

Chapitre 2 : Réactions d'ordre simple

L'objet de ce chapitre est de mettre en évidence les relations qui existent entre les concentrations des réactifs et le temps : $C = f(t)$

Soit la réaction : $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow \lambda L + \mu M$

La vitesse de cette réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = k_n [A]^p [B]^q [C]^r$$

Où :

k_n : Constante de vitesse du $n^{\text{ième}}$ ordre, qui mesure la rapidité de la réaction ;

n : Ordre global de la réaction $n = p + q + r$;

Si $n = 0$, la réaction est d'ordre nul (ordre zéro) ;

Si $n = 1$, la réaction est dite du premier ordre ;

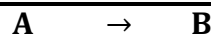
Si $n = 2$, la réaction est dite du second ordre.

I.2.1. Réaction d'ordre nul (ordre zéro $n = 0$)

a) Loi cinétique : Soit la réaction $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k [A]^n = k [A]^0 = k$$

Pour une réaction d'ordre nul la vitesse de la réaction est constante



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad 0$$

$$\text{à } t \quad [A] \quad [B]$$

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

$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -\int_0^t k dt \quad \text{donc : } [A] - [A]_0 = -kt \quad \Rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

qui représente l'équation de vitesse pour une réaction d'ordre zéro (réactif [A]).

$$\text{➤ Pour le produit [B] : } \frac{d[B]}{dt} = k \Rightarrow d[B] = k dt \Rightarrow \int_0^{[B]} d[B] = \int_0^t k dt$$

$[B] = k t$: l'équation de vitesse pour une réaction d'ordre zéro (produit [B]).

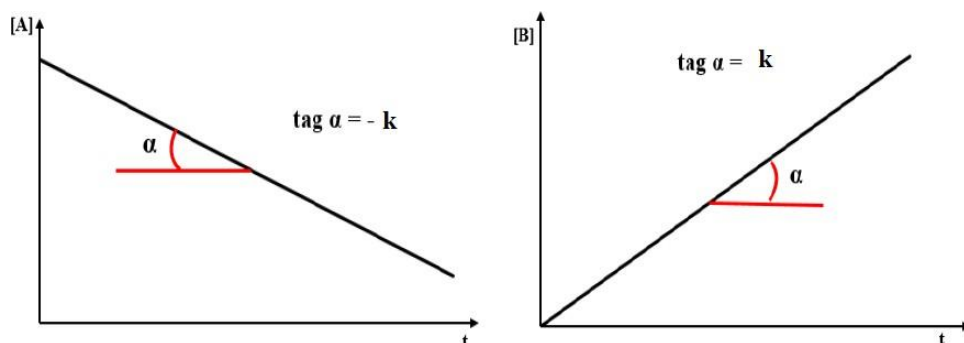


Figure I. 7 : Variation de [A] et de [B] en fonction du temps pour une cinétique d'ordre nul.

b) Temps de demi réaction ou période

Le temps de demi réaction représente le temps au bout duquel la concentration du réactif est égale à la moitié de sa valeur initiale.

$$\text{à } t = 0 \text{ on a } [A]_0 \text{ et à } t = t_{1/2} \text{ on a } [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$[A] = [A]_0 - kt \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

❖ Pour une réaction d'ordre nul, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale.

I.2.2. Réaction de premier ordre (n = 1)

a) Loi cinétique : Soit la réaction $A \rightarrow B$

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

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln [A] = \ln [A]_0 - kt \text{ ou bien } \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

La représentation graphique de $\ln \frac{[A]_0}{[A]}$ en fonction de t prend la forme d'une droite ($y = a \cdot x$) ou k est la pente de la droite. Cette expression peut également être représentée sous sa forme exponentielle, qui décrit une décroissance exponentielle de la concentration du réactif en fonction du temps :

