

CHAPITRE VI. CINÉTIQUE CHIMIQUE – PARTIE 2.

CINÉTIQUE FORMELLE : DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'ORDRE

Préambule/Objectifs

Maintenant que les bases théoriques (bien que limitées) sont disponibles, analysons ce qui se passe dans des cas simples.

Quelles sont les relations mathématiques qui traduisent les vitesses des réactions d'ordre simple?

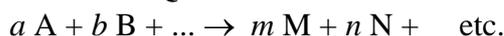
Objectifs spécifiques

- Comprendre la différence entre les formes différentielles et intégrales des expressions de vitesse.
- Comprendre l'utilité d'avoir les différentes cinétiques (ordre) sous formes intégrées.
- Être capable d'intégrer les expressions simples des formes différentielles.
- Avoir un aperçu des différentes approches théoriques et expérimentales de la détermination de l'ordre d'une réaction.

INTRODUCTION

On peut diversement classer les réactions chimiques. Une façon très intéressante est celle de l'ordre. En effet cette notion, on l'a déjà vu au début, permet d'avoir éventuellement accès au mécanisme réactionnel; en tout cas de le préciser.

1. SOIT DONC UNE REACTION CHIMIQUE ELEMENTAIRE :



Réaction dont la vitesse est v . v peut être mesuré : $v = -dn_A/dt$, ou $v = +dn_M/dt$

Selon la [loi de VAN'T HOFF](#) et pourvu que la réaction soit élémentaire :

$$3.1 \quad v = k_{\text{exp}} [A]^a [B]^b \dots \text{ etc.}$$

ou encore :
$$v = k_{\text{exp}} [A]^a [B]^b \dots \text{ etc.}$$

L'ordre global est tel que : $\sigma = a + b + \dots$ etc. Puisque la réaction est élémentaire, l'ordre global est aussi la molécularité de la réaction. Les ordres partiels sont aussi les coefficients stœchiométriques de la réaction. On aura ainsi des réactions mono, bi, tri moléculaires.

L'expérience montre que l'on n'a jamais de réaction d'ordre global supérieur à 3.

2. SI LA REACTION N'EST PAS ELEMENTAIRE :

$$v = k_{\text{exp}} [A]^\alpha [B]^\beta \dots \text{ etc. Avec } \alpha \neq a, \beta \neq b, \dots$$

De plus, α, β, \dots ne sont pas nécessairement entiers, positifs, ... Ils peuvent être tout aussi bien négatifs, fractionnaires, ... ([Voir le chapitre 1](#)).

3. VITESSE DE REACTION DE PREMIER ORDRE

Considérons la réaction d'ordre 1 du type : $A \rightarrow B + C$

Par définition :

$$v = k_{\text{exp}} [A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

La résolution de cette équation différentielle est simple. Cette équation peut se réécrire, en séparant de part et d'autre du signe égal chacune des deux variables indépendantes que sont le temps t et la concentration $[A]$, de la manière suivante : $-\frac{d[A]}{[A]} = k_{\text{exp}} dt$

En intégrant, on obtient :

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k_{\text{exp}} \int_0^t dt \quad \text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = k_{\text{exp}} t + \text{constante.}$$

Si à $t = 0$, $[A] = [A]_0$, constante =

$$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]_0} = 0$$

Donc,

$$3.2 \quad \text{Ln} [A] = \text{Ln} [A]_0 - k_{\text{exp}} t$$

Ou encore, en transformant le logarithme népérien en logarithme décimal :

$$3.3 \quad \log [A] = \log [A]_0 - \frac{k_{\text{exp}} t}{2,303}$$

Si a est la concentration du réactif A au [temps initial](#), $t = 0$, et $a - x$ la concentration au temps t , on obtient :

$$3.4 \quad k_{\text{exp}} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \text{Ln} \frac{a}{a-x}$$

Cette expression est l'équivalent de l'équation intégrée suivante : 3.5

$$a - x = A e^{-k_{\text{exp}} t}$$

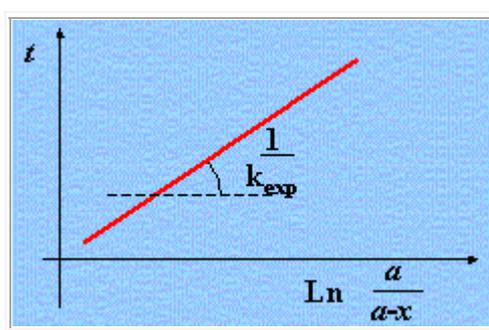


Figure 3.1. Représentation graphique de la cinétique d'une réaction d'ordre 1.

