



## Chapitre I :

### Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimie

**Plan** (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

\*\*\*\*\*

<b>I- GENERALITES.....</b>	<b>2</b>
1- Classement des réacteurs chimiques selon le mode d'échange de matière avec l'extérieur....	2
2- Classement des réacteurs selon le degré de mélange .....	3
3- Equation-bilan d'une réaction chimique et notation .....	3
4- Notion d'avancement chimique .....	4
<b>II- DEFINITION DE LA VITESSE DE REACTION.....</b>	<b>5</b>
1- Débit moyen de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P .....	5
2- Débit instantané de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P.....	5
3- Vitesse moyenne et instantanée.....	6
4- Vitesse volumique moyenne et instantanée.....	7
5- Notion de taux de conversion.....	8
<b>III- MESURE EXPERIMENTALE DE LA VITESSE.....</b>	<b>9</b>
1- Méthode générale graphique .....	9
2- Mesure de la concentration en centre actif par dosage chimique .....	9
3- Mesure de la concentration en centre actif par suivi d'une grandeur physique.....	10
<b>IV- MESURE PHYSIQUE DE CONCENTRATION.....</b>	<b>13</b>
1- Conductivité d'un électrolyte.....	13
2- Spectrophotométrie.....	14

\*\*\*\*\*

L'étude de la cinétique d'une réaction thermodynamiquement possible est un problème important en chimie. On cherche à étudier l'ensemble des *paramètres physiques* (température, pression, concentrations...) ou *chimiques* (choix d'un catalyseur, influence de la formation des produits...) qui influe sur la vitesse d'une réaction.

Le but est également de comprendre le déroulement à l'échelle moléculaire de la réaction, c'est-à-dire écrire une suite de *processus élémentaires* appelée *mécanisme réactionnel*, qui permettra de comprendre et prévoir la réactivité des composés.

## I- Généralités

### 1- Classement des réacteurs chimiques selon le mode d'échange de matière avec l'extérieur

#### *a- Réacteurs fermés*

Lors de la charge, il y a introduction des réactifs dans le réacteur. La réaction a lieu sans échange de matière avec l'extérieur. A la fin de la réaction, le réacteur est vidangé pour éliminer les produits et les réactifs n'ayant pas réagi.

**Exemple** : ballons, béchers utilisés en TP.

#### *b- Réacteurs semi-fermés*

Durant la réaction, il y a échange de matière avec l'extérieur mais il existe un constituant actif (réactif ou produit) qui n'est ni apporté, ni extrait du réacteur.

**Exemple** : oxydation d'un hydrocarbure dans un moteur ; le dioxygène est introduit au fur et à mesure de la combustion.

#### *c- Réacteurs ouverts*

Tous les réactifs sont introduits dans le réacteur et tous les constituants en sont extraits par un courant total de matière qui s'établit.

**Exemple** : réacteur industriel.

## 2- Classement des réacteurs selon le degré de mélange

### a- Parfaite agitation

La composition (par exemple la concentration) est uniforme à tout instant dans tout le réacteur.

### b- Réacteurs à écoulement piston (cas des réacteurs ouverts)

- il y a progression en tranches successives des réactifs et des produits ;
- il n'y a pas d'échange de matière entre les tranches ;
- il y a variation continue de la composition.

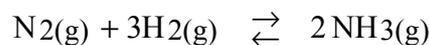
Il s'agit de deux modèles limites de réacteurs !

## 3- Equation-bilan d'une réaction chimique et notation

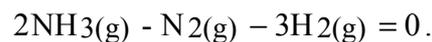
L'équation-bilan ne rend pas compte du déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire ; elle permet d'établir un bilan de matière pour la transformation considérée à l'échelle macroscopique.

Il y a plusieurs notations.

**Exemple** : Synthèse de l'ammoniac :



ou pour la même transformation :



Dans le dernier cas, on définit un coefficient stœchiométrique algébrique, compté positivement pour les produits et négativement dans le cas des réactifs (apparaissant respectivement à droite et à gauche des flèches de réaction).

