

Détermination de l'ordre d'une réaction

La vitesse d'une réaction s'exprime éventuellement en fonction des concentrations :

- des réactifs,
- des produits,
- d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

Assez souvent, elle s'exprime comme produit de la constante de vitesse par les concentrations des réactifs à une certaine puissance.



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

**p et q sont les ordres partiels relatifs à A et B.
p+q est l'ordre global**

**On souhaite déterminer les ordres partiels
et la constante de vitesse k.**

Cas où $v = k.[A]^p$

Il existe plusieurs méthodes dont trois assez courantes :

- Méthode intégrale
- Méthode différentielle
- Méthode du temps de demi-réaction

Cas où $v = k.[A]^p$

Méthode intégrale

Principe :

On suppose un ordre p et on intègre l'équation différentielle $-d[A]/dt = k.[A]^p$.

On détermine une fonction de $[A]$ linéaire avec le temps.

On vérifie si cette fonction de $[A]$ est effectivement linéaire grâce :
à une régression linéaire
à l'exploitation de représentations graphiques.

Pour la régression linéaire, on vérifie si le modèle est bien linéaire c'est à dire si $|r| > 0,999$. Dans ce cas, l'ordre supposé est validé sinon on fait une autre hypothèse sur l'ordre.

La constante de vitesse est liée à la pente de la droite.

À SAVOIR :

Ordre 0 : tracer $[A] = f(t)$

Ordre 1 : tracer $\ln [A] = f(t)$

Ordre 2 : tracer $1/[A] = f(t)$

Cas où $v = k.[A]^p$

Méthode intégrale

Utilisation :

Pour vérifier que l'ordre proposé par l'énoncé est correct.

Inconvénient :

Il faut supposer un ordre...
cela peut être long si on n'a pas de chance
ou bien si l'ordre n'est pas entier.

Cas où $v = k.[A]^p$

Méthode différentielle

$v = k.[A]^p$ donne $\ln v = \ln k + p.\ln[A]$

On trace alors $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$.

La droite obtenue a pour pente p et pour ordonnée à l'origine $\ln k$.

Intérêt :

On ne suppose pas d'ordre.

Inconvénient :

Il faut calculer v en l'approximant à $\Delta[A]/\Delta t$ ce qui est long en l'absence d'un tableur.

Cas où $v = k.[A]^p$

Méthode du $t_{1/2}$

On intègre $-d[A]/dt = k.[A]^p$ entre $(t=0, [A]_0)$ et $(t=t_{1/2}, [A]_0/2)$.
On trace $\ln t_{1/2}$ en fonction de $\ln [A]_0$
pour obtenir l'ordre et la constante de vitesse.

CAS PARTICULIER IMPORTANT

**$t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$
est caractéristique de l'ordre 1**

Cas où $v = k.[A]^p.[B]^q$

Position du problème

Il n'est pas possible d'intégrer simplement l'équation différentielle.
Il faut simplifier le système.

Il y a deux méthodes courantes qui permettent de se ramener au cas à un réactif $v = k.[A]^p$.

- Méthode de dégénérescence de l'ordre
- Méthode des proportions stœchiométriques

Cas où $v = k.[A]^p.[B]^q$

Dégénérescence de l'ordre

On met un (ou plusieurs) **réactif en excès**.

On peut alors considérer que sa concentration est constante au cours du temps :

$$[B](t) = [B]_0.$$

La vitesse devient $v = k_{app}.[A]^p$

avec $k_{app} = k.[B]_0^q$

Cas où $v = k.[A]^p.[B]^q$

Proportion stoechiométrique



On introduit **les réactifs en proportion stoechiométrique** : $[A]_0/a = [B]_0/b$.

On a alors $[A]/a = [B]/b$.

La vitesse peut s'écrire :

$$v = k.[A]^p.(b/a)^q.[A]^q$$

soit $v = k_{app}.[A]^{p+q}$ avec $k_{app} = k.(b/a)^q$

Suivi de la concentration

dosage après une trempe

ou bien suivi d'une grandeur physique liée à la concentration :

- ▶ absorbance
- ▶ conductivité
- ▶ angle du pouvoir rotatoire
- ▶ pH
- ▶ potentiel d'électrode