

Chapitre III. Cinétique formelle, réaction simple

III.1- Détermination de la constante de vitesse et des ordres de réactions

III.1-Réactions d'ordre (n=1 ; n= 2 ; n)

a-Réaction d'ordre 0

$A \rightarrow$ produits (un seul reactif)

$v = -(d[A]/dt)$ avec loi de vitesse: $v = k [A]^0 = k$ (independant de la concentration)

$-d[A]/dt = k$ donc la loi de vitesse integrée: $\int d[A] = - \int k \cdot dt$,

L'intégration entre 0 et t donne : $[A]_t = [A]_0 - kt$ (t = temps)

où $[A]_0$ est la concentration de A au temps t = 0

$[A]_t$ est la concentration de A au temps t.

En générale $[A]_0 = C_0$ et $[A] = C$

$$C = -k t + C_0$$

Equation caractéristique : Ordre 0, C'est l'équation d'une droite (figure.III.1) , $c=f(t)$ est une droite, Ordonnée à l'origine : $O = C_0$, Pente = - k, Unité de k : $\text{mol.L}^{-1} \text{s}^{-1}$

b-Réaction d'ordre 1

Soit la réaction : $\alpha A \rightarrow B$

$v = -(1/\alpha)d[A]/dt = k[A]$, L'intégration donne :

$$\int d[A] / [A] = -(1/\alpha) \int k dt$$

Donc $\ln [A] = - \alpha k t + \ln [A]_0$ ou $[A] = [A]_0 \exp(-\alpha kt)$

En générale on a : $\ln C = - \alpha k t + \ln C_0$ et $C = C_0 \exp (- \alpha k t)$

Equation caractéristique : Ordre 1

Unité de k : selon l'unité de temps choisie : s^{-1}

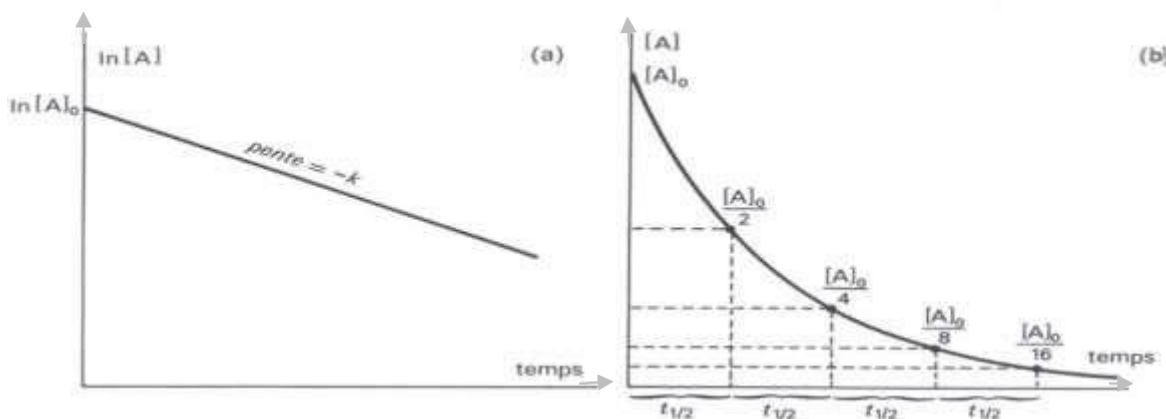


Fig.III.1 : La variation dans le temps de $\ln [A]$

Fig.III.2 : La variation dans le temps de $[A]$

c-Réaction d'ordre 2

Soit la réaction $\alpha A \rightarrow B$

$v = -(1/\alpha) d[A]/dt = k[A]^2$ après intégration on a : $-1/[A] = -\alpha k t - 1/[A]_0$

