0 \quad \rightarrow (1)$$

x_e: la valeur de x à l'équilibre.

On peut écrire:

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{K}{K_{-1}}$$ étant la constante d'équilibre.

De l'équation (1) en tire: $K_{-1} = K\,\dfrac{a - x_e}{x_e}$

Dans l'expression de v remplaçons K_{-1} par cette valeur, on obtient

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a - x) - K\frac{a}{x_e}(x_e - x) = k\frac{a}{xe}\,(xe - x)$$

nous trouvons l'équation d'une cinétique d'ordre 1.

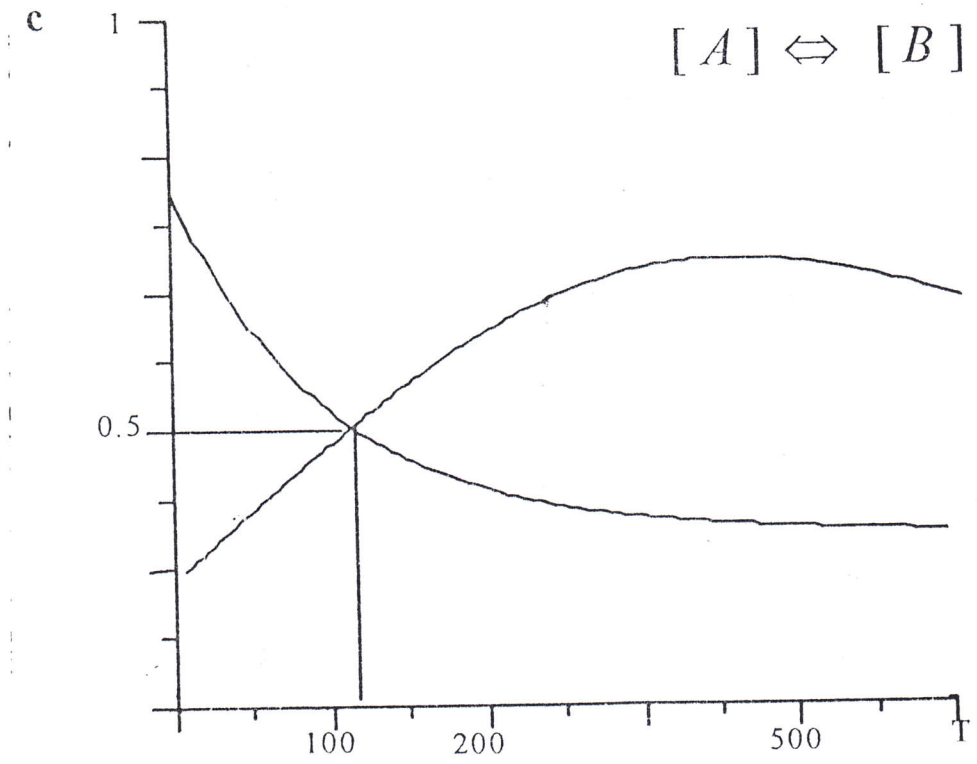
Cette expression de v peut s'écrire: $v = \dfrac{dx}{dt} = K'(a' - x)$

$$K' = K\frac{a}{x_e} \quad \text{et} \quad a' = x_e$$

on est donc bien ramené formellement à une cinétique du premier ordre, du type A → B avec une constante de vitesse $K' = K\,\dfrac{a}{x_e}$ et une molarité initiale A, soit à, égale à la molarité de B à l'équilibre, donc: $K't = \ln\dfrac{d}{d - x}$ où $\ln\dfrac{x_e}{x_e - x} = K\dfrac{a}{x_e}t$

exemple: la réaction d'énolisation d'une cétone obéit à une telle cinétique:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \Leftrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2$$



b) cas de $A + B \Leftrightarrow C + D$:

appelons a et b les concentrations initiales de A et B. nous prendrons a = b. soit x la molarité de C (et D) à l'instant t:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = K[A].[B] - K_{-1}[C].[D]$$

K, et K_{-1} étant les constantes de vitesse de la réaction directe A + B → C + D et de la réaction inverse C + D → A + B

Cette expression peut s'écrire:

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 - K_{-1}x^2$$

à l'équilibre :

$$v = K(a - x_e^2) - K_{-1}x_e^2 = 0 \quad \rightarrow (1)$$

x_e étant la valeur de x à l'équilibre.

La constante d'équilibre K est égale à: $K = \frac{[C].[D]}{[B].[A]} = \frac{x_e^2}{(a-x_e)^2} = \frac{K}{K_{-1}}$

De l'expression (1), on tire : $K_{-1} = K\frac{(a-x_e)^2}{x_e^2}$

Portons cette valeur de K_{-1} dans l'expression de v, on obtient:

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 - K\frac{(a-x_e)^2}{x_e^2}x^2$$

après transformation, on obtient l'expression:

$$v = \frac{dx}{dt} = K_a\frac{2x_e - a}{x_e^2}(x_e - x)(\frac{ax_e}{2x_e - a} - x)$$

cette équation est formellement équivalente à : $\frac{dx}{dt} = K'(d'-x)(b'-x)$,

caractéristique d'une cinétique d'ordre 2: A + B → C + D

avec $K' = Ka\frac{2x_e - a}{x_e^2}$ et $a' = x_e$, $b' = \frac{ax_e}{2x_e - a}$

$$K't = \frac{1}{b'-a'}\ln\frac{a'(b'-x)}{b'(a'-x)} \quad \text{et} \quad t = \frac{x_e}{2K_a(a-x_e)}\ln\frac{x(a-2x_e)+ax_e}{a(x_e-x)}$$

exemple: la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène: $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$

III .2.2. RÉACTIONS SUCCESSIVES:

cas de deux réaction d'ordre un

$A \xrightarrow{K_1} B$ et $B \xrightarrow{K_2} C$

on peut écrire: $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$

a)Calcul des concentrations:

Supposons qu'au temps t = 0: $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$.

Disparition de A: $\frac{-d[A]}{dt} = K_1[A]$ et $[A] = a.e^{-K_1 t}$

Formation de B: B se forme suivant la réaction A → B avec une vitesse $K_1[A]$ et disparaît avec une vitesse $K_2[B]$.

On en déduit: $\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B] \rightarrow (2)$

peut s'écrire: $\frac{d[B]}{dt} + K_2[B] = K_1[A]$

intégrons l'équation sans second membre $\frac{d[B]}{dt} + K_2[B] = 0$

on obtient : $[B]=\lambda e^{-K_2 t}$, λ étant une constante d'intégration.

Cherchons une solution particulière de l'équation différentielle complète .

$$[B]=\mu e^{-kt}$$

en portant cette sulution particuliére dans (2), on obtient:

$$-K_1\mu e^{-K_1 t}+K_2\mu e^{-K_1 t}=K_1 a e^{-K_1 t} \qquad \text{soit } \mu = a\frac{K_1}{K_2-K_1}$$

on en déduit pour la solution générale:

$$[B]=\lambda e^{-K_2 t}+a\frac{K_1}{K_2-K_1}e^{-K_1 t}$$

la constante λ est déterminée en écrivant qu'au temps t =0, $[B]_0$=0:

$$0=\lambda+a\frac{K_1}{K_2-K_1}, \text{ on obtient: } [B]=a\frac{K_1}{K_2-K_1}(e^{-K_1 t}-e^{-K_2 t})$$

formation de C

C se forme suivant la réaction B→ C : d'où : $\frac{d[C]}{dt}=K_2[B]$

en utilise la loi de conservation a = [A]+[B]+[C], donc [C]= a - [A]-[B]

$$[C]=a\left[1-\frac{K_2}{K_2-K_1}e^{-K_1 t}+\frac{K_1}{K_2-K_1}e^{-K_2 t}\right]$$

représentation graphique

si $t\rightarrow\infty$, $[A]\rightarrow 0, [B]\rightarrow 0, [C]\rightarrow a$

pour t=0, et $t=\infty$, la concentration de B étant nulle.

Calculons la valeur θ du temps pour laquelle [B] est maximale

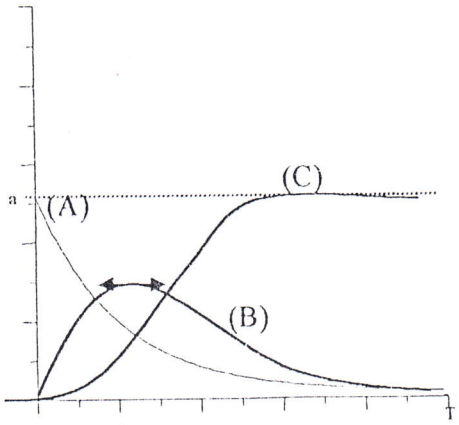
$$\frac{d[B]}{dt}=0, \quad soit \quad \frac{1}{K_2-K_1}\log\frac{K_2}{K_1}$$

pour cette valeur θ la courbe de C(t) admet un point d'inflexion, en effet:

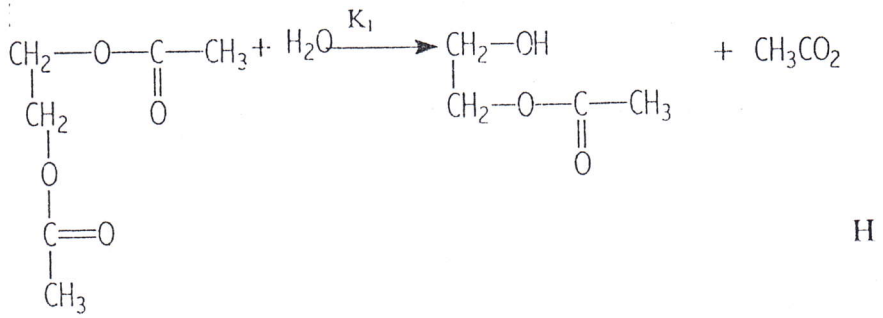
$$\frac{d[C]}{dt} = K_2[B], \quad soit \ \frac{d^2[C]}{dt^2} = K_2 \frac{d[B]}{dt} = 0, pour \quad t = \theta$$

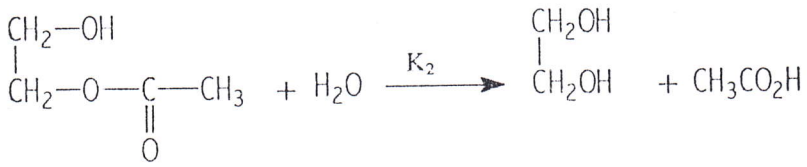
par ailleurs, pour cette courbe C(t) la pente est nulle pour t=0

en effet: $\frac{d[C]}{dt} = K_2[B] = 0 \ si \ t = 0$



Par exemple: l'hydrolyse d'un diester: diacétate de glycol:





a) **Cas particulier:**

Nous pouvons envisager maintenant deux cas particuliers:

- $K_2 >> K_1$: la vitesse de la réaction B → C est très grande par rapport à celle de la réaction A → B. on dit que la réaction A → B est l'étape limitante de la réaction globale A →C.

par suite de la grande valeur de K_2, on peut négliger $e^{-K_2 t}$ pour t voisin de zéro.

Les expressions de concentrations s'écrivent:

$$[A] = ae^{-K_1 t}, \quad [B] = a\frac{K_1}{K_2}e^{-K_1 t} = \frac{K_1}{K_2}[A] \approx 0 \text{ car } K_2 >> K_1$$

$$[C] = a(1 - e^{-K_1 t'})$$

de $[A] = ae^{-K_1 t}$ on déduit : $\frac{d[A]}{dt} = -K_1.[A]$

de $[C] = a(1 - e^{-K_1 t'})$, on déduit : $\frac{d[C]}{dt} = K_1.[A]$

(la valeur faible de [B]: $[B] = a\frac{K_1}{K_2}e^{-K_1 t} = \frac{K_1}{K_2}[A] \approx 0$ entraîne: $K_2[B] = K_1[A]$

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B] \ , \ \frac{d[B]}{dt} = 0$$

le dernier résultat traduit le principe de l'état stationnaire ou principe de Bodenstein appliqué à l'espèce chimique B.

Ce principe s'applique si:

- -[B] est très faible
- la réactivité de B est très grande: B se forme lentement et disparaît rapidement

- $K_1 >> K_2$: la réaction A → B est très rapide par contre l'étape limitante sera la réaction B → C

Pour t voisin de zéro, on néglige $e^{-K_1 t}$:

$$[A] = e^{-K_1 t} \approx 0$$

$$[B] = e^{-K_2 t}$$

$$[C] = a(1 - e^{-K_2 t})$$

III .2.3. RÉACTIONS PARALLELES:

on peut envisager deux cas: reactions jumelles, et concurrentes ;

III.2.3.1. RÉACTIONS JUMELLES :

elles sont caractérisées par des réactifs identiques donnant des produits différents:

$$A + B \left\langle \begin{matrix} C + D \\ E + F \end{matrix} \right.$$

équation de la vitesse

$$E + F \xleftarrow{K'} A + B \xrightarrow{K} C + D$$

t = 0			a	b		
t = t	y	y	$a - x$	$b - x$	z	z

pour des coefficients stœchiométriques égaux à 1 ici, à tout instant:

Annexe 1

$$x=y+z \qquad \text{et } \frac{dx}{dt} = K(a-x)^n(b-x)^m + K'(a-x)^{n'}(b-x)^{m'}$$

on prend le cas où m=m', et n=n'

dans ces conditions: $\frac{dy}{dx} = \frac{K}{K+K'}$ et $\frac{dy}{dz} = \frac{K}{K'}$

d'où à tout instant: $\frac{y}{x} = \frac{K}{K'+K}$ et $\frac{y}{z} = \frac{K}{K'}$

le rapport des nombres de moles formés ne dépend que des constantes de vitesse et non du temps. La recherche des valeurs n et m s'effectuent comme pour une réaction simple classique.

Ce qui était dans les réactions simples égale à la constante de vitesse est ici égale à la somme des constantes de vitesse.

