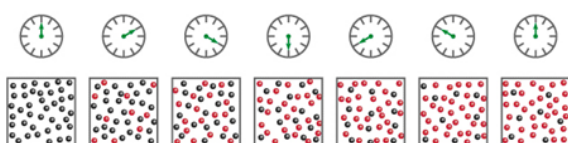


Thème 6

La cinétique chimique

La vitesse de réaction

Progrès de la réaction
de A vers B



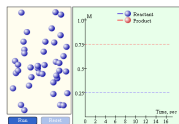
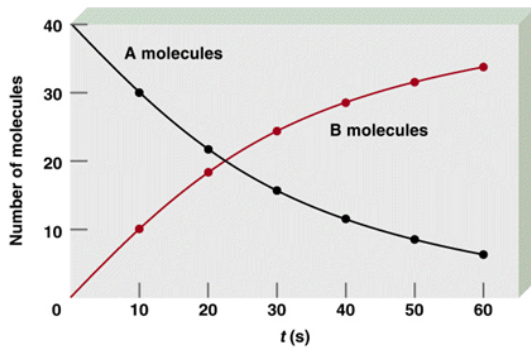
- la cinétique chimique s'intéresse à la vitesse à laquelle s'effectue les réactions chimiques
- la vitesse de réaction est la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit dans le temps [en mol/(L • s) ou mol L⁻¹ s⁻¹]

$$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

La vitesse de réaction

Concentration molaire de A

Vitesse de réaction



- pour la réaction $A \rightarrow B$

$$\text{vitesse} = v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

- on veut que la vitesse de la réaction soit positive, donc pour un réactif, on met un signe négatif car

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0$$

La vitesse de réaction

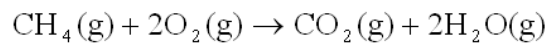
- pour la réaction $2A \rightarrow B$:
$$\text{vitesse} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

car A disparaît deux fois plus vite que B apparaît

- en général, pour la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

- Exemple: Écrivez l'expression de la vitesse de la réaction suivante:



- Solution:

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$v_{\text{CH}_4} = v_{\text{O}_2} = v_{\text{CO}_2} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$$

Si (vitesse de) production de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,80 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, donc la vitesse de...

a) CH_4 : $v_{\text{CH}_4} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{0,80}{2} = 0,40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

b) O_2 : $v_{\text{O}_2} = v_{\text{CH}_4} = 0,40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

c) CO_2 : $v_{\text{CO}_2} = v_{\text{CH}_4} = 0,40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

La vitesse de réaction

Diminution de la
quantité de brome



Photo by Ken Karp

- il y a plusieurs façons de mesurer la vitesse d'une réaction
- une manière de suivre la vitesse d'une réaction est la spectrophotométrie (la mesure de l'intensité de la "couleur")
eg.; $\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{HCOOH}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- l'intensité de la couleur due au $\text{Br}_2(\text{aq})$ est proportionnelle à sa concentration

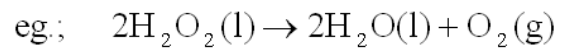
La vitesse de réaction

Décomposition
du peroxyde



Photo by Ken Karp

- la vitesse de réaction peut aussi être mesurée à l'aide d'un manomètre



$$PV = nRT \quad \therefore \quad \frac{n}{V} = M = \frac{1}{RT} P$$

$$\text{vitesse} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

Autres possibilités :

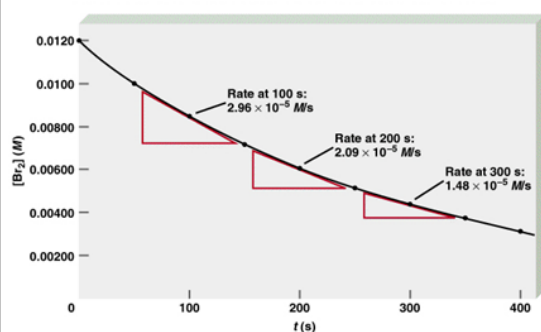
changement dans l'acidité : mesure du pH

