

Chapitre II : Loi de vitesse

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

I- Ordre d'une réaction.....	2
1- Définition de l'ordre	2
2- Loi d'Arrhénius.....	2
3- Détermination de l'ordre : Cas d'un seul réactif.....	3
a- Méthode intégrale :	3
b- Méthode différentielle :	4
4- Détermination de l'ordre : Cas général.....	4
a- Utilisation de mélanges stœchiométriques :	4
b- Dégénérescence de l'ordre :.....	5
c- Méthode des temps de demi-réaction : un seul réactif.....	5
II- Mécanisme réactionnel	6
1- Cinétique formelle	6
a- Cas des réactions parallèles d'ordre 1	6
b- Cas des réactions inversables :.....	7
c- Cas des réactions successives d'ordre 1 :	8
2- Approximations des Etats Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S.) applicable à des intermédiaires de réaction.....	9
3- Loi de Van't Hoff.....	9
4- Mécanismes réactionnels	10
a- Mécanisme par stades ou en séquence ouverte :.....	10
b- Mécanismes en chaîne (ou en séquence fermée).	11

I- Ordre d'une réaction

1- Définition de l'ordre

La réaction admet un ordre si la vitesse se met sous la forme :

$$V_{\text{globale}} = k(T) \cdot \prod_i [R_i]^{\alpha_i}$$

avec α_i ordre partiel par rapport au réactif R_i

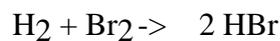
$$\alpha = \sum_i \alpha_i \quad \text{ordre global}$$

et $k(T)$ constante de réaction qui ne dépend que de la température

L'ordre d'une réaction est une grandeur expérimentale qui n'a rien à voir avec les coefficients stœchiométriques des réactifs ou des produits.

Remarque :

Il existe des réactions qui n'admettent pas d'ordre :



$$\text{avec } V = k \frac{[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} ;$$

Cette réaction admet un ordre initial 3/2 mais pas d'ordre courant.

2- Loi d'Arrhénius

La constante de réaction $k(T)$ suit une loi semi-expérimentale, la loi d'*Arrhénius* :

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

avec A facteur préexponentiel de fréquence de chocs

et E_a énergie d'activation

L'énergie d'activation est mesurée en $J \cdot mol^{-1}$ avec $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

L'unité de k dépend de l'ordre de la réaction. Ainsi pour un ordre de 1, la constante de vitesse est homogène à l'inverse d'un temps alors que pour un ordre de 2, la constante de vitesse est $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ par unité de temps. Le facteur de fréquence de chocs A a la même unité que k . Cette loi se vérifie expérimentalement en effectue des mesures de k à différentes températures.

3- Détermination de l'ordre : Cas d'un seul réactif

a- Méthode intégrale :

Cette méthode est intéressante lorsqu'on ne dispose que d'un nombre réduit de mesures de concentrations en fonction du temps (déterminées par dosage chimique). On fait une hypothèse sur la valeur de l'ordre de la réaction α ; on intègre l'équation différentielle :

$$\frac{1}{\nu_R} \cdot \frac{d[R]}{dt} = k(T) \cdot [R]^\alpha$$

soit en regroupant les variables :

$$\frac{d[R]}{[R]^\alpha} = \nu_R \cdot k(T) \cdot dt \quad (1)$$

Pour $\alpha = 1$:

$$\ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) = \nu_R \cdot k(T) \cdot t$$

On trace alors :

$$\ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) (t)$$

Si l'ordre est de 1, alors on obtient une fonction affine. La mesure de la pente permet de déterminer la valeur de k . Si on n'obtient pas de fonction affine, on peut conclure que si l'ordre existe, il doit être différent de 1.

Pour $\alpha \neq 1$, l'équation différentielle (1) s'intègre en :

$$\frac{1}{1-\alpha} \cdot \left(\frac{1}{[R]^{1-\alpha}} - \frac{1}{[R]_0^{1-\alpha}} \right) = \nu_R \cdot k(T) \cdot t$$

On trace alors :

$$\left(\frac{1}{[R]^{1-\alpha}} \right) (t)$$

Si l'ordre est de α , alors on obtient une fonction affine. La mesure de la pente permet de déterminer la valeur de k . Si on n'obtient pas de fonction affine, on peut conclure que si l'ordre existe, il doit être différent de α .