III.2.3.2. REACTIONS CONCURRENTES OU COMPETITIVES :

ce type de réactions se caractérise par un réactif commun (A) et des réactifs spécifiques (B, B')

équation de la vitesse

	$A + B$	$\xrightarrow{K}$	$C + D$
t = 0	$a \quad b$		$0 \quad 0$
t = t	$a-x \quad b-y$		$y \quad y$

	$A+B'$	$\xrightarrow{K'}$	$F+E$
t=0	$a \quad b'$		$0 \quad 0$
t=t	$a-x \quad b'-z$		$z \quad z$

$$\frac{dy}{dt} = K(a-x)^{n}(b-y)^{m}$$

$$\frac{dz}{dt} = K'(a-x)^{n'}(b'-z)^{m'}$$

dans la pratique, ces réactions se déroulent dans un milieu réactionnel commun.

De ce fait, l'ordre partiel de chacune des réactions par rapport à ce réactif est alors égal, n=n'.

On a donc : $\frac{dy}{dz} = \frac{K\,(b-y)_m}{K'\,(b'-z)_{m'}}$

Si m=m'=1, il vient:

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

si m=m'=2, on obtient:

$$\frac{1}{(b\_y)} - \frac{1}{b} = \frac{K}{K'}\left[\frac{1}{b'-z} - \frac{1}{b'}\right]$$

en fin si m=1 et m'=2, la réaction s'écrit:

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

III .3. APPROXIMATION DE L'ETAT QUASI-STATIONNAIRE :

Des que le nombre de réactions élémentaires en cascade est supérieur à 2, la complexité mathématique du problème l'état aussi ,et un mécanisme qui requit de nombreuses étapes impossible a calculer . une façon deprocéder est d'integrer numériquement , pas à pas , dans un ordinateur , les lois de vitesses est quelques

approximations simples.

L'approximation de l'état quasi-stationnaire considère que , durant tout le

déroulement de la réaction , les concentrations et les variations des intermédiaires sont constantes et faibles .

III .4. LE PRE – EQUILIBRE :

De très nombreuses réactions suivent le schéma suivant :

Un équilibre produits des intermédiaires , instables , susceptibles de se transformer en p :

$$A \rightleftharpoons B \longrightarrow C \qquad (1)$$

$$A + B \rightleftharpoons C \longrightarrow P \qquad (2)$$

C'est le cas de synthèse d'esters amide .....,

De même ,la plus part des réaction enzymatique suivent un tell schéma de type (2)

C, étant le complexe enzyme-substrat

III .5. THEORIE DE L'ETAT DE TRANSITION :

Dans cette théorie , on considère que toute réaction de type $A \rightarrow B$ est en fait , au niveau

moléculaire , le résultat d'un pré - équilibre :

$$A \rightleftharpoons A^* \longrightarrow C \quad \text{(complexes activé)}$$

La première étage , formation de complexe active A* est l'étape lente , seul un faible nombre de molécules de A possède l'énergie nécessaire pour conduise à la formation de A*

Le complexe active , ou l'état de transition (A*) se caractériser par une très fortes instabilité . c'est l'espèce la moins peuplée du système mais une fois formée ,

sa décomposition est extrairement rapide .

On l'estime égale à la fréquence vibrationnel des liaisons , soit :

$$\delta = Kb.T/h \qquad (sec)^{-1}$$

Ou , K b : constante de Boltzmann

H : constante de plank

La formation du complexe activé A* résulte d'un équilibre .soit k* sa constante

$$k^* = \frac{[A^*]}{[A]}$$

L'enthalpie libre de formation de A* sera :

$$\Delta G = -RT \ln k^* = -RT \ln \frac{[A^*]}{[A]}$$

Comme la formation du produit B ne dépend que de la décomposition de A* avec la fréquence δ , il s'ensuit :

$$\frac{d[B]}{dt} = \delta[A^*] = \delta = \frac{Kb.T}{h}[A^*]$$

La vitesse de réaction s'écrit a lors :

$$V = \frac{Kb.T}{h}.k^*[A^*]$$

Donc la constante de réaction s'écrit :

Avec $k^* = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$ et $k = Kb.t.k^*/h$, Donc $k = \frac{Kb.T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$

Expression équivalente à la loi d'ARRHENIUS , dans la quelle le facteur de fréquence a dépend de T.

Chapitre IV

IV.1. RÉACTIONS COMPLEXES :

Les réactions complexes sont des réactions constituées de plusieurs réactions simples, et dont la décomposition en réactions simples, fait appel à des centres actifs ou intermédiaires réactionnels.

Le profil réactionnel d'une réaction complexe est beaucoup plus compliqué que pour une réaction élémentaire, car il arrive parfois que les vitesses de ces différentes réactions simples ont des ordres très différents, c'est alors la vitesse de l'étape la plus lente, encore appelée étape limitante, qui détermine la vitesse de l'ensemble.

On distingue deux classes de réactions complexes:

1. les réactions en chaîne ou en séquences fermées.
2. Les réactions par stades ou en séquences ouvertes.

IV.1.1 Réactions en chaînes:

Une réaction en chaîne est une réaction dans laquelle un intermédiaire résulte d'une première étape, consommé dans une deuxième, puis régénérer dans une troisième.

Si dans une réaction élémentaire, un intermédiaire ne donne naissance qu'à un seul autre intermédiaire assurant ainsi le transfert d'énergie, on parle de réaction en chaîne linéaire, par contre, si la consommation d'un intermédiaire réactionnel donne naissance à plusieurs intermédiaires, on parle de réactions en chaînes ramifiées.

Exemple: Réaction en chaîne linéaire.

Synthèse de l'acide Bromhydrique selon:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

le mécanisme proposé est le suivant:

initiation : $Br2 \xrightarrow{k1} 2Br^{\cdot} \longrightarrow$ (1)

propagation: $Br^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{k2} HBr + H^{\cdot} \longrightarrow$ (2)

$H^{\cdot} + Br2 \xrightarrow{k3} HBr + Br^{\cdot} \longrightarrow$ (3)

$H^{\cdot} + HBr \xrightarrow{k4} H2 + Br^{\cdot} \longrightarrow$ (4)

- rupture : $2Br^{\cdot} \xrightarrow{k5} Br2 \longrightarrow$ (5)

calcule de la vitesse :

$$V = -\ d[H2]/dt = k2[H2]\ [Br^{\cdot}] - k[H^{\cdot}]\ [HBr]$$

pour calculer $[Br^{\cdot}]$ et $[H^{\cdot}]$ appliquons le principe de l'état stationnaire à ces deux centres actifs.

$$\frac{d[Br^{\cdot}]}{dt} = 2K_1[Br2] - k2\,[Br^{\cdot}]\,[H2] + k3[H^{\cdot}]\,[Br2] + k4[H^{\cdot}]\,[HBr] - 2k5[Br^{\cdot}]^2 = 0$$

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt} = k2[Br^{\cdot}]\,[H2] - k3[H^{\cdot}]\,[Br2] - k4[H^{\cdot}]\,[HBr] = 0$$

en faisant la somme de ces deux expressions, on obtient:

$$2k1[Br2] - 2k5[Br^{\cdot}]^2 = 0 \quad \text{soit} \quad [Br.] = \sqrt{\frac{k1}{k2}}\ \sqrt{[Br2]}$$

de $\frac{d[H^{\cdot}]}{dt} = 0$ en tire :

$$[H^{\cdot}] = \frac{K2[H2]\,[Br^{\cdot}]}{k3[Br2] + k4[HBr]} = \sqrt{\frac{K1}{k5}}\ k2\ \frac{[H2]\,[Br2]^{1/2}}{k3[Br2] + k4\,[HBr]}$$

en reportant les valeurs de [H ·] et[Br ·] dans v, on obtient:

$$v = K_2 K_3 \sqrt{\frac{K_1}{K_3}} \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{K_3[Br_2] + K_4[HBr]}$$

(température de réaction entre 200 et 300°c)

IV.1.2. Réactions par stades :

Dans ce cas, la suite des réactions élémentaires est limitée et elle conduit aux produits prévus par l'équation stœchiométrique, les produits intermédiaires apparaissent qu'une seule fois.

Exemple: La réaction de décomposition thermique de N_2O_5

$$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

elle suit rigoureusement la loi du premier ordre:

mécanisme de Ogg :

$$N_2O_5 \underset{K_{-1}}{\overset{K'}{\Leftrightarrow}} NO_2 + \underline{NO_3} \rightarrow (1)$$

$$\underline{NO_3} + NO_2 \xrightarrow{K_2} NO + NO_2 + O_2 \rightarrow (2)$$

$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{K_3} 3\,NO_2 \rightarrow (3)$$

la vitesse de la réaction est définit par:

$$v = \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = 2\frac{d[O_2]}{dt}$$

$$v = 2\frac{d[O_2]}{dt} = 2K_2[NO_2][NO_3]$$

appliquons le principe de l'état stationnaire au centre actif NO_3:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = K_1[N_2O_5] - K_{-1}[NO_2][NO_3] - K_2[NO_2][NO_3] = 0$$

en déduit: $[NO_2][NO_3] = \frac{K'}{K_{-1} + K_2}[N_2O_5]$ d'ou : $v = \frac{2K_1K_2}{K_{-1} + K_2}[N_2O_5]$

IV.2. MÉTHODE DE MESURE DES VITESSES DE REACTION :

La mesure de vitesse est entièrement dépendante de la mesure des concentrations des espèces, que ce soit à l'état gazeux, que en solution .

En peut envisager deux catégories de méthodes tout à fait différentes pour suivre la variation d'une concentration au cours du temps :

- les méthodes physiques,
- les méthodes chimiques

IV.2.1. les méthodes physiques :

dans cette catégorie, on étudié l'évolution d'une grandeur physique liée au système réactionnel en fonction du temps . ces méthodes ont l'avantage de ne pas perturber le système et donner une indication instantanée, par ailleurs, la grandeur physique étudiée peut être enregistrée, ce qui permet une connaissance continue du système .

IV.2.1.1 Mesure d'une pression :

cette méthode est effectuée pour une réaction à volume constant et variation du nombre de moles gazeuses.

IV.2.1.2 la gravimétrie :

elle est utilisée pour des réaction de déshydratation d'un sel ou de décomposition d'un solide libérant une phase gazeuse .

IV.2.1.3 la calorimétrie :

l'effet thermique SH au cours d'une réaction chimique est proportionnel au nombre de moles transformées.

IV.2.1.4 méthodes électriques :

- Conductimètrie : au cours d'une réaction , la conductivité d'une solution varie, celle-ci peut être suivie à l'aide d'un conductimètrie.
    - PH- mètre : c'est un cas particulier de la potentiomètre. Une réaction entraînant une modification de P H peut être suivie à l'aide d'un P H-mètre .
    - Potentiomètre : la mesure d'un potentiel d'électrode permet de calculer la concentration d'un oxydant ou d'un réducteur .

IV.2.1.5 méthodes spéctromètriques :

l'intensité des spectres d'absorption dans la domaine de l'ultra –violet le visible et même l'infrarouge détermine la concentration d'une ou des substances absorbantes.

IV.2.1.6 la polarimétrie :

lorsqu'une réaction chimique met en jeu des substances optiquement actives on utilise une cuve de mesure appelée polarimètre .

la lumière polarisée traversant une cuve de longueur i, contenant un constituant optiquement actif, de concentration c, fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle proportionnel a la concentration du constituant actif et la langueur de cellule .

$$\alpha = \alpha_0 \, cl$$

α_0 : pouvoir rotatoire spécifique du constituant .

IV.2.1.7 – méthode de relaxation :

cette technique récente est utilisée pour les réactions très rapides. Un système étant à l'équilibre chimique, on le perturbe ,par exemple , par une brusque variation de température pendant un temps très cours, après cette perturbation le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre imposé par la perturbation lors de cet évolution en mesure la vitesse .

IV. 3.1 méthodes chimiques :

ce sont des méthodes de dosage par prélèvement pour éviter de perturber le milieu réactionnel . si la température est voisine de la température ambiante, les échantillons prélevés à des différentes intervalles de temps et analysée par une méthode chimique appropriée .

si la température est très élevée en effectue une trempe c'est-à-dire ,refroidire très rapidement à l'instant t le système réactionnel. dans ces conditions le système se trouve figé dans sont état de haut température et sont évolution à base température est négligeable .

les méthodes de dosage les plus utilisée sont : l'acidimétrie, l'alcalimétrie, les dosages redox .

c'est méthodes en l'inconvénient supplémentaire de donner une connaissance discontinue de l'évolution du système réactionnel et ne se prêtent donc pas à un enregistrement .

Chapitre V

Manipulation n° 1 : saponification d' un ester

1) Introduction :

Cette réaction d'ordre 2 set de la forme :

$$RCOOR + OH^- \rightarrow RCOO^- + ROH \qquad (1)$$

le but de la manipulation est la vérification de l'ordre, la détermination de la constante de vitesse et le calcul de l'énergie d'activation .

La conductivité d'une solution est directement liée à la présence d'espèces chargées (ions). Elle varie donc avec la concentration et la nature des ion selon leur charges et leur mobilité.

Une solution électrolytique Suit la loi d' OHM , ainsi le courant i traversement un électrolyte est lie par :

U = R * i ,ou R est la résistance de la solution .

On définit la conductance de la solution (k) par :

k = 1/ R (Ω_{-1}) ou S (siemens) .

La conductance spécifique ou la conductivité d'un volume homogène de solution de section S et de longueur L est donnée par :

D'ou c = 1/ρ ρ : résistivité

Ainsi la conductivité C est reliée a la conductance K par : C =K * *Cte* *Cte* constante de cellule dépendant de cellule électrode utilisée pour les mesures .

Unités : C : Ω_{-1} m_{-1}

K : Ω_{-1} ou S (siemens)

Ainsi on peut calculer x a partir des mesures de conductance ou de conductivité. Sachant que la conductance de la solution vérifie la loi :

$$Kt = A \sum KiCi$$

A : constante

Ki : conductance de l espèce i

Ci : concentration .....

En supposant que $NaOH$ et $RCOOH$ sont complètement dissocies, et que $RCOOR$, ROH , H_2O ne contribuent a la conductance .établir la relation suivante :

$$K_t = \frac{1}{a.k} \cdot \left(\frac{K_0 - K_t}{t} \right) + K\infty \qquad (1)$$

K_0 : conductance initial

K_t : conductance instantanée

K_∞ : conductance Lorsque la réaction est terminée .

On peut donc déterminer la constante de vitesse k , sans connaître l' avancement x , exploitant la relation (1) de la manière suivante :

$$K_t = f\left(\left(K_0 - K_T\right) / t \right)$$

De même la détermination de K a différentes valeurs de la température permet de calculer l'énergie d activation Ea en utilisant la loi D'ARRHENIUS.