changement de quantité d'ions : mesure de la conductivité électrique

gaz dégagé : mesure du volume de gaz recueilli ou perte de masse

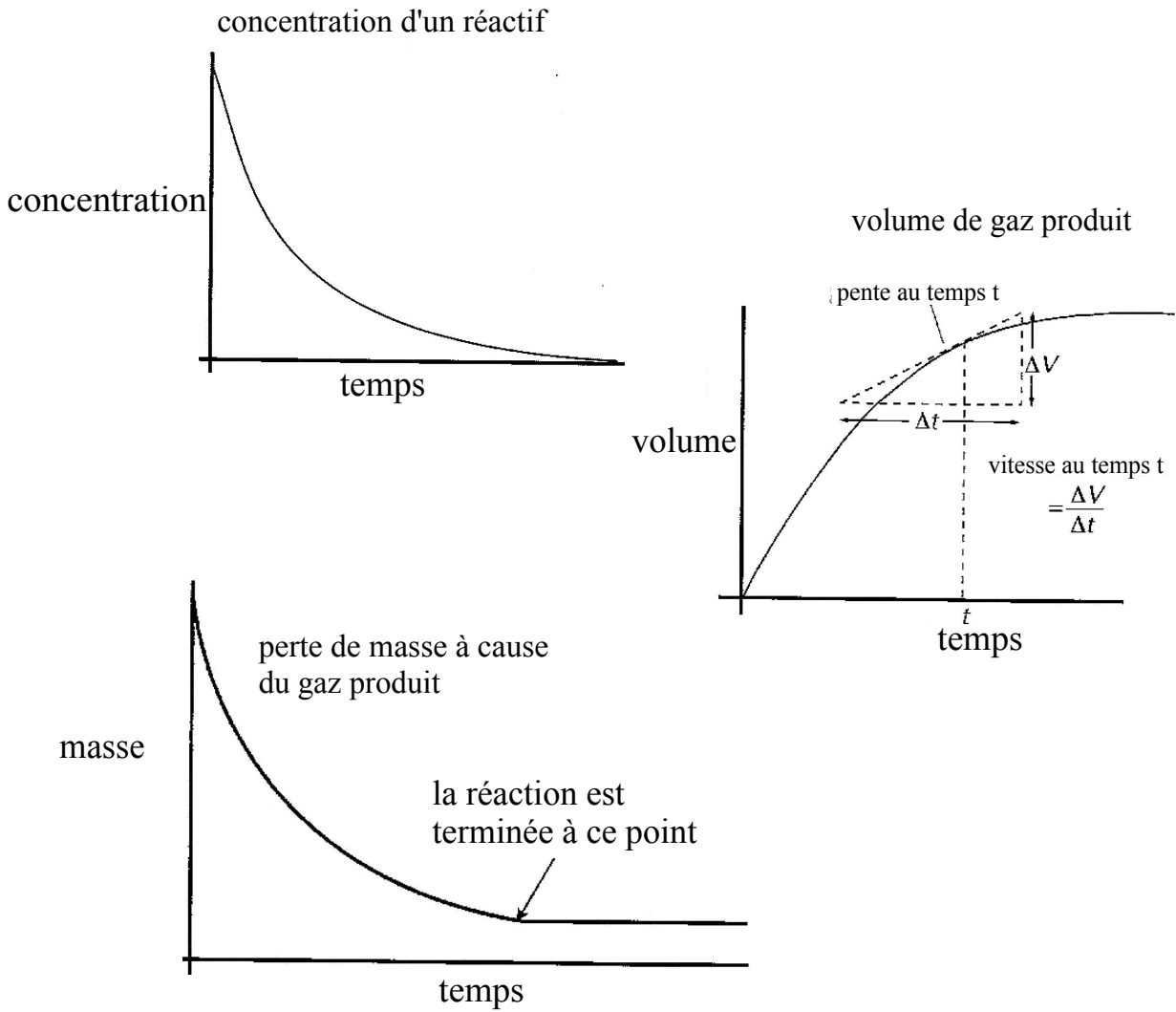
La vitesse de réaction

Vitesses instantannées de la réaction
entre le brome et l'acide formique



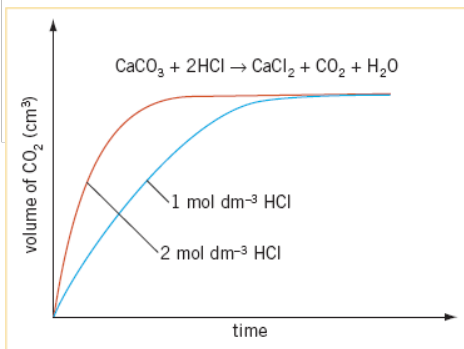
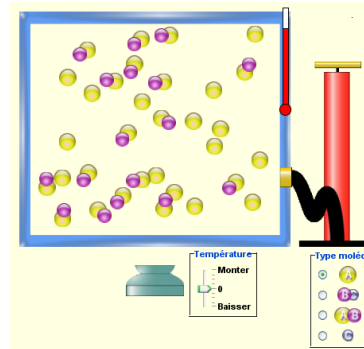
- la vitesse de réaction est déterminée à partir d'un graphique de la concentration d'un réactif ou produit versus le temps
- la vitesse de réaction à un temps particulier est donnée par la pente de la tangente à cet instant