La figure 3.1 montre la variation de t en fonction du logarithme du rapport $a / a-x$. k_{exp} s'exprime comme l'inverse d'un temps : voir formule 2.4. Il s'exprimera donc en seconde⁻¹, minute⁻¹,... tout comme le facteur pré-exponentiel A . De ce fait, A est aussi appelé le *facteur de fréquence*. Ce n'est pas une figure de style. En effet, dans le cas de certaine réaction de fragmentation de liaison, on remarque que k_{exp} peut avoir une valeur de 10^{13} s^{-1} . C'est en effet l'ordre de grandeur de la fréquence de vibration longitudinale des liaisons.

On peut définir le [temps de demi-réaction](#). C'est le temps nécessaire au bout duquel la moitié des réactifs ont été transformés. On l'appelle encore le temps de demi-vie dans le cas des réactions nucléaires.

$$3.6 \quad t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \log (1/2) = \frac{0,693}{k_{\text{exp}}} = t_{1/2}$$

3.1. Particularités des réactions d'ordre 1

- 1- Pour toutes les réactions du 1^{ère} ordre, le temps de demi réaction est constant à température constante quelle que soit la quantité de réactifs ou de ses concentrations initiales ;
- 2- La détermination de la constante de vitesse de la réaction est indépendante de la concentration initiale a . Ce n'est pas immédiatement apparent à la lecture de l'équation [3.4]. Cela est plus évident à partir de la figure 3.1. La variation de la concentration initiale déplace horizontalement la droite $t = f[\text{Ln}(a - x)]$, la pente à cette droite ne changeant pas avec la variation de a . On peut donc obtenir la constante de vitesse sans connaître les conditions initiales. De manière similaire, si dans une série d'expériences, la constante de vitesse ne change pas avec la variation de la concentration initiale, le système réactionnel en est un d'ordre 1.

3.2. Quelques formes alternatives de l'expression de vitesse

On peut bien entendu exprimer l'expression de vitesse non pas en fonction de la concentration instantanée du réactif A, $[A]_t$, mais du produit B.

$$[A]_t = a e^{-k t}$$

i- Dans le cas de la stœchiométrie $A \rightarrow B$,

$$\begin{aligned}
 [A]_0 &= [A]_t + [B]_t = a = [B]_{t=\infty} \\
 a - [B]_t &= [A]_t = a e^{-kt} \\
 [B]_t &= a e^{-kt} - a = a(1 - e^{-kt}) \\
 [B]_t &= a(1 - e^{-kt})
 \end{aligned}$$

ii- Dans le cas de la stœchiométrie $2A \rightarrow B$, la concentration initiale de A, a, s'écrit :

$$a = [A] + 2[B] = 2[B]_{t=\infty}$$

La vitesse de disparition de A est égale à deux fois la vitesse de la réaction. Par conséquent,

$$-d[A]/dt = 2k[A]$$

En intégrant cette équation (après en avoir séparé les variables), on obtient :

$$\begin{aligned}
 [A] &= a e^{-2kt} \\
 (a - 2[B]) / a &= e^{-kt} \\
 \text{Ln} \frac{a - 2[B]}{a} &= \text{Ln} \left(1 - \frac{2[B]}{a} \right) = -2kt
 \end{aligned}$$

iii- Dans le cas de la stœchiométrie générale $m A \rightarrow n B$, une démonstration similaire à la précédente montrerait que

$$\text{Ln} \left(1 - \frac{m[B]}{n a} \right) = -m 2 k t$$

Quelques exemples :

- Décomposition des radioéléments
- Quelques réactions en phase gazeuse
 $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$.
- Comme on le verra plus tard, de nombreuses réactions de pseudo 1^{er} ordre
- C'est le cas de beaucoup de réactions en solution diluée.