2) Principe :

Dans cette expérience on considère la réaction de $NaOH$ avec l'acétate d'éthyle. Les concentrations initiales des réactifs sont égales à a, et x représente l'avancement de la réaction.

Ce qui permet d'écrire :

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

l'intégration de (1) conduit à:

$$k.a.t=x/(a-x) \qquad (3)$$

3) Matériels et produits nécessaires :

- deux Bechers
- pipette
- une fiole
- un réacteur
- thermostat
- conductimetre
- chronomètre
- solution de $CH_3COOC_2H_5$
- solution de $NaOH$
- eau distillée

4) Mode opératoire :

1- tous les récipients doivent être rincés à l'eau distillée .

2- préparer 50 ml d'une solution d' acétate d' éthyle a 0.02 M .

3- préparer 50 ml d'une solution *NaOH* a 0.02 M

4- Mettre a l'aide d'une pipette , dans le réacteur 25 ml de *NaOH* a 0.02 M .

5- Mettre a l'aide d'une fiole un volume égale d'acétate d'éthyle 0.02 utiliser une pipette propre .

6- Placer le réacteur et la fiole dans un thermostat 25 °c , jusqu' a ce que l'équilibre soit atteint 5 min .

7- Mesurer la conductance de *NaOH* seule K0

8- Ensuite verser l'ester dans le réacteur avec la soude et déclencher immédiatement la mesure du temps .

9- Mesure la conductance K t à des intervalles de temps réguliers :

1,5,10,15,20,25,30,40,50,60 min .

10- Refaire la même expérience a 40°C

5)Exploitation des résultats :

1- établir ce tableau pour les 2 températures :

t min	
K t (s)	
K_0-K_t / t	

2- déterminer graphiquement la valeur de K_0 et comparer avec celle mesurée

3- déterminer graphiquement la constante de vitesse k pour les deux températures

4- déterminer l'énergie d' activation *Ea* exprimée en différents unités d'énergie

5- commentaires et conclusions.

Correction °1: Saponification d'un ester

A 28°c ; $k_0 = 3700$ s

T(min)	1	5	15	20	25	30	40	50	60
K_t(s)	1565	1408	1207	1145	1100	1072	1045	1016	997
$60.\ \frac{K_0-k_r}{t}$	2135	458,4	166,2	127,75	104	87,6	66,375	53,68	45,05

à : 40°c ; k_0=3540s

T(min)	1	5	10	15	20	25	30
Kt(s)	1536	1294	1175	1106	1057	1023	994
$60\ \frac{K_0-K_r}{t}$	2004	449,2	236,5	162,26	124,25	100,68	84,86

Pour les deux expérience en voit que à t = 1 min
Les valeur de (K0-Kt/ t) est très grande par rapport à les autres valeurs donc en néglige cette valeur est en commence par t = 0 min

En utilise la méthode de moindre carré :

y = a x + b d'ou

$$a=\frac{n\sum x.y-\sum x\sum y}{n\sum x^2-\left(\sum x\right)^2} \quad \text{et} \quad b=\frac{\sum x^2\sum y-\sum x\sum y}{n\sum x^2-\left(\sum x\right)^2}$$

à 28°c :

n = 8 $\sum x=245$ $\sum x.y=20610$

$\sum y=1109.05$ $n\sum x.y=164880$

$\sum x\sum y=271717.25$

$\sum x^2=9875 \Rightarrow \sum x^2=79000$

$$a=\frac{164880-27171.25}{79000-60025}=-5.63 \quad ; \quad b=\frac{10951868.75-5049450}{79000-60025}=311.06$$

$y_1 = -5,63x_1+311,06$

X_1	5	15	20	25	30	40	50	60
Y_1	282,9	266,61	198,46	170,31	142,16	85,86	29,56	-26,74

Graphiquement K_0= 5,186

calcule de la constante de vitesse :

Pour calculer la constante il faut déterminer l'ordre de la réaction :

$V = k\,[RCOOR]^{\alpha}\,[OH]^{B}$ et $\alpha = B = 1$

$n = \alpha + B = 2$

et lorsque $[RCOOR] = [OH] = 0{,}02$ m

$2A \rightarrow produit$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \qquad (a = k_0\ ;\ x = k_r)$$

$$k = \frac{-x}{(a-x)at} \quad \text{et} \quad k = \frac{-k_r}{(k_0-k_r)k_0 t}$$

à t : 5 min $\quad k_T = \frac{458{,}4}{4} = 7{,}64$

$$k_1 = \frac{7{,}64}{(5{,}186-7{,}64)(5{,}186)(5{,}60)} \qquad K1 = 2 \times 10^{-3} \quad mol^{-1}.\,l^{-1}.S^{-1}$$

à 40°c :

$y_2 = -12{,}95 \times 2 + 419{,}67$

X2	5	10	15	20	25	30
Y2	394,92	290,17	255,42	160,67	95,92	31,17

$k_0 \approx 7$ D'après le graphe

T = 5 min $\quad k_T = \frac{449{,}2}{60} = 7{,}5$

$$k_2 = \frac{7{,}5}{(7-7{,}5).7.(5.60)}$$

$k2 = 7\,.\,10^{-3} \quad mol^{-1}.\,l^{-1}.s^{-1}$

<u>L'énergie d'activation :</u>

$$Ea = \frac{RT1.T2.Ln(k1/k2)}{T1-T2} \qquad Ea = 81831{,}75 \text{ joule}$$

$y_1 = -5.63x_1 + 311.06$

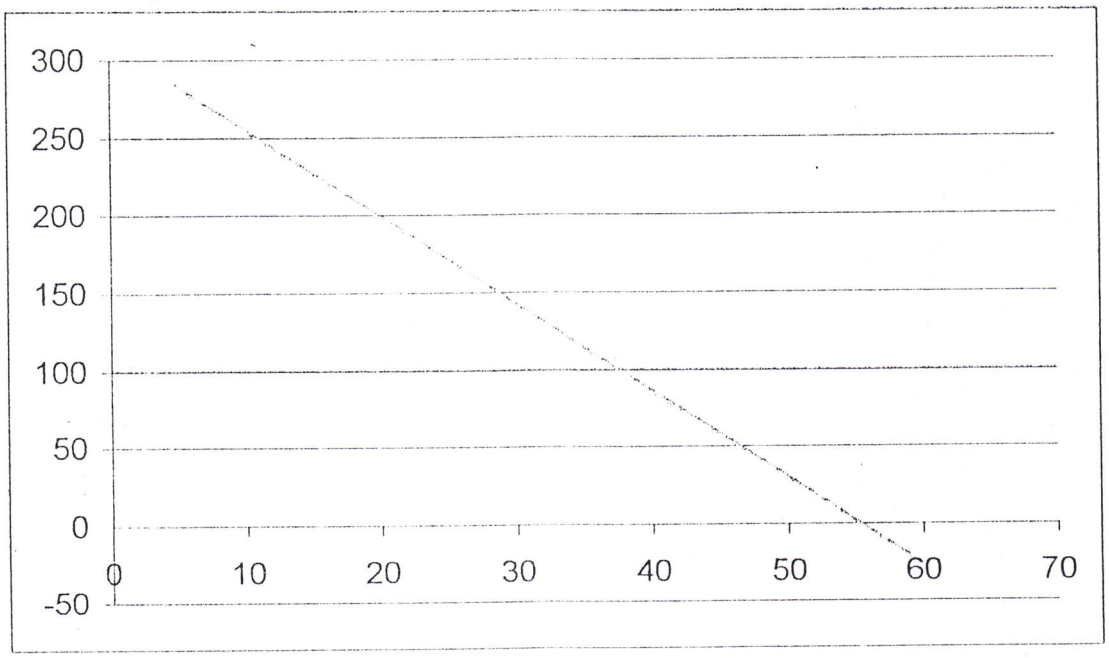


fig.1 la courbe $y_1 = f(x_1)$

$y_2 = -12.95x_2 + 419.67$

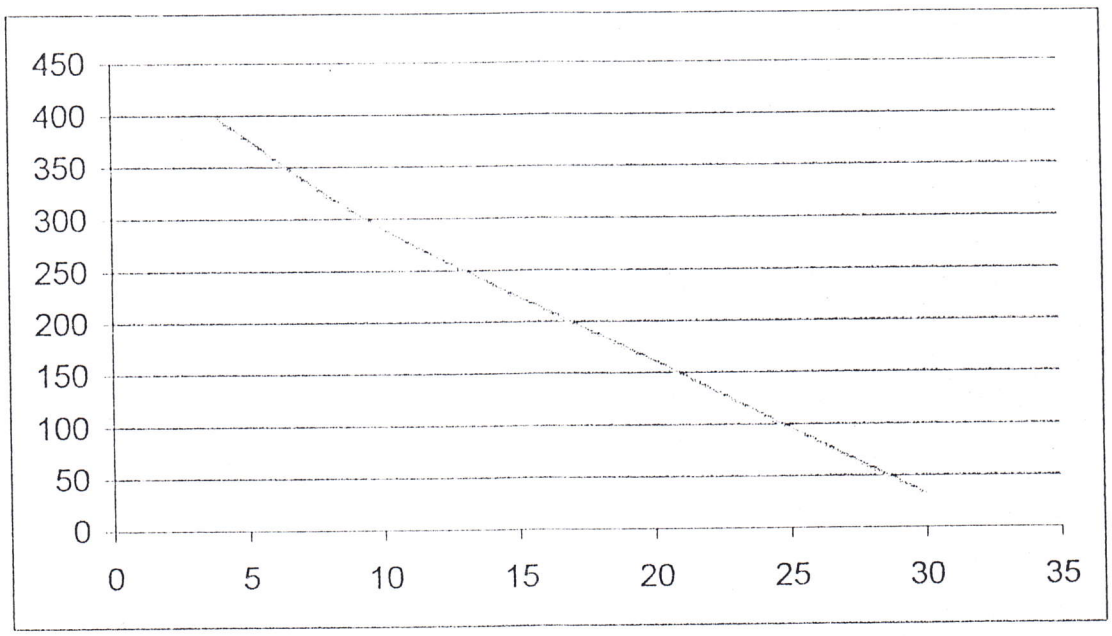


fig.2 la courbe $y_2 = f(x_2)$

Manipulation n° 2 : catalyse homogène détermination de la constante catalytique

1) Introduction :

soit la réaction entre l'ion iodure et l'ion persulfate :

$$3I^- + S_2O_8 \rightarrow 2SO_4 + I_3 \qquad (1)$$

soit la réaction est du deuxième ordre .et sa vitesse s'écrit :

$$v = k[I^-][S_2O_8]$$

si la réaction s'effectue en présence d'amidon , l'ion I forme donne une coloration brune en se fixant sur l'amidon. Et la couleur s'intensifie au fur et a mesure du déroulement de la réaction

pour permettre des déterminations précises des constante de vitesse . L'ion I3 est détruit des qu'il se forme en le faisant oxyder par des ions thiosulfates S_2O_3 ajoutes en quantités connues .et cela suivant la réaction instantanée suivante :

$$I_3 + 2\,S_2O_3 \rightarrow S_4O_6 + 3I \qquad (2)$$

C'est seulement lorsque tous les ions thiosulfates ont disparu la coloration brune apparaît .la vitesse d'apparition de cette coloration brune est donc proportionnelle a la vitesse de formation de I3 .donc a la vitesse de réaction .

2) Principe :

- calcul de la constante de vitesse :

a concentration initiale en iodure I

b concentration initiale en persulfate S_2O_8

x avancement de la réaction

On désignera par x l'avancement de la réaction au moment de l'apparition de la coloration brune .

- En présence de thiosulfate. La concentration en iodure reste constante donc la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$V = dx/dt = k.a.(b-x)$$

Après intégration .on obtient :

$$K = \frac{1}{a.t} \ln \frac{b}{b-x}$$

lorsque x est faible devant b (conditions du T.P) .l'intégration conduit à :

$$k = \frac{x}{a.b.t}$$

En prenant les valeurs numériques de et t1 lorsque la coloration brune apparaît .on peut calculer k.

Cette réaction entre l'iodure et le persulfate est catalysée par les ions cuivriques Cu^{++} la constante k calculer dépend donc de la concentration Cu est de la forme :

$$k_t = k_\infty + k_{Cu}[Cu^{++}]$$

Le but de la manipulation est de calculer k pour différents concentrations Cu^{++} et déterminer la constante catalytique K_{Cu} .

3) Matériels et produits nécessaire:

- 12 fioles coniques de 100 ml .
- pipettes (5 ml ;10 ml)
- 3 burettes (50 ml ou 100 ml)
- chronometer
- KI 0.2 M
- $(NH_4)_2S_2O_8$ 0.2 M
- $Na_2S_2O_3$ 0.05 M
- $CuSO_4$ 0.002 M
- *Amidon .eau distillée*

4) Mode opératoire :

les fioles doivent être bien lavées et séchées .

placez les solutions de KI . de persulfate et de thiosulfate chacune dans une burette .

- dans une fiole **A** mettre : (20 ml de KI ,10 ml de S_2O_3 , 5 ml d'amidon)

- dans autre fiole **B** mettre : (20 ml de S_2O_8 ,10 ml eau distillée)

A l'instant t = 0 déclencher le chronomètre et mélanger rapidement le contenu des deux fioles : noter le temps t f d'apparition de la coloration brune .ce qui permet de calculer k .

Recommencer la même expérience en laissant le contenu de A inchangé ,et dans la fiole **B** on met :

20 ml de persulfate .		8 ml eau distillée .		2 ml $CuSO_4$	
20 ml	//	6	//	4	//
20 ml	//	4	//	6	//
20 ml	//	2	//	8	//
20 ml	//	0	//	10	//

calculer k pour chaque expérience .

NB : il est recommande de prépare six (6) fioles A contenant le premier mélange (20 ml *KI* . 10 ml thiosulfate .5 ml amidon) .

Ensuite , prépare les six échantillons b dans les six autres fioles en faisant varier les volumes de cuso4 et h2o comme indique ci – dessus .mélanger

les solutions A et B deux à deux et noter le temps d'apparition de la coloration brune

5) Exploitation des résultats :

a) Évaluer l'avancement de la réaction x f à t f .

b) Établir le tableau suivant :

Échant	1	2	3	4	5	6
t (s)						
K ( )						
C u++						

Tracer le graphe représentant k en fonction de Cu^{++} et déterminer la constante catalytique .préciser l'unité de k en justifiant la réponse .