- la vitesse de réaction diminue avec le temps car les réactifs s'épuisent

Différents graphiques de vitesse

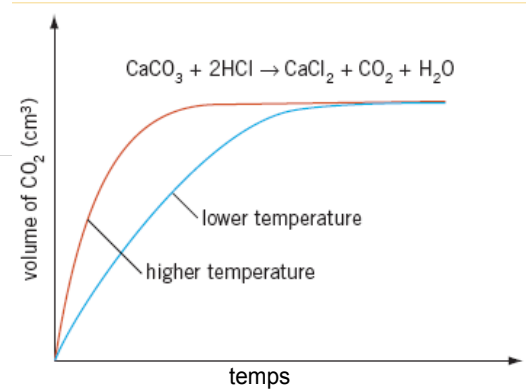


Facteurs influençant la vitesse de réaction

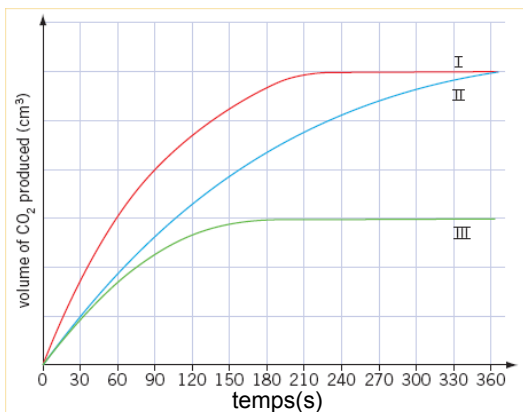
1. Température
2. [réactifs]
3. Catalyseur
4. Surface de contact
5. Nature des réactifs



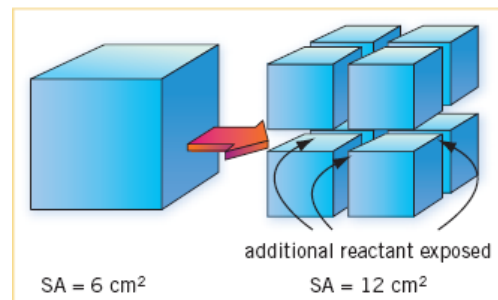
Effet de la concentration sur la vitesse de réaction.



Effet de la température sur la vitesse de réaction.



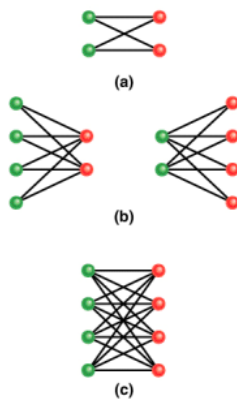
Effet de la concentration (et du volume) sur la vitesse de réaction.



Effet de l'aire de la surface sur la vitesse de réaction.