4. REACTIONS D'ORDRE ZERO

Une réaction $A \rightarrow B + C$ peut être d'ordre nul. Par définition,

$$v = k_{\text{exp}} (a - x)^0 = k_{\text{exp}} = -\frac{d[A]}{dt} : \text{forme différentielle.}$$

En intégrant, il vient :

$$\int_a^{a-x} da = -k_{\text{exp}} \int dt \Rightarrow (a - x) - a = -k_{\text{exp}} t.$$

$$k_{\text{exp}} = \frac{x}{t}$$

et

$$t_{1/2} = \frac{a}{2 k_{\text{exp}}}$$

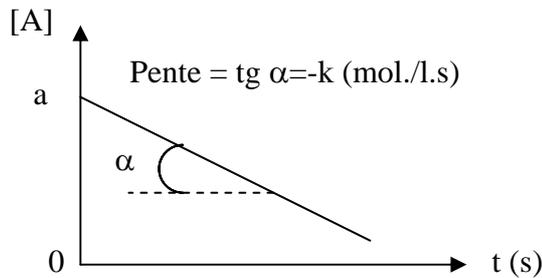
Unité de k_{exp} : c'est l'inverse d'un temps fois une concentration.

Par exemples :

- Décomposition de certaines molécules sous l'effet de la lumière ;
- De nombreuses réactions enzymatiques ;
- Cas de la décomposition de N_2O_5 en présence du solide ($\text{N}_2\text{O}_{5(\text{solide})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{gaz})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{gaz})}$) ; vitesse : $v=k$

Ce dernier cas est révélateur. En effet, il arrive que la décomposition se fait en phase gazeuse. Il en résulte une diminution de la pression partielle du pentoxyde d'azote. Celle-ci est immédiatement restaurée par sublimation du solide. On pourrait donc croire que la réaction est d'ordre zéro. En fait, expérimentalement on mesure seulement la vitesse de sublimation et non la vitesse de réaction chimique. En d'autres termes, c'est le processus physique qui gouverne la cinétique globale. La même situation s'observe dans le cas des réactions photochimiques. Ici, c'est le débit de lumière dans le réacteur qui conditionne le degré d'avancement de la réaction.

- Le graphe $[A]=f(t)$ est droite.



5. LOI DE VITESSE POUR UNE REACTION EQUILIBREE

Dans le cas d'une réaction incomplète, la réaction directe (sens 1) est limitée par la réaction inverse (sens 2). Au bout d'un certain temps, il s'établit un équilibre chimique. Considérons l'équilibre : $A \xrightleftharpoons[2]{1} B$ où la réaction directe (1) et la réaction inverse (2) sont du premier ordre. On peut dresser le bilan de matière suivant :

Instant	$A \xrightleftharpoons[2]{1} B$	
t=0	$[A]_0 = a$	$[B]_0 = 0$
t	$[A] = a - x$	$[B] = x$
t _{équilibre}	$[A]_{\text{éq}} = a - x_{\text{éq}}$	$[A]_{\text{éq}} = x_{\text{éq}}$

On définit :

- $V_1 = k_1[A]$: vitesse de la réaction directe (sens 1)
- $V_2 = k_2[B]$: vitesse de la réaction inverse (sens 2)

La vitesse globale de la réaction s'écrit : $v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$, soit $v = -\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$,

ou bien $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x)$1. A l'équilibre la vitesse globale s'annule on peut écrire

$v = v_1 - v_2 = k_{\text{éq}}[A] - k_{\text{éq}}[B] = 0$, soit : $k_1(a - x_{\text{éq}}) - k_2 x_{\text{éq}} = 0$.2. ; (1-2) donne : $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_{\text{éq}} - x)$; on

posons $y = x_{\text{éq}} - x$, on obtient : $\frac{dy}{dt} = -(k_1 + k_2)y$.3.

Cette équation différentielle obtenue pour une réaction équilibrée peut être traitée analytiquement comme une réaction d'ordre 1.

