

Cours n°1

Vitesse d'une réaction chimique

I. Définition

A. Variable d'avancement réactionnel

Ex : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Loi des proportions multiples :

$$(N_{N_2}^0 - n_{N_2}) / 1 + (n_{H_2}^0 - n_{H_2}) / 3 = (N_{NH_3}^0 - n_{NH_3}) / 2$$

ou $p = (n_{N_2}^0 - n_{N_2}) / 1 = (n_{H_2}^0 - n_{H_2}) / 3 = (n_{NH_3} - n_{NH_3}^0) / 2$

p est une variable d'avancement généralisé

t	p	n_{N_2}	n_{H_2}	n_{NH_3}
0	0	$n_{N_2}^0$	$n_{H_2}^0$	0
t_1	p	$n_{N_2} = n_{N_2}^0 - p$	$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - 3p$	$2p$

Définition générale de l'avancement p selon De Donder :

$$n_i = n_i^0 + \nu_i p$$

ν_i est le coefficient stœchiométrique

q $\nu_i > 0$ pour un produit

q $\nu_i < 0$ pour un réactif

Avancement réactionnel général :

$$n_i - n_i^0 = \nu_i p \quad \text{ou} \quad dn_i = \nu_i * dp \quad \text{ou} \quad \frac{dn_i}{dt} = \nu_i * \frac{dp}{dt}$$

$\frac{dn_i}{dt}$ est la vitesse molaire de i

$\nu_i * \frac{dp}{dt}$ est la vitesse d'avancement réactionnel

B. Unités de vitesse de réaction d'avancement réactionnel

R_i est la vitesse de formation (ou de disparition) d'un composant A_i , c'est-à-dire la quantité de matière produite ou dissoute par unité de temps par unité d'extensité (V, m ...).

On appelle R_i la vitesse molaire (en mol.s^{-1}) ramenée à l'unité d'extensité

Z Pour un système homogène : on prend V d'où R_i en $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

Z Pour une réaction hétérogène : on prend S (= surface) d'où R_i en $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

Z Pour une catalyse hétérogène : on prend m d'où R_i en $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Quand A se forme, $R_i > 0$. Quand A disparaît, $R_i < 0$.

C. Expression de la vitesse d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique telle que : $0 = \sum (\dot{Y}_i A_i)$

On ramène la vitesse à une mole de réactant :

$$r = R_1 / \dot{Y}_1 = R_2 / \dot{Y}_2 = \dots = R_i / \dot{Y}_i$$

r est la vitesse de réaction proprement dite. r est toujours positive.

$$r = dn_i/dt * 1/\dot{Y}_i \text{ ou } r = dP/dt \text{ (d'après l'équation différentielle)}$$

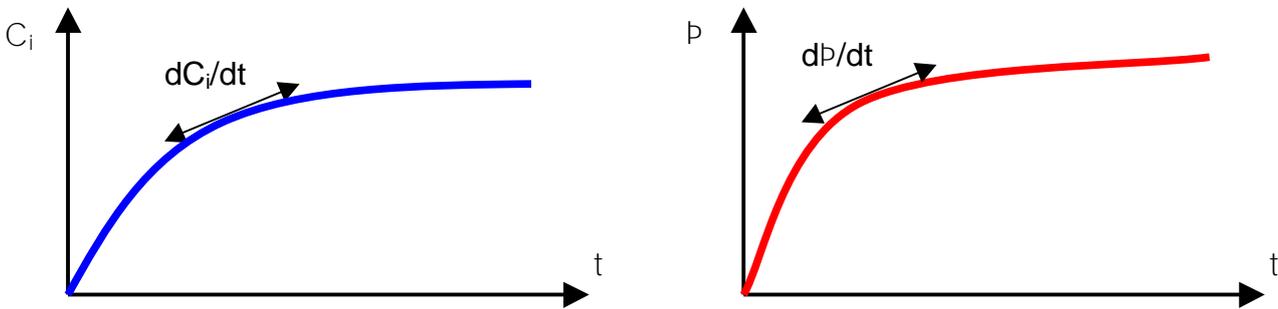
On tient compte de l'extensité ; ainsi, dans le cas d'un volume :

$$r = 1/V * dP/dt$$

D. Mode de mesure de la vitesse de réaction

Vitesse d'un composé i :

On suit des variations de C_i ou de P au cours du temps puis on trace les tangentes des courbes obtenues :



$$P = \int_0^{t^f} rV dt \text{ ou } t = \int_0^{P^f} 1/rV dP \text{ (d'après l'équation différentielle)}$$

E. Fraction convertie f_i du constituant i ou degré d'avancement de la réaction

$$f_i = (n^{0i} - n^i) / n^{0i} = -\dot{Y}^i * P / n^{0i}$$

II Lois de vitesse

A. Définitions

Soit une réaction du type :



Vitesse initiale (ou à avancement nul) :

$$t = 0 : r_0 = f\{[A_1]_0, [A_2]_0 \dots\}$$

Vitesse courante (ou à avancement quelconque) :

$$t = t : r = g\{[A_1]_t, [A_2]_t \dots [B_1]_t, [B_2]_t \dots\}$$

Vitesse courante fictive :

S'il n'y a pas d'influence cinétique des produits (pour un avancement quelconque) :

$$t = t : r^* = f\{[A_1]_t, [A_2]_t \dots\}$$

à Posons $\hat{a} = r / r^*$:

| Pour une réaction non influencée par les produits : $\hat{a} = 1$, f et g sont confondues et r_0 et r suivent la même loi.