La théorie des collisions en cinétique chimique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



- d'après la théorie des collisions en cinétique chimique, la vitesse d'une réaction est directement proportionnelle au nombre de collisions intermoléculaires par seconde

$$v \propto \frac{\text{nombre de collisions}}{s}$$

- cette relation explique pourquoi la vitesse de réaction dépend de la concentration des réactifs
- dans la figure, le nombre de collisions entre A (vert) et B (rouge) double chaque fois qu'on double [A] ou [B]

L'énergie d'activation

- toutes les collisions ne mènent pas à une réaction sinon les réactions seraient beaucoup plus vites qu'elles le sont en réalité
- certaines collisons ne sont pas "efficaces" une collision entre A et B ne garantie pas une réaction

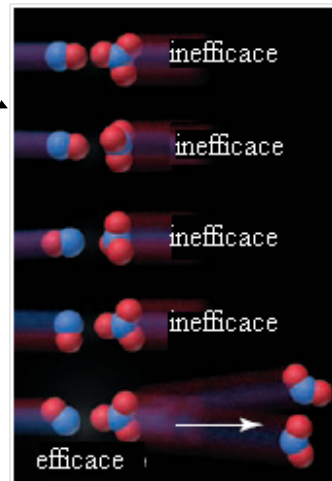
Pour être efficaces, les collisions doivent remplir les 2 critères suivants:

1. Orientation correcte des réactifs

2. Énergie de collision suffisante

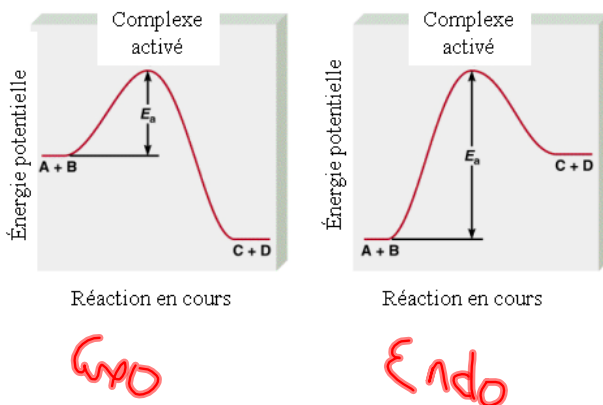
lorsque deux molécules se frappent, leur énergie cinétique est convertie en énergie vibrationnelle

- dans une collision efficace, il y a assez d'énergie vibrationnelle pour rompre une liaison chimique (la première étape vers la formation du produit)
- si il n'y a pas assez d'énergie vibrationnelle, les molécules "rebondiront" l'une sur l'autre mais resteront intactes



L'énergie d'activation

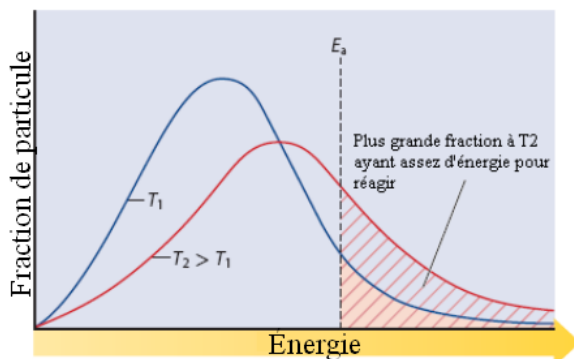
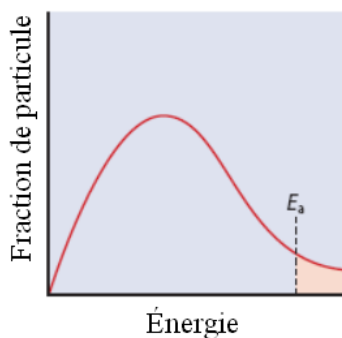
Diagramme d'énergie potentielle (enthalpie) d'une réaction endothermique et exothermique