L'intégration de l'équation 3 entre l'instant t=0 et t quelconque donne :

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{y} = -\int_0^t (k_1 + k_2) dt = \ln \frac{y}{y_0} = -(k_1 + k_2)t \Rightarrow \ln \left(\frac{x_{\text{éq}} - x}{x_{\text{éq}}} \right) = -(k_1 + k_2)t \quad 4.$$

Cette équation est analogue à celle trouvée pour une réaction complète d'ordre 1 : ,

$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = \ln \frac{(a-x)}{a} = -kt$, la somme $k_1 + k_2$ joue le rôle de la constante k et $x_{\text{éq}}$, le rôle de la concentration

initiale a. on peut calculer k_1 et k_2 à partir des relations : $-\frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_{\text{éq}} - x}{x_{\text{éq}}} \right) = (k_1 + k_2)$ (étude cinétique).

$k_c = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{(x_{\text{éq}})}{a - x_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_2}$ (Donnée thermodynamique). Remarque : dans le cas d'une réaction complète

(totale dans le sens 1), on a : $k_1 \gg k_2$ ou bien $k_c \gg 1$.

6. DEGENERESCENCE D'ORDRE

On distingue deux cas :

- Soit la réaction $A + B \rightarrow M$. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = k_{\text{exp}} (a - x) (b - x)$$

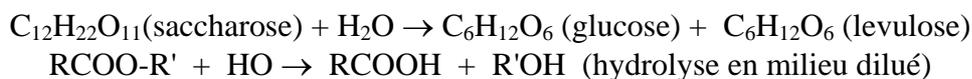
Supposons que la concentration d'un réactif soit beaucoup plus importante que celle de l'autre : $[A] \ll [B]$. Au cours de la réaction, la concentration du réactif B va demeurer à peu près constante de telle sorte que l'équation de vitesse peut maintenant s'écrire :

$$v = k'(a - x), \quad k' \text{ est appelée constante apparente.}$$

On dit qu'il y a *dégénérescence d'ordre*. Une réaction d'ordre n devient d'ordre n - 1 à cause des conditions expérimentales, à cause des concentrations ou des quantités initiales de réactifs. La valeur n - 1

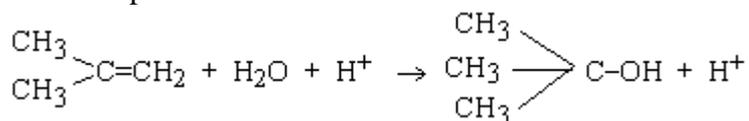
est aussi appelée *ordre observé* ou encore *ordre apparent*. C'est bien évidemment le cas des réactions très diluées dans lesquelles le solvant est un réactif. On appellera ces réactions de pseudo ordre $n - 1$. On aura par exemple des réactions pseudo -mono moléculaires, bi moléculaires,... Cette méthode d'isolement de la concentration d'un réactif est aussi appelée la méthode d'OSWALD.

Par exemple :



- Cas des réactions où l'un des réactifs est régénéré dans la réaction.

Par exemple :



La vitesse de réaction s'écrit : $v = k_{\text{exp}} [\text{isobutène}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+]$

Comme la concentration d'ions H^+ reste constante, elle peut être intégrée dans la constante k_{exp} et

$$v = k' [\text{isobutène}] [\text{H}_2\text{O}]$$

7. DETERMINATION DE L'ORDRE

Il existe plusieurs méthodes. La première façon découle des paragraphes précédents. On procède par intégration. Il existe au moins deux méthodes pour ce faire.

7.1 Une première méthode graphique

On trace la variable t en fonction d'une combinaison convenable des concentrations (voir les figures précédentes). Quand on a trouvé la bonne droite, on peut alors conclure quant à l'ordre. Par exemple, on essaie de voir si la valeur de $t_{1/2}$ demeure constante dans le domaine expérimental considéré.

Le tableau suivant résume les propriétés déjà observées de la valeur du temps de demi-réaction ainsi que certaines propriétés de k_{exp} .

