

VITESSE DE RÉACTION

cours CC1 – J. Joubert

► Plan du cours

1. Notion de vitesse

- 1.1. Réacteurs
- 1.2. Vitesse de formation/vitesse de disparition
- 1.3. Vitesse globale

2. Influence des concentrations sur la vitesse

- 2.1. Données expérimentales
- 2.2. Lois de vitesse
- 2.3. Dégénérescence de l'ordre
- 2.4. Détermination de l'ordre : méthode différentielle de Van't Hoff
- 2.5. Détermination de l'ordre : méthode intégrale

3. Influence de la température sur la vitesse

- 3.1. Données expérimentales
- 3.2. Loi d'Arrhénius

► Compétences spécifiques

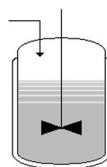
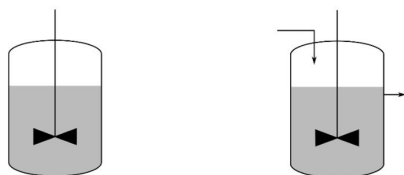
- Analyser l'influence d'un paramètre sur la vitesse de réaction.
- Relier la vitesse de réaction aux vitesses de formation ou de consommation d'un constituant physico-chimique.
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Écrire une loi de vitesse pour une réaction d'ordre donné.
- Évaluer une constante de vitesse à une température donnée.
- Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

1. Notion de vitesse

1.1. Réacteurs

Définition : un **réacteur** est une zone d'espace où a lieu une transformation chimique.

Plusieurs modèles de réacteurs :



Dans le cours CC1, on se limite au réacteur fermé parfaitement agité (batch), isochore et isotherme.

Le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) sera étudié dans le cours CC4.

Copyrighted free use, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1528809>

J. JOUBERT – COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

3

1.2. Vitesse de formation/vitesse de disparition

Définitions : Dans un réacteur fermé isochore où a lieu une transformation chimique, on définit :

- la **vitesse de formation** d'un produit

$$v_f =$$

unité : _____

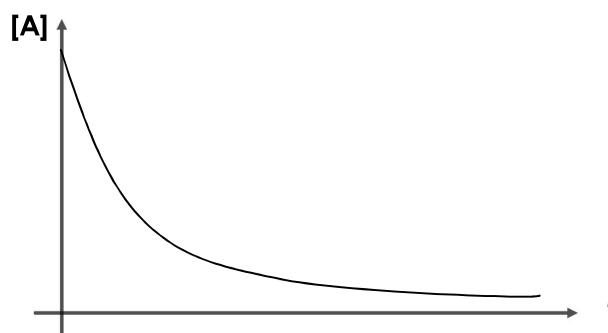
- la **vitesse de disparition** d'un réactif

$$v_d =$$

unité : _____

Remarque : les produits peuvent apparaître par plusieurs réactions et les réactifs peuvent disparaître par plusieurs réactions

Détermination graphique :



J. JOUBERT – COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

4

1.3. Vitesse globale

Définition : Lorsque la transformation est modélisée par une réaction unique,

$$0 = \sum_k \nu_k A_k$$

on définit la **vitesse globale** de réaction :

$$v =$$

unité : _____

Propriété :

$$v = \frac{1}{\nu_k} \frac{d[A_k]}{dt}$$

Démonstration :

Propriété :

Lorsque la transformation est modélisée par une équation de réaction unique

$$v = \frac{-\nu_d(\text{réactif}_k)}{\nu_{\text{réactif}_k}} = \frac{\nu_f(\text{produit}_k)}{\nu_{\text{produit}_k}}$$

2. Influence des concentrations sur la vitesse

2.1. Données expérimentales

Exemple : $2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})} = 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_{2(\text{aq})}$

Évolution de $v_{t=0}$ en fonction de $[\text{Fe}^{3+}]_0$

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mmol.L ⁻¹)	$v_{t=0}$ (μmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1,42	0,15
7,51	0,79
17,31	1,82
24,21	2,54

T = 25°C pour $[\text{I}^{-}]_0 = 3,45 \text{ mmol.L}^{-1}$

Dans cet exemple, il a été montré

$$v = \frac{k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^{-}]^2}{1 + k_2 [\text{Fe}^{3+}]}, \text{ avec } k_1 \text{ et } k_2 \text{ des constantes (à } T \text{ fixée)}$$

Propriété : en général, la vitesse dépend des concentrations des réactifs et des produits.