⊖ C'est un cas rare

| Pour une réaction influencée par les produits :

q $\hat{a} < 1$: réaction auto-inhibée (par ses produits)

\hat{a} devient le facteur d'auto-inhibition.

⊖ C'est le cas le plus général

q $\hat{a} > 1$: réaction auto-accélérée

\hat{a} devient le facteur d'auto-accélération.

B. Influence des concentrations sur les vitesses

Influence des concentrations initiales sur la vitesse initiale :

Soit une loi empirique de variation de r_0 :

$$r_0 = k_0 [A_1]_0^{n_{1,0}} * [A_2]_0^{n_{2,0}} \dots$$

$n_{i,0}$ est l'ordre initial par rapport à A_i

$n_0 = n_{1,0} + n_{2,0} \dots$ et c'est l'ordre initial global

k_0 est la constante de vitesse initiale

Influence des concentrations courantes sur la vitesse courante :

Soit une réaction telle que :

$$r_0 = k_0 [A_1]_0^{n_{1,0}} * [A_2]_0^{n_{2,0}} \dots$$

• $\hat{a} = 1$ lorsque la réaction avance :

$$r^* = r = k [A_1]^{n_{1,0}} * [A_2]^{n_{2,0}} \dots$$

• $\hat{a} \neq 1$ lorsque la réaction avance : $r = r^* \hat{a}$

avec $r^* = k_0 [A_1]_0^{n_{1,0}} * [A_2]_0^{n_{2,0}} \dots$

et \hat{a} la fonction complexe de la concentration d'au moins un produit de la réaction.

à détermination des ordres de réaction :

q Méthode d'essai et d'erreur à partir de lois de vitesse simples

Soit $A \rightarrow P$ et les ordres fictifs 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 (ce peuvent être des valeurs expérimentales)/

Calcul des $[A_i] = f(t)$

Comparaison avec l'expérience

Ex : $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ (c'est la loi de décroissance de $[A]$)

q Mesure des temps de demi-réaction (ou quart-réaction, etc ...)

Comparaison avec l'expérience

Ex : $\ln 2 = kt_{1/2}$

q Méthode graphique

Soit $r = k [A_i]^{n_i}$ ó $\ln r = \ln k + n_i * \ln [A_i]$

La pente de la droite de $\ln r = f(\ln [A_i])$, c'est n_i et l'ordonnée à l'origine, c'est

$\ln k$.

è $r = k [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots$ ó $\ln r = \ln k + n_1 * \ln [A_1] \dots$

Pour A_1 en excès : $[A_1] = cte$

C. Influence de la température sur la vitesse

Loi d'Arrhénius :

k et k_0 dépendent de facteurs autres que les concentrations, dont la température. Expérimentalement, $\log (r / f)$ varie comme $1 / T$:

$$\ln | r / ([A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots) | = A' - B' / T$$

à Si $k = r / f$, on obtient la loi d'Arrhénius :

$$d(\ln k) / dT = E_a / RT^2$$

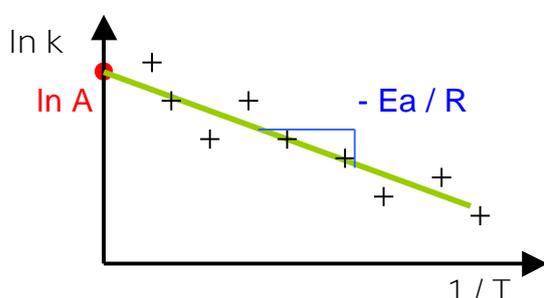
E_a est l'énergie d'activation à T donnée

Ainsi
$$k = Ae^{-E_a/RT^2}$$

On trouve A en calculant k à T = ' .

Détermination des énergies d'activation :

à Méthode graphique : $\ln k = \ln A - E_a / RT$



III_ Modes d'activation des réactions chimiques

La température, la lumière, un champ magnétique, l'électricité ou encore la radioactivité peuvent déclencher une réaction.

A. Activation thermique

Généralement, si la température augmente, la vitesse de réaction augmente. Ceci est dû à l'agitation thermique.

B. Activation photochimique

Cette activation est très sélective : elle ne touche qu'une liaison ou une molécule particulière par exemple. Elle est peu utilisée en raison de son coût.

L'effet d'une activation photochimique fait passer un ou plusieurs atomes précis d'un état singulet à un autre état singulet ou un état triplet.

La vitesse est donnée par : $r = \hat{\Gamma} * I_a$

I_a est l'intensité lumineuse absorbée

$\hat{\Gamma}$ est la fraction de photons actifs absorbés, c'est le rendement quantique primaire

à On mesure I_a par actinométrie

C. Activation électrique

Activation électrochimique :

à Cas des solutions d'électrolytes de sels fondus

Ex : affinage des métaux, réaction d'oxydation ou de réduction, fabrication de H₂, de NaOH ...

Décharge électrique :

à Cas des milieux non ionisés : gaz, liquides organiques

Méthodes : arcs, étincelles, décharge condensée, plasma ...

è Ce sont des méthodes brutales, peu sélectives

Ex : Fabrication de H, H₂O₂, O₃ ...

D. Activation électrochimique

Par rayonnement corpusculaire : rayonnements \tilde{N} , \tilde{O} , neutrons ...

Par rayonnement électromagnétique pénétrant : X, \tilde{O} ...

à C'est une méthode peu utilisée, mais qui est en voie de développement (ex : préparation d'agrégats métalliques, de catalyseurs supportés)