

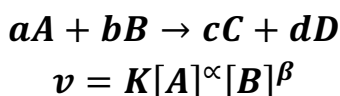
Chapitre II. Réaction d'ordre simple

II.1. Vitesse de la réaction

Vitesse de la réaction est constituée par rapport à l'ensemble des expressions mathématiques d'écrivent la vitesse du processus de transformation chimique.

L'expérience montre que la vitesse d'une réaction complète s'effectue à température constante peut se mettre selon la forme suivante :

Soit la réaction



Avec

K : Constante de vitesse qui dépend de la température [temps]⁻¹

$\propto$ **et β** : Ordres partiels de la réaction

$\propto + \beta$: Ordre globale de la réaction

D'une manière générale

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

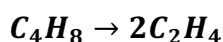
II.2. Molécularité

✿ C'est le nombre des espaces chimiques participant dans la réaction chimique (molécules, ions, ...).

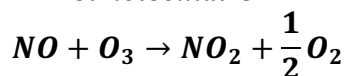
✿ la molécularité ne peut prendre que la valeur 1, 2, 3.

Exemple

- ♦ La décomposition du cyclobutane, fait intervenir une seule molécule de cyclobutane lors de la décomposition. La molécularité est égale à un et La réaction est dite **monomoléculaire**.



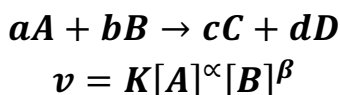
- ♦ il y a participation de deux molécules dans la réaction chimique. On dira que la molécularité est égale à deux. On parle alors de réaction **bimoléculaire**.



Remarque : Les réactions monomoléculaires le sont moins, les réactions bimoléculaires sont les plus fréquentes et les réactions trimoléculaires sont beaucoup plus rares.

II.3. Règle de Van'tHoff

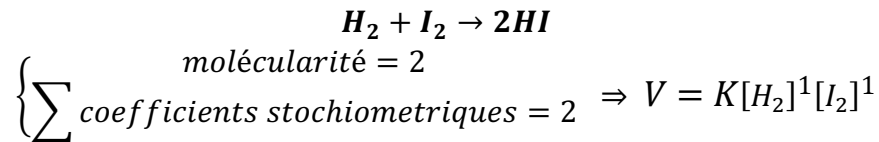
Soit la réaction



Si la molécularité = la somme des coefficients stœchiométrique (a+b)

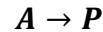
$$\begin{cases} \alpha = a \\ \beta = b \end{cases} \Rightarrow v = K[A]^a[B]^b$$

Exemple



II.4. Réactions d'ordre un

Soit la réaction suivante



$$\begin{array}{lcl}
 \text{à } t=0 & a & 0 \\
 \text{à } t \neq 0 & a-x & x
 \end{array}$$

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

Comme $\alpha = 1 \Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^1 = K[A]$

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

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

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

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)} = K \int_0^t dt$$

$$-\ln(a-x) + \ln a = Kt + C$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt \leftarrow \text{La loi cinétique d'une réaction d'ordre un}$$

à $t=0 \leftrightarrow x=0$

✿ Détermination de la constante de vitesse (ordre un)

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt$$

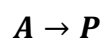
$$\frac{a}{a-x} = e^{Kt}$$

$$a-x = ae^{-Kt} \leftarrow (\text{Évolution des réactifs})$$

$$x = a(1 - e^{-Kt}) \leftarrow (\text{Évolution des produits})$$

✿ Temps de demi-réaction (temps de demi-vie)

On définit le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ comme le temps au bout duquel la moitié du réactif initial a réagi.



$$\begin{aligned} \text{à } t=0 & \quad a & 0 \\ \text{à } t \neq 0 & \quad a-x & x \\ \text{à } t_{\frac{1}{2}} & \quad a-x = \frac{a}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{a}{a-x} &= Kt \\ \ln \frac{a}{\frac{a}{2}} &= Kt_{\frac{1}{2}} \\ \ln 2 &= Kt_{\frac{1}{2}} \\ t_{\frac{1}{2}} &= \frac{\ln 2}{K} \end{aligned}$$

Remarque : le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

Exemple

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 gazeux se transforme par chauffage dans un récipient de volume constant en dioxyde d'azote NO_2 et dioxygène O_2 .

