

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Quelles sont les grandeurs chimiques qui permettent d'évaluer la vitesse d'une transformation chimique ?

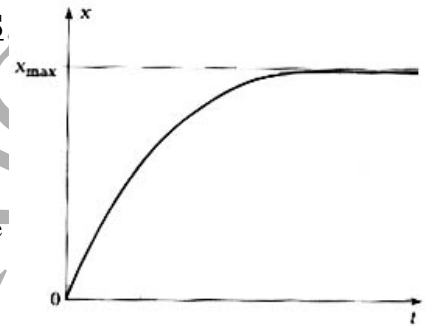
De nombreuses méthodes, physiques ou chimiques permettent de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'un réactif ou d'un produit, et par conséquent de suivre l'avancement de la réaction à l'origine de la transformation chimique d'un système.

1. EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE AU COURS DU TEMPS

Pour la plupart des transformations chimiques, la courbe qui représente l'avancement en fonction du temps a l'allure du graphe ci-contre.

L'avancement croît avec le temps, mais de plus en plus lentement par suite de la diminution de la quantité de matière de réactif encore présent dans le milieu réactionnel.

On considère que la réaction est terminée quand la différence entre x et x_{\max} ne peut plus être mesurée avec le matériel de mesure dont on dispose.



2. VITESSE VOLUMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE.

2.1. DEFINITION DE LA VITESSE VOLUMIQUE DE REACTION.

Les paramètres qui interviennent dans la définition de la vitesse d'une réaction chimique sont:

- l'avancement;
- le volume V occupé par le mélange réactionnel;
- l'intervalle de temps considéré, supposé très petit.

La vitesse volumique de réaction se calcule par la relation:
$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

avec $\frac{dx}{dt}$ représente la dérivée par rapport au temps de l'avancement x .

L'unité de la vitesse de réaction se déduit de celles des autres grandeurs: $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Remarque.

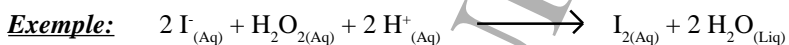
Pour une transformation très lente, la durée peut être exprimée en minutes voire en heures. La vitesse v aura alors comme unité $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

2.2. EXPRESSION EN FONCTION DES CONCENTRATIONS.

On considère une transformation chimique modélisée par une réaction d'équation du type $a A + b B \rightarrow c C + d D$

La vitesse de disparition d'un réactif est donnée par
$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

La vitesse de formation d'un produit est donnée par
$$v = + \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$



On aura
$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \quad \text{ou encore} \quad v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$$

2.3. METHODES DE DETERMINATION DE LA VITESSE D'UNE REACTION.

Il faut préalablement avoir déterminé les valeurs de l'avancement de la réaction pour différentes dates.

●Graphiquement:

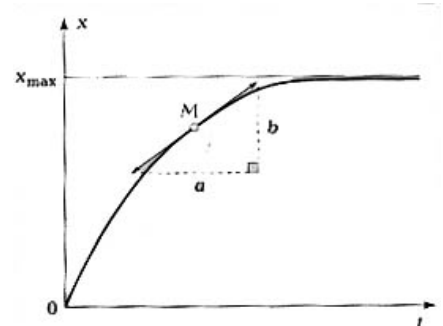
- On trace alors la courbe de l'avancement x en fonction de la date t .

On sait que le nombre dérivé d'une fonction en un point est égal au coefficient directeur de la tangente en ce même point de la courbe qui représente la fonction.

- On détermine alors la tangente à cette courbe, à la date t choisie où l'on désire déterminer la vitesse de réaction.

- On détermine le coefficient directeur de cette tangente qui est donc égal à la valeur de la dérivée au point considéré.

- On divise par le volume du mélange réactionnel.



Le coefficient de la tangente à la courbe en M est donné par le quotient $\frac{b}{a}$

●Utilisation d'un tableur

- On entre dans un tableau les dates et les valeurs correspondantes de l'avancement;

- On fait calculer la valeur de la dérivée pour la (ou les) date(s) choisie(s);

- On divise par le volume du mélange réactionnel.

2.3. EVOLUTION DE LA VITESSE D'UNE REACTION AU COURS DU TEMPS.

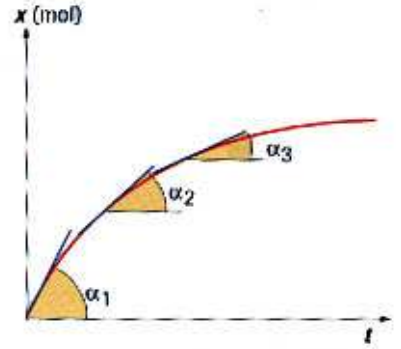
La figure ci-contre fournit le tracé des tangentes à la courbe $x = f(t)$ à différentes dates. On peut observer que la valeur du coefficient directeur de la tangente diminue au fur et à mesure que la réaction avance. Comme la transformation a lieu à volume constant, on en déduit que la vitesse de réaction diminue.