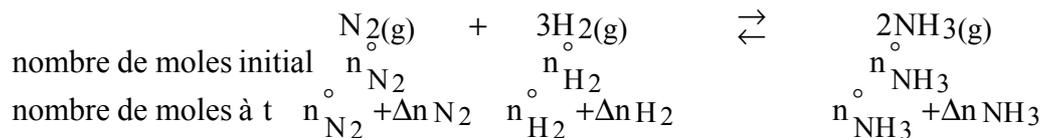
De manière générale, une réaction est donc notée :

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$$

avec  $\nu_i$  coefficient stœchiométrique algébrique,  
positif pour les produits et négatifs pour les réactifs et  $A_i$  constituant actif

#### 4- Notion d'avancement chimique

Au cours d'une réaction chimique, il y a variation de la quantité de matière. Le nombre de moles en réactifs diminue alors que celui en produits augmente. L'avancement chimique molaire est une grandeur qui caractérise l'état d'avancement de la réaction. Considérons la synthèse de l'ammoniac et réalisons le bilan de la variation de quantité de matière,  $\Delta n$ , entre l'instant initial et l'instant  $t$  :



et d'après les coefficients stœchiométriques :

$$\frac{1}{-1} \Delta n_{\text{N}_2} = \frac{1}{-3} \Delta n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{NH}_3} .$$

On peut donc définir ce qu'on appelle l'avancement chimique, noté  $\zeta$ , par :

$$\zeta = \frac{1}{-1} \Delta n_{\text{N}_2} = \frac{1}{-3} \Delta n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{NH}_3}$$

avec (-1), (-3) et (2) les coefficients stœchiométriques algébriques respectivement du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac.

De manière générale, lorsqu'une réaction est d'équation-bilan :

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$$

avec  $\nu_i$  coefficient stœchiométrique algébrique,  
positif pour les produits et négatif pour les réactifs

L'avancement chimique  $\xi$  est défini comme la variation de quantité de matière exprimée en *mole* d'un réactif ou d'un produit ramenée à son coefficient stœchiométrique. Il s'agit d'une grandeur qui caractérise l'état d'avancement de la réaction, en s'affranchissant de l'influence des coefficients stœchiométriques de la réaction :

$$d\xi = \frac{dn_R}{\nu_R}$$

avec  $n_R$  nombre de moles de réactifs

et  $\nu_R$  coefficient stœchiométrique algébrique

L'avancement chimique s'exprime également après intégration avec un avancement chimique initial nul de la manière suivante :

$$\xi = \frac{n_R(t) - n_R(t=0)}{\nu_R}$$

L'avancement chimique  $\zeta$ , unité la *mole*, est donc défini de manière générale par :

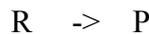
$$\zeta = \frac{1}{\nu_i} \Delta n_{A_i}$$

$$\text{soit } \zeta = \frac{1}{\nu_i} \cdot (n_{A_i}^t - n_{A_i}^{\circ})$$

## II- Définition de la vitesse de réaction

### 1- Débit moyen de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P

Soit la réaction :



où R est un réactif et P un produit

On définit les débits moyens de consommation de R, noté  $D_R^{\text{moy}}$ , et d'apparition de P, noté

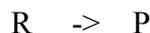
$D_P^{\text{moy}}$ , respectivement par :

$$D_R^{\text{moy}} = -\frac{\Delta n_R}{\Delta t} \quad \text{et} \quad D_P^{\text{moy}} = \frac{\Delta n_P}{\Delta t}$$

grandeurs comptées positivement, d'unité *mol/unité de temps*

### 2- Débit instantané de consommation d'un réactif R ou d'apparition d'un produit P

Soit la réaction :



où R est un réactif et P un produit

On définit les débits instantanés de consommation de R, noté  $D_R$ , et d'apparition de P, noté  $D_P$ , respectivement par :

$$D_R = -\frac{dn_R}{dt} \quad \text{et} \quad D_P = \frac{dn_P}{dt}$$

ces deux grandeurs étant obtenues à partir de la définition précédente lorsque  $\Delta t \rightarrow 0$ .

**Remarque :** Ces définitions du débit dépendent de la quantité de matière engagée et des coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits. Il convient de définir une grandeur propre à la vitesse de déroulement de la réaction.

### 3- Vitesse moyenne et instantanée

On définit la **vitesse moyenne**,  $v_m$ , pour une réaction notée  $\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$  par :

$$v_m = \frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta n_{A_i}}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad v_m = \frac{\Delta \zeta}{\Delta t}$$

avec  $\zeta$  l'avancement de la réaction.