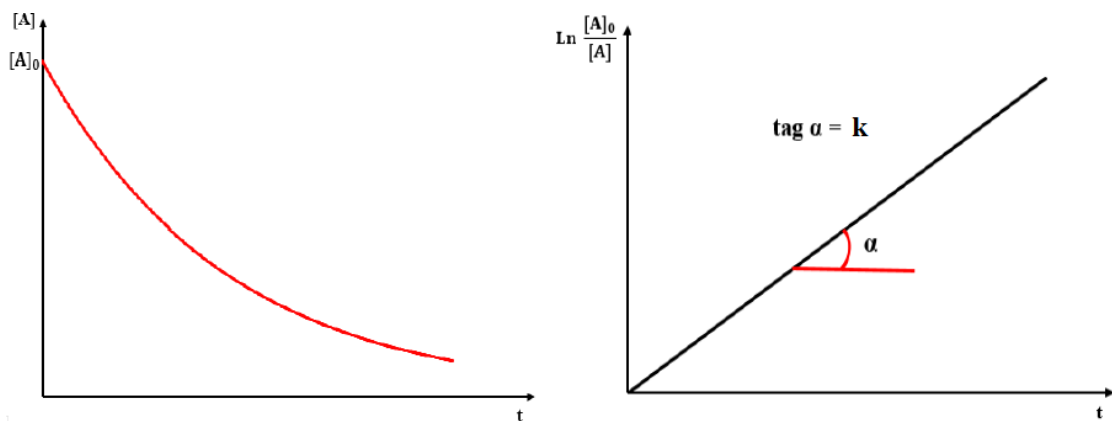


Figure I. 8 : Variation de $[A]$ en fonction du temps pour une cinétique de premier ordre.

b) Temps de demi réaction ou période

$$\text{On a } \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \Rightarrow \text{à } t = t_{1/2} \text{ on a } \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = k t_{1/2} \text{ donc :}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

❖ Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi réaction est indépendant de la concentration

initiale.

I.2.3. Réaction de second ordre (n = 2)

Dans le cas d'une réaction de second ordre, deux cas peuvent se présenter :

a) Premier cas : $2A \rightarrow B$ (même réactif)

➤ **Loi cinétique**

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt = k_{II} t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t \text{ avec } (k_{II} = 2k)$$

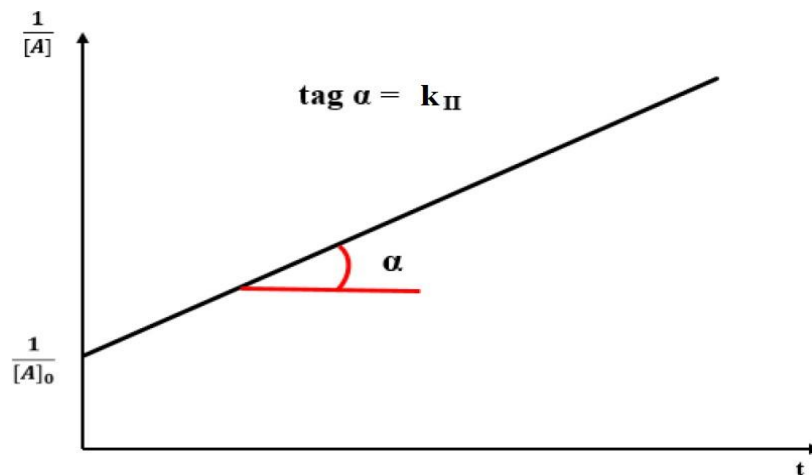


Figure I. 9 : Variation de $1/[A]$ en fonction du temps pour une cinétique de second ordre.

➤ **Temps de demi réaction**

On a $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t \Rightarrow \text{à } t = t_{\frac{1}{2}} \text{ on a } \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_{II} [A]_0}$

❖ **Pour une réaction d'ordre 2 le temps de demi réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale du réactif A.**

b) Deuxième cas : $A + B \rightarrow \text{produits}$

Pour ce cas, deux cas peuvent se présenter :

• Si $[A] = [B]$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 \text{ on revient au premier cas } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