- ☼ Montrer que les valeurs expérimentales suivantes exprimant la pression de N_2O_5 en fonction du temps à $45^\circ C$ sont compatibles avec une cinétique du premier ordre en N_2O_5 . Calculer la constante de vitesse k .

t (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
p(mmHg)	348	247	185	105	58	33	18	10

- ☼ démonstration que la réaction est d'ordre un

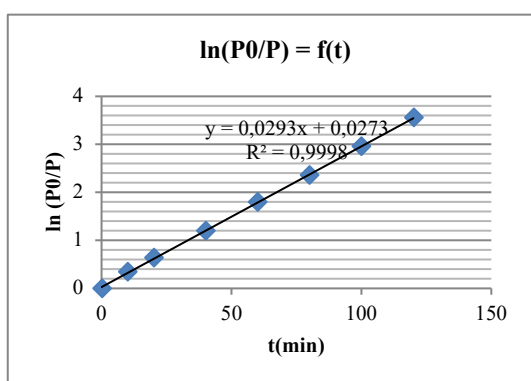


$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \\ v &= -\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = kdt \end{aligned}$$

Après l'intégration $\ln \frac{P_{[N_2O_5]_0}}{P_{[N_2O_5]}} = kt$

$$[N_2O_5] = \frac{P_{[N_2O_5]}}{RT} ; [N_2O_5]_0 = \frac{P_{[N_2O_5]_0}}{RT} \text{ d'où } \ln \frac{P_{[N_2O_5]_0}}{P_{[N_2O_5]}} = kt$$

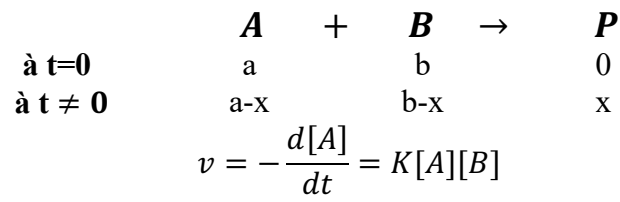
On trace $\ln \frac{P_{[N_2O_5]_0}}{P_{[N_2O_5]}} = f(t)$; on trouve une droite donc l'ordre est bien égale à 1 et la pente vaut k . ($k = 2.93 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).



II.4. Réactions d'ordre deux

II.4.1. Type a = b

Soit la réaction



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

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

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

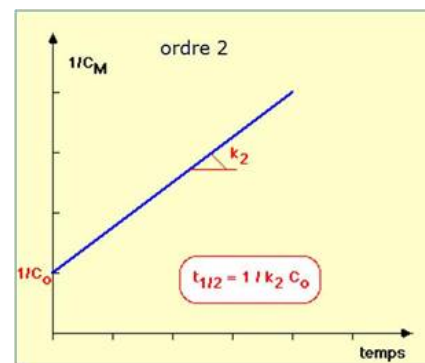
$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t K dt$$

$$\left| \frac{1}{(a-x)} \right|_a^{(a-x)} = Kt$$

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

La loi cinétique d'une réaction d'ordre deux

On trace $\frac{1}{a-x} = f(t)$



◆ Détermination de la constante de vitesse d'une réaction d'ordre deux

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

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

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

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

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

$$x = a(a - x)Kt = a^2Kt - axKt$$

$$x(1 - aKt) = a^2Kt$$

On trace $x = f(t)$

♣ Temps de demi-vie

$$\frac{1}{\frac{a}{2}} - \frac{1}{a} = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2}{a} - \frac{1}{a} = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{2 - 1}{a} = \frac{1}{a} = Kt_{\frac{1}{2}}$$

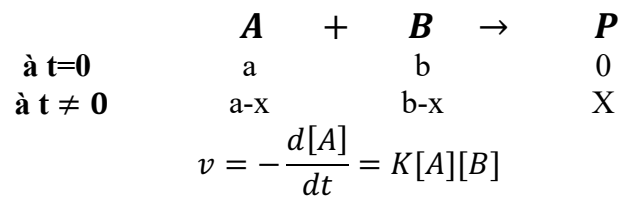
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{Ka}$$