De manière générale, on détermine la fonction $F([A])$ dont la représentation en fonction du temps est linéaire. On trace la courbe grâce aux valeurs expérimentales : *l'hypothèse sur l'ordre est vérifiée si la courbe obtenue est une droite.*

Remarque : une variante de cette méthode consiste à calculer k en faisant l'hypothèse que la réaction a un ordre donné. Il faut alors vérifier que les valeurs trouvées pour k sont indépendantes du temps, aux incertitudes d'expérience près.

b- Méthode différentielle :

Cette méthode est intéressante lorsqu'on a, contrairement à la méthode intégrale, un maximum de mesures de concentration en fonction du temps (obtenues par une méthode physique par exemple). On détermine alors la vitesse de réaction à différents instants en mesurant la pente ramenée de la tangente à la courbe $[R](t)$.

On trace alors $\ln(v)$ en fonction de $\ln([R])$. On obtient une droite de pente α et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer $k(T)$.

4- Détermination de l'ordre : Cas général

a- Utilisation de mélanges stœchiométriques :

- Le mélange initial des réactifs R_1 et R_2 est stœchiométrique si les concentrations initiales $[R_1]_0$ et $[R_2]_0$ sont telles que :

$$\frac{[R_1]_0}{\nu_1} = \frac{[R_2]_0}{\nu_2} \quad \text{et à tout instant} \quad \frac{[R_1]_t}{\nu_1} = \frac{[R_2]_t}{\nu_2}$$

- Rapportons dans l'expression générale de la vitesse :

$$\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{d[R_1]}{dt} = k(T) \cdot [R_1]^\alpha \cdot [R_2]^\beta = \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^\beta \cdot k(T) \cdot [R_1]^{\alpha+\beta}$$

- La vitesse de la réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre $(\alpha+\beta)$ par rapport à R_1 et de constante de vitesse apparente : $k_{app} = \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^\beta \cdot k(T)$. On se ramène ainsi au cas où la vitesse ne dépend de la concentration que d'un seul réactif.

b- Dégénérescence de l'ordre :

- Supposons que le réactif R_2 soit en excès par rapport au réactif R_1 ; R_1 constitue le réactif limitant de la réaction qui s'arrête quand R_1 est entièrement consommé. La concentration en R_2 peut être considérée comme constante :

$$\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{d[R_1]}{dt} = k(T) \cdot [R_1]^\alpha \cdot [R_2]^\beta \approx k_{app}(T) \cdot [R_1]^\alpha$$

$$\text{avec } k_{app}(T) = k(T) \cdot [R_2]_0^\beta$$

On se ramène ainsi au cas où la vitesse ne dépend de la concentration que d'un seul réactif. L'ordre global de la réaction n'est pas $(\alpha + \beta)$ mais α : on dit qu'il y a **dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès**. La concentration du réactif en excès intervient sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de k_{app} . En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible d'étudier la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant. On peut alors déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif.

c- Méthode des temps de demi-réaction : un seul réactif

On appelle temps de demi-réaction, le temps au bout duquel il ne reste que la moitié de la quantité initiale en réactif. Ces temps de demi-réaction se déterminent aisément à partir de l'expression de la concentration d'un réactif en fonction du temps (voir méthode intégrale).

Pour un **ordre de 1**, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale et vaut :

$$\tau_{1/2} = -\frac{\ln 2}{\nu_R \cdot k(T)}$$

le coefficient stœchiométrique algébrique du réactif étant négatif

Pour un **ordre différent de 1**, le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale et vaut :

$$\tau_{1/2} = -\frac{(1 - 2^{\alpha-1})}{\nu_R \cdot k(T) \cdot (\alpha - 1)} \cdot \frac{1}{[R]_0^{\alpha-1}}$$

L'étude de ce temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale en réactif permet de déterminer l'ordre de la réaction (on linéarise le temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale).

