

TP 2 Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction

I- Partie théorique

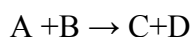
I.1- Objet de la cinétique chimique

La cinétique chimique étudie les vitesses et les mécanismes des réactions.

I.2- Vitesse d'une réaction

La vitesse de la réaction est égale à la variation de la concentration des réactifs ou des produits par unité de temps.

Soit la réaction :



La vitesse de cette réaction à tout instant est :

$$V = - d[A]/dt = d[B]/dt = dC/dt = dD/dt$$

La vitesse de disparition des réactifs est comptée négativement (-) et la vitesse d'apparition des produits est comptée positivement (+). Elles sont égales en valeur absolue.

I.3- Facteurs influençant la vitesse de la réaction

La vitesse de la réaction dépend de :

* la nature des réactifs ;

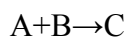
* la concentration des réactifs ;

* la température ;

* la présence du catalyseur.

La vitesse d'une réaction chimique est directement proportionnelle au produit des concentrations des réactifs.

Soit la réaction élémentaire :



Avec $V = k [A] [B]$

[A] : concentration de A en mole l⁻¹

V : vitesse la réaction en mol l⁻¹s⁻¹

[B] : concentration de B en mole l⁻¹

k : constante de vitesse en l mol⁻¹ s⁻¹

Si [A] = [B] = 1 mole l⁻¹ donc V = k

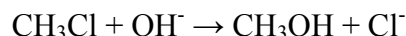
Il en résulte que la constante de vitesse est égale à la vitesse de la réaction lorsque les concentrations des réactifs sont égales à 1 mole l⁻¹.

I.4- Classification des réactions chimiques

- Réaction élémentaire

C'est une réaction qui ne peut pas être décomposée en processus plus simple.

Exemple :



- Réaction complexe

Réaction qui peut se décomposer en plusieurs réactions élémentaires

I.5- Molécularité d'une réaction

Elle correspond au nombre de particules qui participent effectivement à la réaction. Elle est indiquée par l'équation stœchiométrique.

Exemple :

Réaction mono moléculaire (molécularité=1)



Réaction bi moléculaire (molécularité=2)



I.6- Loi de vitesse, ordre d'une réaction

I.6.1- Loi de vitesse

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC$

L'équation de vitesse s'écrit : $V = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Avec : α est l'ordre partiel par rapport à l'élément A et β est l'ordre partiel par rapport à l'élément B

Dans le cas d'une réaction élémentaire l'ordre partiel est égal au coefficient stœchiométrique

I.6.2- Ordre d'une réaction

L'ordre de la réaction est la somme des exposants auxquels les concentrations des réactifs sont élevées dans la réaction de vitesse.

L'équation de vitesse s'écrit : $V = k [A]^\alpha [B]^\beta$, $\alpha + \beta$ est l'ordre global de la réaction

Remarque

Il ne faut pas confondre molécularité et ordre de la réaction ces deux valeurs sont égales seulement pour les réactions élémentaires

Exemple 1 :

Soit la réaction élémentaire



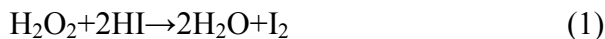
L'ordre partiel par rapport à $CH_3Cl = \alpha = 1$, ordre partiel par rapport à $OH^- = \beta = 1$

L'ordre global est égal à : $\alpha + \beta = 2$

La molécularité est égale à : 2

Exemple 2 :

Soit la réaction complexe



Elle résulte de 2 réactions élémentaires successives :



La réaction la plus lente impose sa vitesse à la réaction globale.

Donc la vitesse de la réaction 1 est celle de la réaction 2

$$V = k [H_2O_2] [HI] \dots \dots \dots \text{Ordre de la réaction} = 1 + 1 = 2$$

I.7- Détermination expérimentale l'ordre d'une réaction

Soit la réaction :



$$V = k [A]^{P_1} \cdot [B]^{P_2} \cdot [C]^{P_3} \dots [Z]$$

L'ordre global $P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$

P est la somme des ordres partiels.

