

**CX2 : CINETIQUE FORMELLE
REACTION ET ORDRE**

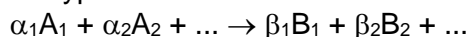
I. Ordre d'une réaction

Comme nous le verrons dans ce chapitre, la notion d'ordre d'une réaction est une notion expérimentale.

I.1. Ordre au cours du temps

Lorsqu'on étudie une réaction, on se fixe des conditions expérimentales et on recherche l'équation cinétique.

Pour un grand nombre de réaction du type :



On obtient $v(t) = k[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} \dots = k \prod_{\text{réactif}} [A_i]^{a_i}$

→ $v(t)$: **vitesse instantanée**

→ k : **constante de vitesse** k est une constante **dimensionnée**.

→ a_i : **ordre partiel par rapport au constituant numéro i**

en général : 0, 1 2

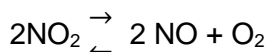
rarement : 1/2, 3/2, 5/2

→ $n = \sum a_i$: **ordre global de la réaction à l'instant t.**

Si une réaction a une telle loi cinétique on dit qu'elle a un ordre.

→ Si la réaction a un ordre simple, elle suit la loi de Van't Hoff : $v(t) = k \prod_{\text{réactif}} [A_i]^{\alpha_i}$

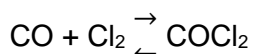
I.2. Exemples



$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

ordre global 2

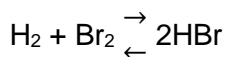
⇒ la réaction suit la loi de Van't Hoff



$$v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

ordre global 5/2

⇒ la réaction a un ordre



$$v = k \frac{[\text{H}_2]^1 \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

la réaction n'a pas d'ordre.

I.3. Aspect expérimental

I.3.1. Ordre initial

Il arrive souvent qu'une réaction qui n'a pas d'ordre au cours du temps ait un ordre n_0 à l'instant initial. En effet à $t = 0$ les produits n'existent pas encore et ne perturbent pas le mélange réactionnel et son évolution.

Dans l'exemple : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\quad} 2\text{HBr}$ à $t = 0$ $[\text{HBr}] = 0 \Rightarrow v_0 = k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \Rightarrow n_0 = 3/2$.

Bien souvent la connaissance de n_0 permet de conforter le mécanisme réactionnel imaginé pour expliquer la réaction.

I.3.2. ordre global, ordre partiel

- Si on emploie un mélange initial en proportion, stœchiométrique on a :

$$-\frac{1}{\alpha_i} \frac{d}{dt}([A_i]) = k[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} = k(\alpha_1 C_0 - \alpha_1 x)^{a_1} \cdot (\alpha_2 C_0 - \alpha_2 x)^{a_2} \dots = k (\prod \alpha_i^{a_i}) \cdot (C_0 - x)^n$$

Ainsi, on accède à l'ordre global de la réaction puisque quel que soit l'instant considéré les proportions du mélange restent stœchiométriques et donc toutes les concentrations s'expriment en fonction d'une seule.

- On emploie la méthode appelée : **dégénérescence de l'ordre** si on veut connaître un ordre partiel.

Principe : on emploie tous les réactifs sauf un (celui dont on cherche l'ordre partiel) en excès :

$$v = k ([A_1]_0 - x)^{a_1} ([A_2]_0 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} x)^{a_2} ([A_3]_0 - \frac{\alpha_3}{\alpha_1} x)^{a_3} \dots$$

Si $[A_i]_0 \gg [A_1]_0$ pour tout i différent de 1 dans un rapport d'au moins 20 alors à chaque instant : $0 < x < [A_1]_0$.

$$\Rightarrow v = k' ([A_1]_0 - x)^{a_1} \text{ avec } k' = k[A_2]_0^{a_2} [A_3]_0^{a_3} \dots$$

Ainsi pour cette expérience le pseudo ordre (ou ordre apparent) de la réaction est a_1

On voit par cette expérience l'intérêt de préciser exactement les conditions de l'expérience.

II. Les réactions d'ordre simples

Souvent par abus de langage on appelle réactions d'ordre simple les réactions telles que $n = 0, 1$ ou 2 .

II.1. L'ordre zéro

- On ne connaît pratiquement pas de réactions d'ordre zéro en phase homogène. Les réactions qui admettent apparemment un ordre zéro sont soit des réactions photochimiques soit radiochimiques où la vitesse de réaction ne dépend que de l'intensité de la longueur d'onde de la radiation utilisée, soit des réactions complexes ou encore des réactions en phases hétérogènes.

