

I Résumé

I.1 Définitions

Définition : Vitesse d'une réaction

La vitesse instantanée, globale ou spécifique d'une réaction s'écrit :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt},$$

où V est le volume du milieu réactionnel et ξ l'avancement de la réaction.

On remarque que cette vitesse peut aussi s'écrire :

- $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$ en phase liquide ;
- $v = \frac{1}{\nu_i RT} \frac{dP_i}{dt}$ en phase gazeuse.

I.2 Les facteurs cinétiques

Définition : Ordre courant

Une réaction possède un ordre courant si on peut écrire :

$$v = k \prod_{i, \text{réactifs}} \left(\frac{n_i}{V} \right)^{p_i},$$

où

- k est la constante de vitesse de la réaction ;
- p_i est l'ordre partiel par rapport au réactif i .

On appelle ordre global $p = \sum_i p_i$.

Définition : Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif initial en défaut disparaisse.

Définition : Loi d'Arrhénius

Cette loi donne l'évolution de la constante de vitesse avec la température :

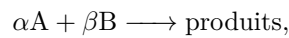
$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

où :

- E_a est l'énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- A est le facteur pré-exponentiel.

II Détermination expérimentale de l'ordre

On étudie une réaction dont le bilan est :



d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B.

II.1 Dégénérescence de l'ordre

Supposons que le mélange initial possède un excès du réactif A par rapport au réactif B ; B constitue le réactif limitant de cette réaction : elle s'arrête quand B est entièrement consommé. Supposons maintenant que le mélange initial comporte un grand excès de A par rapport à B, c'est à dire $a/\alpha \gg b/\beta$ alors

$$v \approx k \cdot a^p \cdot [B]^q = k_{app} \cdot [B]^q.$$

L'ordre global de la réaction n'est plus $p + q$ mais seulement q ; on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès. La concentration du réactif en excès intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de k_{app} .

II.2 La méthode intégrale

C'est la méthode la plus rapide lorsque l'on possède une idée de l'ordre de la réaction.

Soit la réaction : $A \longrightarrow \dots$, si la réaction possède plusieurs réactifs, on utilise une méthode de dégénérescence de l'ordre pour se ramener à ce cas.

Le but est connaissant les données expérimentales $[A] = f(t)$, de tracer une droite qui permette de déterminer p :

Ordre	0	1	2
$v = -\frac{d[A]}{dt} =$	k	$k[A]$	$k[A]^2$
Intégration	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
Tracé de droites	$[A]_t = f(t)$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = f(t)$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$
Pente	$-k$	$-k$	$+k$

II.3 Méthode différentielle

Dans le cas où l'on ne possède aucune idée préalable sur l'ordre, la méthode intégrale est inefficace (cas d'un ordre demi-entier par exemple).

Comme on a $v = k[A]^p$, on trace $\ln v = f(\ln[A])$ et on obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

L'imprécision de cette méthode provient du fait qu'il est parfois difficile d'estimer la dérivée d'une courbe expérimentale.

II.4 Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température ; dans chacune d'elles on étudie l'évolution de la concentration $[A]$ à partir d'une concentration initiale $[A]_0$, connue.

On en déduit la valeur de la vitesse initiale v_0 , soit à partir du graphe $[A]_t$, en déterminant la pente à l'origine, soit en étudiant :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{A(t) - A(0)}{t}.$$

À partir de diverses valeurs de $[A]_0$, on obtient diverses valeurs de v_0 .

Par hypothèse $v_0 = k[A]_0^p$. En traçant $\ln v_0 = f(\ln[A]_0)$, on obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

II.5 Méthode des temps de demi-réaction

La manière dont le temps de demi-réaction dépend des concentrations initiales est caractéristique de l'ordre de la réaction.

Il y a deux cas à étudier :

- $p = 1$ alors $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$
- $p \neq 1$ alors $t_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{\alpha \cdot k \cdot (p - 1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{p-1}}$.

La représentation graphique de $\ln(t_{1/2})$ en fonction de $\ln[A]_0$ fournit une droite de pente $p - 1$.