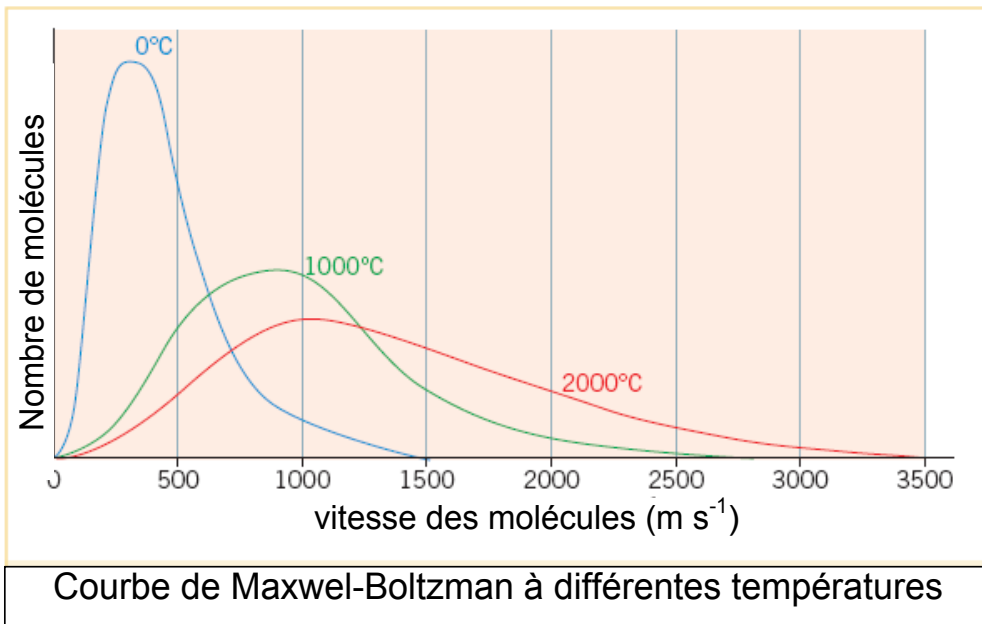
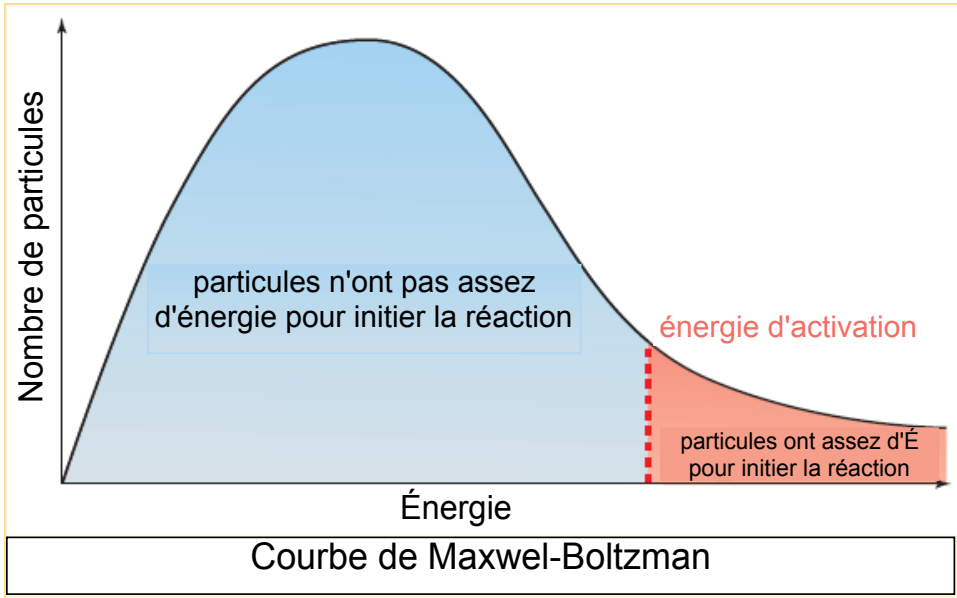
- l'énergie d'activation, E_a , est l'énergie minimale requise pour déclencher une réaction chimique
- pour une collision efficace, l'énergie cinétique totale des molécules en collision doit être égale ou supérieure à l'énergie d'activation
- le complexe activé est l'espèce temporairement formée à la suite de la collision des molécules des réactifs juste avant que se forme le(s) produit(s)