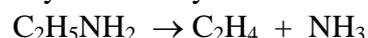
Ordre de la réaction	$t_{1/2}$	k_{exp}	Unité de k_{exp}	Remarques
0	$a / (2 k_{\text{exp}})$	x / t	$[x] [\text{temps}]^{-1}$	
1	$0,693 / k_{\text{exp}}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}$	$[\text{temps}]^{-1}$	$t_{1/2}$ est indépendant de a

7.2- Une deuxième méthode est numérique (avec plusieurs variantes)

a- Une variante simple

On calcule la constante de réaction en supposant que la réaction est successivement d'ordre 1, 2 et 3 (exp équation 3.4). Lorsque l'on trouve une constante réellement constante, on en déduit alors l'ordre de la réaction.

Exemple : soit la réaction de pyrolyse de l'éthylamine à 500 °C (tableau 3.2) :



Sous une pression initiale de 55 mm de Hg

Tableau 3.2. Décomposition thermique de l'éthylamine.

t (min)	P (Torr)	α	$10^2 k_1$ (min^{-1})	$10^3 k_2$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)	$10^4 k_3$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-2}$)
0	55	0	--	--	--
1	60	0,090	9,53	1,82	0,35
2	64	0,163	8,95	1,78	0,36
4	72	0,309	9,24	2,03	0,45
8	84	0,527	9,37	2,54	0,72
10	80	0,618	0,62	2,04	0,97
20	102	0,854	9,63	5,34	3,82

30	107	0,945	9,70	10,51	18,5
40	108,5	0,972	9,01	16,21	55,5
t_{∞} = temps infini	110	-	-	-	-

En définissant α comme étant la proportion de l'éthylamine qui a réagi au temps t , α est lié à la pression P par la relation suivante :

$$\alpha = (P - P_0) / P_0$$

Tableau 3.3. Bilans de matière.

Bilans :	Éthylamine	Éthylène	Ammoniac	Total
$t = 0$	P_0	0	0	P
$t = t$	$P_0 - \alpha P_0$	αP_0	αP_0	$P = P_0 (1 + \alpha)$
$t = \infty$ *	0	P_0	P_0	$2 P_0 = 110 \text{ Torr}$

* : $t = \infty$ correspond à un temps infini.

On voit nettement que la constante reste constante dans la supposition d'une réaction d'ordre 1. En faisant la moyenne appropriée, on trouve: $k_1 = 0,0938$ ($\sigma = 0,0028$) min^{-1} .

b- Une variante appropriée à certaines situations : la méthode de GUGGENHEIM

La méthode précédente fait l'hypothèse que l'on connaisse les valeurs au temps $t = 0$ et au temps $t = \infty$ de la propriété physique que l'on utilise pour suivre le déroulement de la réaction. Cela n'est pas toujours le cas. Soit P cette propriété. Pour une réaction d'ordre 1, cette propriété obéit à la relation suivante (voir l'équation 3.2) :

$$(P_{\infty} - P) = (P_{\infty} - P_0) e^{-kt}$$

Les valeurs de la propriété physique au temps initial et au temps final sont données par P_0 et P_{∞} ; k est la constante de vitesse de la réaction. Supposons que les mesures de P sont effectuées au temps $t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, \dots, t_n$ et qu'une seconde série de mesures soit réalisée au temps $t + \Delta t$, c'est-à-dire à $t_1 + \Delta t, t_2 + \Delta t, t_3 + \Delta t, t_4 + \Delta t, t_5 + \Delta t, \dots, t_n + \Delta t$ (Δt est constant). On obtiendra ainsi :

$$3.14 \quad (P_{\infty} - P_n) = (P_{\infty} - P_0) e^{-k t_n}$$

et

$$3.15 \quad (P_{\infty} - P_{n'}) = (P_{\infty} - P_0) e^{-(k t_n + k \Delta t)}$$

En soustrayant ces deux équations, on obtient la relation suivante :

$$(P_{\infty} - P_n) - (P_{\infty} - P_{n'}) = (P_{\infty} - P_0) e^{-k \Delta t} - (P_{\infty} - P_0) e^{-k t_n} e^{+k \Delta t}$$

$$P_{n'} - P_n = (P_{\infty} - P_0) [1 - e^{-k \Delta t}] e^{-k \Delta t}$$

Ou encore en prenant le logarithme de cette relation :

$$\text{Ln} (P_{n'} - P_n) = \text{Ln} (P_{\infty} - P_0) + \text{Ln} [1 - e^{-k \Delta t}] - k t_n$$

Pour une série de mesures, P_{∞} , P_n et Δt sont des valeurs constantes. Donc, la courbe $\text{Ln} (P_{n'} - P_n)$ en fonction du temps t est une droite dont l'ordonnée à l'origine est : $\text{Ln} (P_{\infty} - P_0) + \text{Ln} [1 - e^{-k \Delta t}]$ et la pente égale à $-k$.