- Exemple hypothétique : $A \rightarrow B$

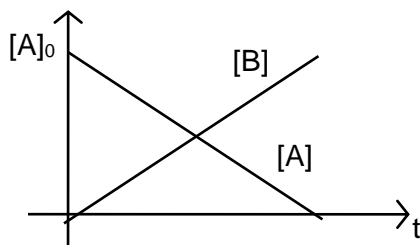
$$v = k[A]^0 = k$$

$$\text{or } v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{On a à } t = 0 \text{ } [A] = [A]_0 ; [B] = 0$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 - kt \text{ et } [B] = kt$$

- **Droite caractéristique de l'ordre zéro** : l'étude expérimentale de $[A] = f(t)$ donne une droite de pente $-k$ caractéristique de l'ordre nul.



- Unité de k : $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

- Temps de demi réaction : le temps écoulé pour que $[A](t) = [A]_0 / 2$

A l'ordre nul $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ il dépend des conditions initiales.

II.2. L'ordre un

• On connaît d'assez nombreux exemples de réactions en chimie minérale ou organique qui obéissent à une loi du premier ordre, par exemple les réactions nucléaires.

• Exemple hypothétique : $A \rightarrow \dots$

$$V = k[A]$$

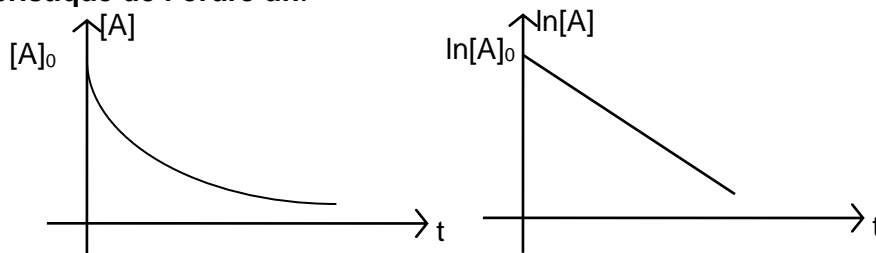
$$\text{or } v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\text{On a à } t = 0 \text{ } [A] = [A]_0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

• Droite caractéristique de l'ordre un : l'étude expérimentale de $\ln [A] = f(t)$ donne une droite de pente $-k$ caractéristique de l'ordre un.



• Unité de k : s^{-1}

• Temps de demi réaction: le temps écoulé pour que $[A](t) = [A]_0 / 2$

A l'ordre un $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ il ne dépend pas des conditions initiales.

II.3. L'ordre deux

• On connaît d'assez nombreux exemples de réactions en chimie minérale ou organique qui obéissent à une loi du second ordre.

• Premier exemple hypothétique : $2A \rightarrow \dots$

$$V = k[A]^2$$

$$\text{or } v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = 2kdt$$

$$\text{On a à } t = 0 \text{ } [A] = [A]_0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

• Droite caractéristique de l'ordre deux : l'étude expérimentale de $[A]^{-1} = f(t)$ donne une droite de pente $2k$ caractéristique de l'ordre deux.

• Unité de k : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$

• Temps de demi réaction : le temps écoulé pour que $[A](t) = [A]_0 / 2$

A l'ordre deux $t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$ il dépend des conditions initiales.

III. Etude expérimentale de l'ordre d'une réaction

III.1. Aspect expérimental

A l'intérieur d'un réacteur à volume constant, isotherme et fermé on place les réactifs avec des concentrations initiales connues. Par la suite on doit mesurer à divers instant t la concentration d'un constituant A_i .

$$[A_i](t) = \frac{n_i(t)}{V} = \frac{n_i^0 - \nu_i}{V} = [A]_0 + \nu_i \frac{\xi}{V}$$

Ainsi on détermine l'avancement à t et les autres concentrations.

Méthodes d'analyse : → chimique (exemple réaction de dosage)

→ physique (exemple spectrométrie).

Voir annexe

III.2. La méthode intégrale



On veut vérifier une hypothèse sur a, on trace alors la droite correspondante.

On postule un ordre, on intègre la loi cinétique on a alors $[A]=f(t)$, que l'on exploite sous forme de droite.