• Si $[A] \neq [B]$: $A + B \rightarrow \text{produits}$

$$t = 0 \quad [A]_0 \quad [B]_0 \quad 0$$

$$t \quad [A]_0 - x \quad [B]_0 - x \quad x$$

$$v = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = -\frac{d([B]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x) \Rightarrow \frac{dx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = k dt$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \int_0^t k dt$$

$$\text{On pose : } \frac{1}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{a}{([A]_0 - x)} + \frac{b}{([B]_0 - x)}$$

$$\Rightarrow \frac{a \cdot ([B]_0 - x) + b \cdot ([A]_0 - x)}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{a \cdot [B]_0 - a \cdot x + b \cdot [A]_0 - bx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)}$$

$$\frac{a \cdot [B]_0 + b \cdot [A]_0 - x(a + b)}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} \quad \begin{cases} a \cdot [B]_0 + b \cdot [A]_0 = 1 \\ a + b = 0 \Rightarrow a = -b \end{cases}$$

$$\Rightarrow -b[B]_0 + b \cdot [A]_0 = 1 \Rightarrow b = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \Rightarrow a = -b = -\frac{1}{[A]_0 - [B]_0}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left[\int_0^x \frac{dx}{([B]_0 - x)} - \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)} \right]$$

$$= \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left[\ln \frac{([A]_0 - x)}{[A]_0} - \ln \frac{([B]_0 - x)}{[B]_0} \right] = kt \Rightarrow kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot \frac{([A]_0 - x)}{([B]_0 - x)} \right)$$

I.2.4. Réaction de troisième ordre (n = 3)

Pour une réaction d'ordre 3 on peut envisager plusieurs cas :

$3A \rightarrow \text{produits}$ ou $A + B + C \rightarrow \text{produits}$ ou $2A + B \rightarrow \text{produits}$ ou $A + 2B \rightarrow \text{produits}$

Dans ce manuscrit on traite le cas le plus simple qui est $3A \rightarrow \text{produits}$

a) Loi cinétique

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^3 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^3} = -3k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = 3kt = k_{III} t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = k_{III} t \text{ avec } k_{III} = 3k$$

b) Temps de demi réaction

$$\text{à } t = t_{1/2} \text{ on a } \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\frac{[A]_0^2}{4}} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = k_{III} t_{1/2} \Rightarrow \frac{3}{2[A]_0^2} = k_{III} t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2 k_{III} [A]_0^2}$$

I.2.5. Réaction d'ordre n

$n A \rightarrow \text{produits}$

$$v = -\frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -nk \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = k_n t$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n [A]_0^{n-1}} \text{ avec } k_n = nk$$

I.2.6. Méthodes de détermination de l'ordre

I.2.6.1. Méthode intégrale

Le principe de cette méthode est de supposer la valeur de l'ordre, puis de comparer les résultats de cette hypothèse aux données expérimentales.

Cette méthode utilise la loi de vitesse intégrée pour déterminer la constante de vitesse.

Pour déterminer l'ordre on procède par les étapes suivantes :

- 1- On suppose l'ordre de la réaction
- 2- On écrit l'équation de vitesse intégrée correspondant à cet ordre
- 3- On vérifie si les résultats expérimentaux sont en accord avec l'équation cinétique choisie

Exemple : Soit la réaction : $A \rightarrow B$

- Si la réaction est d'ordre zéro ($n = 0$) : $[A] = [A]_0 - kt$

Donc le rapport $\frac{[A]_0 - [A]}{t} = k$ doit être constant, et la représentation graphique de $[A] = f(t)$ doit être une droite de pente ($-k$) (figure I. 7).

– Si la réaction est d'ordre 1 : $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Alors le rapport $\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k$ doit être constant, et la représentation graphique de $\ln [A] = f(t)$ ou de

$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = f(t)$, doit être une droite de pente ($-k$) ou de pente (k) respectivement (figure I. 8).

– Si la réaction est d'ordre 2 : $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{II} t$

Donc le rapport $\frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$ doit être constant, et la représentation graphique de $\frac{1}{[A]} = f(t)$ doit

être une droite de pente k (figure I. 9).

I.2.6.2. Méthode différentielle

Cette méthode repose sur l'analyse de la courbe de vitesse en fonction du temps ou vitesse initiale en fonction des concentrations initiales, afin de déterminer l'ordre global de la réaction.

