

VITESSE DE REACTION

I Vitesse volumique de réaction

1) Définition

La vitesse volumique de réaction est définie par la relation :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

v : vitesse volumique de réaction ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

V : volume **total** de la solution (L)

$\frac{dx}{dt}$: Dérivée de l'avancement x par rapport au temps avec x (mol) et t (s) $\Rightarrow \text{mol.s}^{-1}$

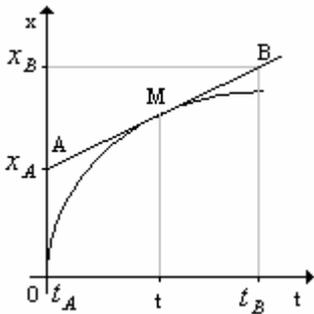
2) Détermination de la vitesse volumique de réaction

Cf document annexe.

$$x = f(t)$$

La loi de variation de l'avancement au cours du temps n'est jamais connue, la dérivée $\frac{dx}{dt}$ sera déterminée graphiquement à partir de la courbe $x = f(t)$ obtenue expérimentalement.

Méthode graphique :



Mathématiquement, la valeur de la dérivée $\frac{dx}{dt}$ à une date t donnée est égale à la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ en ce point.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_t = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

- Tracer la tangente (à la date t)
- Choisir deux points A et B
- Déterminer les coordonnées de A et de B.
- Effectuer le calcul $\frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$

Deuxième méthode :

- Utilisation de la calculatrice graphique
- Utilisation d'un logiciel adapté

Application :

$V=100\text{mL}$

Calculer v à $t=0$ et $t=100$ min

$t = 0$ min:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Rightarrow v = \frac{1}{0.100} \times \frac{10}{50} = 2.0 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

t = 100min :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Rightarrow v = \frac{1}{0.100} \times \frac{11.5 - 6}{175 - 0} = 0.314 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

⇒ Au cours du temps, la vitesse volumique de réaction diminue car le coefficient directeur de la tangente diminue.

La courbe $x = f(t)$ évolue vers une limite quand l'avancement final n'évolue plus au cours du temps (réaction terminée, etc...)

II Temps de demi réaction $t_{1/2}$

Définition

Après une durée égale au temps de demi réaction, l'avancement de la transformation est égale à la moitié de l'avancement maximal.

A $t_{1/2}$, on a : $x_{1/2} = \frac{x_{\max}}{2}$

Détermination

→ Déterminer la valeur de $x_{1/2}$

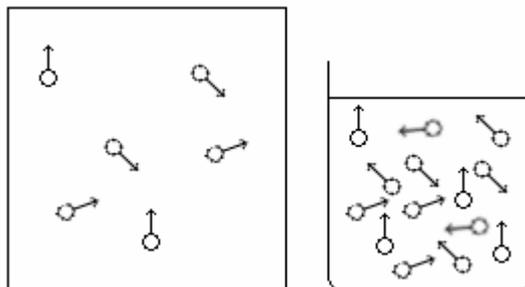
→ $t_{1/2}$ est obtenu graphiquement par la courbe $x = f(t)$

Signification

- à $t_{1/2}$, la transformation est à moitié réalisée
- la durée totale d'une transformation est comprise entre $5t_{1/2}$ et $10t_{1/2}$.
- Il renseigne sur la durée nécessaire d'une transformation

III Interprétation microscopique de la cinétique

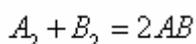
1) Mouvement des particules des gaz et des liquides



Les particules qui constituent un gaz ou un liquide sont en mouvement incessant et désordonné. On l'appelle le mouvement **Brownien**. Ce mouvement dépend de la température (agitation thermique), à $0 \text{ K} \rightarrow v_{\text{particules}} = 0$.

2) Aspect microscopique

Exemple de transformation :



La transformation nécessite deux étapes :

1 : Rupture des liaisons covalentes $A-A$ et $B-B$.

2 : Formation de la liaison covalente $A-B$.

Les ruptures de liaison nécessitent une énergie apportée par les molécules A_2 et B_2 du fait de leur mouvement. Il s'agit d'une énergie cinétique due à l'agitation thermique.

Deux possibilités : - $E_{cA_2} + E_{cB_2} < E_{liaison}$: pas de rupture

- $E_{cA_2} + E_{cB_2} > E_{liaison}$: rupture des liaisons $A-A$ et $B-B$ avec possibilité de formation des liaisons $A-B$. Si il y a un **Choc efficace**.

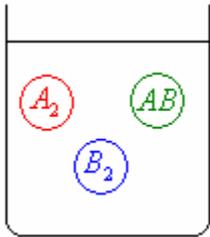
Choc efficace : - chocs entre réactifs

- $E_{cA_2} + E_{cB_2} > E_{liaison \text{ à rompre}}$

- il faut une disposition convenable des réactifs à l'instant du choc.

3) Caractère aléatoire des chocs

Le mouvement des particules est désordonné, imprévisible, les chocs sont aléatoires.



Chocs possibles :

$A_2 + B_2 \rightarrow$ choc efficace

$A_2 + A_2 \rightarrow$ choc inefficace

$B_2 + B_2 \rightarrow$ choc inefficace

$A_2 + AB \rightarrow$ choc inefficace

$B_2 + AB \rightarrow$ choc inefficace

$AB + AB = A_2 + B_2 \rightarrow$ choc inefficace (réaction inverse)

4) Vitesse de réaction et chocs efficaces

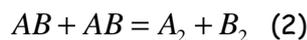
$A_2 + B_2$ est efficace si il y a formation de $2A-B$.

La vitesse de réaction est liée au nombre de chocs efficaces par unité de temps.

Pour augmenter le nombre de chocs par unité de temps, on peut :

- augmenter la température : le nombre de choc est augmenté ainsi que l'énergie des particules
- augmenter la concentration de A_2 ou B_2 : les chocs sont plus nombreux car il y a plus de particules.

Cas d'un équilibre chimique :



Lorsqu'un équilibre chimique est atteint, les chocs efficaces des réactions (1) et (2) sont en même nombre pendant une même durée, le mélange réactionnel n'évolue plus.