👉 Remarque

$t_{\frac{1}{2}}$ est inversement proportionnelle à la concentration initiale

II.4.1. Type $a \neq b$

Soit la réaction



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

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

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

$$\begin{aligned}\frac{1}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{b-a} \left[\frac{b-a+x-x}{(a-x)(b-x)} \right] \\ &= \frac{1}{b-a} \left[\frac{-(a-x)}{(a-x)(b-x)} + \frac{b-x}{(a-x)(b-x)} \right] \\ &= \frac{1}{a-b} \left[\frac{a-x}{(a-x)(b-x)} - \frac{b-x}{(a-x)(b-x)} \right] \\ \frac{1}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{a-b} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right]\end{aligned}$$

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

$$\frac{1}{a-b} \left[[-\ln(b-x)]_b^{b-x} - [-\ln(a-x)]_a^{a-x} \right] = Kt$$

$$\frac{1}{a-b} \left[[-\ln(b-x) + \ln b] + [\ln(a-x) - \ln a] \right] = Kt$$

$$\frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{b}{b-x} + \ln \frac{a-x}{a} \right] = Kt + c$$

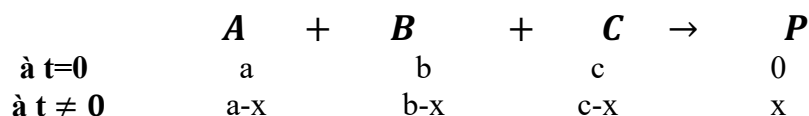
$$\text{À } t=0 \Rightarrow x=0 \Rightarrow c = \frac{1}{a-b} [-\ln b + \ln a] \quad c = \frac{1}{a-b} \left(\ln \frac{a}{b} \right)$$

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

$$\text{On trace } \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$$

II.5. Réactions d'ordre trois

Soit la réaction suivante



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

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

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

II.5.1. Type a = b = c

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

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

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^3} = K \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{2(a-x)^2} \right]_a^{a-x} = K[t]_0^t$$

$$\text{à } t = 0 \Rightarrow x = 0 \Rightarrow C = \frac{1}{2a^2}$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = Kt$$

◆ Temps de demi-vie

$$a - x = \frac{a}{2}$$

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

$$\frac{3}{2a^2} = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2Ka^2}$$

II.5.2. Type a = b ≠ c

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

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

$$\frac{1}{(a-x)^2(c-x)} = \frac{Ax+B}{(a-x)^2} + \frac{D}{(c-x)}$$

$$\frac{Ax+B}{(a-x)^2} + \frac{D}{(c-x)} = \frac{(Ax+B)(c-x) + D(a-x)^2}{(a-x)^2(c-x)}$$

$$\frac{Axc - Ax^2 + Bc - Bx + Da^2 + Dx^2 - 2Dax}{(a-x)^2(c-x)} = \frac{(-A+D)x^2 + (Ac - B - 2Da)x + Bc + Da^2}{(a-x)^2(c-x)}$$

$$\begin{cases} -A + D = 0 & \textcircled{1} \\ Ac - B - 2Da = 0 & \textcircled{2} \\ Bc + Da^2 = 1 & \textcircled{3} \end{cases}$$

$$-A + D = 0 \Rightarrow A = D$$

$$c(Ac - B - 2Da) = 0 \textcircled{2}$$

$$\begin{cases} Ac^2 - Bc - 2Dac = 0 \\ -Bc = Da^2 - 1 \end{cases} \Rightarrow Ac^2 + Da^2 - 2Dac = 1$$

$$\text{Comme } A = D$$

$$Dc^2 + Da^2 - 2Dac = 1 \Rightarrow D(c^2 + a^2 - 2ac) = 1 \Rightarrow D(c - a)^2 = 1 \Rightarrow D = \frac{1}{(c - a)^2}$$

$$A = \frac{1}{(c - a)^2}$$

$$Bc + Da^2 = 1 \textcircled{3}$$

$$Bc + \frac{a^2}{(c - a)^2} = 1 \Leftrightarrow \frac{Bc(c - a)^2 + a^2}{(c - a)^2} = 1$$