$$1/[A] - 1/[A]_0 = \alpha k t \text{ et } t_{1/2} = 1/\alpha k [A]_0$$

Unité de k (voir figure.III.3) est $L.mol^{-1}.s^{-1}$

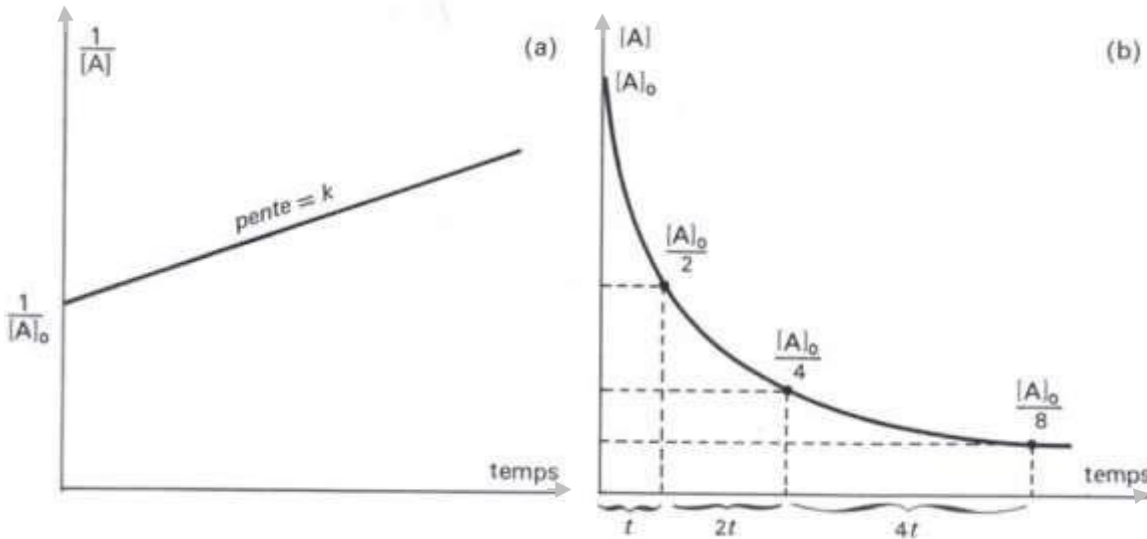


Fig.III.3 : La variation dans le temps de $1/[A]$

Fig.III.4 : La variation dans le temps de $[A]$

Soit la réaction : $A + B \rightarrow C$ avec $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = b$

alors $1/(b-a) \ln(a(b-x)/b(a-x)) = kt$

d-Réaction d'ordre n:

-Soit la réaction $A \rightarrow B$

$v = -d[A]/dt = k[A]^n$, ce qui s'intègre en

$$1/[A]^{n-1} - 1/[A]_0^{n-1} = (n-1)kt \text{ avec } t_{1/2} = (1/k(n-1))((2^{n-1}-1)/[A]_0^{n-1})$$

III.2- Détermination des ordres de réactions

III.2.1-Comment trouver l'ordre d'une réaction ?

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :

On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps ; s'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre zéro.

Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1.**

Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps. S'il en résulte une

droite, la réaction est d'ordre 2.

III.2.2-Temps de demi-réaction :

Définition : On appelle temps de demi-réaction la durée nécessaire pour consommer la moitié d'un réactif présent. Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est *rapide*. Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$ (figure.III.5).

On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées.