II- Mécanisme réactionnel

1- Cinétique formelle

L'objet de la cinétique formelle est d'exprimer la concentration en réactif ou en intermédiaire de réaction en fonction du temps (pour des réactions admettant des ordres simples).

a- Cas des réactions parallèles d'ordre 1

Il s'agit d'un cas très fréquent en chimie organique où des différentes réactions sont en compétition



On obtient le système d'équation différentielle suivant :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]$$

$$\text{et} \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [A]$$

Ce système s'intègre en :

$$[A] = a \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_2} \cdot \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]\}$$

$$\text{et} \quad [C] = \frac{k_2 \cdot a}{k_1 + k_2} \cdot \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]\}$$

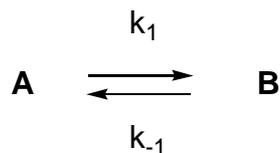
On a ainsi à tout instant :

$$\frac{[B]_t}{[C]_t} = \frac{k_1}{k_2}$$

Le produit qui se forme préférentiellement est donc le produit qui se forme le plus rapidement !

b- Cas des réactions inversibles :

C'est un problème fréquent en chimie car la plupart des réactions sont inversibles (équilibre). C'est le cas de l'isomérisation d'un alcène (*Z*) en (*E*), de la réaction d'estérification par exemple.



Lorsque les réactions (1) et (-1) ont chacune un ordre de 1, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot [B]$$

Si l'on part initialement du seul réactif A en concentration initiale a, on établit le bilan de matière suivant à tout instant :

$$[A] + [B] = a$$

On obtient ainsi l'équation différentielle :

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1} \cdot a$$

Cette équation s'intègre en :

$$[A] = \frac{a}{k_1 + k_{-1}} \cdot \{k_1 \cdot \exp[-(k_1 + k_{-1}) \cdot t] + k_{-1}\}$$

On a donc que :

$$[A]_{\infty} = \frac{a \cdot k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

On trouve de même

$$[B]_{\infty} = \frac{a \cdot k_1}{k_1 + k_{-1}}$$

On en déduit que :

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K^{\circ}(T)$$

avec $K^{\circ}(T)$ constante thermodynamique d'équilibre

c- Cas des réactions successives d'ordre 1 :

C'est un cas intéressant qui va permettre de démontrer l'A.E.Q.S (voir ci-après).



On obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B]$$

En supposant que seul A est introduit initialement en concentration a, on obtient après résolution :

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} \cdot \{ \exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t) \}$$

$$[C] = a \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) - k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}{k_2 - k_1} \right\}$$

Lorsque l'étape 2 devient très rapide devant l'étape 1 (c'est-à-dire $k_1 \ll k_2$), on a alors :

$$[B] \text{ négligeable devant celle de A et C et } \frac{d[B]}{dt} \approx 0$$

2- Approximations des Etats Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S.) applicable à des intermédiaires de réaction

Un intermédiaire de réaction est une espèce

- qui n'interviennent pas dans les équations-bilans ;
- dont la réactivité est très grande c'est-à-dire la somme des vitesses de formation de l'intermédiaire de réaction est égale à la somme des vitesses de consommation ;
- formée au cours d'étapes lentes et consommées au cours d'étapes rapides.

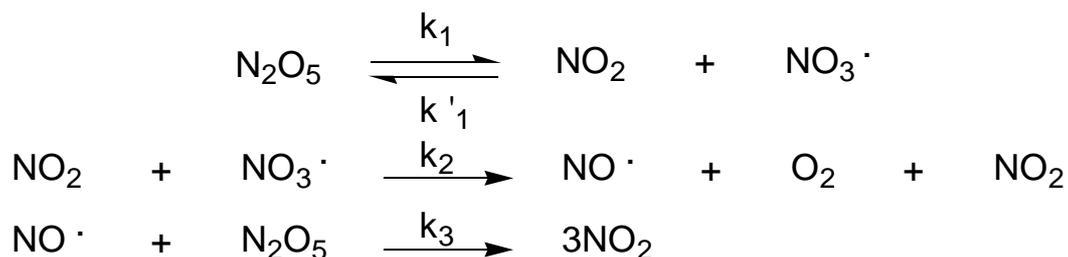
L'A.E.Q.S appliquée aux intermédiaires de réaction conduit aux résultats suivants :

- la concentration en intermédiaires de réaction est faible devant celles des réactifs/produits ;
- leur vitesse globale de formation est négligeable à partir d'un certain temps, appelé temps d'induction (proche de l'instant initial, où il y a apparition de ces espèces).

3- Loi de Van't Hoff

L'ordre d'un processus élémentaire est égal à la molécularité du processus, c'est-à-dire le nombre de molécule engagée dans le processus (ça découle de la théorie des collisions). Ainsi un processus unimoléculaire est d'ordre 1, un processus bimoléculaire est d'ordre 2 et un processus trimoléculaire d'ordre 3. Les ordres partiels sont forcément entiers.

