



Fiche de synthèse n° 5

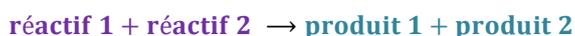
Cinétique d'une réaction chimique

Préambule :

En classe de première, nous avons étudié la vitesse de disparition d'un réactif et la vitesse de d'apparition d'un produit. Nous allons maintenant étudier la relation entre ces vitesses et la concentration des réactifs : ce sont **les lois de vitesses**.

1. Loi de vitesse de réaction

On considère une réaction d'équation :



On appelle **loi de vitesse**, une relation mathématique qui lie la vitesse d'apparition d'un produit ou la vitesse de disparition d'un réactif aux concentrations des réactifs.

$$v(t) = k \times [\text{réactif}_1]^\alpha \times [\text{réactif}_2]^\beta$$

α et β sont appelés **ordres partiels** par rapport aux réactifs 1 et 2.

$\alpha + \beta$ correspond à l'**ordre global** de la réaction.

k : constante de vitesse ; son unité dépend de l'ordre de la réaction.

[réactif] : concentration du réactif en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarques :

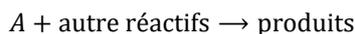
La constante de vitesse est indépendante du temps et des concentrations des réactifs. Elle dépend de la réaction étudiée et de la température. Son unité sera différente suivant l'ordre de la réaction.

- Quand la vitesse de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) ne dépend pas de la concentration des réactifs, c'est-à-dire que la vitesse est constante alors nous pouvons dire que la réaction est d'ordre 0. Ce cas est rare.
- Quand la vitesse de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) est proportionnelle à la concentration d'un des réactifs alors nous pouvons dire que la réaction est d'ordre 1.
- Quand la vitesse de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) est proportionnelle aux concentrations d'au moins deux réactifs ou à une la concentration d'un des réactifs à une puissance supérieure à 1 alors nous pouvons dire que la réaction est d'ordre supérieur à 1.

2. Loi d'évolution de la concentration en fonction du temps

2.1. Établissement de la loi d'évolution de la concentration en fonction du temps

On étudie dans ce paragraphe une réaction dont l'équation est de la forme :



On suppose que la vitesse de réaction ne dépend que de A .

Pour établir la loi d'évolution de la concentration $[A]$ en fonction du temps, on suit la méthode suivante :

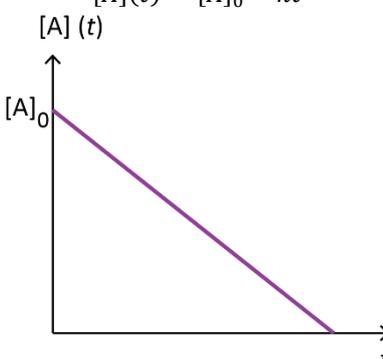
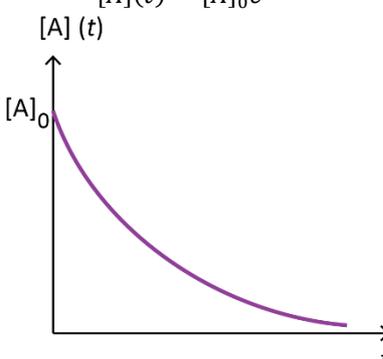
- ▶ exprimer la vitesse de disparition de A en fonction de la dérivée de $[A]$;
- ▶ exprimer la vitesse de disparition de A en fonction de $[A]$ en tenant compte de l'ordre de la réaction ;
- ▶ identifier les deux expressions de v_{disp} pour établir l'équation différentielle satisfaite par $[A]$;
- ▶ résoudre l'équation différentielle en tenant compte de la valeur initiale de $[A]_0$.



voir la fiche « LMPC » sur les équations différentielle en physique-chimie.



Le tableau suivant applique les étapes décrites précédemment dans deux cas : la réaction est d'ordre 0 par rapport à A (colonne de gauche) ou d'ordre 1 par rapport à A (colonne de droite).

