

VITESSE DE RÉACTION

cours CC1 – J. Joubert et Z.Chen

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

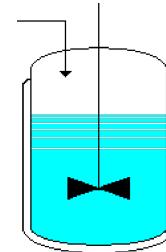
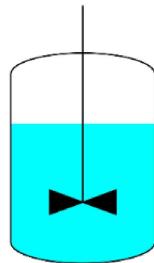
- ▶ Analyser l'influence d'un paramètre sur la vitesse de réaction.
- ▶ Relier la vitesse de réaction aux vitesses de formation ou de consommation d'un constituant physico-chimique.
- ▶ Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- ▶ Écrire une loi de vitesse pour une 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 :

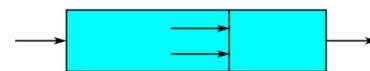
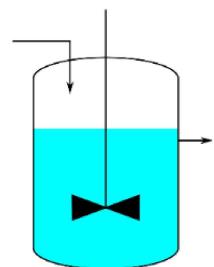


Copyrighted free use, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1528809>

COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

3

1.1. Réacteurs (suite)



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

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

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

COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

4

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 =

unité :

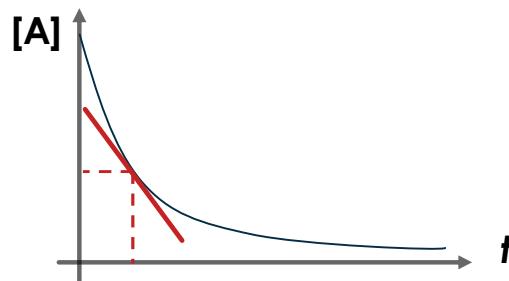
► la vitesse de disparition d'un réactif =

unité :

Remarque : les produits peuvent par plusieurs réactions et les réactifs peuvent par plusieurs réactions.

Détermination graphique :

En détectant $[A] = f(t)$, on peut évaluer $-v_d$ de A (un réactif), comme de la courbe.



COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

5

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 :

unité : _____

Propriété:

Remarque : Pour une certaine transformation, ξ est alors la vitesse globale est également

COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

6

1.3. Vitesse globale (suite)

Démonstration :

Propriété: Lorsque la transformation est modélisée par une équation de réaction unique

$$v = \frac{-v_d(\text{réactif}_k)}{v_{\text{réactif}_k}} = \frac{v_f(\text{produit}_k)}{v_{\text{produit}_k}}$$

COURS CC1 – 1. NOTION DE VITESSE

7

2. Influence des concentrations sur la vitesse

2.1. Données expérimentales

Exemple: $2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{I}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_2_{(\text{aq})}$

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

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

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

Dans cet exemple, il a été montré

$$v = \frac{k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-]^2}{1 + k_2 \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}}$$

des constantes (à T fixée).

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

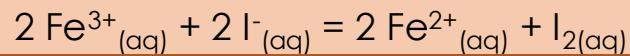
COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

8

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: $v = \frac{k_1 [Fe^{3+}] [I^-]^2}{1 + k_2 \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}}$ est une



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.

Remarque: si v est très grand, la . En général, la la **vitesse globale**. C'est utile pour une réaction.

COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

9

2.2. Lois de vitesse (suite)

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

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

avec

- ▶ A_j un réactif
- ▶ $\beta_j \in \mathbb{R}$, ordre partiel de A_j .
- ▶ $k \in \mathbb{R}_+^*$, constante de la vitesse.

Définition: on appelle **ordre global** la grandeur

$$\beta = \sum_j \beta_j$$

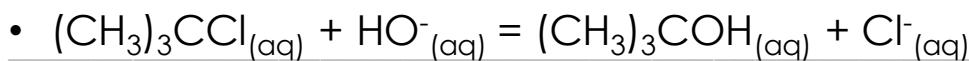
Remarque: l'unité de la constante de vitesse dépend de

COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

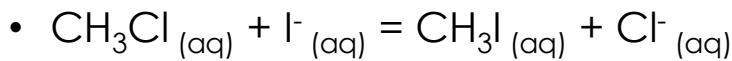
10

2.2. Lois de vitesse (suite)

Exemples:



$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$



$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{I}^-]$$



$$v = \frac{k_1[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2}{1 + k_2 \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}}$$

COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

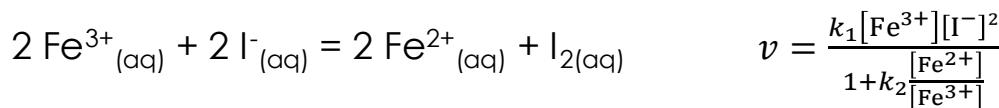
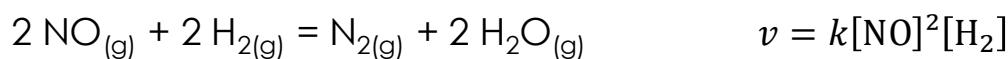
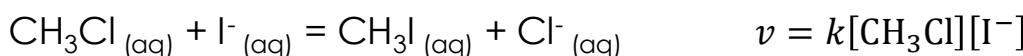
11

2.2. Lois de vitesse (suite)

Pour une réaction définie $0 = \sum_k \nu_k A_k$ où ν_k sont les coefficients devant les réactifs et les produits (**premiers entre eux**). Quand $\beta_j = |\nu_j|, j \in \{\text{réactifs}\}$, on dit que la réaction suit la **loi de van't Hoff**.

Exemples:

Remarque: si une réaction suit la **loi de van't Hoff**, alors elle a un **ordre**.



COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

12

2.3. Dégénérescence de l'ordre

Si un **constituant physico-chimique B est en** dans le milieu, sa **concentration est** au cours de la transformation : e.g. $A + B = C$

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

$[B] \approx [B]_0 \Rightarrow$

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

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

Exemple : par expériences, on **détecte** $[A]$ ou $[B]$ et v

COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

13

2.3. Dégénérescence de l'ordre (suite)

Exemples : **effet** de la **simplification de l'ordre** sur la vitesse



(a) à $t = 0$, $[\text{I}^-]_0 = 10^3 [\text{CH}_3\text{Cl}]_0$ 1000 fois \Rightarrow très large excès.

(b) à $t = 0$, $[\text{I}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{Cl}]_0 \Rightarrow$ en proportionnel : $[\text{I}^-]_0/[\text{CH}_3\text{Cl}]_0 = v_{\text{I}^-}/v_{\text{CH}_3\text{Cl}}$

COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

14

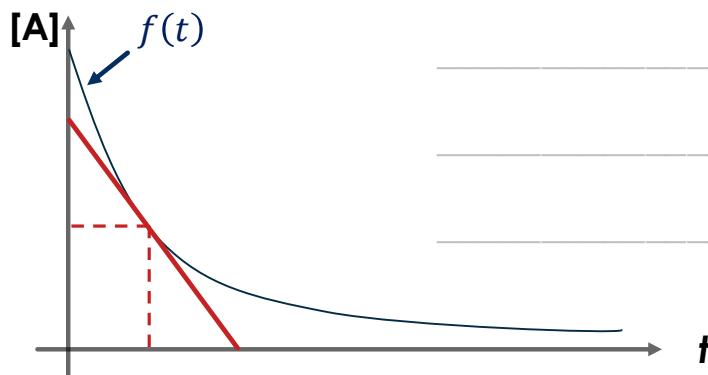
2.4. Détermination de l'ordre : **méthode différentielle de van't Hoff**

Pour une réaction quelconque, s'il existe une loi de vitesse (), alors on peut trouver des conditions expérimentales pour simplifier la loi de vitesse sous la forme

$$\nu = k[A]^\alpha$$

On cherche les valeurs de k et α .

On mesure $[A] = f(t)$:



COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

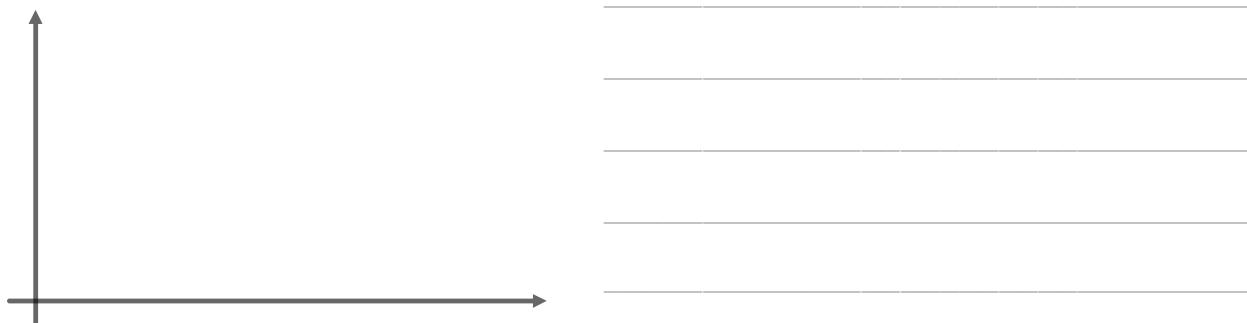
15

2.4. Détermination de l'ordre : **méthode différentielle de van't Hoff** (suite)

On a donc $[A] = f(t)$ et $\nu = g(t)$. Soit $\nu = g(f^{-1}([A]))$.