Lorsque  $\Delta t \rightarrow 0$ , on définit alors la **vitesse instantanée**, notée  $v_t$ , par :

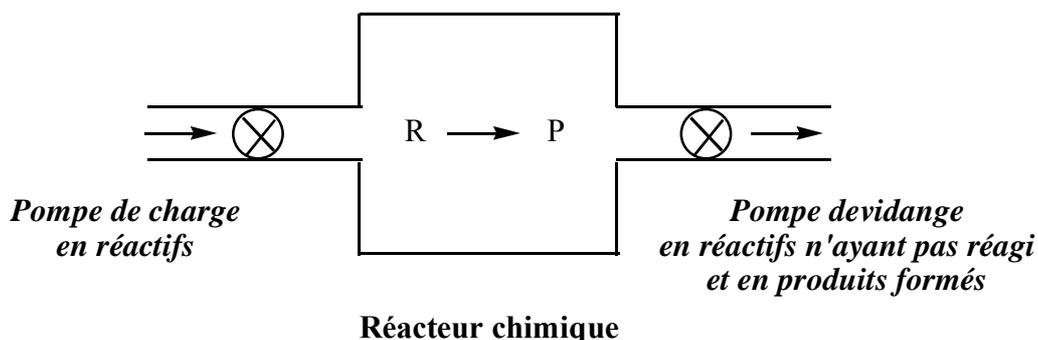
$$v_t = \frac{d\zeta}{dt}$$

ou

$$v_t = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_{A_i}}{dt}$$

**Remarque :** Cette définition de la vitesse dépend des quantités de matière engagées lors de la réaction. Il s'agit d'une grandeur extensive. Ces définitions de la vitesse ne dépendent plus toutefois des coefficients stœchiométriques des réactifs ou des produits. Il convient de définir une grandeur propre à la vitesse de déroulement de la réaction et indépendante de la quantité de matière engagée. On s'affranchira des quantités de matière en divisant par le volume  $V$  du système et en définition par la suite une **vitesse volumique**, grandeur intensive.

**Exemple de bilan pour un réacteur ouvert :**



**Bilan de matière pour les réactifs R :**

- le nombre de moles de réactifs entrant par unité de temps,  $F_{R\text{entrant}}$  ou flux entrant, est égale au nombre de moles de réactifs sortant,  $F_{R\text{sortant}}$  ou flux sortant car n'ayant pas réagi dans le réacteur, additionné du nombre de moles de réactif consommées,  $D_R$ , ainsi que du nombre de moles de réactifs qui s'accumulent dans le réacteur,  $\frac{dn_R}{dt}$  soit :

$$F_{R\text{entrant}} = F_{R\text{sortant}} + D_R + \frac{dn_R}{dt}$$

**Bilan de matière pour les produits P :**

- le nombre de moles de produits apparaissant,  $D_P$ , est égal au nombre de moles de produits formés sortant par unité de temps,  $F_{P\text{sortant}}$  ou flux sortant ainsi qu'au nombre de moles de produits qui s'accumulent dans le réacteur,  $\frac{dn_P}{dt}$  soit :

$$D_P = F_{P\text{sortant}} + \frac{dn_P}{dt}$$

Pour un réacteur fermé, les flux entrant et sortant sont nuls. D'où :

$$D_R = -\frac{dn_R}{dt} \text{ et } D_P = \frac{dn_P}{dt}$$

**4- Vitesse volumique moyenne et instantanée**

On définit la **vitesse volumique moyenne** notée,  $v_m$ , pour une réaction notée  $\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$  par :

$$v_m = \frac{1}{V} \frac{\Delta \zeta}{\Delta t} = \frac{1}{V \cdot \nu_i} \cdot \frac{\Delta n_{A_i}}{\Delta t}$$

avec  $\zeta$  l'avancement de la réaction et  $V$  le volume du milieu réactionnel.

On s'affranchit ainsi de la quantité de matière engagée (on a une **grandeur intensive**).