Exemple : Décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5



$$v_1 = k_1 \cdot [N_2O_5]$$

$$v'_1 = k'_1 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3]$$

$$v_3 = k_3 \cdot [N_2O_5] \cdot [NO]$$

4- Mécanismes réactionnels

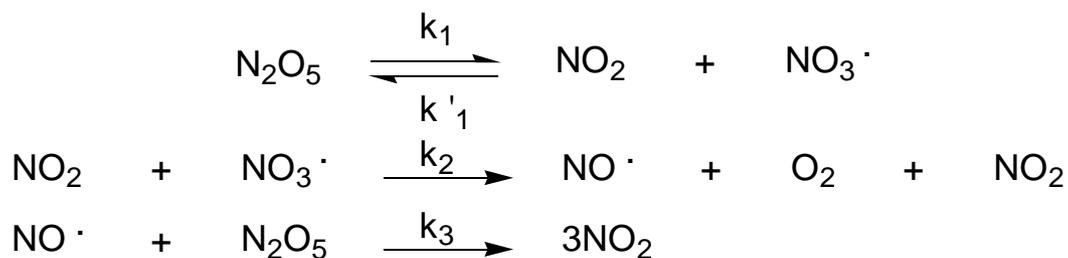
Un mécanisme réactionnel est une suite de processus (acte élémentaire) qui ont lieu à l'échelle de la molécule. L'ordre d'un processus élémentaire est égal à la molécularité (nombre de molécules entrant en jeu dans le processus élémentaire). Ce résultat provient de la théorie des collisions.

Les processus les plus fréquents sont les processus bimoléculaires (choc entre deux réactifs dans la théorie des collisions). Les processus trimoléculaires sont rares car la probabilité de rencontre de 3 molécules simultanément est très faible. On rencontre enfin des processus unimoléculaires. Pour interpréter dans le cadre de la théorie des collisions de tels processus, on considère qu'un partenaire de chocs (réactifs, produits, solvant ou paroi du réacteur) entre en collision avec la molécule intervenant dans le processus unimoléculaire. Au cours du choc, cette dernière est transformée alors que le partenaire de choc a simplement cédé une partie de son énergie. Il est chimiquement retrouvé inchangé à la suite de ce processus.

On distingue de grands types de mécanisme : les *mécanismes pas stade* (fréquent en chimie organique) et les *mécanismes en chaîne*.

a- Mécanisme par stades ou en séquence ouverte :

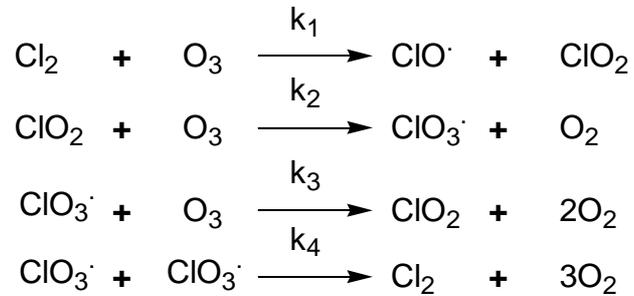
Dans un mécanisme par stades, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires renversables ou non, se déroulant toujours dans le même ordre :



A noter le rôle de NO_2 dans le processus 2 qui est simplement un partenaire de chocs.

b- Mécanismes en chaîne (ou en séquence fermée).

Dans un mécanisme en chaîne, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires renversables ou non, dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier processus :



Les étapes de propagation sont les étapes 2 et 3, l'étape 1 est l'étape d'initiation alors que l'étape 4 est une étape de terminaison.

A partir du mécanisme réactionnel postulé, on est capable de retrouver une loi de vitesse. Celle-ci se détermine en appliquant aux intermédiaires de réaction l'A.E.Q.S.. On obtient des relations entre les vitesses des différents processus. Après simplification de la vitesse de réaction exprimée à partir d'une ou plusieurs vitesses de processus élémentaires, on exprime cette vitesse à partir des concentrations, sachant que pour un processus élémentaire l'ordre est égal à la molécularité... Lorsque la loi de vitesse expérimentale et celle déterminée à partir du mécanisme sont identiques, on peut conclure que le mécanisme a de fortes chances de représenter ce qui se passe à l'échelle moléculaire.