La méthode de GUGGENHEIM permet donc d'obtenir la constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1 lorsque l'on ne connaît pas les valeurs initiale et finale de la propriété physique qui sert à suivre la réaction. Cela arrive lorsque, par exemple, le démarrage de la réaction requiert une opération expérimentale qui entraîne une incertitude importante sur la valeur de t_0 . La réaction demande par exemple, un temps relativement long pour arriver à complétion.

Une formulation différente mais très apparentée à cette méthode a été proposée indépendamment par KEZDY et SWINBOURNE. En divisant l'équation 3.14 par l'équation 3.15, on obtient :

$$\frac{(P_{\infty} - P_n)}{(P_{\infty} - P_n')} = \frac{(P_{\infty} - P_0)}{(P_{\infty} - P_0)} \frac{e^{-kt_n}}{e^{-kt_n} e^{-k\Delta t}}$$

$$\frac{(P_{\infty} - P_n)}{(P_{\infty} - P_n')} = e^{+k\Delta t}$$

$$P_n - P_{\infty} = (P_n' - P_{\infty}) e^{+k\Delta t}$$

et $P_n = P_{\infty} (1 + e^{+k\Delta t}) + P_n' e^{+k\Delta t}$

Cette dernière relation montre que l'on trace la droite P_n en fonction de P_n' , on obtient une droite. Le logarithme de la pente permet d'obtenir la constante de vitesse k . De plus lorsque t atteint la valeur infinie, t_{∞} ,

$$P_n = P_n' = P, P_n = P_n' = P_{\infty}$$

Donc, P_{∞} est le point où les valeurs P_n et P_n' ont la même valeur.

7.3- Une troisième méthode consiste à calculer les temps de demi-réaction selon la formule 3.6,

Exemple : Les temps de demi-réaction de la décomposition de l'acétone ont été mesurés à 601 °C :

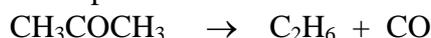


Tableau 3.4. Décomposition thermique de l'acétone à 601 °C.

a (mm de Hg)	98	192	230	296	362
$t_{1/2}$ (s)	86	78	85	80	77

$$t_{1/2} = 0,69 / k = 81 \text{ s} \Rightarrow k = 0,0085 \text{ s}^{-1}$$

7.4. Méthode basée sur les variations de temps

Une variante de cette méthode est basée sur le concept que le temps requis pour réduire la concentration de moitié ou des trois-quarts contient l'information sur l'ordre de la réaction. Ainsi le rapport du temps requis pour réduire la concentration du constituant A de moitié sur le temps requis pour réduire la concentration du même constituant de 75 % prend les valeurs indiquées dans le tableau qui suit :

Tableau 3.5. Variation du rapport $t_{3/4} / t_{1/2}$ avec l'ordre de la réaction.

Ordre de la réaction	Rapport $t_{3/4} / t_{1/2}$
0	1,5
1	Ln 2

7.4- Une quatrième méthode est dite différentielle ou encore par différence

Supposons que l'équation de vitesse puisse se mettre sous la forme :