	Ordre 0 par rapport à A	Ordre 1 par rapport à A
► Définition de la vitesse de disparition de A :	$v_{disp}(t) = -\frac{d[A]}{dt}(t)$	$v_{disp}(t) = -\frac{d[A]}{dt}(t)$
► Prise en compte de l'ordre :	$v_{disp}(t) = k$	$v_{disp} = k \times [A](t)$
► Équation différentielle :	$-\frac{d[A]}{dt} = k$ <p>On obtient une équation différentielle de la forme « $y' = a$ » :</p> $\frac{d[A]}{dt}(t) = -k$ <p style="text-align: center;"> y' a </p>	$-\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$ <p>On obtient une équation différentielle de la forme « $y' = ay$ » :</p> $\frac{d[A]}{dt} = -k \times [A]$ <p style="text-align: center;"> y' a y </p>
► Solution générale :	$[A](t) = -kt + C$	$[A](t) = Ce^{-kt}$
► Exploitation de la condition initiale :	À la date $t = 0$: $[A](0) = [A]_0 = -0 \times t + C$ Donc $C = [A]_0$	À la date $t = 0$: $[A](0) = [A]_0 = Ce^0 = C$ Donc $C = [A]_0$
► Expression de la concentration :	$[A](t) = [A]_0 - kt$  <p>Il s'agit de la loi d'évolution de la concentration du réactif A en fonction du temps dans le cas d'une réaction d'ordre 0.</p>	$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$  <p>Il s'agit de la loi d'évolution de la concentration du réactif A en fonction du temps dans le cas d'une réaction d'ordre 1.</p>

2.2. Détermination de l'ordre d'une réaction et de sa constante de vitesse

Cas où la réaction est d'ordre 0

On représente graphiquement l'évolution de $[A]$ en fonction du temps : si le graphique obtenu est une droite, alors la réaction est d'ordre 0.

k est l'opposé du coefficient directeur de cette droite et son unité est : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

ordre 0 : $k = -$ coefficient directeur de la droite représentant $[A](t)$

**Cas où la réaction est d'ordre 1**

On a obtenu au paragraphe précédent, dans le cas d'une réaction d'ordre 1 : $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$

On a donc :

$$\frac{[A](t)}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -kt$$

$\ln \frac{[A](t)}{[A]_0}$ est donc proportionnel au temps.

En pratique : si le tracé de $\ln \frac{[A](t)}{[A]_0}$ en fonction du temps donne une droite passant par l'origine, alors on peut en conclure que la réaction est d'ordre 1.

k est l'opposé du coefficient directeur de cette droite et son unité est : s^{-1} .

ordre 1 : $k = -$ coefficient directeur de la droite représentant $\ln \frac{[A](t)}{[A]_0}$

2.3. Détermination du temps de demi-réaction**Rappel de la définition de $t_{1/2}$**

Le temps de demi-réaction d'une réaction chimique, notée $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle son avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.

Détermination de $t_{1/2}$ graphiquement ou par le calcul

	Ordre 0 par rapport à A	Ordre 1 par rapport à A
► Méthode graphique		
► Par le calcul	<p>L'expression de $[A](t)$ établie au paragraphe précédent est :</p> $[A](t) = [A]_0 - kt$ <p>Or à la date $t_{1/2}$ on a :</p> $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ <p>Donc :</p> $[A]_0 - kt_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$ $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	<p>L'expression de $[A](t)$ établie au paragraphe précédent est :</p> $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ <p>Or à la date $t_{1/2}$ on a :</p> $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ <p>Donc :</p> $[A]_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$ $-kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$



3. Bilan : quelles méthodes pour reconnaître l'ordre d'une réaction ?

- **Méthode 1** : vérifier si la vitesse de disparition d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) est :
 - constante \Rightarrow ordre 0
 - proportionnelle à la concentration du réactif \Rightarrow ordre 1 par rapport à ce réactif

- **Méthode 2** : vérifier si la loi d'évolution de la concentration $[A](t)$ du réactif A en fonction du temps :
 - suit une droite affine décroissante \Rightarrow ordre 0 par rapport à A
 - suit une loi exponentielle du type $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ (c'est alors $\ln [A]/[A]_0$ qui est proportionnel au temps)
 \Rightarrow ordre 1 par rapport à A

- **Méthode 3** : vérifier si le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est :
 - proportionnel à la concentration initiale du réactif \Rightarrow ordre 0 par rapport à ce réactif
 - indépendant de la concentration initiale du réactif \Rightarrow ordre 1 par rapport à ce réactif