Soit la réaction : $A \rightarrow B$

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

L'ordre de la réaction n peut être calculé de deux manières :

a) Par calcul : En utilisant au moins deux paires de valeurs vitesse - concentration ($[A]_1, v_1$) et ($[A]_2, v_2$)

$$\begin{cases} \ln v_1 = \ln k + n \ln [A]_1 & (1) \\ \ln v_2 = \ln k + n \ln [A]_2 & (2) \end{cases}$$

$$(2) - (1) \Rightarrow \ln v_2 - \ln v_1 = n(\ln [A]_2 - \ln [A]_1)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{v_2}{v_1} = n \ln \frac{[A]_2}{[A]_1} \Rightarrow n = \ln \frac{v_2}{v_1} / \ln \frac{[A]_2}{[A]_1}$$

Pour déterminer la constante de vitesse k il suffit de remplacer la valeur de n dans l'équation de vitesse.

b) Graphiquement : Il suffit de tracer $\ln v = f(\ln [A])$, on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

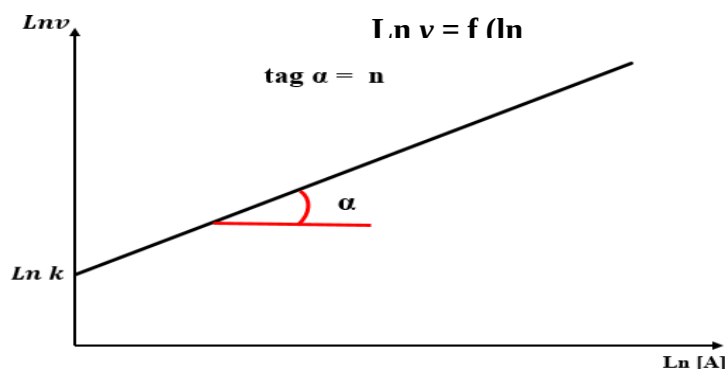


Figure I. 10 : Détermination de la constante de vitesse et de l'ordre global.

I.2.6.3. Méthode des vitesses initiales

Pour la méthode des vitesses initiales, elle consiste à mesurer la vitesse initiale de la réaction pour différentes concentrations initiales du réactif $[A]_0$. Cela nous permet alors de tracer $\ln v_0 = f(\ln [A]_0)$, qui est une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Dans le cas où il y a plusieurs réactifs : $A + B \rightarrow C + D$, cette méthode est appliquée de façon à déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs (**A**). En mesurant une série de vitesses initiales en fonction de la concentration initiale de ce réactif et en tenant constant la concentration de l'autre réactif (**B**). Le tracé du graphe $\ln v_0 = \ln [A]_0$ sera une droite de pente α qui représente l'ordre partiel par rapport à (**A**).

Ensuite on fait une seconde série d'expériences où cette fois c'est la concentration initiale du second réactif $[B]_0$ qui va être variée, en tenant constante la concentration du premier réactif **A**.

Une courbe semblable à la précédente permettra alors de déterminer l'ordre partiel β par rapport au

second réactif (**B**) et de déterminer ensuite l'ordre global de la réaction **n** qui est la somme des ordres partiels.

$$v_0 = k [A]_0^\alpha [B]_0^\beta \Rightarrow \ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [A]_0 + \beta \ln [B]_0$$

La pente du graphique $\ln v_0$ en fonction de $\ln [A]_0$ nous donne α , et la pente de la droite $\ln v_0$ en fonction de $\ln [B]_0$ nous donne β . L'ordre global de la réaction est : $n = \alpha + \beta$

I.2.6.4. Méthode de temps de demi réaction

Dans cette méthode, on suit l'évolution du temps de demi réaction en fonction de la concentration initiale du réactif. D'une manière générale, il a été montré que pour une réaction d'ordre n :

$$\frac{t_{1/2}}{n \neq 1} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n [A]_0^{n-1}} = \frac{\text{Constante}}{[A]_0^{n-1}} \text{ avec } \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n} = \text{Constante}$$

Par cette méthode l'ordre de la réaction peut être déterminé soit :

a) Par calcul : Il suffit d'avoir la valeur de $t_{1/2}$ pour des concentrations initiales différentes pour déterminer l'ordre.

$$\left. \begin{array}{l} \ln(t_{1/2})_1 = \ln C - (n-1) \ln [[A]_0]_1 \\ \ln(t_{1/2})_2 = \ln C - (n-1) \ln [[A]_0]_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n-1) \ln \frac{[[A]_0]_2}{[[A]_0]_1}$$

$$\Rightarrow n = \left(\ln \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} \right) / \ln \frac{[[A]_0]_2}{[[A]_0]_1} + 1$$

b) Graphiquement :

La représentation graphique de $\ln t_{1/2}$ en fonction de $\ln [A]_0$ donne une droite de pente $(n-1)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln C$.