Pour déterminer « P » expérimentalement, on détermine d'abord séparément chaque ordre partiel P_i de la réaction par rapport à chacun des constituants. Pour cela on fait en sorte que la concentration des autres constituants reste Constante sauf celle du constituant A_i . On utilisera par exemple un large excès des autres réactifs.

La vitesse de la réaction s'écrira alors :

$$V = k [A_i]^{P_i}$$

Les concentrations des autres réactifs en excès étant incluses dans la constante k.

Il y a deux méthodes expérimentales pour la détermination de l'ordre d'une réaction : méthode intégrale et méthode différentielle

Influence de la température sur la vitesse de la réaction

La vitesse de la réaction augmente avec la température. Cette dépendance est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-E/RT}$$

Avec

k : constante de vitesse,

E : énergie d'activation,

R : constante des gaz parfait.

On constate expérimentalement que $\ln k$ est proportionnel à $1/T$

II- Partie expérimentale

II.1- But

L'expérimentation comporte une partie :

1- Détermination de l'ordre d'une réaction en utilisant la méthode des vitesses initiales.

II.2- Matériels et réactifs

Burette étiquette H₂SO₄

H₂SO₄ 0,8 mole l⁻¹

Burette étiquetée H₂O

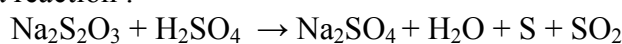
Na₂S₂O₃ 0,1 mole l⁻¹

Burette étiquetée Na₂S₂O₃

Eau distillée

II.3- Détermination de l'ordre de la réaction en utilisant la méthode des vitesses initiales

On détermine l'ordre de la réaction :



II.3.1- Principe

On Détermine les vitesses initiales pour différentes concentrations initiales de Na₂S₂O₃ grâce à la formation de la plus petite quantité de soufre qui va troubler le mélange. La température et la concentration de H₂SO₄ étant constantes.

On mesure le temps correspondant à la formation de cette quantité de soufre c.

$$V_0 = dc/dt = c_0/t_0$$

« c » est constante pour toutes les déterminations, elle représente aussi la quantité de Na₂S₂O₃ qui a réagi.

$$V_0 = k [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0^m$$

$$c/t = k [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0^m$$

$$-\log 1/t = -m \log [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 - \log k + \log c$$

On représente $-\log 1/t = f(-\log [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0)$ et on calcule m en mesurant la pente de la droite.

II.3.2- Mode opératoire

- Préparer 5 tubes à essai contenant la solution A (Na₂S₂O₃ 0,1 mole l⁻¹ + H₂O) en respectant les volumes donnés dans le tableau 1

- Préparer 5 tubes à essai contenant la solution B (H₂SO₄ 0,8 mole l⁻¹) en respectant les volumes donner dans le tableau 1

On mélange pour chaque cas A et B et on détermine avec un chronomètre le temps mis pour que la solution commence à devenir trouble pour chaque essai.

II.3.3- Calculs

a- Compléter le tableau suivant :

Tableau 1

		Volume à prendre				
		1er essai (ml)	2ème essai (ml)	3ème essai (ml)	4ème essai (ml)	5ème essai (ml)
Solution A	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1M	1	2	3	4	5
	H ₂ O	4	3	2	1	0
Solution B	H ₂ SO ₄ 0,8M	5	5	5	5	5
[Na ₂ S ₂ O ₃] ₀ (mole l ⁻¹)						
t (secondes)						
-Log 1/t						
-Log [Na ₂ S ₂ O ₃] ₀ (mole l ⁻¹)						

b- Tracer le graphe $-\log 1/t = f(-\log [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0)$.

c- Déterminer l'ordre de la réaction (ordre partiel par rapport à Na₂S₂O₃) et conclure.