Correction n°2 : Détermination de la constante catalytique

D'après la loi de dillution : $C_i V_i = C_f V_f$

- l'avancement de la réaction :

$$x_f = \frac{C_f}{2} = 0.038\ M \quad \text{et} \quad C_f = C_i V_i / V_f = 0.05.10/65 = 0.007692\ M$$

- $k = x / a.b.t$

calcule de a : $a = C_f = C_i V_i / V_f = 0.2.20/65 = 0.0615\ M$

calcule de b : $b = C_f = [S_2O_8]$:

$b = C_f = C_i V_i / V_f = 0.2.20/65 = 0.0615\ M$

pour $V_i = 2$ ml , $C_f = C_i V_i / V_f = 2.2.10^{-3}/65 = 0.0615.10^{-3}\ M$

pour $V_i = 4$ ml , $C_f = 2.10^{-3}.6/65 = C_f = 0.1846.10^{-3}\ M$

jusqu'a $V_i = 10$ ml $C_f = 0.307$

donc $k = 0.0038/0.0615 . 0.0615.t$

t_1 (s)	371	155	131	67	53	38
K_1 (Mol/ l s) 10^{-3}	2	6.56	7.76	15.17	19.18	26.76

Unité de k

$$k = \frac{[x]}{[a][b][t]} = \frac{mol/l}{mol/l.mol/l.s} = mol/l.s \quad \mathbf{k = mol^{-1}\ l\ s}$$

Calcule de la constante catalytique

Échant	1	2	3	4	5	6
t(s)	371	155	131	67	53	38
K(mol/ l s) 10^{-3}	2	6.56	7.76	15.17	19.18	26.76
$[Cu^{++}]$ 10^{-3}	0	0.0615	0.1230	0.1846	0.246	0.307

- On trace la courbe de k = f ([Cu++])
- En calcule la tangente .

$$tg\ \alpha = \frac{\Delta k}{\Delta [Cu\ ++]} = \frac{(19.18 - 6.56)10^{-3}}{(0.246 - 0.0615)}$$

$tg\alpha$=68.4

donc k_{Cu++}=68.4 (mol/l s)/ mol/l

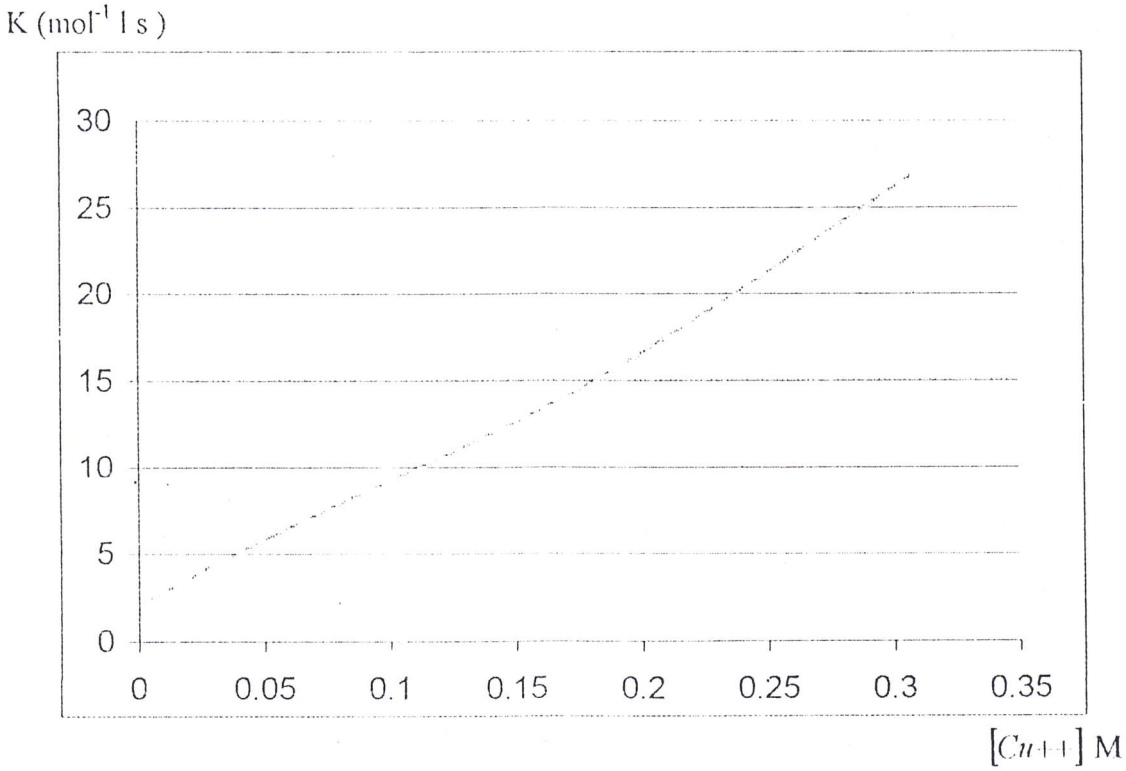


fig. 3 Constante Catalytique k=f([Cu++])

Manipulation n°3 : décomposition d'un complexe de Mn^{+3}

1) Introduction :

Détermination de l'ordre et la constante de vitesse de la réaction de décomposition du complexe *Mangan* (III) oxalate

2) principe :

Le complexe *Mangan* (III) oxalate est instable en solution aqueuse , il se décompose selon la réaction :

$$2.\left[Mn\left(C_2O_4\right)_3\right]^{-3} \rightarrow 2\left[Mn\left(C_2O_4\right)_2\right]^{-2} + C_2O_4^{-2} + CO_2$$

le complexe du *Mn* (III) se forme en solution aqueuse à partir du sulfate de *Mn* (ou du chlorure de *Mn*),de l'acide oxalique (H2C2O4) et du permanganate MnO_4^- selon la réaction :

$$4.Mn^{+2} + 15\left(C_2O_4\right)^{-2} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5\left[Mn\left(C_2O_4\right)_3\right]^{-3} + 4H_2O$$

3) Matériels et produits nécessaire :

- Spectrophotomètre ,Becher , Burette .

- Solution A : $MnSO_4(MnCl_2)$ a = 0.4 mol/l , b = 0.6 mol/l

- Solution B : $(H_2C_2O_4)$ a = 0.4 mol/l , b = 0.6 mol/l

- Solution C : $KMnO_4$ a = 0.04 mol/l , b = 0.06 mol/l

4) Mode opératoire :

Dans un Becher de 25 ml mélanger :

1) - (2 ml de A + 13 ml de B +5 ml de C)

- ce mélange est agite ensuite il est verse dans la cuvette du spectrophotomètre . (cette manipulation doit être rapide).

- Lire la valeur de l'absorbance à une longueur d'onde = 588 nm
- Faire une mesure à t (min) : 1,2,3,.....10,12,14,..20,25,30, min.

2)- faire la même chose pour b

5) Exploitation des résultats :

- représenter les résultats sur le tableau suivant :

a		b	
Temps (s)	Concentration (mol/l)	Temps (s)	Concentration (mol/l)

- Déterminer l'ordre et constante de vitesse pour a et b (n, k) par la méthode des t ½
- Conclusion .

NB :

Pour tracer la courbe d'étalonnage **A = f (C)** , il faut utiliser la relation suivante :

A = a C + b tel que : **A** = Absorbance

C = Concentration

Elle est de la forme **Y = a X +b**

(a et b sont respectivement : la pente de la droite et l'ordonnée à l'origine)

pour cela , utiliser directement le tableau suivant :

Concentration (mol/l) X	Absorbance Y
0.6	0.857
0.4	0.55
0.05	0.353
0.025	0.318

Utiliser la méthode des moindres carrée donnée par les relations mathématiques suivantes : $a=\left(\sum x_i.y_i/n\right)-\dfrac{\left(\bar{x}-\bar{y}\right)}{\left(\sum x_1^2/n\right)-\left(\bar{x}^2\right)}$ et $b=\bar{Y}-a.\bar{X}$

Correction °n 3 : Décomposition d'un complexe de Mn^{+3}

A) - En trace la courbe d étalonnage A = f (c)

A (y)	C (x)
0.857	0.6
0.55	0.4
0.353	0.05
0.318	0.025

La relation entre A et c est : A = a .c +b

B) - En utilise la méthode de moindre carrée :

$$a=\frac{n\sum xi.yi-\sum xi.yi}{n\sum x_i^2-\left(\sum xi\right)^2}$$

y ≡ A , x ≡ C

$$b=\frac{\sum x_i^2\sum yi-\sum xi\sum xi.yi}{n\sum x_i^2-\left(\sum xi\right)^2}$$

$\sum xi$	$\sum yi$	$\left(\sum x\right)^2$	$\sum x_i^2$	$\sum xi.yi$
1.075	2.078	1.155	0.523	0.759

$$a=\frac{3.036-2.233}{2.092-1.155}=1.92 \quad ; \quad b=\frac{1.086-0.815}{2.092-1.115}=0.286$$

A = 1.92 C+0.286

C) - On trace la courbe d étalonnage et en obtient le tableau :

	(a) : (0.4)		(b) : (0.6)	
T (min)	A	C (mol/l)	A	C (mol/l)
1	1.5	0.67	1.50	0.675
2	1.5	0.67	1.50	0.675
3	1.5	0.67	1.5	0.675
4	1.4	0.58	1.4	0.58
5	1.3	0.53	1.35	0.55
6	1.2	0.47	1.3	0.53
7	1.1	0.42	1.2	0.47
8	1	0.37	1.1	0.42
9	0.95	0.34	1.05	0.4
10	0.9	0.32	0.95	0.34
12	0.8	0.26	0.8	0.26
14	0.7	0.21	0.75	0.24
16	0.6	0.17	0.7	0.21
18	0.5	0.11	0.6	0.17
20	0.4	0	0.52	0.12
24	0.27	0	0.36	0.035
28	0.17	0	0.26	0
30	0.16	0	0.23	0

1) on trace la courbe $C_a = f(t)$

2) on trace la courbe $C_b = f(t)$

Détermination de l'ordre et constante de vitesse

Pour a = 0.4

- **D après le graphe $C_a = f(t)$ fig.4 :**

on a : $C_a = 0.5$ M , t = 5.5 min (par extrapolation)

$C_a/2 = 0.25$, t = 12.5 min

Donc si $C_a = 0.5$ M $t_{1/2} = 12.5 - 5.5 = 7$ min

Et aussi pour :

$C_a = 0.4$ M , t = 7.5 min

$C_a/2 = 0.2$, t = 14.5 min

Donc si $C_a = 0.4$ M $t_{1/2} = 14.5 - 7.5 = 7$ min

$t_{1/2}$ = constante stable

l'ordre de la réaction n = 1

si $C_a = 0.5$ ou $C_a = 0.4$ on a $t_{1/2} = 7$:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{7} = 0.099$$

- **D après le graphe $C_b = f(t)$ fig.5 :**

1) $C_b = 0.4$ M t = 8.5 min

$C_b/2 = 0.2$ t = 15 min

Donc si $C_b = 0.4$ $t_{1/2} = 15.0 - 8.5 = 6.5$ min

2) $C_b = 0.24$ M t = 13 min

$C_b = 0.12$ M t = 19 min

Donc si $C_b = 0.24$ $t_{1/2} = 19 - 13 = 6$ min

$t_{1/2}$ stable donc n = 1 $K = \ln 2 / t_{1/2} = 0.11$ min

la valeurs de k :

$$k = \left(\frac{\sum k}{n} \right) \quad k = 0.11 + 0.99/2 = 1.054 \ \text{min}^{-1}$$

conclusion :

après l'exploitation du résultats on peut remarquer l'augmentation de la constante en fonction du concentration initiales qui nous donnent la croissance de la vitesse .

on observe dans ce cas l'effet du catalyseur sur l'accélération de la vitesse du réaction on fonction du concentration . la différence entre les deux valeur de k obtenus résulte la précision du la mesure .