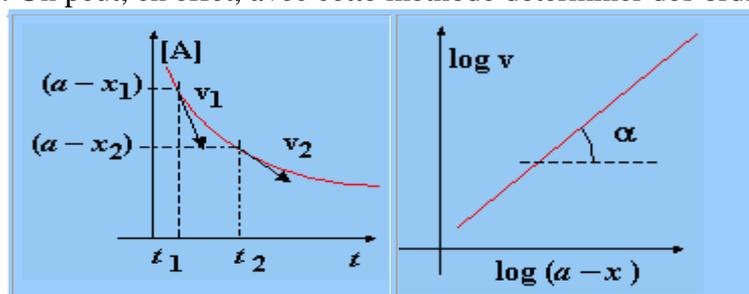
$$v_1 = k (a - x_1)^{\alpha} \text{ à } t_1 \quad \text{ou encore : } \log v_1 = \log k + \alpha \log (a - x_1) \text{ et}$$

$$v_2 = k (a - x_2)^{\alpha} \text{ à } t_2 \quad \text{ou encore : } \log v_2 = \log k + \alpha \log (a - x_2)$$

Donc,

$$\text{et } \Rightarrow \alpha = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log (a - x_2) - \log (a - x_1)}$$

Cette méthode est intéressante, car elle ne limite pas la détermination de l'ordre aux seules réactions d'ordre entier. On peut, en effet, avec cette méthode déterminer des ordres fractionnaires.



Figures 3.5. et 3.6. Représentations graphiques de la méthode différentielle de la détermination de l'ordre.

Remarques :

L'équation générale de vitesse : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ peut être ramenée, grâce au choix des conditions initiales, sous la forme : $v = k[A]^q$ avec : $q = \alpha + \beta$ soit : $\ln v = \ln k + q \ln [A]$.

Le graphe $\ln v = f(\ln [A])$ donne une droite si la réaction admet un ordre q . Cette méthode s'applique aussi pour déterminer la vitesse initiale : $v_0 = k[A]_0^q$.

En faisant varier la concentration initiale $[A]_0$ pour différentes expériences on peut tracer le graphe $\ln v_0 = f(\ln [A]_0)$ (méthode des vitesses initiales).

8. D'AUTRES METHODES EXPERIMENTALES

Un élément important qui doit guider l'expérimentateur dans le choix de la méthode qu'il utilisera pour mesurer une vitesse de réaction est l'échelle de temps avec laquelle il devra compter. Cela tombe naturellement sous le sens, il ne saura pas mesurer une vitesse de réaction qui s'effectue en une microseconde ou moins avec un bon vieux chronomètre à main ! Il devra donc adapter ou choisir une méthode expérimentale en accord avec la rapidité de la réaction.

8.1- Les méthodes de relaxation

Ces méthodes sont utilisées pour l'étude de réactions rapides. Elles consistent à mesurer la vitesse à laquelle un système chimique dont on perturbe l'équilibre s'approche d'un nouvel équilibre. La perturbation de l'équilibre peut être induite de différentes façons :

- Saut de température : cette technique consiste à élever très rapidement la température du système réactionnel. On peut y arriver en faisant passer soudainement un très fort courant électrique à travers la solution.
- Saut de pression : cette technique implique une variation instantanée de la pression à laquelle est soumis le système.
- Champ électrique pulsé : dans ce cas, l'équilibre est perturbé par les effets de dissociation du champ qui produit un accroissement des constantes de dissociation des électrolytes faibles soumis à son influence. Le champ électrique appliqué doit être très grand : de l'ordre de 10^5 V/cm.

Le choix de la technique de perturbation utilisée se fait en considérant la nature du système étudié. Il faut cependant préciser que la perturbation doit être très courte, c'est-à-dire, qu'elle doit presque instantanément déplacer le système de sa position d'équilibre. Cette condition limite donc le nombre de techniques disponibles pour réaliser la perturbation. Considérons un système chimique simple à l'équilibre du type : $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$; k et k' sont des constantes d'équilibres du premier ordre. Si on pose qu'au début de la réaction on est en présence du réactif A seulement, alors la concentration initiale du réactif A sera a et celle du produit B sera 0. Après un certain temps t , la concentration de A sera $a - x$ si on suppose que celle de B est au même moment égale à x . La vitesse de la réaction directe, c'est-à-dire, la vitesse de disparition de A s'il n'y avait pas de réaction inverse, est égale à $k(a - x)$. De façon analogue, la vitesse de la réaction inverse, c'est-à-dire, la vitesse de régénération de A si on ne considère pas la réaction directe, est égale à $k'x$. La vitesse nette de transformation de A ou de production de B sera à tout instant la différence entre la vitesse de la réaction directe et la vitesse de la réaction inverse :