Lorsque  $\Delta t \rightarrow 0$ , on définit alors la **vitesse instantanée**, notée  $v_t$ , par :

$$v_t = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\nu_i \cdot V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$$

**Remarque :** Cas important des réactions où le volume  $V$  est constant (transformation isochore).

Dans le cas où le volume  $V$  du milieu réactionnel est constant, l'expression de la vitesse volumique moyenne,  $v_m$ , devient :

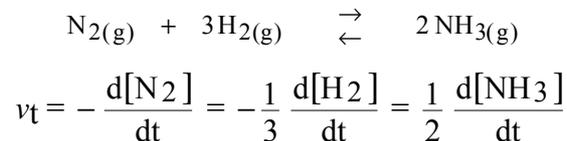
$$v_m = \frac{\Delta(\zeta/V)}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta[A_i]}{\Delta t} \quad \text{avec } \zeta/V \text{ avancement chimique volumique}$$

Dans le cas où le volume du milieu réactionnel est constant, l'expression de la vitesse volumique instantanée devient :

$$v_t = \frac{d(\zeta/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

avec  $\zeta/V$  avancement chimique volumique

**Exemple :** Synthèse de l'ammoniac ayant lieu à volume  $V$  constant :



## 5- Notion de taux de conversion

Pour des réacteurs industriels (par exemple à écoulement piston), il est utile de définir le taux de conversion en réactif puisque celui-ci peut ne pas être totalement consommé au cours de la réaction et donc être éliminé en même temps que les produits. Le taux de conversion, noté  $\mathfrak{X}_R$ , est défini à partir du réactif introduit en quantités limitées par :

$$\mathfrak{X}_R = \frac{n_R^\circ - n_R^t}{n_R^\circ}$$

Lorsque la réaction de transformation du réactif n'est pas totale, ce taux est inférieur à 1. Le taux de conversion est relié à l'avancement chimique. Considérons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac, en considérant que le dihydrogène est le réactif introduit en quantités limitées :

$$n_{\text{H}_2}^\circ = n_{\text{H}_2}^t - 3 \cdot \zeta$$

$$\text{d'où} \quad \mathfrak{X}_{\text{H}_2} = \frac{3 \cdot \zeta}{n_{\text{H}_2}^\circ}$$

$$\text{soit} \quad \zeta = \frac{n_{\text{H}_2}^\circ}{3} \cdot \mathfrak{X}_{\text{H}_2}$$

La vitesse volumique instantanée s'exprime alors selon :

$$v_t = \frac{1}{3 \cdot V} \cdot n_{\text{H}_2}^{\circ} \cdot \frac{d n_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{3} \cdot [\text{H}_2]_0 \cdot \frac{d n_{\text{H}_2}}{dt}$$

### III- Mesure expérimentale de la vitesse

Il s'agit de suivre la concentration d'un constituant actif (réactif ou produit) au cours du temps. Il est possible de mesurer une grandeur physique, directement reliée à la concentration ou d'effectuer un dosage à l'aide d'une réaction chimique.

*On se place dans le cadre d'un réacteur fermé, de composition uniforme et de volume constant.*

#### 1- Méthode générale graphique

La détermination de la concentration au cours du temps d'un constituant actif  $A_i$ , soit par une méthode chimique, soit par une méthode physique, permet de tracer la courbe :  $[A_i](t)$ . La pente de tangente au point  $t_1, p_1$ , permet de mesurer la vitesse volumique instantanée,  $v(t_1)$ , à cet instant  $t_1$  par :

$$v(t_1) = \frac{1}{\nu_i} \cdot p_1$$

avec  $\nu_i$  coefficient stœchiométrique algébrique de  $A_i$ .

#### 2- Mesure de la concentration en centre actif par dosage chimique

On effectue un prélèvement du milieu réactionnel ou prise d'essai. Dans cet échantillon, la réaction se poursuit. Il faut bloquer *cinétiquement* la réaction à l'instant  $t_1$  c'est-à-dire faire tendre la vitesse de la réaction étudiée vers 0, de telle sorte que les concentrations en réactifs/produits ne varient plus. L'une des méthodes suivantes peut être utilisées :

- une baisse de température ; une dilution par le solvant : *trempe chimique* ;
- utilisation d'un inhibiteur (qui consomme *rapidement* le catalyseur si la réaction est catalysée ou l'un des réactifs) ;
- élimination physique d'un réactif (par précipitation, distillation, passage dans une autre phase...).

On dose alors la quantité de réactif restant à l'instant  $t_1$  de la trempe chimique par une réaction de dosage plus rapide cinétiquement que la réaction étudiée et totale.

