

Chapitre II : Loi de vitesse et cinétiques complexes Mécanisme réactionnel et catalyse

Plan :

I- ORDRE D'UNE REACTION.....	2
1- Ordre courant partiel et global	2
<i>a- Définition</i>	<i>2</i>
<i>b- Exemples de réaction admettant un ordre.....</i>	<i>4</i>
<i>c- Réactions n'admettant pas d'ordre.....</i>	<i>5</i>
<i>d- Ordre initial</i>	<i>5</i>
2- Constante de vitesse et loi d'Arrhénius	5
<i>a- Loi semi-empirique d'Arrhénius.....</i>	<i>5</i>
<i>b- Unité de la constante de vitesse.....</i>	<i>6</i>
3- Détermination de l'ordre : Cas d'une réaction à un seul réactif	7
<i>a- Méthode différentielle</i>	<i>7</i>
<i>b- Méthode intégrale.....</i>	<i>7</i>
<i>c- Méthode des temps de demi-réaction</i>	<i>9</i>
4- Détermination de l'ordre : Cas d'une réaction à plusieurs réactifs	10
<i>a- Utilisation de mélanges stœchiométriques :</i>	<i>10</i>
<i>b- Dégénérescence de l'ordre : excès de tous les réactifs sauf l'un d'entre eux.....</i>	<i>11</i>

Chapitre II : Loi de vitesse et cinétiques complexes Mécanisme réactionnel et catalyse

La **vitesse de réaction** dépend de la **température**, voire de la **pression** dans le cas de réactions mettant en jeu des constituants gazeux dans lesquelles la variation du nombre de mole total en ces constituants gazeux est non nulle.

La **vitesse de réaction** dépend également des **concentrations des réactifs et du catalyseur**, soit de paramètres de composition chimique. Elle peut éventuellement dépendre de celles des **produits**.

Par exemple, pour des réactions dites « **inhibées** », la formation des produits conduit à une diminution de la vitesse de réaction. C'est ainsi le cas de la formation de bromure d'hydrogène HBr, ou de l'eau à partir respectivement de dihydrogène/dibrome et du dihydrogène/dioxygène.

Etablir expérimentalement la relation entre la **vitesse de réaction** et l'ensemble de ces **paramètres physico-chimiques** revient à établir la **loi de vitesse**.

Dans ce chapitre, nous allons aborder la notion de **loi expérimentale de vitesse**, c'est-à-dire la relation établie expérimentalement entre la vitesse v de réaction et les paramètres physico-chimiques suivants:

- **température T ou pression P**
- ou de **composition chimique** telle que les concentrations ou pression partielle

Nous étudierons plus particulièrement le cas de réaction admettant un **ordre**. Certaines réactions admettent un **ordre**, d'autres non. L'ordre d'une réaction chimique se déduit nécessairement d'une étude expérimentale portant sur la cinétique ou vitesse de réaction.

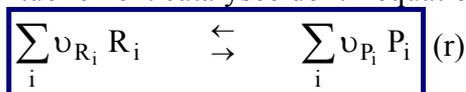
A noter que le **mécanisme réactionnel**, suite de **processus** ou d'**actes élémentaires** ayant lieu à l'échelle de la **transformation moléculaire**, permet de retrouver la loi de vitesse établie expérimentalement.

I- Ordre d'une réaction

1- Ordre courant partiel et global

a- Définition

On considère une réaction éventuellement catalysée dont l'équation-bilan (r) est la suivante :



avec R_i réactif, de coefficient stœchiométrique ν_{R_i}

et P_i produit, de coefficient stœchiométrique ν_{P_i}

A noter que dans cette notation d'une équation d'une transformation chimique, tous les coefficients stœchiométriques sont comptés positivement.

La réaction peut être **renversible** ou non. Pour une transformation chimique renversible, les réactifs peuvent être transformés en produits de réaction, et vice-versa dans des conditions de température, de pression et composition chimique inchangées.

Dans le cas d'une réaction **renversible**, il convient d'utiliser le symbole \rightleftharpoons . Toutes les réactions ne sont pas pour autant forcément renversables.

Une autre notation est la suivante, avec des coefficients stœchiométriques algébriques, positifs pour un produit, négatif pour un réactif :

$$\sum_i \nu_{P_i} P_i - \sum_i \nu_{R_i} R_i = 0$$

Remarque :

Toutes les transformations chimiques ne sont pas forcément *renversables*.

Si la réaction chimique d'équation (r), éventuellement catalysée, admet un *ordre global courant*, noté α , alors la *vitesse volumique instantanée* à tout instant t , $v(t)$, a pour expression :

$$v(t) = k(T, [cat]_0) \times \prod_{i, \text{réactifs}} [R_i]_t^{\alpha_i}$$

avec α_i *ordre partiel courant* par rapport au réactif R_i ,

$$\alpha = \sum_i \alpha_i \text{ ordre global courant,}$$

$k(T, [cat]_0)$ *constante de vitesse de réaction* (éventuellement catalysée)

dépendant de la température T

et de la concentration initiale en catalyseur $[cat]_0$ pour une réaction catalysée.

La *constante de vitesse de réaction* ne dépend que de la température et de la concentration initiale en catalyseur (pour une réaction catalysée). La concentration en catalyseur reste en effet constante au cours du temps.

Dans le cas d'une réaction *catalysée* et admettant un *ordre*, on définit également un ordre partiel courant par rapport au catalyseur α_{cat} . La *constante de vitesse de réaction* se met sous la forme :

$$k(T, [cat]_0) = k'(T) \cdot [cat]_0^{\alpha_{cat}}$$

$k'(T)$ constante de vitesse de réaction ne dépendant que de T

α_{cat} *ordre partiel courant* par rapport au catalyseur

La *vitesse instantanée de réaction* d'une réaction *catalysée* a alors pour expression, si cette réaction admet un ordre :

$$v_t = k'(T) \cdot [cat]_0^{\alpha_{cat}} \cdot \prod_i [R_i]_t^{\alpha_i}$$

La concentration en catalyseur étant constante, sauf dans le cas de réaction auto-catalysée (par exemple l'iodation de la propanone en milieu acide voir ci-après), l'ordre partiel par rapport au catalyseur s'il existe ne peut être mesuré que grâce à une étude expérimentale de la constante de réaction en fonction de la concentration initiale en catalyseur :

$$k(T, [cat]_0) = k'(T) [cat]_0^{\alpha_{cat}}$$

Il suffit en effet, après mesures de différentes constante de vitesse en fonction de différentes concentrations initiales en catalyseur, de tracer la courbe représentative de la fonction :

$$\ln k(T, [cat]_0) \text{ en fonction de } \ln [cat]_0$$

Si cette courbe représentative est une droite, la réaction admet un ordre par rapport au catalyseur. La pente de cette droite est l'ordre partiel par rapport au catalyseur.