$$[A] \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x$$

Ou encore à l'équilibre :

$$[B] \quad k(a-x_e) = k'x_e$$

a est la concentration initiale de l'espèce A, x la concentration de B à tout instant et x_e la concentration de B à l'équilibre. Si, par une des techniques mentionnées, le système est déplacé presque instantanément, les concentrations des espèces A et B vont évoluer vers de nouvelles valeurs d'équilibre. Alors, à condition que le déplacement original soit petit par rapport à la quantité de l'espèce présente en plus basse concentration, la vitesse de retour vers le nouvel équilibre est directement proportionnelle, à tout instant, à l'écart Δx qui sépare le système de ce nouvel équilibre (voir figure 3.8).

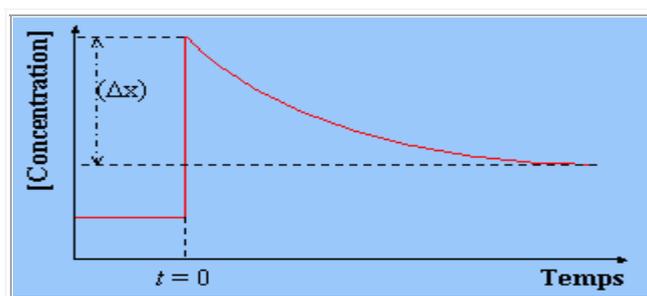


Figure 3.8. Schématisation d'une perturbation sur un système à l'équilibre.

Si on pose

$$[\text{C}] \quad \Delta x = x - x_e$$

$$\text{Alors :} \quad d(\Delta x) / dt = dx / dt$$

D'après l'équation [A], on peut écrire:

$$d(\Delta x) / dt = k(a - x) - k'x$$

Cette relation se réarrange simplement :

$$[\text{D}] \quad d(\Delta x) / dt = k a - (k + k')x$$

Ce qui donne, d'après l'équation [C]

$$[\text{E}] \quad d(\Delta x) / dt = k a - (k + k')(x_e + \Delta x)$$

À partir des équations [B] et [E], on trouve :

$$d(\Delta x) / dt = -(k + k') \Delta x$$

Si on pose $(\Delta x)_0$ comme étant la valeur de Δx due à la perturbation, c'est-à-dire, au temps 0, alors cette équation peut être intégrée ainsi :

$$\text{Ce qui donne après intégration, l'équation [F] :} \quad \int_{(\Delta x)_0}^{\Delta x} \frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = - \int_{t=0}^t (k + k') dt$$

Au moment où,

$$\text{Ln} \left(\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} \right) = (k + k') t$$

$$\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = e$$

Le temps est défini comme le temps de relaxation τ . Alors, l'équation [F] donne : $(k + k')\tau = 1$ ou encore

$$\tau = (k + k')^{-1}$$

L'équation [F] montre donc que, dans le cas d'une perturbation instantanée, la décroissance de la perturbation est exponentielle. Cette particularité a donc permis la définition de τ comme étant le temps auquel l'écart, Δx , du système de l'équilibre vers lequel il tend, est égal à une certaine fraction ($1/e$) de l'écart total de l'équilibre, $(\Delta x)_0$ dû à la perturbation. La mesure de τ ainsi définie permet alors de déterminer k et k' si la concentration à l'équilibre de B, x_e , est mesurée et si on connaît la constante d'équilibre du système. Les temps de relaxation étant très courts, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} seconde, les méthodes de mesure des concentrations des espèces chimiques impliquées doivent être très rapides. De plus, l'utilisation des méthodes de relaxation est restreinte aux systèmes réversibles.

Remarques :

- Les réactions d'ordre (n) simple se traduisent par des relations mathématiques simples, où l'ordre joue un rôle important.
- Les constantes de vitesse s'expriment comme l'inverse d'un temps (exemple : s^{-1}) fois l'inverse de la concentration à la puissance $n - 1$.
- Les vitesses de réaction d'ordre 1 sont indépendantes des concentrations des réactifs et ont un temps de demi-vie constant.