Par la suite on détermine k.

III.3. Méthode différentielle

Si on a aucune idée préalable sur l'ordre de la réaction, la méthode intégrale est alors longue, ou difficile dans ce cas, ou encore n est demi entier.

On utilise la méthode de Van't Hoff qui permet de trouver n et k de façon moins précise en deux courbes.

→ 1^{er} courbe: $[A]=f(t)$

En divers point on lit $v(t) = -\frac{d[A]}{dt}$

On a alors un nouveau tableau de valeur t, [A], v(t).

→ 2^{ème} courbe : $\ln v(t) = \ln k + n \ln[A]$

Une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Cependant l'imprécision sur la détermination de v(t) fait de cette méthode une méthode limitée.

III.4. La méthode du temps de demi réaction

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

$$n = 1 \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \neq f([A]_0)$$

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] = kt$$

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

$$\ln t_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right) - (n-1) \ln[A]_0$$

Pour différentes conditions initiales on mesure $t_{1/2}$ et on trace $\ln(t_{1/2}) = f(\ln[A]_0)$

III.5. Méthode d'Ostwald

Jusqu'à présent on ne peut avoir que l'ordre global de la réaction. Pour déterminer les différents ordres partiels on utilise la dégénérescence de l'ordre en mettant toutes les concentrations sauf une en excès. On utilise alors l'une des méthodes citées.

IV. Influence de la température

Que ce soit en thermodynamique, ou en cinétique chimique, la température joue un rôle important et a une action, une influence non négligeable.

Soit la réaction $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \xrightarrow{k} \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \dots$
 ayant pour loi de vitesse $v(t) = k[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} \dots$

En 1889, Arrhénius a relevé la valeur k_T en fonction de la température. Il a noté que $\ln k_T = f(1/T)$ conduit à une droite de pente négative.

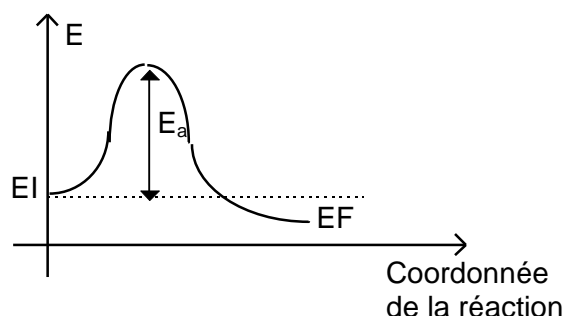
Il a donc posé la loi empirique : $k_T = A \exp(-B/T)$ où A représente un facteur de fréquence expliqué par une théorie microscopique et $B = \frac{E_a}{R}$ (E_a énergie d'activation et R constante des gaz parfaits).

$\ln k_T = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ où E_a représente l'énergie d'activation c'est à dire l'énergie minimale qu'il faut fournir aux réactifs pour que la réaction chimique puisse s'effectuer.

- Unités E_a J.mol⁻¹
- Ordre de grandeur : quelques dizaines de kJ.mol⁻¹
- On rencontre aussi la loi d'Arrhénius intégrée : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$.

L'influence de la température a de grosses applications industrielles.

Mais aussi dans le domaine de l'analyse chimique, on utilise des « trempes » pour bloquer cinétiquement le système dans son état à l'instant t .



**CX2 : CINETIQUE FORMELLE
REACTION ET ORDRE**

<u>I. Ordre d'une réaction</u>	<u>1</u>
<u>I.1. Ordre au cours du temps</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Exemples</u>	<u>1</u>
<u>I.3. Aspect expérimental</u>	<u>1</u>
I.3.1. Ordre initial.....	1
I.3.2. ordre global, ordre partiel	2
<u>II. Les réactions d'ordre simples</u>	<u>2</u>
<u>II.1. L'ordre zéro</u>	<u>2</u>
<u>II.2. L'ordre un</u>	<u>3</u>
<u>II.3. L'ordre deux</u>	<u>3</u>
<u>III. Etude expérimentale de l'ordre d'une réaction</u>	<u>3</u>
<u>III.1. Aspect expérimental</u>	<u>3</u>
<u>III.2. La méthode intégrale</u>	<u>4</u>
<u>III.3. Méthode différentielle</u>	<u>4</u>
<u>III.4. La méthode du temps de demi réaction</u>	<u>4</u>
<u>III.5. Méthode d'Ostwald</u>	<u>4</u>
<u>IV. Influence de la température</u>	<u>4</u>

EXEMPLES DE RESOLUTION EN CINETIQUE CHIMIQUE

Exemple 1 ENONCE

Décomposition du pentaoxyde d'azote

La réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse :



est suivie en mesurant la concentration du pentaoxyde d'azote en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :

t(min)	0	10	20	30	60	90
$10^2[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Vérifier que la réaction est bien du premier ordre par rapport au pentaoxyde d'azote.