$$Bc(c - a)^2 + a^2 = (c - a)^2 \Rightarrow B = \frac{(c - a)^2 - a^2}{c(c - a)^2} = \frac{c^2 + a^2 - 2ac - a^2}{c(c - a)^2} = \frac{c^2 - 2ac}{c(c - a)^2} =$$

$$B = \frac{c(c - 2a)}{c(c - a)^2} \Rightarrow B = \frac{c - 2a}{(c - a)^2}$$

$$\frac{Ax + B}{(a - x)^2} + \frac{D}{(c - x)} = \frac{\frac{1}{(c - a)^2}x + \frac{c - 2a}{(c - a)^2}}{(a - x)^2} + \frac{\frac{1}{(c - a)^2}}{(c - x)}$$

$$= \frac{x + c - 2a}{(c - a)^2(a - x)^2} + \frac{1}{(c - a)^2(c - x)} = \frac{1}{(c - a)^2} \left[\frac{x + c - 2a}{(a - x)^2} + \frac{1}{(c - x)} \right]$$

$$= \frac{1}{(c - a)^2} \left[\frac{x}{(a - x)^2} + \frac{c - 2a}{(a - x)^2} + \frac{1}{(c - x)} \right]$$

$$\frac{dx}{(a - x)^2(c - x)} = Kdt \Rightarrow \frac{1}{(c - a)^2} \left[\frac{xdx}{(a - x)^2} + (c - 2a) \frac{dx}{(a - x)^2} + \frac{dx}{(c - x)} \right] = Kdt$$

$$\frac{1}{(c - a)^2} \left[\int_a^{a-x} \frac{xdx}{(a - x)^2} + (c - 2a) \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a - x)^2} + \int_c^{c-x} \frac{dx}{(c - x)} \right] = Kdt$$

$$\frac{1}{(c - a)^2} \left[\int_a^{a-x} \frac{-dx}{(a - x)} + (c - 2a) \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a - x)^2} + \int_c^{c-x} \frac{dx}{(c - x)} \right] = Kdt$$

$$\frac{1}{(c-a)^2} \left[[\ln(a-x)]_a^{a-x} + (c-2a) \left[\frac{1}{(a-x)} \right]_a^{a-x} - [\ln(c-x)]_c^{c-x} \right] = Kdt$$

$$\frac{1}{(c-a)^2} \left[\ln \frac{a-x}{a} + (c-2a) \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) + \ln \frac{c}{(c-x)} \right] = Kdt$$

$$\frac{1}{(c-a)^2} \left[\ln \frac{c(a-x)}{a(c-x)} + (c-2a) \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \right] = Kdt$$

II.5.3. Type a ≠ b ≠ c

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

$$\frac{dx}{(a-x)(b-c)(c-x)} = Kdt$$

Après integration

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

II.6. Réactions d'ordre zéro

$$v = \frac{dx}{dt} = K[A]^0 = K$$

$$\int_0^x dx = K \int_0^t dt$$

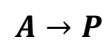
$$x = Kt$$

◆ Temps de demi-vie

$$x = \frac{a}{2}$$

$$\frac{a}{2} = Kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2K}$$

II.7. Réactions d'ordre n



$$v = \frac{dx}{dt} = K[A]^n = K(a-x)^n$$

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = K dt$$

$$\int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^n} = K \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} \right]_a^{a-x} = K[t]_0^t$$

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

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

avec $n \neq 1$

◆ Temps de demi-vie

$$a - x = \frac{a}{2}$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K(n-1)} \left[\frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{K(n-1)a^{n-1}}$$

