

Cinétique chimique

III - Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

Objectif : déterminer la loi de vitesse d'une réaction, c'est-à-dire les ordres partiels par rapport aux réactifs (s'ils existent !)

III.1 - Suivi temporel d'une concentration

Objectif : connaître à chaque instant l'avancement volumique x de la réaction, via la mesure d'une concentration d'un réactif ou d'un produit.

a) Méthode rudimentaire : trempe et dosage

- **Principe**

On prélève un extrait du milieu réactionnel, on le dilue fortement (« trempe ») et on le refroidit : cela a pour effet de bloquer la transformation. On fait ensuite un titrage rapide d'une des espèces pour mesurer sa concentration.

- **Inconvénients**

- ▷ cette méthode est loin de permettre un suivi « en temps réel » du système si la transformation est rapide ;
- ▷ le prélèvement perturbe le système, donc n'est pas toujours possible (p.ex. en milieu biologique) ;
- ▷ contrairement aux apparences, il n'est pas toujours facile de trouver une bonne réaction de titrage, en particulier car la trempe la ralentit également.

- **Utilisation**

Espace 1

Dès que possible on réalise plutôt l'acquisition en continu d'une grandeur physique liée aux concentrations.

b) Spectrophotométrie

- **Principe**

Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_e est envoyé sur une cuve contenant le milieu étudié, voir figure 1. Une partie du rayonnement est absorbée par les espèces colorées du milieu réactionnel. L'intensité lumineuse $I_s < I_e$ est mesurée en sortie de la cuve.

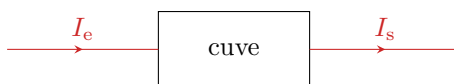


Figure 1 – Schéma de principe de la spectrophotométrie.

L'absorbance de la solution est définie par

$$A = -\log \frac{I_s}{I_e} > 0$$

où \log est le logarithme décimal.

L'absorbance est reliée aux concentrations des espèces colorées A_c par la **loi de Beer-Lambert**,

Espace 2

- **Utilisation**

Espace 3

- **Détails pratiques**

- ▷ la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions pas trop concentrées (typiquement inférieures à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- ▷ le solvant et la cuve peuvent diminuer « artificiellement » l'intensité de sortie I_s : il est nécessaire de **faire le blanc** au préalable, avec une cuve ne contenant que le solvant.

Remarque : L'absorbance affichée est donc en fait calculée par $A = -\log(I_s/I_{s,b})$ où $I_{s,b}$ est l'intensité de sortie mesurée lors du blanc.

c) Conductimétrie

- **Principe**

Une cellule de conductimétrie n'est rien d'autre qu'un ohmmètre, qui mesure la conductance G d'une portion de solution comprise entre deux plaques, voir figure 2. Plus précisément, les mesures sont réalisées avec un courant alternatif pour éviter l'accumulation d'ions sur les plaques de la cellule conductimétrique.

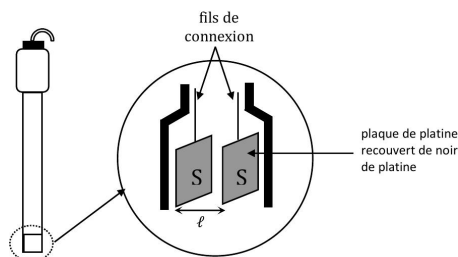


Figure 2 – Schéma d'une cellule conductimétrique.

Un étalonnage du conductimètre permet de déterminer sa constante de cellule κ et de déduire la **conductivité** de la solution,

$$\sigma = \frac{G}{\kappa}$$

La conductivité est reliée aux concentrations des ions A_i par la **loi de Kohlrausch**,

Espace 4

- **Utilisation**

Espace 5

d) Mesure de pression

- **Loi des gaz parfaits**

Pour une quantité de matière n de gaz contenue dans un volume V à la température T et à la pression P , alors

$$PV = nRT$$

où $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante des gaz parfaits**.

*** **Attention !** Pour les applications numériques, toutes les grandeurs doivent être exprimées dans les unités du système international : P en pascal Pa, V en m^3 et T en kelvin.

La quantité de matière n apparaissant dans l'équation est la quantité de matière *totale* de gaz se trouvant dans le volume V .

- **Utilisation**

Si la transformation fait varier la quantité de matière totale de gaz n_{gaz} , alors comme la réaction se fait par hypothèse à T et V fixés, on peut déterminer n_{gaz} à partir de mesures de pression,

$$n_{\text{gaz}} = \frac{V}{RT}P$$

puis le relier à l'avancement par le bilan de matière.

Attention, cette méthode est inapplicable si la transformation consomme un gaz pour en produire un autre tout en gardant n_{gaz} constante.