Ce phénomène peut être interprété de la façon suivante: quand la transformation progresse, les réactifs sont consommés et leur concentration diminue. Or nous avons vu au chapitre des facteurs cinétiques, qu'une diminution de la concentration des réactifs avait pour effet de ralentir la réaction.

En règle générale, la vitesse décroît lorsque la concentration des réactifs diminue.

Toutefois, cette règle n'est pas toujours respectée si:

- la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur important (la température du mélange réactionnel augmentant, le facteur température peut l'emporter sur le facteur concentration).
- l'un des produits de la réaction intervient en tant que catalyseur.



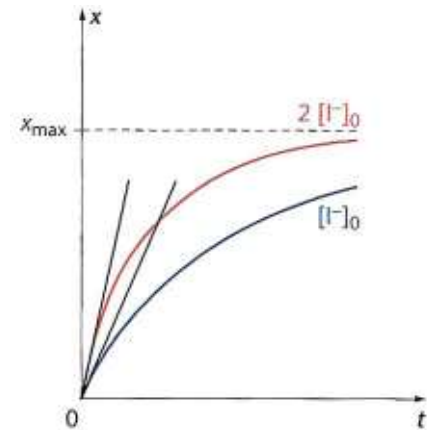
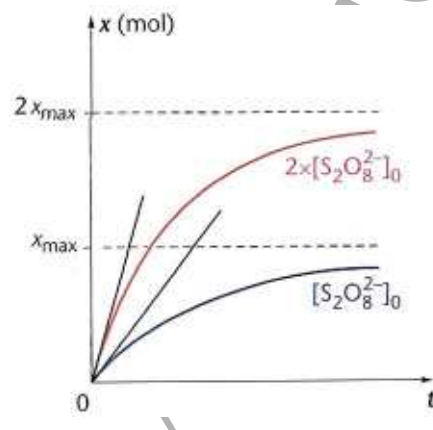
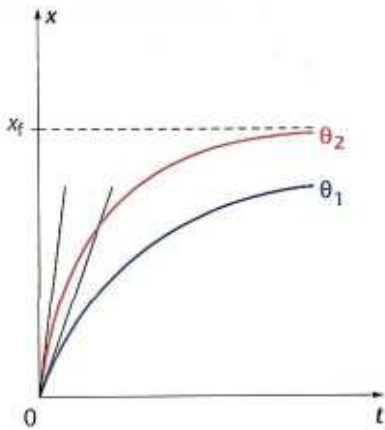
2.4. FACTEURS INFLUANT SUR LA VITESSE VOLUMIQUE

Une augmentation de la température a pour effet d'augmenter la vitesse volumique initiale de la réaction, sans changer la valeur de l'avancement finale x_f .

La vitesse volumique initiale de réaction augmente quand la concentration initiale des réactifs augmente.

La valeur de l'avancement final augmente lorsqu'on augmente la quantité de matière initiale du réactif limitant.

L'avancement final ne change pas lorsqu'on modifie la quantité de matière initiale du réactif non limitant.



3. TEMPS DE DEMI-REACTION.

3.1. DEFINITION DU TEMPS DE DEMI-REACTION.

Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur maximale (soit la moitié de la quantité de matière initiale du réactif limitant).

Il est noté $t_{1/2}$ et s'exprime avec les unités de temps habituelles (seconde, minute, heure, an...).

C'est une grandeur pratique pour comparer des réactions lentes, mais il faut avoir à l'esprit:

- que le temps de demi-réaction n'est pas une constante pour une transformation donnée et dépend de nombreux paramètres tels que la concentration des espèces chimiques, la température, la pression....
- que la réaction n'est pas terminée quand $t = 2 \times t_{1/2}$ (on retrouvera cela dans le cas des désintégrations nucléaires).

3.2. METHODE GRAPHIQUE DE DETERMINATION DU TEMPS DE DEMI-REACTION.

Les résultats expérimentaux permettent de tracer la courbe $x = f(t)$.

L'asymptote de cette courbe permet de déterminer la valeur maximale de l'avancement: x_{\max} .

Une droite horizontale d'ordonnée $\frac{1}{2} x_{\max}$ coupe la courbe au point d'abscisse $t_{1/2}$.

