

Vitesse et ordre de réaction

La **vitesse de réaction** est définie comme la dérivée de l'avancement par rapport au temps $V = \frac{dx}{dt}$. Pour

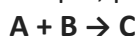
les réactions en solution on définit la vitesse volumique : $V = \frac{1}{v} \frac{dx}{dt}$ où v est évidemment le volume total de la solution. Ainsi pour une réaction en solution modélisée par l'équation $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ on a :

$$V = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

A priori (mais c'est plus complexe dans certains cas) la **vitesse volumique dépend de la concentration des réactifs**. Ceci est interprétable dans le cadre la « théorie des chocs » qui indique que la vitesse d'un processus réactionnel élémentaire correspond statistiquement au nombre de chocs efficaces entre entités chimiques impliquées.

L'ordre de réaction traduit la relation entre la vitesse et la concentration des espèces chimique : on parle alors de réaction d'ordre 0, 1, 2... Dans certains cas

Pour une réaction élémentaire (impliquée dans un mécanisme réactionnel plus complexe), l'ordre est égal à sa molécularité (**loi de van 't Hoff**). Par exemple, pour une réaction élémentaire bimoléculaire



la loi de vitesse est de la forme :

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

L'ordre global est égal à 2 et les ordres partiels, respectivement pour A et B, égaux à 1.

http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Grenoble_1112/vanhaverbeke_cecile/vanhaverbeke_cecile_p01/vanhaverbeke_cecile_p01.pdf

Cecile Vanhaverbeke - Université Joseph Fourier de Grenoble -2011

Une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

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

k : constante de vitesse de la réaction

p, q : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B

p+q = n : ordre global de la réaction

Détermination expérimentale d'un ordre de réaction.

Pour un ordre partiel, on étudie expérimentalement la cinétique dans des conditions où l'autre réactif (ou les autres réactifs) est (sont) en excès. L'obtention de l'évolution de la concentration du réactif concerné en fonction du temps permettra de déterminer l'ordre partiel. Pour un ordre global on pourra utiliser un mélange réactionnel respectant les proportions stœchiométriques.

Ainsi **pour l'ordre 1** on a $V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$

On en déduit facilement l'allure du graphe de la fonction $[A] = f(t)$...