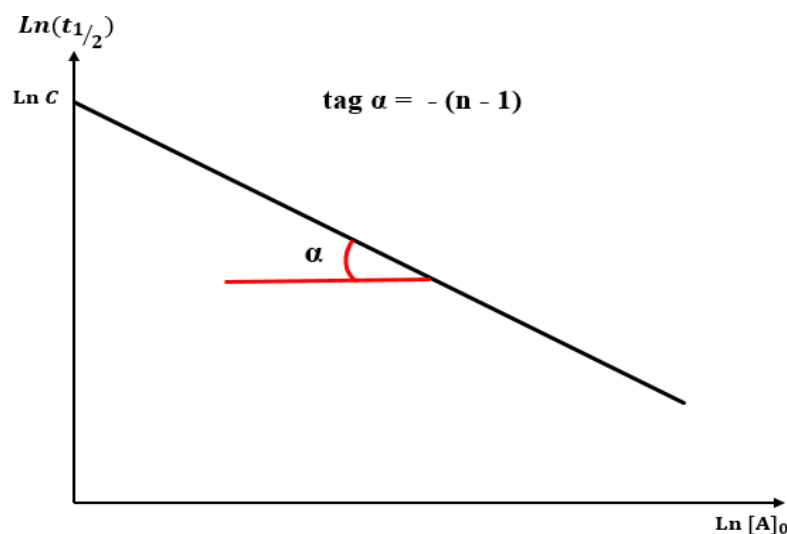


Figure I. 11 : Evolution du temps de demi réaction en fonction de la concentration initiale.

I.2.6.5. Méthode d'isolement d'Oswald

Cette méthode est également appelée méthode de dégénérescence de l'ordre. Lorsque plus d'un réactif est impliqué dans la réaction, il est nécessaire d'isoler l'un des réactifs et son influence sur la vitesse de réaction. La technique d'isolation d'un réactif du reste des réactifs, a été développée par Ostwald (1902). Elle repose sur le fait que si un réactif est en très grand excès par rapport aux autres réactifs, sa concentration reste pratiquement constante et n'affectera donc pas la vitesse de la réaction.

Soit la réaction : $A + B \rightarrow \text{produits}$

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

α : Ordre partiel par rapport à [A] $\Rightarrow$ l'ordre globale $n = \alpha + \beta$

β : Ordre partiel par rapport à [B]

Si [B] est maintenue constante et égale à $[B]_0$

Donc

$$v = k [A]^\alpha [B]_0^\beta = k [B]_0^\beta [A]^\alpha = \hat{k} [A]^\alpha$$

Alors la vitesse semble avoir comme ordre global α et non pas $(\alpha + \beta)$, on dit que l'ordre global est dégénéré (il a été diminué par rapport à l'ordre réel).

Cette dégénérescence peut être obtenue de diverses façons :

- 1- La concentration de l'un des réactifs est maintenue constante ;
- 2- L'un des réactifs est régénéré au cours de la réaction (sa concentration ne varie pas) ;
- 3- L'un des réactifs est en très grand excès par rapport aux autres

Si $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow v = k([A]_0 - x)^\alpha ([B]_0 - x)^\beta$

$[B]_0 \approx [B]_0 - x \Rightarrow v = k([A]_0 - x)^\alpha [B]_0^\beta = \hat{k} ([A]_0 - x)^\alpha = k_{app}([A]_0 - x)^\alpha$

Donc l'ordre qui apparaît est $n = \alpha$ avec $\hat{k} = k_{app} = k ([B]_0)^\beta$.

k_{app} : Constante de vitesse apparente.

La méthode d'isolement convient aux réactions simples et directes dans lesquelles les vitesses sont simples en fonction de la puissance des concentrations. Cette méthode ne serait pas utile lorsque la réaction est de nature complexe et se produit en plusieurs étapes. La méthode n'est pas non plus applicable à l'étude des réactions rapides dans lesquelles une technique spéciale doit être utilisée.