L'énergie d'activation

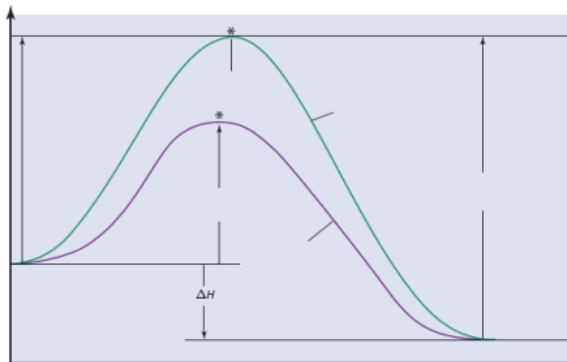
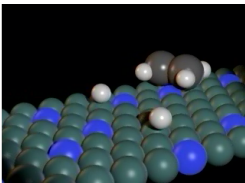
Courbe de Maxwell-Boltzman



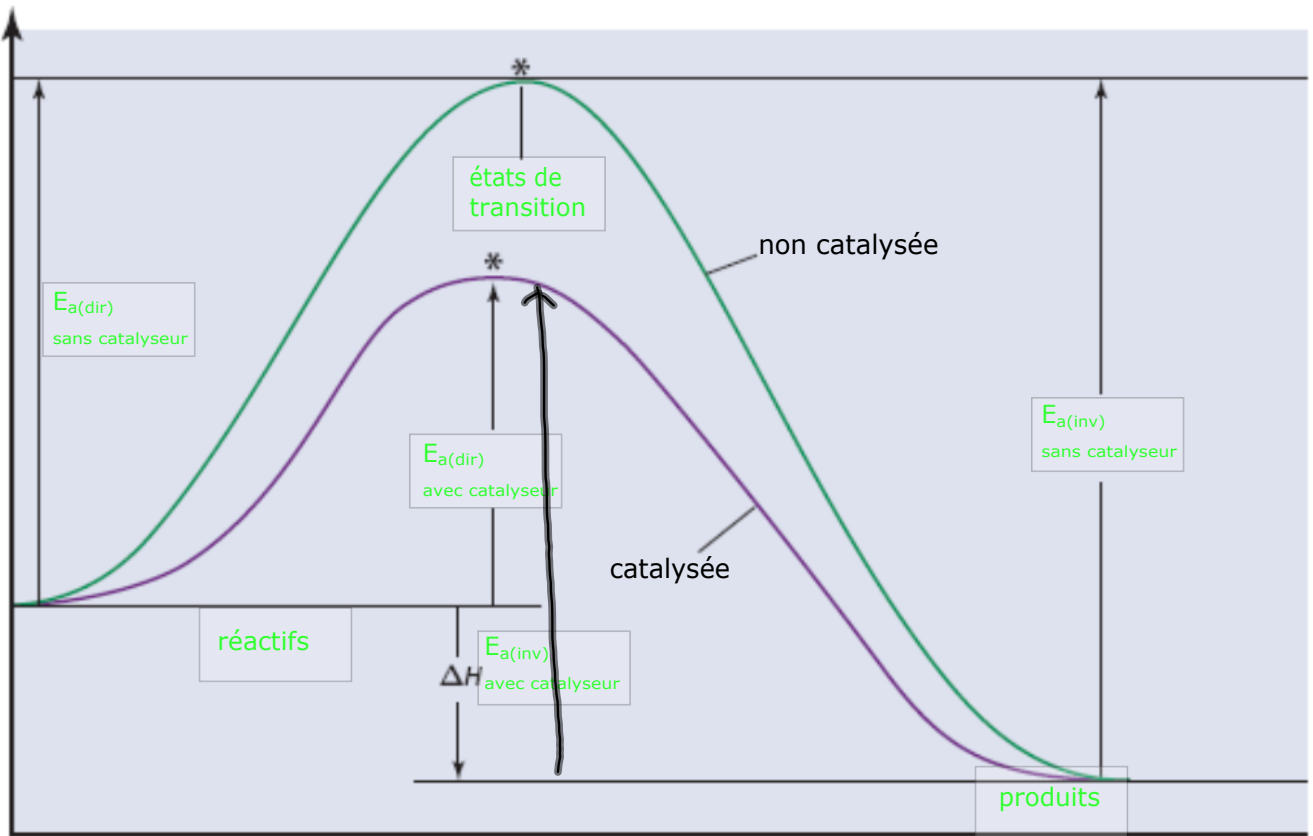
- l'énergie d'activation est la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits (que la réaction soit endothermique ou exothermique)
- lorsqu'on augmente la température, la fraction des molécules qui possèdent une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation augmente
- donc lorsqu'on augmente la température, on augmente la chance qu'une collision soit efficace