### 3- Mesure de la concentration en centre actif par suivi d'une grandeur physique

Cette méthode de détermination de la concentration en centre actif s'effectue sans prise d'essai ou *in situ*. Cette méthode présente deux avantages :

- il n'y a pas de perturbations du milieu réactionnel ;
- le suivi de la grandeur physique peut se faire en continu à l'aide d'un enregistreur relié à l'appareil de mesure (grand nombre de mesures expérimentales réalisées).

Le choix de la grandeur physique suivie dépend bien sûr des propriétés physiques des constituants.

#### a- Mesure de pression

Lorsqu'au moins l'un des constituants actifs est en phase gazeuse, la mesure de pression permet d'effectuer un suivi cinétique de la réaction étudiée. Il faut que le nombre de constituants gazeux varie au cours de la réaction.

#### Exemple :

Oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène :



Il y a diminution du nombre de moles en constituants gazeux et donc de la pression totale. En supposant que les gaz ont un comportement de gaz parfaits, on peut appliquer la **loi de Joule** :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

avec P, pression totale, exprimée en Pa (1 bar =  $10^5$  Pa) ;

V, volume, exprimé en  $\text{m}^3$  ;

n, nombre total de moles de constituants gazeux, exprimé en mole ;

T, température, exprimée en ° Kelvin

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

On définit la **pression partielle**, notée  $P_{A_i}$  d'un constituant en mélange, comme étant la pression exercée s'il était seul dans le volume total  $V$  du réacteur, à température  $T$  inchangée :

$$P_{A_i} \cdot V = n_{A_i} \cdot R \cdot T \quad (2)$$

$$\text{soit de (2)/(1) : } P_{A_i} = x_{A_i} \cdot P$$

avec  $x_{A_i}$  **fraction molaire** en  $A_i$ , définie par :

$$x_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{n}$$

On trouve dans cet exemple que la vitesse instantanée volumique de réaction est :

$$v_t = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt}$$

#### ***b- Mesure de la conductance ou conductivité d'une solution***

Lorsque la réaction s'effectue dans l'eau avec l'un des constituants actifs qui est ionique, la mesure de conductivité,  $\sigma$ , permet d'effectuer un suivi cinétique étudiée (voir annexe ci-après). On rappelle que :

$$\sigma = \sum \lambda_i(M_i^{z_i+}) \cdot [M_i^{z_i+}]$$

$\lambda_i(M_i^{z_i+})$  conductivité molaire de l'ion  $M_i^{z_i+}$

#### ***c- Mesure de l'absorbance d'une solution***

Lorsqu'un des constituants actifs absorbe de la lumière visible ou dans l'UV, la mesure de l'absorbance permet d'effectuer un suivi cinétique étudiée (voir annexe ci-après). On rappelle la **Loi de Beer-Lambert** :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot [R]$$

$\epsilon(\lambda)$  coefficient d'extinction molaire

#### ***d- Mesure de pouvoir rotatoire***

Lorsqu'un des constituants actifs a une activité optique (il dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement), la mesure du pouvoir rotatoire  $\alpha$  (angle de déviation du

plan de polarisation de la lumière) permet d'effectuer un suivi cinétique étudiée. La **loi de Biot** relie le pouvoir rotatoire à la concentration de la substance optiquement active, notée R :

$$\alpha = [\alpha]_D \cdot l \cdot [R]$$

avec  $[\alpha]_D$  pouvoir rotatoire spécifique,

en  $^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ , l'indice D signifiant que la lumière est la raie double du sodium,

$l$  longueur de la cellule, en dm ;

$[R]$  concentration en substance optiquement active en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

#### *e- Mesure par chromatographie en phase gazeuse*

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse très répandue au niveau industriel pour doser des composés organiques ou analyser un milieu. Le principe générale de cette chromatographie est celui de la chromatographie sur couche mince, mais avec utilisation d'un gaz vecteur, à la place d'un éluant liquide, dont le rôle est de faire migrer les produits en phase gazeuse à travers un tube capillaire recouvert d'un support immobile absorbant.

#### *f- Cas des réactions très rapides : méthode de relaxation*

On provoque une perturbation de l'équilibre (la réaction est rapide, l'équilibre est donc rapidement atteint entre les produits et les réactifs). L'étude de l'évolution de retour à un nouvel équilibre permet d'effectuer le suivi cinétique de telles réactions.

