Cours V : *Cinétique*

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
- *a- Définition 2*
- *b- Exemples de réaction admettant un ordre 4*
- *c- Réactions n'admettant pas d'ordre 5*
- *d- Ordre initial 5*

2- Constante de vitesse et loi d'Arrhénius 5
- *a- Loi semi-empirique d'Arrhénius 5*
- *b- Unité de la constante de vitesse 6*

3- Détermination de l'ordre : Cas d'une réaction à un seul réactif 7
- *a- Méthode différentielle 7*
- *b- Méthode intégrale 7*
- *c- Méthode des temps de demi-réaction 9*

4- Détermination de l'ordre : Cas d'une réaction à plusieurs réactifs 10
- *a- Utilisation de mélanges stœchiométriques : 10*
- *b- Dégénérescence de l'ordre : excès de tous les réactifs sauf l'un d'entre eux 11*

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

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-chimques*** 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 :

$$\sum_i \upsilon_{R_i} R_i \quad \underset{\rightarrow}{\overset{\leftarrow}{}} \quad \sum_i \upsilon_{P_i} P_i \quad (r)$$

avec R_i réactif, de coefficient stœchiométrique υ_{R_i}

et P_i produit, de coefficient stœchiométrique υ_{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 ***renversable*** ou non. Pour une transformation chimique renversable, 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 ***renversable***, il convient d'utiliser le symbole $\underset{\rightarrow}{\overset{\leftarrow}{}}$. Toutes les réactions ne sont pas pour autant forcément renversables.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

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

$$\sum_i \upsilon_{P_i} P_i \quad - \quad \sum_i \upsilon_{R_i} R_i \quad = 0$$

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,

$\alpha = \sum_i \alpha_i$ ***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 :

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

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 :

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

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.

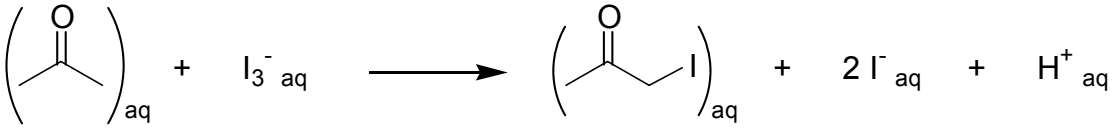
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

Pour une réaction non-catalysée, la ***constante de vitesse de réaction*** k(T) ne dépend que de la température T.

Remarque :

Dans le cas des réactions ***auto-catalysées***, comme par exemple l'iodation de la propanone en milieu acide sulfurique, la concentration en catalyseur ne reste pas constante au cours du temps :



Si la réaction admet un ordre, la vitesse de réaction a alors pour expression :

$$v_t = k(T)\cdot[\text{propanone}]^{\alpha}\cdot\left[I_3^-\right]^{\beta}\cdot\left[H^+\right]^{\gamma}$$

A noter que l'ordre d'une réaction est une ***grandeur expérimentale***. Cette grandeur n'a aucune relation avec les coefficients stœchiométriques des réactifs ou des produits.
Les ordres partiels et l'ordre global sont déterminés expérimentalement à partir de mesure de vitesse de réaction ou de suivi de concentrations en réactifs ou en produits en fonction du temps et de la détermination de la loi de vitesse.

b- Exemples de réaction admettant un ordre

L'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfate est une réaction admettant un ordre :

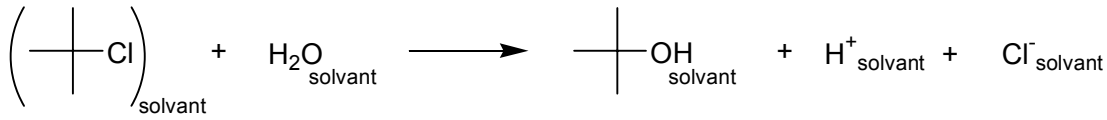
$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$$

sa loi de vitesse étant du type :

$$v_{(t)} = k\cdot\left[S_2O_8^{2-}\right]_{(t)}\cdot\left[I^-\right]_{(t)}$$

Cette réaction d'oxydoréduction admet un ordre global de 2, des ordres partiels courant de 1 par rapport aux ions peroxodisulfate et iodure.

L'hydrolyse du chlorure de tert-butyle ou 2-chloro-2-méthylpropane est une réaction admettant un ordre de 1 :

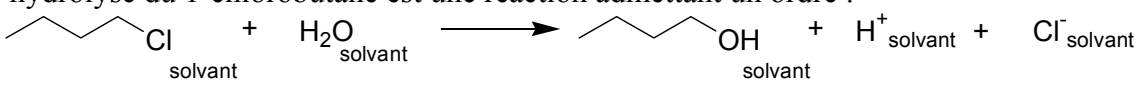


de loi de vitesse $v = k\cdot[R-Cl]$

Il s'agit d'une réaction de ***substitution nucléophile*** unimoléculaire ou SN1 (cinétique d'ordre 1), avec un ordre partiel de 1 par rapport au chlorure de tert-butyle et de 0 par rapport au nucléophile eau.

A noter que le solvant est constitué d'eau et d'éthanol (co-solvant organique permettant de réunir dans la même phase le chloroalcane et l'eau, non miscible).

L'hydrolyse du 1-chlorobutane est une réaction admettant un ordre :



de loi de vitesse $v_{(t)} = k\cdot[R-Cl]_{(t)}\cdot[H_2O]_{(t)}$

Il s'agit d'une réaction de ***substitution nucléophile*** bimoléculaire ou SN2 (cinétique d'ordre 2). Cependant, si l'eau sert de co-solvant et est donc en large excès, sa concentration évolue peu. On

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.