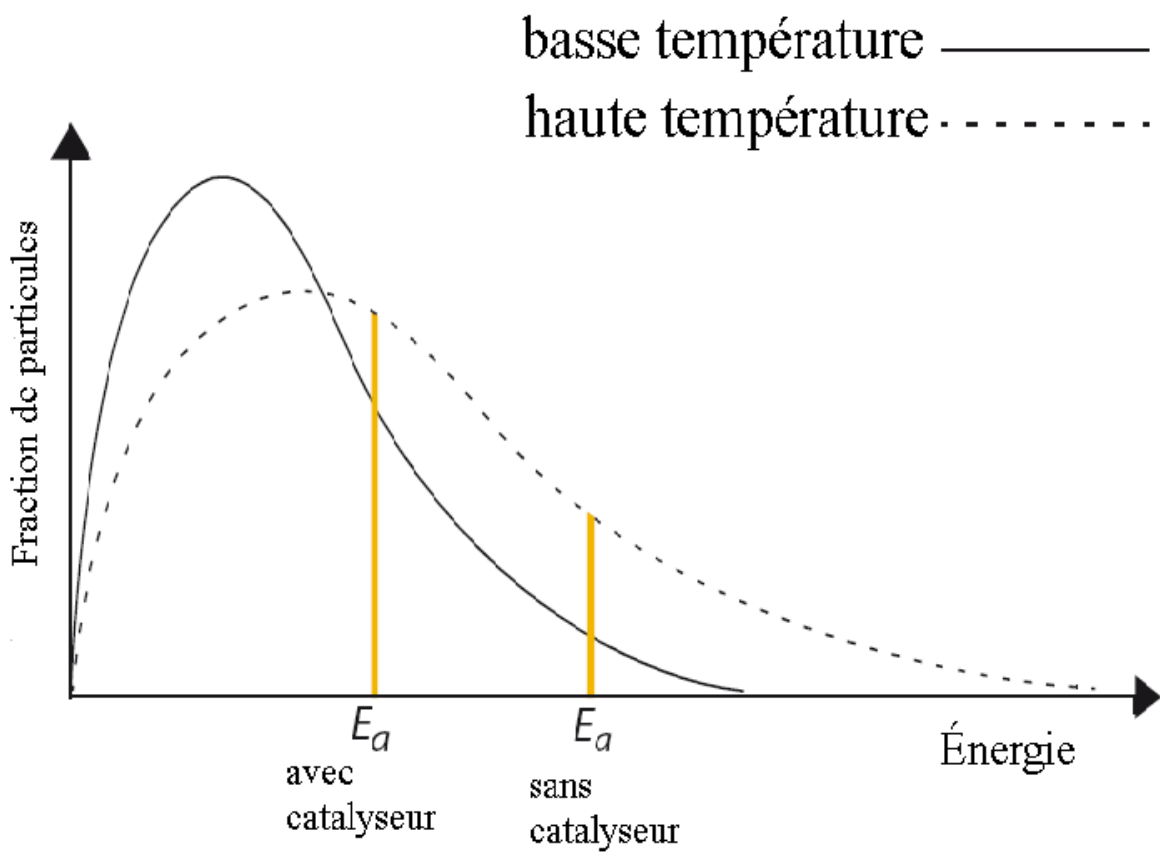


La catalyse



- un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans y être consommé
- un catalyseur accélère une réaction en la faisant passer par un mécanisme différent
- la plupart du temps, le nouveau mécanisme est plus vite car son énergie d'activation est plus basse
- N.B. le catalyseur n'affecte pas la différence d'énergie (ΔH) entre réactifs et produits
- N.B. le catalyseur augmente la vitesse de la réaction inverse aussi





reactions-and-rates_fr.jar