

Loi de vitesse d'une réaction chimique

Loi de vitesse simple et ordre d'une réaction

Pour une réaction impliquant **2 réactifs**, A et B ; tel que $aA + bB = \text{Produits}$; les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

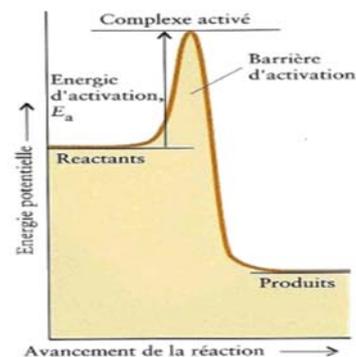
$$v = k[A]^p[B]^q$$

La constante de proportionnalité k est appelée **constante de vitesse** qui dépend de la température. Les exposants p et q sont les **ordres partiels de réaction**. L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire. On dit que la réaction est d'ordre p par rapport à A, et d'ordre q par rapport à B. La **somme** de p et q est l'**ordre global** de la réaction. **Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique**. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Facteurs influençant la vitesse d'une réaction

On appelle facteurs cinétiques les différents paramètres qui agissent sur la vitesse d'une réaction. Parmi les facteurs cinétiques les plus importants on trouve la nature du solvant, la **concentration**, la présence de sels ou de **catalyseurs** dans le milieu, ou l'éclairement et la **température**.

Presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température. L'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

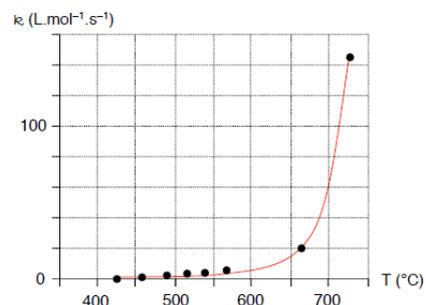
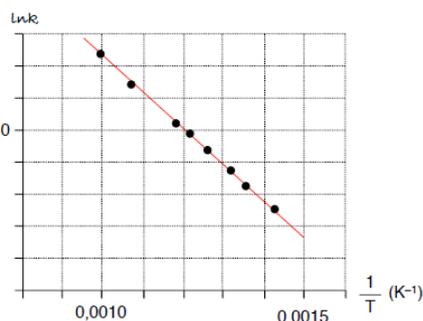


$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A un facteur pré-exponentiel ; R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ; T : température absolue (en K) et E_a : énergie d'activation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie d'activation est l'énergie qui doit être apportée au système chimique pour que la réaction ait lieu. Elle est supérieure ou égale à 0 et indépendante de la température.

Détermination de k et de l'énergie d'activation

On peut déterminer la valeur de k en effectuant une même réaction à différentes températures. On obtient ainsi une série de mesures rassemblant $k = f(t)$.



Il est ensuite possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction par linéarisation en traçant la courbe d'évolution $\ln(k) = f(1/T)$. La loi d'Arrhenius donne en effet $\ln(k) = \ln(A) - (E_a/R) \cdot 1/T$ ce qui correspond à une droite $y = ax + b$. Pour $x = 0$, on a $y = b = \ln(A)$ et la pente de la droite, a , est égale à $-E_a/R$

Détermination de l'ordre de réaction et de k

Méthode 1 - des vitesses initiales

La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs. Pour ce faire, on compare les vitesses initiales à T=cste *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois. Si on **double la concentration** d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre 0 si on n'observe aucun effet sur la vitesse
- d'ordre 1 si la vitesse double
- d'ordre 2 si la vitesse quadruple.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse k.

Méthode 2 : la dégénérescence de l'ordre

Cette méthode permet de déterminer l'ordre partiel de la réaction et la constante k. Si un réactif est en grand excès par rapport aux autres, la quantité qui pourra disparaître au cours de la réaction sera faible par rapport à sa concentration initiale. En première approximation, sa concentration courante restera donc **constante et égale à sa concentration initiale** :

$$v = k[A]^p[B]^q = k_{app}[B]^q \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[A]_0^p$$

Alors l'ordre global de la réaction a diminué (de p + q à p). La pente de la courbe d'évolution [B]=f(t) est égale à une constante cinétique apparente, k_{app} (proportionnel à k).

Il y a aussi dégénérescence d'ordre dans le cas

- d'un réactif qui est reformé au cours de la réaction : $S + E = P + E$
- ou quand la concentration d'un réactif est maintenue constante par l'intervention de facteurs extérieurs (par exemple en opérant dans une solution tampon, la concentration des ions H₃O⁺ et OH⁻ se maintiendra constante).

Méthode 3 : utilisation des réactifs en proportions stœchiométriques

Au moyen d'un tableau d'avancement, on peut montrer que si les réactifs sont pris en proportions stœchiométriques il existe à tout moment de la réaction une **relation simple entre les deux réactifs** A₁ et A₂ :

| | a ₁ A ₁ | + | a ₂ A ₂ |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| t ₀ (instant initial) | a ₁ n ₀ | | a ₂ n ₀ |
| t (instant intermédiaire) | a ₁ (n ₀ - ξ) | | a ₂ (n ₀ - ξ) |
| t → ∞ (instant final) | 0 | | 0 |

Dans ces conditions, à chaque instant t on a : $\frac{[A_2]}{[A_1]} = \frac{a_2}{a_1}$ et la vitesse de réaction s'écrit

$$v = k [A_1]^{p_1} \left[\frac{a_2}{a_1} \right]^{p_2} [A_1]^{p_2} \text{ soit } v = k_{app} [A_1]^{p_1+p_2} \text{ avec } k_{app} = k \left[\frac{a_2}{a_1} \right]^{p_2}$$