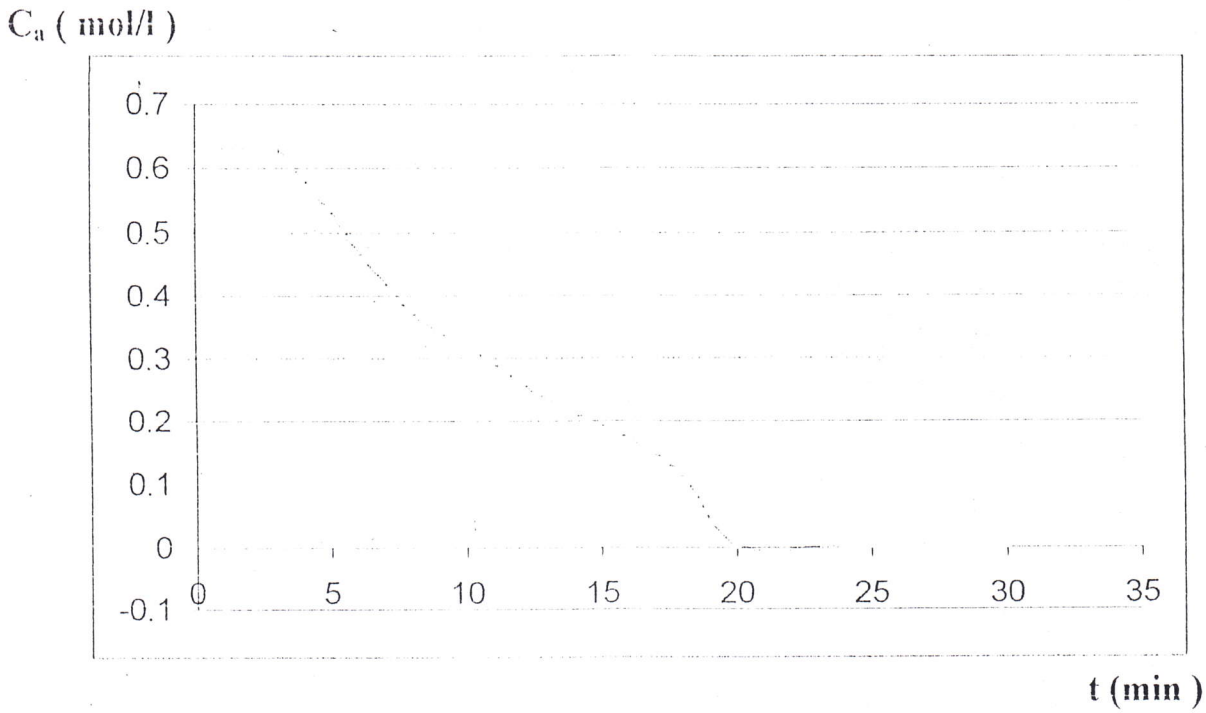


fig.4 $C_a = f(t)$

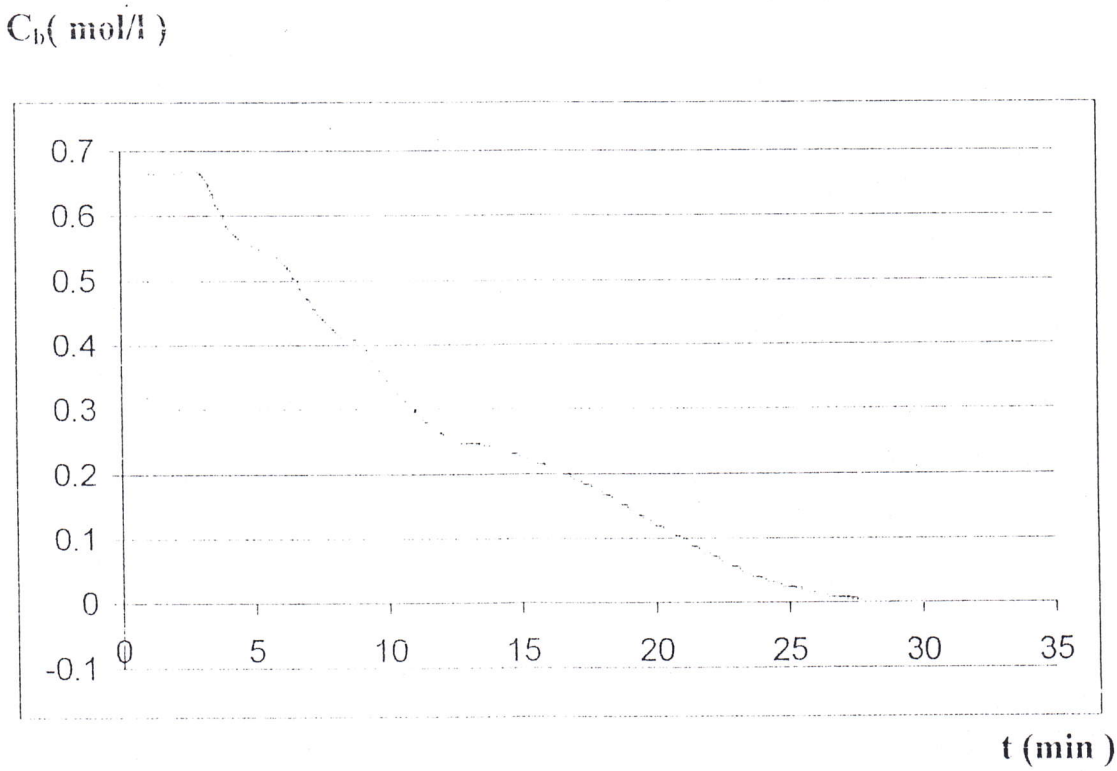


fig.5 $C_a = f(t)$

Manipulation n °4 : décomposition de l'eau oxygénée

1) Introduction :

l'eau oxygénée est un nom donne a tort au peroxyde de l'hydrogène H_2O_2.les principaux procèdes industriels de fabrication de H_2O_2 sont :

a) les procèdes électrolytique : il s'agit de l'électrolyse de H_2SO_4.ou d'un mélange $[H_2SO_4/(NH)_2SO_4]$.

b) Le procède à l'anthraquinone : il s'agit d'une oxydation catalysée de l'éthyle 2-dihdroxanthraquinone, le peroxyde d'oxygène est commercialise en solutions aqueuse de litres varies (tableau) :

% en masse de H_2O_2	3	10	10	65	85	100
masse (g/l) de solution à 20°C	30.2	103	395	822	1160	1448
Volume d'O2 dégagé (titre de solution)	10	34	130	271	382	478

H_2O_2 pur est un liquide (bleu pale) .

constantes physique : F= -0.8°C ; Teb=150.2 °C ; ρ=1.41g/l

2) Principe :

Un catalyseur est un corps chimique dont la présence influence la vitesse d'une réaction chimique .

ainsi ,il participe à la réaction chimique ,mais ne rentre pas dans l'équation de bilan :

$$A+B \xrightarrow{v1} C+D$$

$$A+B+\lambda \xrightarrow{v2} C+D+\lambda \qquad \lambda : \text{catalyseur}$$

Dans le deuxième cas la quantité finale et la nature des produits n'ont pas change ,seul le temps de réaction à changé (V1>V2) .

donc le catalyseur agit sur la cinétique et pas sur thermodynamique lorsqu'on à une réaction équilibre :

$$A \rightarrow B$$

le catalyseur agit aussi bien sur la réaction directe (1) que la réaction inverse (2) .donc l'équilibre n'est pas modifie ($k=B_0/A_0$) est le même seulement l'état d'équilibre est atteint rapidement .

le peroxyde d'hydrogène se décompose lentement dans une solution aqueuse suivant le schéma réactionnel :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$$

cette réaction s'accélère en présence de catalyseur, (Mg^{+2},Cu^{+2},I_2,métaux nobles ,....) dans le cadre de cette manipulation on utilise une solution aqueuse d'iode (I_2) :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$$

ainsi , la réaction est accompagnée d'un dégagement gazeux de l'oxygène

le volume d'oxygène dégage va permettre de suivre l'avancement x de la réaction .

On suppose que la vitesse (r) de la réaction ne dépend que de concentration du réactif A (H_2O_2) :

$$r = dA \ / dt = d(a - x)/ dt = k(a - x)^n$$

a : concentration initiale de H_2O_2 .

x : avancement de la réaction

(a-x) : concentration de H_2O_2 à chaque instant t .

n : ordre de la réaction

connaissant le volume d'oxygène totale ($V\infty$) dégage lorsque la décomposition de H_2O_2 est complète , on peut déterminer **a** .

3) **Matériels et produits nécessaire :**

- un réacteur
- une Burette
- un thermostat
- chronomètre
- une essoreuse
- une solution d'iode
- une solution *H2O2*
- eau colorée

4) Mode opératoire :

Le réacteur doit être un récipient constitue de deux compartiments :

1-dans un compartiment on place une quantité de solution d'iode , dans l'autre une quantité égale d'eau oxygénée .

2- on règle le niveau du liquide (eau colorée) contenue dans la burette , qui sert à mesurer le volume des gaz dégages .ce réglage se fait a pression atmosphérique (système ouvert à l'air libre) . le réacteur est relie au système de mesure.

3- On mélanger les deux solutions (verse le catalyseur dans la solution H_2O_2).noter le temps .

4- Maintenir le système ouvert a l'air libre pendant une minute environ puis fermer hermétiquement .

5- Mesurer le volume du gaz dégage (sur la burette) fréquemment .

6- quand la réaction s'arrête (le volume ne varie pas).placer le réacteur dans le thermostat à 80°C (pendant 5 à 10 min pour que la décomposition soit totale.

7-ensuite refroidir pendant 5 à 10 min environ et noter le volume dégage (V_∞) sur la burette.

5) Exploitation des résultats :

A) 1 – construire le tableau suivant :

t	V_t: volume d'O2 dégager	x	$(a-x)$

Pour cela , il faut calculer a , x à partir des mesures de V_∞ et V_t (il existe une relation entre (a , x , V_t et V_∞)

2- construire le graphique (a –x) = f (t) . et déterminer graphiquement :

$$Ln\ r = f\left[\left(Ln\ (a-x)\right)\right]$$

et déduire alors l'ordre n de la relation , et la constante de vitesse k .

B) – puisque il excite une relation linéaire entre la quantité de peroxyde d'hydrogène et le volume d'O2 dégager ou peut exprimer la loi cinétique en fonction du volume de gaz dégage .

- Si l'ordre de la réaction est égale à 1 on a une :

$$Ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k_1 . t \Rightarrow Ln\left(\frac{V_\infty}{V_\infty - V_T}\right) = k_1 . t$$

- Si l'ordre de la réaction est égale a 2 on a :

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

-Tracer les graphique correspondantes à :

$Ln\left(\frac{V\infty}{V\infty . Vt}\right) = f(t)$ et $\left(\frac{Vt}{V\infty - Vt}\right) = f(t)$ conclure.

C) - Déterminer la concentration de l'eau oxygène (en % masse).

- Exploiter les résultat à la température t2 selon le questionnaire B .
- En déduire l'énergie d'activation (Ea)
- Commentaire et conclusion

Correction n°4 : La décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2

à T=20 c , V_∞ = 10,4 m l

pour construire le tableau ,il est impératif de déterminer la concentration initiale **a** on utilise le V O_2 = 10 ml qui correspond à 3 % en masse de H_2O_2

3 % ⟶ 10 ml

% ⟶ 10.5 ml % en masse H_2O_2 = 0.3 .10.5/10 = 0.0312

% H_2O_2 = 0.0312 = 3.12 %

d'autre part :

$$en.masse.de.H_2O_2 = \frac{la.masse.de.H_2O_2}{la.masse.totale.de.H_2O_2}$$

% $H_2O_2 = \frac{M}{m_t}$, n = 0.4399/34 =0.01293 mol C = n/V = 0.0129 /10^{-2}

C = 1.293 M a = 1.293 M

Les valeurs de tableau suivant la relation : ln (a/a-x) = kt , ln $V_\infty/(V_\infty - V_t)$ = kt

ln (a/a-x) = ln $V_\infty/(V_\infty - V_t)$, (a/a-x) = $V_\infty/(V_\infty - V_t)$ ..... (1)

donc on a . $X = a - \left[\frac{a(V_\infty - V_t)}{V_\infty}\right]$

exemple de calcule :

$$X = a - \left[\frac{a(V_\infty - V_t)}{V_\infty}\right] = 1.293 - \left[\frac{1.293(10.4-0.1)}{10.4}\right] = 0.012 \text{ M}$$

a – x = 1.292-0.012 = 1.281 M

a =0.012 M ,a-x = 1.281 M

ainsi de suite pour les autres

T(min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
V(ml) de O_2 dégager	0,10	0,40	1,60	3,40	4,70	5,80	6,65	7,40	7,85	8,40	8,60	8,70
x(M)	0,012	0,047	0,198	0,422	0,584	0,721	0,826	0,920	0,975	1,044	1,070	1,081
(a-x)(M)	1,281	1,244	1,095	0,871	0,709	0,572	0,467	0,373	0,318	0,249	0,223	0,212

D'après le graphe (a-x)= f (t) , et en traçant la tangente en détermine la vitesse de réaction :

exp : $V_1 = tg\ \alpha_1 = \frac{dy}{dx} = \frac{0,709-0,572}{120} = 1,12 \cdot 10^{-3}\ Ms^{-1}$

$V.10^3$ MS^{-1}	ln $V.10^3$ MS^{-1}	(a - x) .10M	ln (a - x) .10 M
1,12	0,11	0,99	- 0,01
1,10	0,09	0,97	- 0,03
1,08	0,07	0,95	- 0,051
1,04	0,04	0,90	- 0,100
1,02	0,02	0,88	- 0,12
1,01	0,01	0,85	- 0,16

Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse en trace ; ln V = f [ln(a-x)]

ln v = ln k + n ln (a - x)

$$n = tg\alpha = \frac{0,09-0,070}{0,03+0,051} = 0,95238 \approx 1$$

ordre de la réaction et 1

en détermine la constante k graphiquement : k = 0,12 min^{-1}

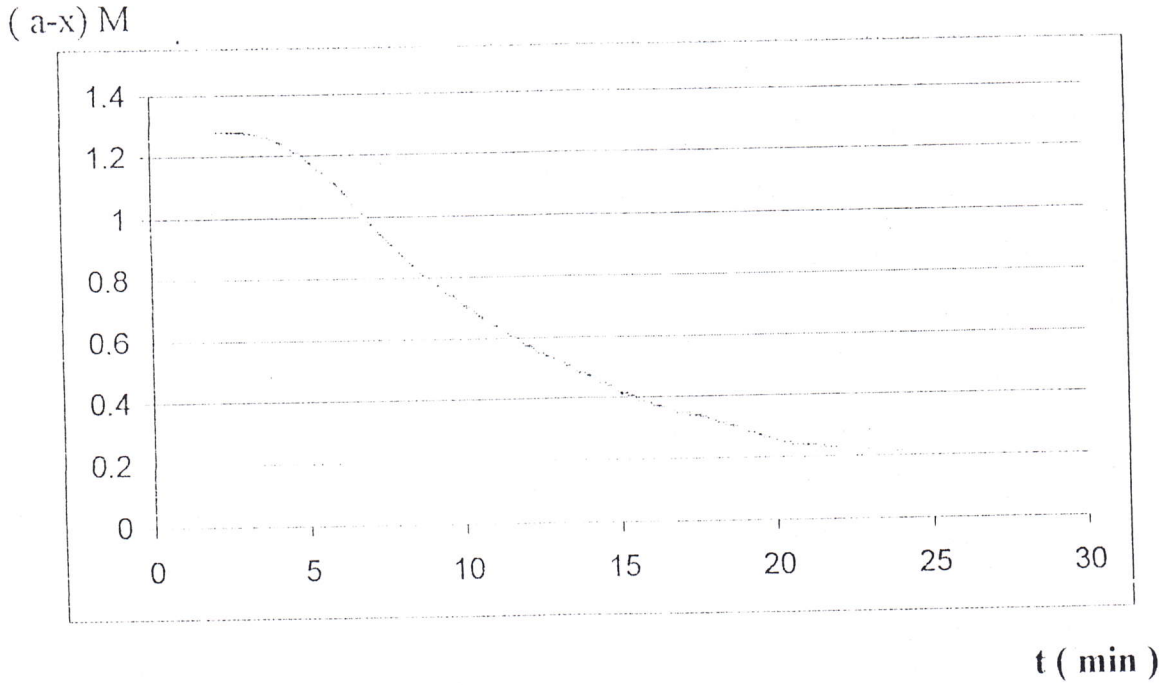


fig.5 la courbe (a- x) = f (t)