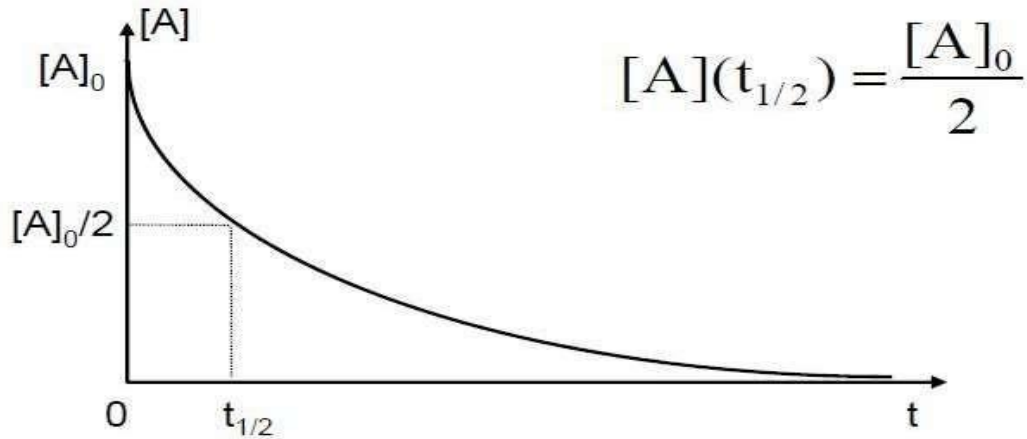


Fig.III.5 :La variation dans le temps de $[A]$

Pour une réaction d'ordre zéro

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{donc} \quad 0,5 [A]_0 = [A]_0 - kt_{1/2}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, $t_{1/2}$ dépend de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\ln[A]/[A]_0 = -kt \quad \text{donc} \quad \ln 0.5[A]/[A]_0 = -kt_{1/2} \quad \text{donc} \quad \ln 0.5 = -kt_{1/2} = -0.693$$

$$\text{Donc } t_{1/2} = 0.693/k$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendante de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 2 :

$$t_{1/2} = 1/(k [A]_0)$$

III.2.3- Les vitesses initiales

La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs. Pour ce faire, on compare les vitesses initiales à $T = \text{cte}$ pour *une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois.

Si on **double la concentration** d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre 0 si on n'observe **aucun effet** sur la vitesse.
- d'ordre 1 si la vitesse **double**.
- d'ordre 2 si la vitesse **quadruple**.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse k .

III.2.4-La dégénérescence de l'ordre

Dès que l'ordre global devient supérieur à 3, le problème de la détermination des ordres partiels devient difficile à résoudre.

Cette méthode permet de déterminer l'ordre partiel de la réaction et la constante k . Si un réactif est en grand excès par rapport aux autres, la quantité qui pourra disparaître au cours de la réaction sera faible par rapport à sa concentration initiale. En première approximation, sa concentration courante

restera donc **constante et égale à sa concentration initiale** restera donc **constante et égale à sa concentration initiale** :

Soit par exemple une loi de vitesse de type : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$. Si on opère avec un gros excès du constituant **B**, on aura $[B] \approx \text{cte}$.

La loi de vitesse se simplifie en : $v = k_{\text{app}} [A]^\alpha$ avec $k_{\text{app}} = k [B]^\beta$.

Il ne reste qu'à déterminer l'ordre partiel α . $k_{\text{app}} = k [B]^\beta$ est appelée constante apparente, car sa valeur dépend de la concentration choisie pour le constituant B.

Alors l'ordre global de la réaction a diminué (de $\alpha + \beta$ à α). La pente de la courbe d'évolution $[B] = f(t)$ est égale à une constante cinétique apparente, k_{app} (proportionnel à k).

Cas de dégénérescence de l'ordre :

Elle peut s'observer dans les cas suivants :

1. Un réactif est en grand excès par rapport aux autres.

En première approximation, sa concentration courante restera donc constante et égale à sa

concentration initiale.

2. Un réactif est reformé au cours de la réaction.

Il est donc à la fois réactif et produit. En général on ne le fait pas figurer dans l'équation bilan.

3. La concentration d'un réactif est maintenue constante par l'intervention de facteurs extérieurs.

La concentration d'un réactif actif peut être volontairement maintenue constante pour simplifier l'étude expérimentale par divers moyens.

Exemple : en opérant dans une solution tampon « une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est une solution pseudo-tampon », la concentration des ions H^+ et OH^- se maintiendra constante par l'effet de l'équilibre acido- basique du couple tampon. Si la loi de vitesse de la réaction fait intervenir l'un de ces ions, il en résultera une dégénérescence d'ordre.

En milieu tamponné, on observera une loi de vitesse :

$$v = [A]^\alpha [B]^\beta \quad k_{ob} = k [OH^-]^\gamma = k [A]^\alpha [B]^\beta [OH^-]^\gamma$$

L'ordre global réel $n = \alpha + \beta + \gamma$ se trouvera donc abaissé à $\alpha + \beta$