#### **Exemples de perturbation :**

- décharge d'un condensateur (élévation brusque de température) ;
- variation de pression (détente ou compression) ;
- variation d'un champ électrique (pour des réactions mettant en jeu espèces ioniques).

## IV- Mesure physique de concentration

### 1- Conductivité d'un électrolyte

La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique. Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ , un ion acquiert une vitesse limite  $\vec{v}$  proportionnelle à  $\vec{E}$  :

$$\vec{v} = +\mu_+ \cdot \vec{E} \quad \text{pour les cations}$$

$$\vec{v} = -\mu_- \cdot \vec{E} \quad \text{pour les anions}$$

où  $\mu_+$  et  $\mu_-$  représentent les mobilités ioniques du cation et de l'anion respectivement; ces facteurs dépendant de la viscosité du solvant, de la taille et de la concentration des ions. Soit un ion  $M_i^{z_i+}$ . On définit la conductivité ionique molaire  $\lambda_i$  de l'ion  $M_i^{z_i+}$ :

$$\lambda_i = |z_i| \cdot \mu_i \cdot F$$

**F : nombre de Faraday**

Lorsque la solution devient diluée :

$$c_i \rightarrow 0, \mu_i \rightarrow \mu_i^\circ$$

$$\text{et } \lambda_i \rightarrow \lambda_i^\circ$$

avec  $\lambda_i^\circ$  appelée **conductivité ionique molaire limite** (ou à concentration nulle)

$$\lambda_i \text{ et } \lambda_i^\circ \text{ s'exprime en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

Les tables donnent en général la conductivité ionique molaire **équivalente** limite  $\lambda_i^\circ(1/z_i.M_i^{z_i+})$ . Elle est égale au rapport de la conductivité ionique molaire limite sur la valeur absolue du nombre de charge  $z_i$ .

La conductivité d'une solution s'exprime alors à partir des conductivités de chacun des ions de la solution et vaut :

$$\sigma = \sum \lambda_i(M_i^{z_i+}) \cdot [M_i^{z_i+}]$$

et lorsque la solution est diluée :

$$\sigma = \sum \lambda_i^\circ(M_i^{z_i+}) \cdot [M_i^{z_i+}] \text{ soit } \sigma = \sum |z_i| \cdot \lambda_i^\circ(1/z_i.M_i^{z_i+}) [M_i^{z_i+}]$$

La *cellule de mesure* est constituée par 2 **plaques de platine platinée** (c'est-à-dire recouvertes de platine finement divisé) parallèles. Ces plaques de surface  $s$  et distantes de  $l$  délimitent un volume  $V$  de solution à étudier. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance  $G$  de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité :

$$G = \sigma / K_{\text{cell}}$$

avec  $K_{\text{cell}}$  appelée constante de cellule; elle ne dépend que des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques :

$$K_{\text{cell}} = l / s$$

Comme  $l$  et  $s$  ne sont pas parfaitement connue, il faut étalonner la cellule de mesure à l'aide d'une solution étalon, en général une solution de chlorure de potassium dont la conductivité est connue. La conductance  $G$  s'exprime en siemens S, la conductivité  $\sigma$  en  $\text{S.m}^{-1}$  dans le système international, mais le  $\text{S.cm}^{-1}$  est souvent utilisé en T.P.

Le *conductimètre* est un ohmètre, alimenté en courant alternatif afin que les mesures ne soient pas affectées par des réactions d'électrolyse (cf. cours de Spé). Il mesure la conductance de la solution et la conductivité se déduit de l'expression :

$$\sigma (\text{sol}) = K_{\text{cell}} \cdot G (\text{sol})$$

**Exemple :**

Soit une solution saturée d'iodure de plomb (obtenue par agitation du solide dans de l'eau déminéralisée). En solution, l'équilibre suivant s'établit :



$$\sigma (\text{soluté}) = 2 \lambda^\circ(1/2.\text{Pb}^{2+})[\text{Pb}^{2+}] + \lambda^\circ(\text{I}^-)[\text{I}^-] \text{ en supposant la solubilité faible}$$

$$\text{et comme } [\text{Pb}^{2+}] = 1/2 [\text{I}^-], \text{ on a :}$$

$$\sigma (\text{soluté}) = K_{\text{cell}} \cdot (G (\text{sol}) - G(\text{eau})) = [\text{Pb}^{2+}] (\lambda^\circ(1/2.\text{Pb}^{2+}) + \lambda^\circ(\text{I}^-))$$