II.8. Méthode de déterminer de l'ordre de la réaction

II.8.1. Méthode différentielle de VANT'HOFF

Soit la réaction

	A	→	P
à t = 0	a		0
à t₁ ≠ 0	a-x ₁		x ₁
à t₂ ≠ 0	a-x ₂		x ₂

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k(a - x_1)^\alpha$$

$$v_2 = \frac{dx}{dt} = k(a - x_2)^\alpha$$

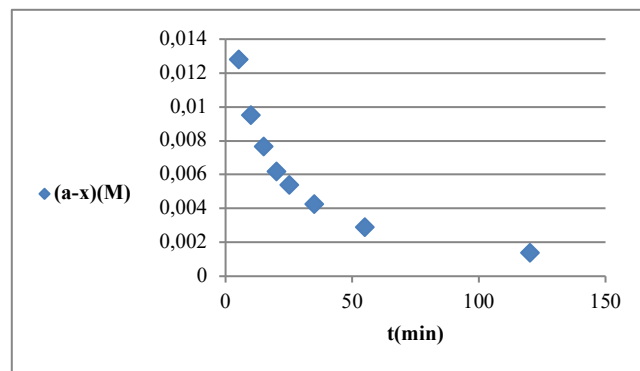
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{(a - x_1)^\alpha}{(a - x_2)^\alpha}$$

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \ln \frac{(a - x_1)^\alpha}{(a - x_2)^\alpha} = \ln \left(\frac{a - x_1}{a - x_2} \right)^\alpha = \alpha \ln \left(\frac{a - x_1}{a - x_2} \right)$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \left(\frac{a - x_1}{a - x_2} \right)}$$

Étape 1. On trace (a-x) = f(t)

t(min)	...	...	...
(a - x)(M)	...	...	...



Étape 2. On détermine graphiquement deux vitesses moyennes (la tangente de la courbe (a-x) = f(t))

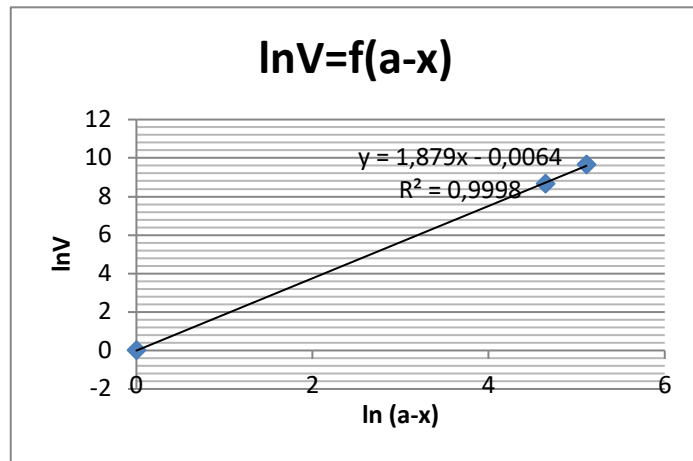
$$v = \left| \frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0} \right|$$

Étape 3. On trace $\ln v = f(\ln(a - x))$

$$v = k(a - x)^\alpha \Leftrightarrow \ln v = \ln k + \alpha \ln(a - x)$$

lnv	...	...
Ln(a-x)	...	...

$\alpha = tg(\alpha) = \text{l'ordre de la réaction}$



II.8.2. Utilisation du temps de demi-vie

Soit $t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1}-1}{K(n-1)a^{n-1}}$ avec $n \neq 1$

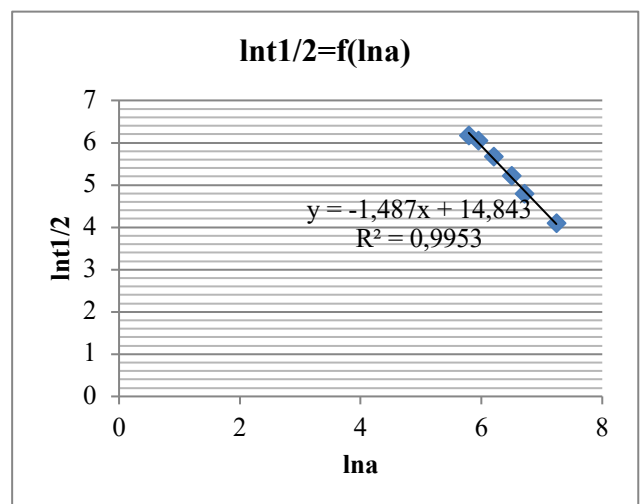
Linéarisation de l'équation :