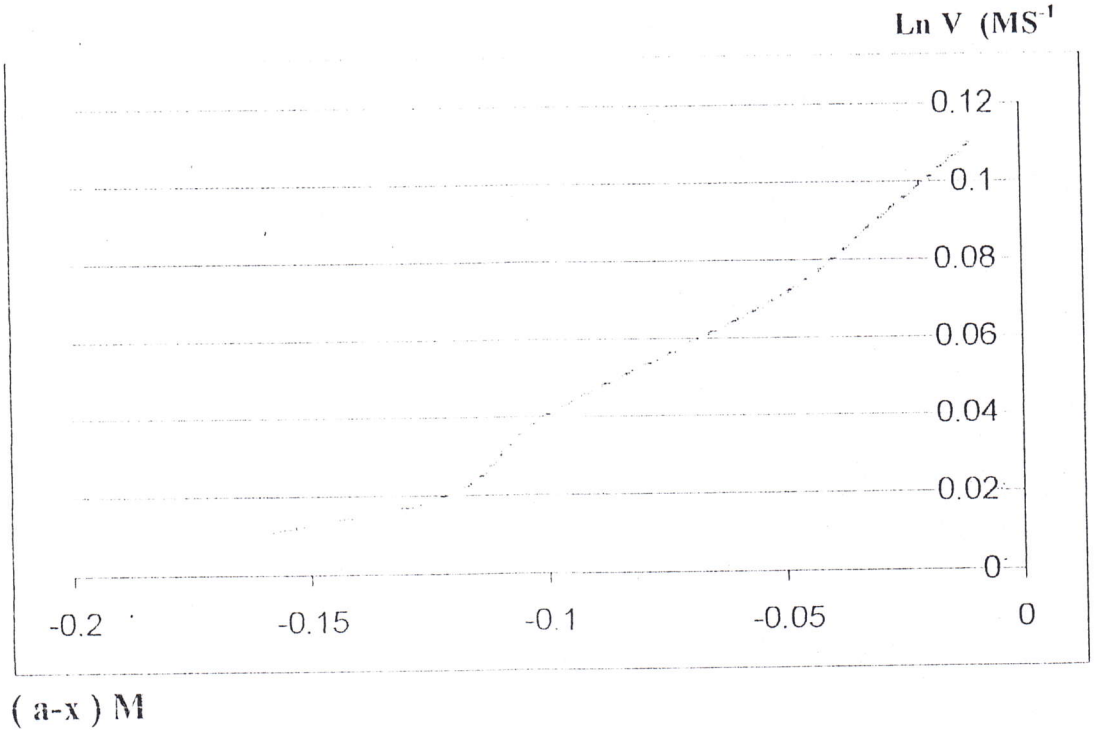


fig. 6 Ln v=f [Ln (a-x)]

Manipulation n °5 : Étude cinétique d'une réaction d'ordre 2

Saponification d'un ester

1) Introduction :

La réaction de saponification d'un ester est une réaction d'ordre globale égale 2,et d'ordre partiel égale à 1 par rapport a chaque réactif

$$RCOOR^{*}+NaOH \rightarrow RCOONa+R^{*}OH \qquad (1)$$

L'avancement de cette réaction peut être suivie par de la concentration de $NaOH$ à chaque instant .

La soude étant une base , sa concentration peut être détermine par titrage avec un acide (HCl) :

Cette méthode est dite ACIDIMÉTRIE .

Rappels théoriques :

La vitesse d'une réaction chimique représenter par de la forme :

$$aA + bB + ... \rightarrow cC + dD + ... \qquad (2)$$

est détermine par :

$$r = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad (3)$$

et lorsque la réaction admet un ordre globale n , la vitesse (r) peut être également s'écrire :

$$r = k[A]^{Y}[B]^{Z} \qquad (4)$$

k : constante de vitesse , dépendent de la température .

n =y+z : ordre globale de la réaction

y, z : ordre partiel respectivement par rapport à A et B

L'ordre d'une réaction est une notion purement expérimentale .Sa valeur renseigne sur la simplicité ou la complexité du mécanisme réactionnel .

L'ordre peut prendre des valeurs positives , négatives ou nulles , il peut être également fractionnaire .

2) principe :

Il s'agit d'étudier la réaction de sponification de l'acétate d'éthyle dont l'équation cinétique s'écrit :

$$dx / dt = k(a - x)(b - x) \qquad (5)$$

ou **x** : avancement de réaction

a : concentration initiale de l'acétate éthyle

b : concentration initiale de la soude

Après séparation des variables d' intégration de l' équation de (5), on considérant que à t = 0 on a x = 0 ,conduit à :

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \qquad (6)$$

la réaction est mise en œuvre en mélangeant une quantité de soude de concentration (b) connue , et une quantité égale d'acétate d'éthyle de concentration initiale (a) inconnue . la progression de la réaction sera suivi par le dosage de la soude à des intervalles de temps réguliers pendant une heure environ .

pour cela .on prélève a chaque fois un échantillon du mélange réactionnel qu'on verse dans une fiole contenant une solution de HCL de concentration connue .

cette dernier solution est titrée , en ajoutant un indicateur colore , une solution de $NaOH$ de titre (concentration) connu .

3) Matériels et produits nécessaire :

- une fiole de 500 cm^3 - solution de $CH_3COOC_2H_5$
- une fiole de 200 cm^3 - solution de NaOH
- un thermostat - solution de HCl
- chronomètre - phénol phtaléine
- une Burette

4) Mode opératoire:

I) 1- Mettre 200 cm de solution de *NaOH* 0.02 M dans une fiole de 500cm qu'on place dans thermostat à 25°C

2-Mettre 200cm de solution d'acétate d'éthyle (concentration inconnue) dans une fiole de 200cm qu'on place aussi dans le même thermostat .

3- Après 10 min environ , les solution sont à la même température , verse la solution de l'ester dans la solution de *NaoH* .noter le temps .

II) 1- A des intervalles de temps réguliers : 3,8,15,30,40,50,60 min

prélever 10 cm du mélange réactionnel et les verse dans une fiole contenants 10 min des solution *HCL* 0.02

2-Titrer chaque échantillon (excès de *HCL*), en ajoutant deux gouttes de phénol phtaléine , avec une solution de *NaoH* 0.02 M (placée dans une burette)

III) - prenez 100 cm du mélange réactionnel dans une fiole qu'on place dans un thermostat à 60°C pendant toute la durée de l'expérience .ensuite laisser refroidir à 25 °C (10 à 15 min) .prélever 10 cm et titrer à l'acide *HCL* 0.02 M .ceci vous permet de calculer a ,car on considère que la réaction à été totale .

5) **Exploitation des résultats :**

1- écrire la réaction chimique

2- A partir des volumes mesures (Vm) de *NaoH* qui sert à neutraliser l'acide , déterminer :

(b-x) ; x ; (a-x)

- Construire ce tableau :

t (min)	
V m	
b-x	
X	
a-x	
K	

3- vérifier graphiquement que l'ordre de la réaction est 2.En déduire la constante de vitesse k (exprimée en différentes unités)

4- commentaire et conclusion .

Correction n°5: saponification d'un ester

méthode acidimétrie :

pour détermine la constante k est vérifier l'ordre il faut connaître b-x , x , a-x ; à chaque intervalle de temps , en utilisant la relation NV= cste

et pour calculer a , il faut prendre en compte qu' on a considéré que la réaction est totale à 60 c°, donc la quantité (a), est complètement réagit , par contre il reste une petite quantité de

b (NaOH) : a=b-n (NaOH restante)

la réaction chimique considérée :

$$RCOOR + OH^- \rightarrow RCOO^- + ROH$$

à t = 0	a	b	0	0
à t	a-x	b-x	x	x

la détermination de : (b-x) ; x ; (a-x)

1)- calcule de (b-x) :

exemple : à t = 3 min

d'après de titrage et à V_{naOH} = 7.5 cm^3 donc la couleur sera rose donc :

N V (HcL) = (b-x) $V_{melange}$ + N $V_{naOH\ (titre)}$

$$(b\text{-}x) = \frac{NV_{HCL} - NV_{NAOH}}{V_{MELANGE}} = \frac{0.0210 - 0.02.7.5}{10} = 5.10^{-3}$$

2) calcule de b :

il y a une dilution donc $b^*_0 V^*_0 = b_0 V_0$ $b = \frac{b^* V^*}{V} = \frac{0.02.200}{4}$ b= 10^{-2}

c) calcule de (x) :

à t = 3 min : b-x = 0.005 M donc x = b-0.005 =0.005 M $x = 5.10^{-3}$

3) calcule de (a) :

d'après la 2eme expérience a : T = 60 °C

en considère que l'équation est presque totale

c à d : la quantité de (a) complètement réagit par contre il reste une quantité de b :

a = b – (N_{NaOH} restante)

après le titrage de HCL :

a V_{HCL} = 0.4 cm3 la solution incolore

$N.V_{HCL} = N_{ESTER}.V$. $V_{rest} = N.V_{HCL} / V_{melange}$ =0,02.0,4 /10

V_{rest} = 0.0008 M donc a = b- N_{rest} = 0,01 –0.0008 = 0.0092

T(min)	3	8	15	20	30	40	50	60
V_{NaOH}	7,5	8,5	8,9	9,00	9,2	9,4	9,5	9,6
(b-x)m	0,0050	0,0030	0,0022	0,0020	0,0016	0,0012	0,001	0,0008
X(M)	0,005	0,007	0,0078	0,008	0,0084	0,0088	0,009	0,0092
a-x	0,0042	0,0022	0,0014	0,0012	0,0008	0,0004	0,0002	0

En trace la courbe : $\ln \frac{b-x}{a-x} = f(t)$

$\ln \frac{b-x}{a-x} = (b-a)\,k\,t + \ln \frac{b}{a}$

T (min)	3	8	15	20	30	40	60
$\ln \frac{b-x}{a-x}$	0,1743	0,3101	0,4519	0,5108	0,6931	0,6931	1,6094

C'est une droite donc L'ordre et 2.

K = la pente / (a – x) donc la pente = (0.3101-0.1743)/ (8 – 3)= 0.02716

K = (0.02716)/ (0.01 – 0.0092) = 33.95 $M^{-1}\ min^{-1}$

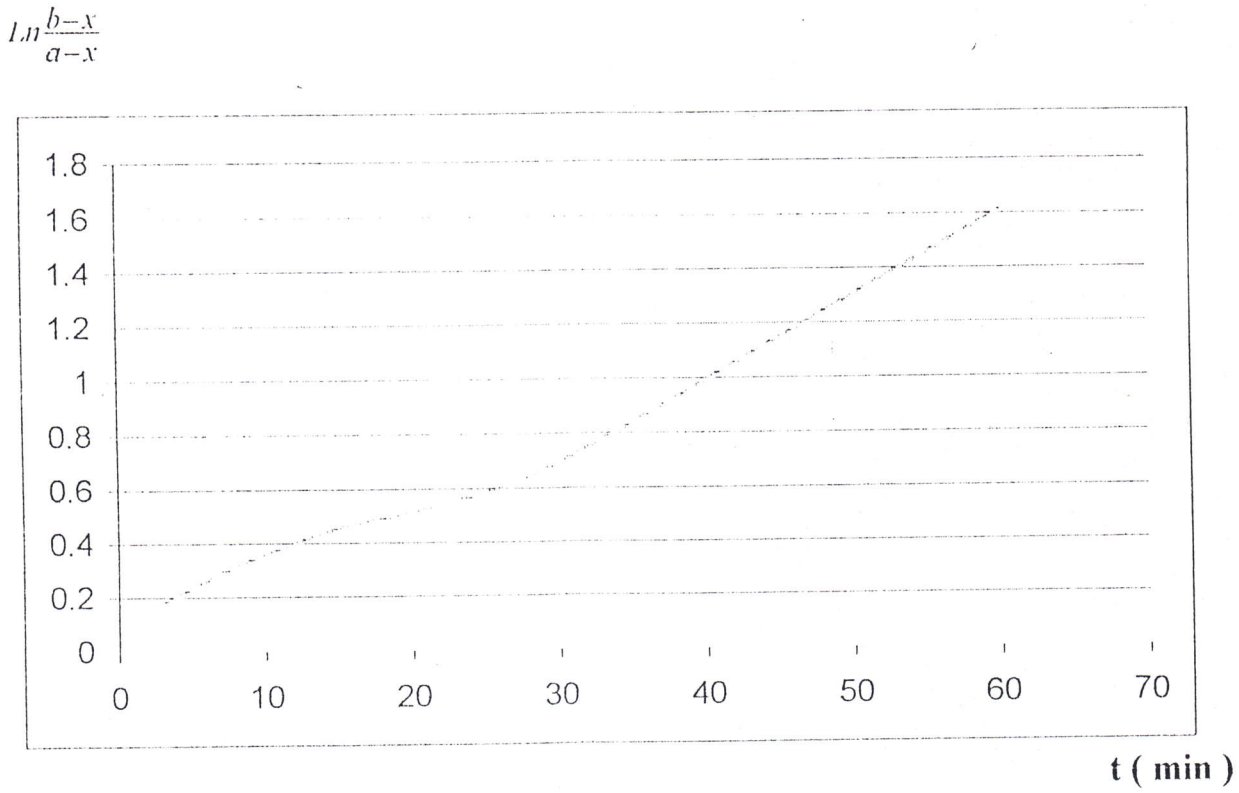


fig.7 **la courbe** $Ln\frac{b-x}{a-x}=f(t)$

Manipulation n° 6 : inversion du saccharose

1) Introduction :

l'hydrolyse du saccharose , appelée inversion du saccharose , est une réaction d'ordre 1 catalysée par les acides :

$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \qquad (1)$$

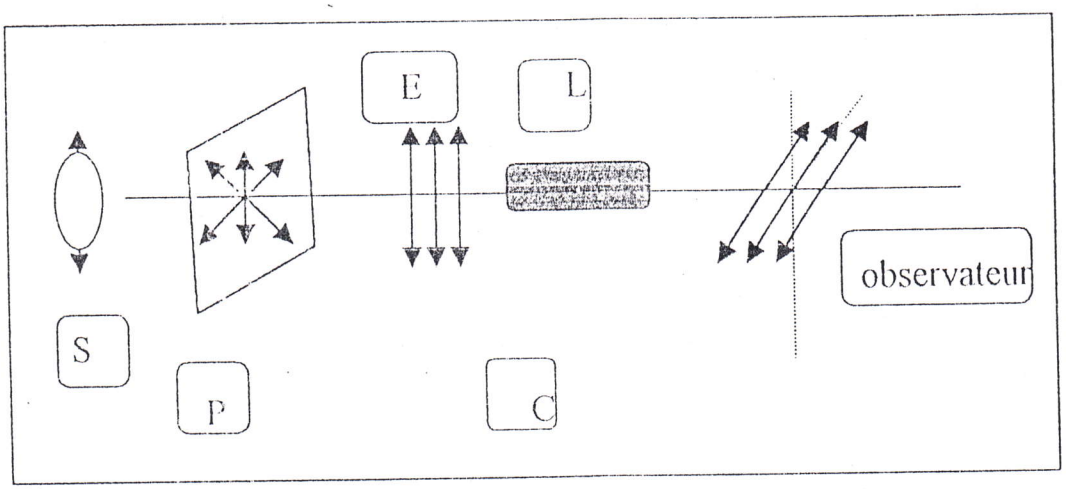
le but de cette manipulation est de déterminer la constante de vitesse de réaction en présence de l'acide chlorhydrique comme catalyseur .la concentration est mesurer à l'aide d'un polarimètre .

