

Etude des lois de vitesse (Cf TP cours)

On étudie un bilan : $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \nu_3 R_3 \dots = \nu_1' P_1 + \nu_2' P_2 \dots$ entre les réactifs notés R et les produits notés P. (souvent $|\nu| = 1$ ce qui simplifie les calculs)

La vitesse de réaction est $v = (1/V) dx / dt$ et on a aussi : $v = 1/\nu_i d[R_i]/dt$

A-t-on une relation du type $v = k [R_1]^{n_1} [R_2]^{n_2} [R_3]^{n_3}$?

Dans laquelle n_i serait l'**ordre partiel** de la réaction par rapport à R_i etc... et n, la somme des n_i , l'**ordre global**. Cette relation est une **loi de vitesse**. L'ordre est une notion EXPERIMENTALE.

Etude d'un ordre partiel par rapport à un réactif, par exemple R_1 .

Pour cela on réalise le bilan en présence d'un excès de tous les autres réactifs par rapport à R_1 . *Excès signifie au moins 10 à 20 fois la quantité stoechiométrique.*

Ainsi on peut considérer expérimentalement les concentrations des corps en excès comme constantes. Ainsi la loi de vitesse devient $v = k_{app} [R_1]^{n_1}$ avec $k_{app} = k [R_2]^{n_2} [R_3]^{n_3}$

On procède avec cet algorithme.

1. On réalise des mesures qui permettent d'obtenir le graphe $[R_1] = f(t)$.
2. On en déduit des couples de valeurs de $[R_1]$, $d[R_1]/dt$. (c'est-à-dire v à ν_1 près)
3. On applique la **méthode différentielle** : tracé de $\ln(d[R_1]/dt)$ en fonction de $\ln([R_1])$.
4. Si le nuage de point obtenu est une droite, alors sa pente est la valeur de n_1 .
5. On prend pour valeur de n_1 l'entier le plus proche (en pratique 0, 1 ou 2).

Si la méthode différentielle a abouti, on poursuit l'étude pour fixer la valeur de k_{app} . Sinon, la réaction n'admet pas d'ordre partiel par rapport à R_1 et on arrête cette étude.

On poursuit l'étude par la méthode intégrale ? Alors on intègre l'équation différentielle suivante : $d[R_1]/dt = \nu_1 k_{app} [R_1]^{n_1}$, avec $\nu_1 < 0$ et $n_1 = 0, 1$ ou 2 .

Ceci donne après **séparation des variables** : $d[R_1]/[R_1]^{n_1} = \nu_1 k_{app} dt$.

Si $n_1 = 0$ la solution est $[R_1] = [R_1]_{initiale} + \nu_1 k_{app} t$, et l'on trace $[R_1] = f(t)$ dont la pente (négative) est $\nu_1 k_{app}$

Si $n_1 = 1$ la solution est $\ln([R_1]) = \ln([R_1]_{initiale}) + \nu_1 k_{app} t$, et l'on trace $\ln([R_1]) = f(t)$ dont la pente (négative) est $\nu_1 k_{app}$

Si $n_1 = 2$ la solution est $1/[R_1] = 1/[R_1]_{initiale} - \nu_1 k_{app} t$, et l'on trace $1/[R_1] = f(t)$ dont la pente (positive) est $-\nu_1 k_{app}$.

Etude de l'ordre global.

Soit on procède à l'étude de tous les ordres partiels, et si ils existent, l'ordre global en est la somme, soit on se place en stoechiométrie. Alors, quelque soit t ; $[R_1]/\nu_1 = [R_2]/\nu_2 = [R_3]/\nu_3$.

La relation étudiée devient : $v = k [R_1]^n * (\nu_2/\nu_1)^{n_2} * (\nu_3/\nu_1)^{n_3}$, avec $n = n_1 + n_2 + n_3$.

On est alors ramené à l'algorithme d'étude d'un ordre partiel !

Dimension de la constante de vitesse :

v a la dimension $\text{mol L}^{-3} \text{T}^{-1}$ (par exemple $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Si $v = k C^n$, C ayant la dimension mol L^{-3} , k est en $\text{mol}^{1-n} \text{L}^{3n-3} \text{T}^{-1}$

Clairement si $n = 1$, k a la dimension T^{-1} , si $n=0$, k a la dimension $\text{mol L}^{-3} \text{T}^{-1}$ et si $n=2$, k a la dimension $\text{mol}^{-1} \text{L}^3 \text{T}^{-1}$.