On fait l'hypothèse $\nu = k[A]^\alpha \Rightarrow$ _____

On peut tracer la courbe _____



COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

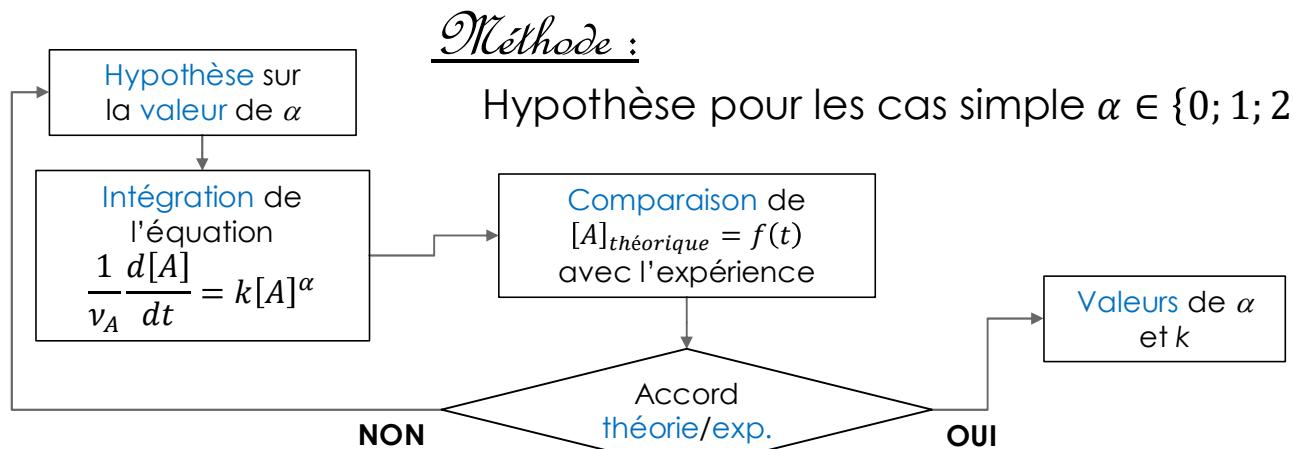
16

2.5. Détermination de l'ordre : **méthode intégrale**

Pour une réaction quelconque, s'il existe une loi de vitesse (), alors on peut trouver des conditions expérimentales pour simplifier la loi de vitesse sous la forme

$$v = k[A]^\alpha$$

On cherche les valeurs de k et α .



COURS CC1 – 2. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA VITESSE

17

3. Influence de la température sur la vitesse

3.1. Données expérimentales

Propriété: en général la vitesse de réaction () quand la température ().

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

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 | $240 \cdot 10^{-5}$ |

COURS CC1 – 3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE

18

3.1. Données expérimentales (suite)

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

Remarque: la température ralentit la réaction. C'est utile, c'est la trempe.

Résumé: _____

COURS CC1 – 3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE

19

3.2. Loi d'Arrhénius

Propriété:

$$k = A \cdot \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right]$$

A : _____

E_a : _____

R : _____

T : _____

Ordre de grandeur : _____

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

COURS CC1 – 3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE

20

3.2. Loi d'Arrhénius (suite)

Écriture différentielle de la loi d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Définition :

coefficient de température $\gamma(T)$

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

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

COURS CC1 – 3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE

21

3.2. Loi d'Arrhénius (suite)

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

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

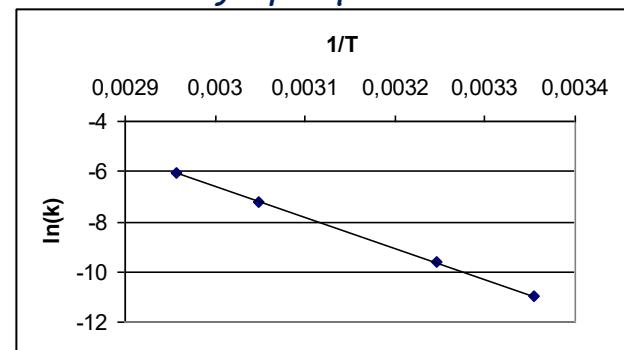
$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Méthode graphique :

La pente : _____

L'ordonnée à l'origine : _____

Méthode numérique :



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

COURS CC1 – 3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE

22