1.1) Mesure de l'activité optique (polarimétrie) :

la lumière est une onde électromagnètique vibrant simultanément dans toutes les direction auteur de son axe de propagation .

A l'aide d'un prisme de NICOL ,ou d'un filtre polaroid , un faisceau de lumière polarisée se propageant suivant la normale au plan Z O Y, par exemple ,vibrera suivant l'axe Z ou l'axe y .lorsqu'un faisceau de lumière polarisée traverse un milieu ou se trouvent des molécules asymétriques, le plan de vibration de la lumière subit une rotation (déviation) d'un angle α .on dit que les molécules sont optiquement actives , et le phénomène s'appelle rotation optique ou activité optique .cet angle α donne une mesure de l'activité optique .

L'appareil utilise est un polarimètre (schéma) :



S : source de lumière monochromatique p : polarisateur

E : faisceau c : cuve contenant la substance

A : analyseur α : angle de rotation

Lorsque la de l'angle se fait vers la droite on une rotation positive et substance est dite **DEXTROGYRE.** dans le cas contraire on une rotation négative, et une substance **LÉVOGYRE.**

Le pouvoir rotatoire dépend :

- λ longueur d'onde de la rotation incidente
- T température
- L longueur de la cuve contenant la substance .

Et pour les solutions α dépend ainsi de la concentration (c) de la substance optiquement active

$\alpha = a*C$ a : constante

2) Principe :

La réaction d'inversion du saccharose peut être suivi en mesurant de l'angle de rotation de la lumière polarise traversant le mélange réactionnel .en effet , le saccharose est dextrogyre . mais le mélange glucose –fructose est lévogyre car le fructose lévogyre à une grande activité optique (plus grande rotation molaire) que le glucose dextrogyre .

Avec l'avancement de la réaction .le saccharose disparaît et le rotation (α) du mélange diminue jusqu'à devenir négatif .
La variation de la concentration est donc suivi par la variation de l'angle de rotation en fonction du temps.

On suppose que la réaction est totale de sorte qu'il plus de réactif à t∞
Correspondant à $\alpha\infty$ ($\alpha\infty$ 0 dans le cas présent) et l'angle $\alpha 1$ (rotation optique du mélange au temps) est proportionnel à la quantité de saccharose qui n'a pas réagit :

$$\alpha 1 = a.C + \alpha\infty \qquad (3)$$

et à t = 0 $\qquad \alpha 0 = a.C_0 + \alpha\infty \qquad (4) \qquad C_0$: concentration

la réaction étant d'ordre 1 ; on a :

$$\ln(\alpha 1 - \alpha\infty) = -k.t + \ln(\alpha 0 - \alpha\infty) \qquad (6)$$

3) Matériel et produits nécessaires :

polarimètre , foils , thermostat , pipette 25 ml , saccharose , *HCL* .3.

4) Mode opératoire :

I) - préparer 60 ml d'une solution de sucre à 10 %

II) - pipeter 25 ml de solution de sucre à 10 % et dans une fiole

-Ajouter 25 ml d'une solution *HCL* à 6 N (à l'aide d'une pipette)

-Agiter et laisser reposer pendant 30 min ensuite chauffer le bain-marie . puis refroidir .

cette solution servira à mesurer $\alpha\infty$ en fin de manipulation .

III) - pipeter 25 ml de la solution de sucre à 10% et verser dans une fiole

-Ajouter 25 ml de la solution HCl 4 N. Noter le temps immédiate

-ment Agiter la solution

-Rincer avec ce mélange la cuve 'tube) du polarimètre (2 à 3 fois) .

-Puis remplir la cuve avec cette solution (pas de bulles d'aire dans le tube).

-Placer la cuve remplie dans le polarimètre.

-Prendre des mesures de l'angle α à t :

5,10,15,20,25,30,40,50,60 min.

IV) - vider la cuve du polarimètre

- Ensuite rincer la cuve avec la solution préparer en B .

- Remplire la cuve avec cette solution (prépare en B) .

- Mesure α , (si α ne varie pas pendant 10 min) on le prend comme $\alpha\infty$

5) Exploitation des résultats :

1 – justifier l'ordre 1 de la réaction , le déterminer la relation (5) et la relation (6)

2 - Construire le tableau suivant :

T	$\alpha 1$	$\ln(\alpha_0-\alpha_\infty)$	$\ln[(\alpha_0-\alpha_\infty)/(\alpha_1-\alpha_\infty)]$	k_n

Remarque :

pour cela il faut déterminer graphiquement α_0 et calculer numériquement la constante de vitesse k_n.

3- A partir du graphique $\ln(\alpha 1-\alpha_\infty)=f(t)$ en déduire la valeur de α_0

4 – Commentaire et conclusion .

Correction n° 6 : inversion de saccharose

$\alpha_\infty = -2,3$

t (min)	α t	ln ($\alpha_t - \alpha_\infty$)	ln ($\alpha_0 - \alpha_\infty$)	$\ln\frac{(\alpha_0-\alpha_\infty)}{\alpha_T-\alpha_\infty}$	K_0
5	2,0	1,4586	1,7227	0,2641	0,05282
10	1,4	1,3083		0,4144	0,4144
15	1,2	1,2527		0,4700	0,03133
20	1	1,1939		0,5288	0,02644
25	0,5	1,0296		0,6931	0,02772
30	0,1	0,8329		0,8898	0,02966
40	-0,5	0,5877		1,1350	0,03837
50	-0,9	0,3364		1,3863	0,03972
60	-2	-1,2039		2,9266	0,04877

avec : $\alpha_0 = 3,3$ par extrapolation dans la courbe $\alpha_t = f(t)$ á , t = 0

calcule numérique de k :

la réaction est d'ordre 1

donc k =ln 2/t1/2

pour $\alpha_t = 2 \longrightarrow t = 5$ min

$\frac{\alpha_t}{2} = 1 \longrightarrow t = 20$ min

t1/2 = 20-5 =15 min donc k =ln 2/ t1/2 = 0.046 min $^{-1}$

en utilisant l'équation de moindre carre :

$\ln(\alpha_t - \alpha_\alpha) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$

c'est une fonction de type y = a x + b

a = - k

b = ln ($\alpha 0 - \alpha_\infty$)

$$a=\frac{\sum x_i y_i}{\sum \frac{x_i}{n} - \bar{x}^2} \text{ et } \bar{x}=\frac{\sum x_i}{n}, \quad y=\frac{\sum x_i y_i}{n}, \text{ et } b=\bar{y}-ax$$

Tmin	Y	$\overline{X}$	$\overline{Y}$	$X_i Y_i$	$\frac{\sum y_i}{n}$	$\overline{X}.\overline{Y}$	X_i^2	$\frac{\sum x_i^2}{n}$	X_2
5	1,4586			7,293			25		
10	1,3083			13,083			100		
15	1,2527			18,790			225		
20	1,1939			23,878			400		
25	1,0296			25,740			625		
30	0,8329			24,987			900		
40	0,5877	28,333	0,7551	23,508	9,09616	21,3942	1600		1108,333
50	0,3364			16,820			2500		
60	1,2039			72,234			3600		

a =- 0,0402 ⇔ k = 0,0402 min^{-1} , b= 1,882 , α_0 = 3,7496

$$V=-\frac{[S]}{dt}=k[S]$$

a $t-t_0$ $\quad -\ln\frac{[s]_0}{[s]}=k(t-t_0)$

α : angle de rotation

d : longueur de la cellule

β : facteur de proportionnalité (appelé rotation spécifique)

c : concentration

pour le mélange :

$$\alpha=\beta d[S]+\overline{\beta}d[p]\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1) \quad \text{et} \quad [S_i]=[S]+[P]$$

$$[P]=[S_i]-[S]\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$ en remplacer dans l'équation (1)

$$\alpha=\beta d[S]+\overline{\beta}d[S_i]-\overline{\beta}d[S]$$

$$[S]=\frac{\alpha-\overline{\beta}d[S_i]}{(\beta-\overline{\beta})d}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$[S]_0 = \frac{\alpha_0 - \bar{\beta} d[S_i]}{(\beta - \bar{\beta})l} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

$$\frac{[\bar{S}]_0}{[S]} = \frac{\alpha_0 - \bar{\beta} d[S_i]}{\alpha - \bar{\beta} d[S_i]}$$

$t = t_\infty$ $\quad [p]_\infty = [S_i]$ et $[S] = 0$ donc

$$\alpha_\infty = \bar{\beta} d[S_i]$$

$$\frac{[S_0]}{[S]} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} \quad \text{et} \quad \ln = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = k\,(t - t0)$$

$$[S] = \frac{[S_0]}{\alpha_0 - \alpha_\infty}(\alpha - \alpha_\infty) = \frac{0.1(\alpha + 2.3)}{(3.3 + 2..3)}$$

le tableau suivant représente les valeurs de la concentration en fonction du temps pour déterminer le temps et vérifier l'ordre de la réaction

on a $[S] = f(t)$

$[s] = 0.1$ et k =0.0402 min^{-1}

C mol/l	T min
0,07	5
0,062	10
0,059	15
0,056	20
0,047	25
0,040	30
0,030	40
0,023	50
0,005	60