2.2. Lois de vitesse

Définition : on appelle **loi de vitesse** la relation entre la vitesse v et les concentrations des réactifs et produits $[A_k]$.

Exemple : $v = \frac{k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^{-}]^2}{1 + k_2 [\text{Fe}^{3+}]}$ est une loi de vitesse.

ATTENTION ! Il ne faut pas confondre **loi de vitesse** et **définition de vitesse**.

Remarque : souvent on ne connaît pas la loi de vitesse d'une réaction.

2.2. Lois de vitesse (suite)

Il existe des cas simples où la loi de vitesse s'écrit

$$v = k \prod_i [A_j]^{\beta_j}$$

avec

- ▶ A_j un réactif
- ▶ $\beta_j \in \mathbb{R}$, _____
- ▶ $k \in \mathbb{R}_+^*$, _____

Definition : on appelle ordre global la grandeur

$$\beta =$$

Remarque : l'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global.

Examples :

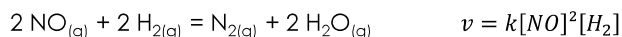
[illegible]

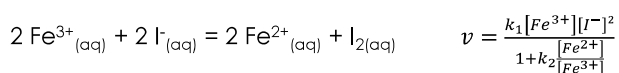
2.2. Lois de vitesse (suite)

Quand $\beta_j = |v_j|$, on dit que la réaction suit la **loi de Van't Hoff**.

Examples :

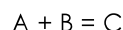






2.3. Dégénérescence de l'ordre

Si un constituant physico-chimique B est en **très large excès** dans le milieu, sa concentration est presque constante au cours de la transformation :



$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

$$[B] \approx [B]_0 \Rightarrow \underline{\hspace{10cm}}$$

Definition : k_{app} est appelée **constante de vitesse apparente**.

La vitesse ne dépend apparemment plus de $[B]$, c'est le phénomène de **dégénérescence de l'ordre**.

3. Influence de la température sur la vitesse

3.1. Données expérimentales

Propriété : en général la vitesse de réaction augmente quand la température augmente

Exemple : $2 \text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} = 4 \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

Évolution de k avec la température :

T (°C)	k (s ⁻¹)
25	$1,72 \cdot 10^{-5}$
35	$6,65 \cdot 10^{-5}$
55	$75,0 \cdot 10^{-5}$
65	$240 \cdot 10^{-5}$

Exceptions : pour les réactions avec les enzymes et les organismes vivants, il existe une température optimale.

3.2. Loi d'Arrhénius

Propriété :

$$k =$$

A : _____

E_a : _____

R : _____

T : _____

Ordre de grandeur : _____

L'énergie d'activation est l'énergie que doivent acquérir les réactifs pour pouvoir amorcer la réaction.

3.2. Loi d'Arrhénius (suite)

Écriture différentielle de la loi d'Arrhénius :

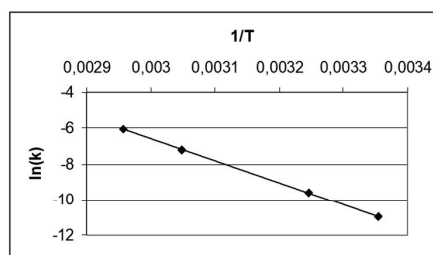
Définition : coefficient de température

$$\gamma(T) = \frac{k(T + 10)}{k(T)}$$

Remarque : pour beaucoup de réactions, $\gamma \approx 2$

Évaluation de E_a : on trace $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Exemple : $2 \text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} = 4 \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$



pende : _____

ordonnée à l'origine : _____

Remarque : en réalité, A dépend un peu de T .
L'évaluation de A est imprécise ($\pm 5\%$)