$$\text{d'où } [\text{Pb}^{2+}]$$

**2- Spectrophotométrie**

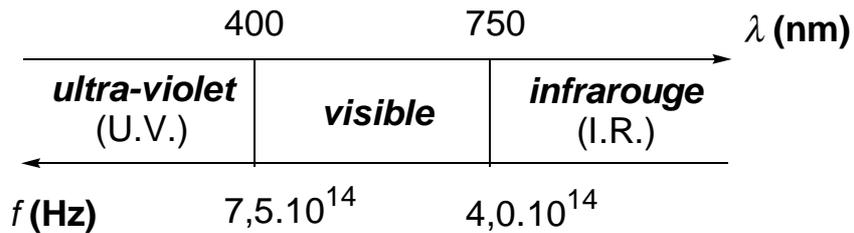
**a- Interaction lumière-matière**

La spectrophotométrie est l'étude quantitative de l'interaction matière-lumière. Lorsque la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée. Ainsi une

**Chapitre I : Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimie**

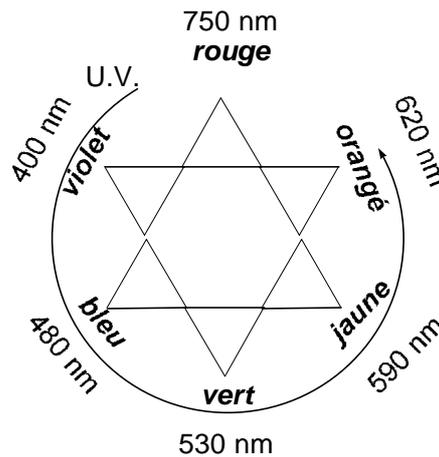
**Cours**

substance colorée absorbe dans le visible du spectre de radiations électromagnétiques ( $400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$ ). L'absorption de lumière provoque une transition électronique (un électron passe d'un niveau énergétique bas à un niveau plus élevé). Les niveaux énergétiques étant quantifiés, les longueurs où se produisent l'absorption sont également quantifiés. Pour les atomes on observe des raies discrètes (voir spectre d'absorption), alors que pour les molécules, on observe des bandes (présence de nombreux sous-niveaux énergétiques...).

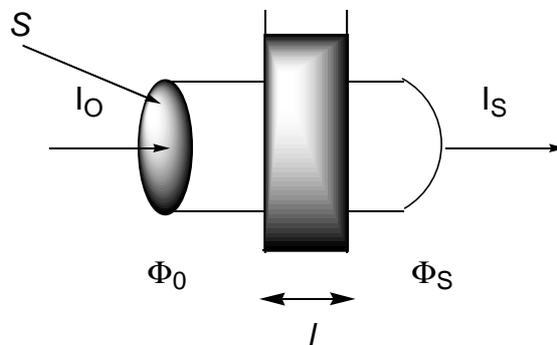


**Domaines et caractéristiques des ondes électromagnétiques**

Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de la solution traversée :



**b- Expression de la loi de Beer-Lambert :**



Soit une substance colorée, contenue dans une cuve de longueur  $l$ , à la concentration  $c$ , et un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  traversant cette solution.

Soit  $I_0 = \Phi_0 / S$ , ( $\text{W.m}^{-2}$ ) l'intensité du faisceau incident,  $I_S$ , son intensité à la sortie. On définit alors l'absorbance  $A$  ou densité optique comme étant :

$$A(\lambda) = \log_{10} ( I_0 / I_S ) = \log_{10} [ 1 / T(\lambda) ]$$

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée, l'absorbance s'exprime :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot c$$

*loi de Beer-Lambert*

où  $\epsilon(\lambda)$  est le coefficient d'absorption molaire de la substance considérée.

Ce coefficient dépend de :

- la nature de la substance ;
- la longueur d'onde de la lumière ;
- la nature du solvant ;
- la température

Lorsque la solution contient plusieurs substances absorbante,  $S_i$ , chaque substance a une absorbance  $A_i = \epsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$ . L'expérience montre que l'absorbance de la solution est :

$$A(\lambda) = \sum A_i(\lambda) = \sum \epsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$$