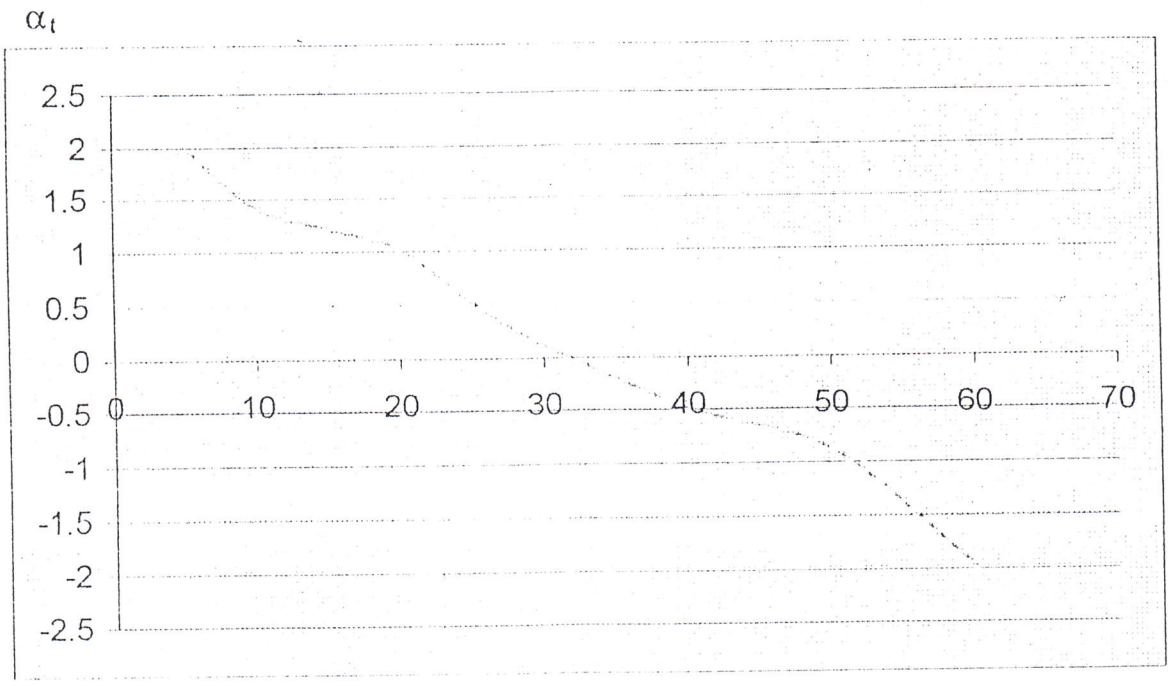


fig.8 α_t=f(t) **t (min)**

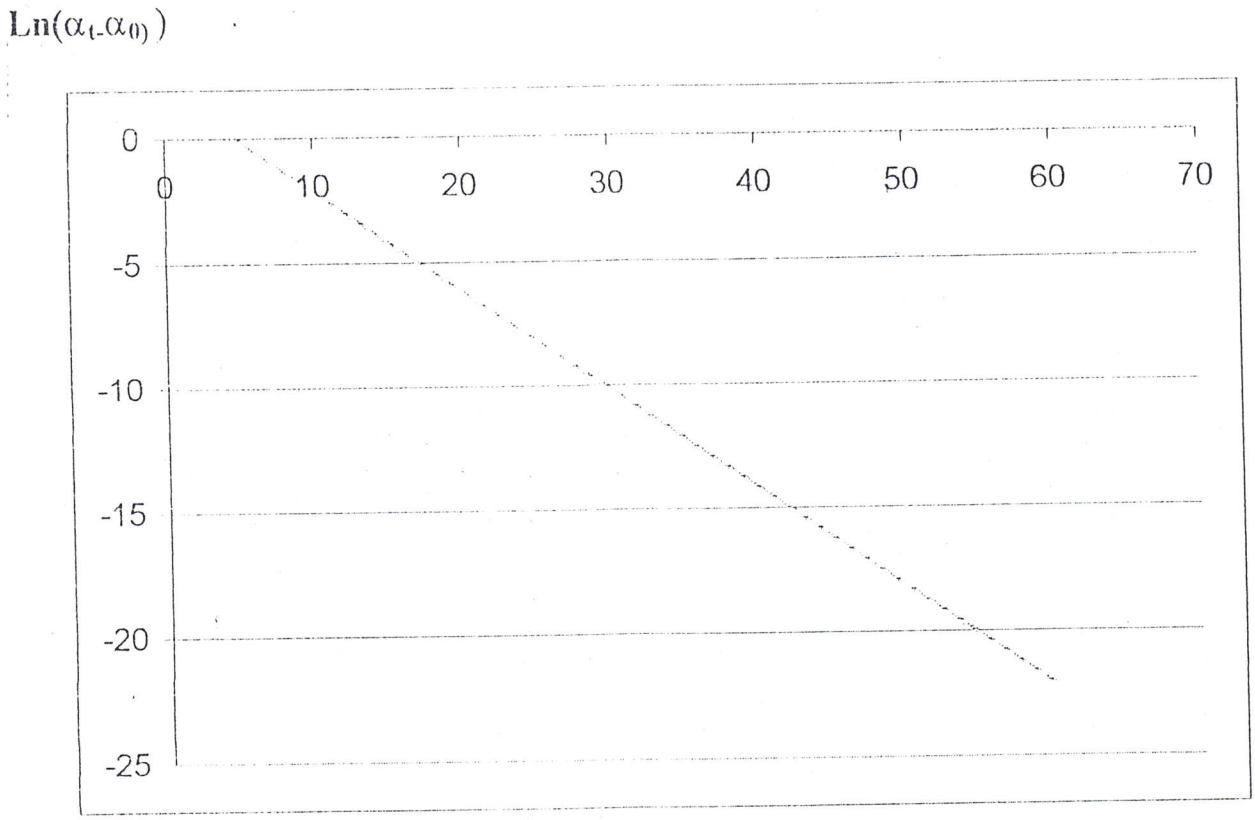


fig.9 la courbe $Ln(\alpha_t-\alpha_0)$=f(t) **t (mi n)**

Manipulation n°7 : étude de la mutarotation du glucose

1) Introduction :

Le glucose $C_6H_{12}O_6$ existe sous deux formes stéréochimiques qui sont images l'une de l'autre dans un miroir .

Ces deux formes sont appelées : D- glucose α et D- glucose β .elles dévient la lumière polarisée .

Le pouvoir rotatoire d'une solution dépend de la longueur d'onde a laquelle s'effectue la mesure et de la température T . la mesure de l'activité optique s'effectue habituellement à 20°C avec la raie D du sodium $\lambda = 589nm$.

Si on appelle a l'angle d'ont est dévie le plan de la lumière polarisée par une substance en solution de concentration C (g/100ml) traversée sur une longueur L (cm) par la lumière ,on a la relation :

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100.A}{C.L}$$ relation de BIOT

$[\alpha]_D^{20}$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance .

- si $[\alpha]_D^{20} > 0$, la substance est dextrogyre .
- si $[\alpha]_D^{20} < 0$, la substance est lévogyre .

pour le D- glucose α , $[\alpha]_D^{20} = +112{,}2°$

pour le D- glucose β , $[\alpha]_D^{20} = +18{,}7°$

lorsque les deux isomères α et β du D-glucose sont dissous dans l'eau , le pouvoir rotatoire de la substance la solution évolue dans le temps vers une valeur comme pour laquelle

$$[\alpha]_D^{20} = +52,7°$$

Cette modification du pouvoir rotatoire est la mutarotation .elle s'explique par formation d'un mélange des deux isomères qui comporte à l'équilibre environ *1/3* de glucose α et *2/3* de glucose β.

Le pouvoir rotatoire spécifique du mélange étant égale a la somme des produits du pouvoir rotatoire spécifique des différents composes multiplie par leur fraction molaire dans le mélange .

2) Principe :

Le but du T.P est l'étude cinétique de l'équilibre

$$glucose.\alpha \underset{\leftarrow k^*,n}{\overset{k,n.\rightarrow}{}} glucose\beta$$

la réaction est suivie par la mesure de l'angle de déviation de lumière polarisée dans le temps .

3) Matériels et produits nécessaires :

- polarimètre
- Balance de précision
- chronomètre
- bêcher
- glucose
- eau distillée
- éprouvette graduée

4) Mode opératoire :

- peser avec précision environ 4 à 5grammes de D-glucose et dissoudre le produit dans 25 ml d'eau distillée .
- Déclencher le chronomètre .
- Remplir la cellule de mesure du polarimètre et noter la valeur de l'angle A
  a) toutes les 3 minutes pendant 1 heure .
  b) toutes les 5 minutes ensuite .
- faire une mesure au temps t = 24 heures à fin d'avoir la valeur de l'angle l'équilibre .

5)Exploitation des résultats :

- déterminer la relation entre la valeur de l'angle mesuré A et la fraction molaire de glucose .
- déterminer l'ordre des réactions sur le graphe A = f (t) .
- calculer la constante d'équilibre k de la réaction puis les deux constantes de vitesse k et k*.
- la connaissance de la concentration initiale en glucose est-elle nécessaire pour l'étude cinétique de la réaction ?

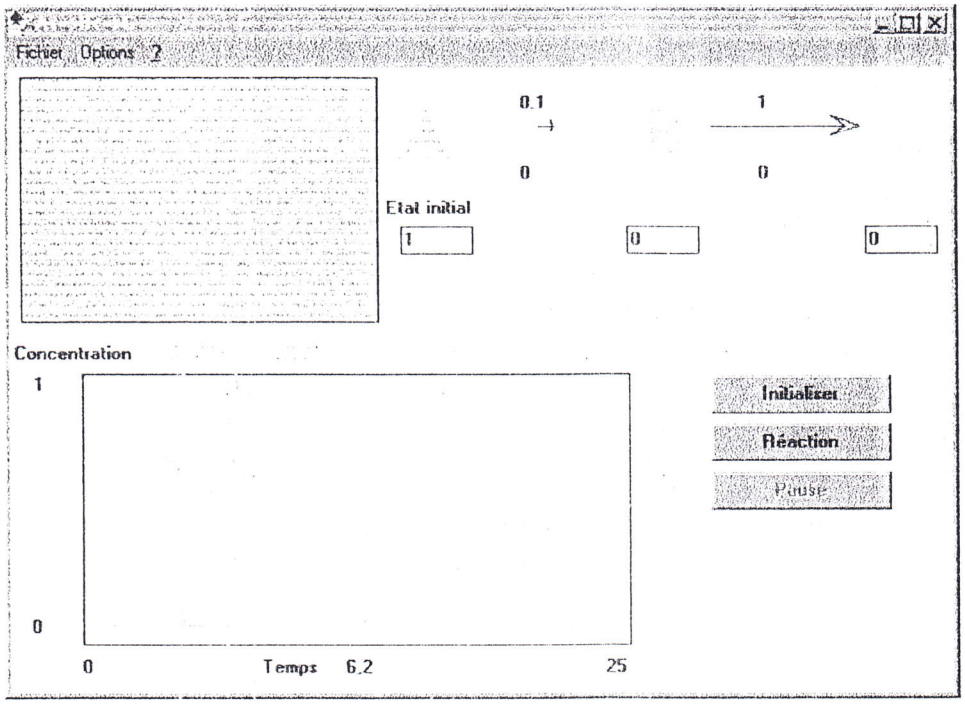
Annexe 1 .

Introduction

Alors que la thermodynamique s'intéresse aux états initial et final d'une transformation chimique, un des objectifs de la cinétique est de retracer le parcours entre ces deux états en considérant l'ensemble des étapes intermédiaires et leur déroulement dans le temps.
Une telle étude conduit à l'élaboration d'un diagramme représentant l'évolution des concentrations des différents corps chimiques (réactifs, intermédiaires réactionnels et produits) en fonction du temps.
Par la méthodes des , on va ainsi reconstruire le diagramme classique, concentration en fonction du temps (qui est la représentation macroscopique communément utilisée), et on va aussi pouvoir "jouer le film" de la réaction dans le monde microscopique.

Présentation à l'écran

L'écran est divisé en deux zones :
Zone 1 supèrieure:
une zone supérieure, microscopique, dans laquelle les molécules sont représentées par des pixels (points de l'écran) ayant une couleur spécifique pour chaque corps,
Zone 2 infèrieure:
une zone inférieure, macroscopique, dans laquelle la concentration des différents

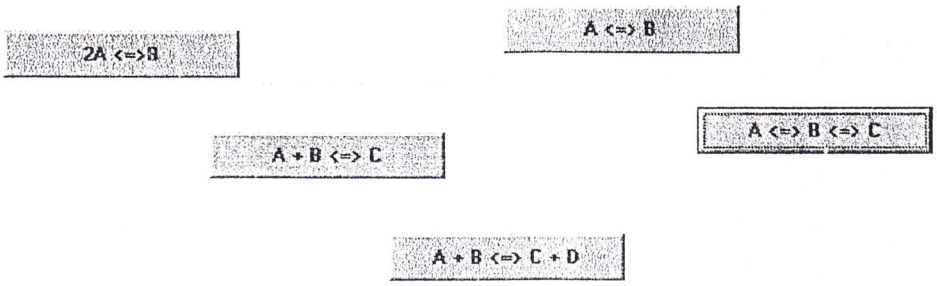


corps est représentée en fonction du temps.

Annexe 1

Les différents type de réactions

Trois grands types de réactions élémentaires qui sont à la base de réactions dites complexes sont possibles. Ces trois grands types de réaction permettent de traiter une grande variété de réactions et équilibres, aussi bien pour des réactions isolées que pour des réactions successives et compétitives.



Comment simuler ces réactions ?

La transformation chimique observée à l'échelle macroscopique n'est que le résultat d'une succession de rencontres et de réactions élémentaires se produisant à l'échelle microscopique. Ainsi pour une réaction élémentaire, lorsque l'on écrit A + B <==> C + D, cela signifie que lors d'une rencontre entre une molécule de type A et une molécule de type B, ces deux molécules réagissent éventuellement ensemble et sont alors transformées en produits. Cette transformation en produits de la réaction ne se fera que si les molécules sont convenablement orientées et si elles possèdent suffisamment d'énergie. Ceci nous conduit à définir la *probabilité d'occurrence de la réaction lors de la rencontre des molécules*, qui aura la constante de vitesse pour équivalent dans la représentation macroscopique.

On définit alors un espace microscopique constitué de points, chacun de ces points pouvant éventuellement contenir une molécule de type A, B, C, D... ou rien (ou le solvant). On choisit la probabilité d'occurence de la réaction lors de la rencontre des molécules A et B, P_{AB}, et la probabilité d'occurence de la réaction lors de la rencontre des molécules C et D, P_{CD}. Lorsque deux points pris au hasard dans l'espace microscopique se rencontrent et contiennent l'un une molécule de type A et l'autre une molécule de type B, on tire au hasard un nombre dans l'intervalle 0-1. Si ce nombre est inférieur à la probabilité de réaction de A sur B, les molécules A et B se transforment en produits de la réaction sinon rien ne se passe. Un raisonnement identique s'applique si les deux points contiennent des molécules de type C et D.

La technique de simulation consiste simplement à reproduire en très grand nombres les rencontres entre deux points de l'espace microscopique et à observer simultanément les grandeurs macroscopiques caractéristiques d'un tel système : les concentrations des différentes molécules.

Conclusion générale

Les principales conclusion qu'on peut tirer de cette étude sont résumes comme suit :

1- l'influence des conditions expérimentale sur la vitesse de réaction chimique, les facteurs importants dont dépend cette vitesse c- a- d, la concentration,la température ,ainsi les radiations et les catalyseurs

2- la validité et la réalisation de ces manipes au sien de laboratoire et les méthodes utilisées

3- la confrontation des résultants expérimentaux entre la théorie et l'expérience

4- L'incertitude entre les méthodes physiques et chimiques est très petit.soit par une mesure dune grandeur physique ou par un titrage de la réaction indicatrice donc les deux méthodes sont valides.

5- L'utilisation de logiciel conduit a l'élaboration de diagramme qui représente l'évolution des concentrations au cours de temps. et nous permettons de comparer entre la courbe expérimentale et la courbe tracer par ce logiciel .

En fin pour l'enrichissement de la connaissance des étudiants a la cinétique chimique en propose un manuel qui inclus des manipulations pour mieux comprendre comment se déroule une réaction chimique. et comment détermine la vitesse réaction , l'ordre ,énergie d'activation ,.... etc. ainsi les paramètres qui influents sur la vitesse .et la confrontation des résultats entre la théorie et l'expérience .

Bibliographie

- **Raymond quelet** – précis de chimie I chimie générale Tome I (1966)
- **Y. Jeannin** - chimie physique générale édition Masson (1968)
- **J. drillat .E. Bordier**. Thermochimie et cinétique 5eme édition(1973)
- **P. Berlin** . Cinétique chimique Tome III collection P C E M (1981)
- **J. FICINI. N.LUMBROSO –BADER J.- C.DEPEZAY** structure de la matière .cinétique chimique (1986).
- **B. Fermaux** . élément de cinétique et de catalyse (1989)
- **Danielle guignard** –l'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique Édition ellipses (1992)
- **René Didier** – chimie générale 5eme édition (1993)
- **Micheline de valiez.** cinétique chimique 2eme édition (1997)
- http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/sites/chi01.html .
- http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/docs/phys2000/fays.html
- http://physique.scola.ac-paris.fr/*
- http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/actu/tpe.html
- http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/index01.html
- http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/docs/phys2000/fays1.html
- http://www.acdijon.fr/pedago/physique/Documents/chimie/Ciniodur
- http://www.univ-tln.fr/~marsal/TPdos/TP3.htm#Cinétique%20premier
- http://wwwusers.imaginet.fr/~pol/1CIN-CAT.html
- http://wwwusers.imaginet.fr/~pol/3FERM-EXA.html#Protocole