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

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

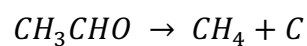
On trace $\ln t_{\frac{1}{2}} = f(\ln a)$

$tga = n - 1 \Rightarrow n = tga + 1 = \text{ordre de la réaction}$



Exemple :

Soit la réaction

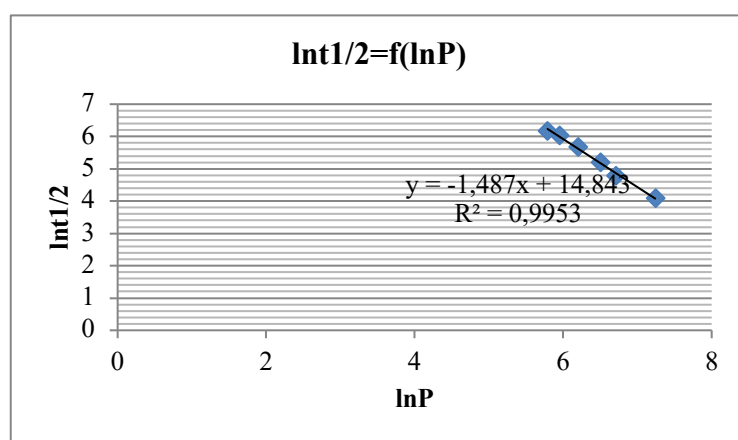


P_0 (mmHg)	60	121	184	290	420	479
$t_{\frac{1}{2}}(s)$	1400	820	665	492	385	328

Calcul l'ordre de la réaction

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

$\ln P_0$ (mmHg)	4.09	4.79	5.21	5.67	6.04	6.17
$\ln t_{\frac{1}{2}}(s)$	7.24	6.71	6.50	6.20	5.95	5.79



$$tga = -(n-1) = -1.487 \Rightarrow n = 1 + 1.487 = 2.487 \Rightarrow \text{Donc c'est une réaction ordre 2}$$

II.8.3. Méthode des concentrations initiales partielles constantes

Soit la réaction



Expérience 1

à $t=0$	a	B	0
à $t \neq 0$	a-x	b-x	x

$$v = K(a-x)^\alpha (b-x)^\beta$$

Expérience 2

à $t=0$	a	b	0
à $t \neq 0$	a-x	b-x	x

$$v = K(a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

$$\frac{v}{\dot{v}} = \left(\frac{a - x}{\dot{a} - x}\right)^\alpha$$

$$\ln \frac{v}{\dot{v}} = \alpha \ln \left(\frac{a - x}{\dot{a} - x}\right) \Rightarrow \alpha = \frac{\ln \frac{v}{\dot{v}}}{\ln \left(\frac{a - x}{\dot{a} - x}\right)}$$

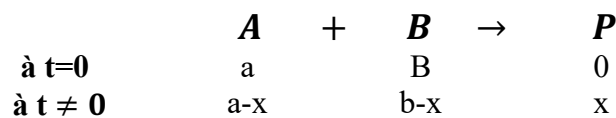
De même manière, on peut déterminer β

$$\beta = \frac{\ln \frac{v}{\dot{v}}}{\ln \left(\frac{b - x}{\dot{b} - x}\right)}$$

$$\text{Ordre globale} = \alpha + \beta$$

II.8.4. Méthode basée sur la dégénérescence de l'ordre (méthode d'isolement d'ostwald)

Soit la réaction



👉 Si A en excès par rapport à B

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

$$v = k(a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

$$v = k(a)^\alpha (b - x)^\beta$$

$$v = \dot{k}(b - x)^\beta$$

$$\ln v = \ln \dot{k} + \beta \ln (b - x)$$

👉 Si A en excès par rapport à B

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

$$v = k(a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

$$v = k(a - x)^\alpha (b)^\beta$$

$$v = \dot{k}(a - x)^\alpha$$

$$\ln v = \ln \dot{k} + \alpha \ln (a - x)$$

Exemple :

$$v = k[A]^2[B]^1$$

Pour rendre la réaction d'ordre 2

$b - x = b$

$$v = k[A]^2$$