SOLUTION

Si la réaction est du premier ordre alors : $v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

D'où $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = -k dt$

Soit $\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -kt$

Si la réaction est bien d'ordre 1 alors $\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$ est une droite de pente $-k$

- Régression linéaire

On pose $x = t$ et $y = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]$

t(min)	0	10	20	30	60	90
$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$	-4,39	-4,69	-4,99	-5,30	-6,21	-7,13

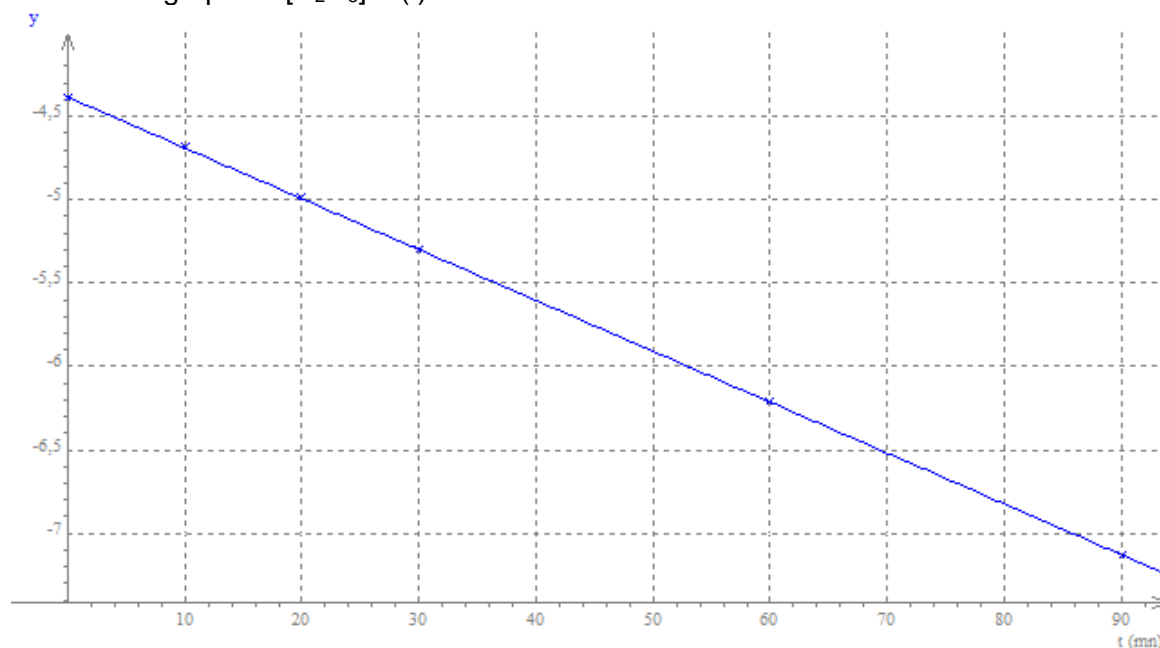
On trouve $y = ax + b$ avec $a = -3,04 \cdot 10^{-2}$ et $b = -4,38$

Le coefficient de corrélation linéaire est $r = 0,9999\dots$

Conclusion : **la réaction est bien d'ordre 1 et la constante de vitesse vaut $k = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.**

- Méthode graphique

On trace le graphe $\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$



On trouve bien une droite dont on mesure la pente pour avoir k

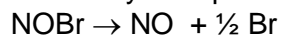
Conclusion : **la réaction est bien d'ordre 1 et la constante de vitesse vaut $k = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.**

Exemple 2

ENONCE

Décomposition du bromure de nitrolyle

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :



est suivie en mesurant la concentration du bromure de nitrosyle en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :

t(s)	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
[NOBr] (mol.L ⁻¹)	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112

Vérifier que la réaction est bien du second ordre par rapport au bromure de nitrosyle.

SOLUTION

Si la réaction est du second ordre alors : $v = -\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NOBr}]^2$

D'où - $\frac{d[\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]^2} = k dt$

Soit $\frac{1}{[\text{NOBr}]} - \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} = kt$

Si la réaction est bien d'ordre 2 alors $\frac{1}{[\text{NOBr}]} = f(t)$ est une droite de pente k

- Régression linéaire

On pose $x = t$ et $y = \frac{1}{[\text{NOBr}]}$

t(s)	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
$\frac{1}{[\text{NOBr}]}$	40,0	52,3	61,7	69,4	80,0	89,3

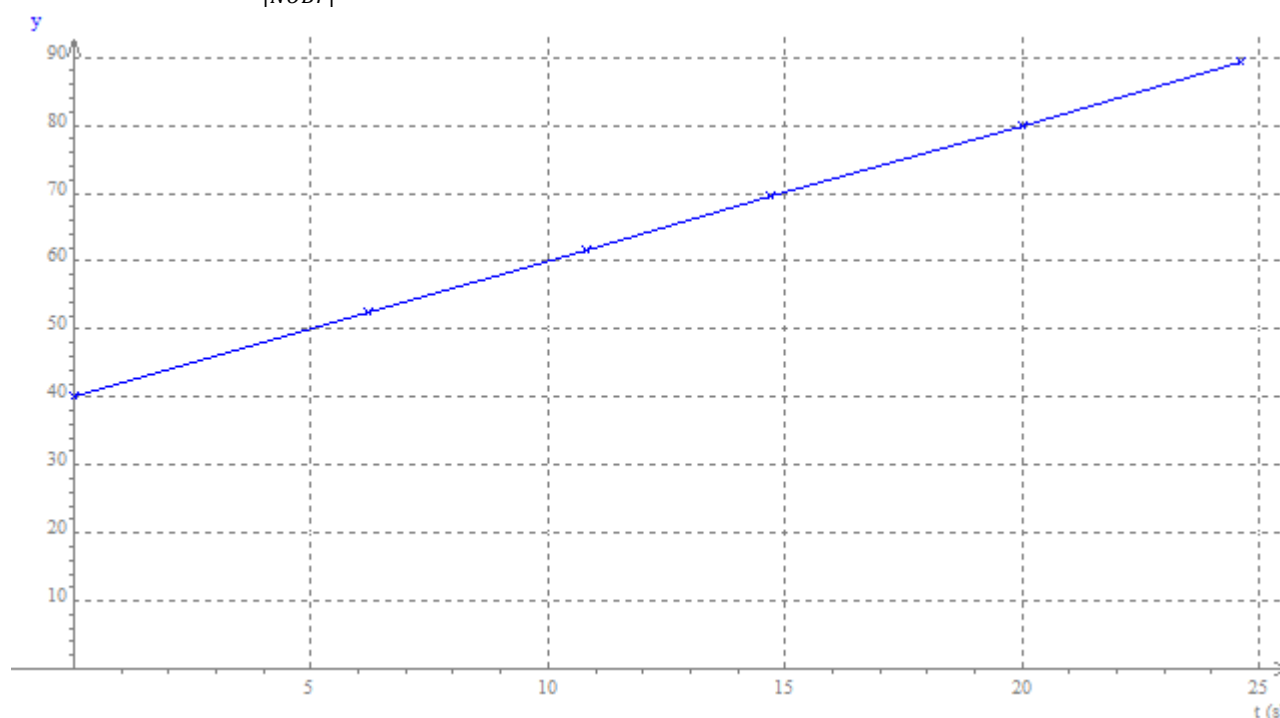
On trouve $y = ax + b$ avec $a = 2,00$ et $b = 40,0$

Le coefficient de corrélation linéaire est $r = 0,9999\dots$

Conclusion : **la réaction est bien d'ordre 2 et la constante de vitesse vaut $k = 2,00 \text{ mol}^{-1}\text{L.s}^{-1}$.**

- Méthode graphique

On trace le graphe $\frac{1}{[\text{NOBr}]} = f(t)$



On trouve bien une droite dont on mesure la pente pour avoir k

Conclusion : **la réaction est bien d'ordre 2 et la constante de vitesse vaut $k = 2,00 \text{ mol}^{-1}\text{L.s}^{-1}$.**