

VITESSES DE RÉACTIONS

1 Vitesses

1.1 Cadre de l'étude

On se limitera à des systèmes ayant les caractéristiques suivantes :

- Le système est fermé, monophasé et homogène.
- Le volume et la température du système sont constants.

1.2 Vitesse de formation et de disparition

Soit A_i un constituant.

Vitesse de formation : $v_f = \frac{d[A_i]}{dt} > 0$ si $[A_i]$ augmente.

Vitesse de disparition : $v_d = -\frac{d[A_i]}{dt} > 0$ si $[A_i]$ diminue.

Les vitesses s'expriment en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ou en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

1.3 Vitesse d'une réaction chimique

Soit la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$. La vitesse de cette réaction est :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v$$

1.4 Facteurs cinétiques

- Concentrations
- Température
- Catalyseur : constituant qui accélère la réaction sans intervenir dans la réaction
- Éclairement
- ...

2 Influence des concentrations

Dans certaines conditions expérimentales, pour de nombreuses réaction :

$$v = k \times \prod_{\text{réactifs } i} [A_i]^{q_i}$$

$k =$ Constante de réaction ($\neq K$), dépend de T
 $q_i =$ ordre partiel du réactif A_i
 $\sum_i q_i =$ ordre global de la réaction

3 Influence de la température : Loi d'Arrhénius

Pour une réaction telle que $v = k \times \prod_i [A_i]^{q_i}$, on peut écrire :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{loi d'Arrhénius}) \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$A =$ facteur de fréquence
 $E_a =$ énergie d'activation (en J.mol^{-1})

4 Cinétique formelle pour des réactions d'ordre simple

4.1 Ordre nul

$$v = k = C^{te} \text{ donc } [A_i(t)] = [A_{i0}] - kt$$

$$\text{Temps de demi-réaction : } t_{1/2} = \frac{[A_{i0}]}{2k}$$

4.2 Ordre 1

$$v = k[A], \text{ or } v = -\frac{1}{1} \frac{d[A]}{dt} \text{ donc } [A] = [A_0]e^{-kt}$$

$$\text{Temps de demi-réaction : } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

4.3 Ordre 2

$$v = k[A]^{q_1}[B]^{q_2} \text{ avec } q_1 + q_2 = 2. \text{ Si } [A_0] = [B_0], \text{ alors } v = k[A]^2 \text{ donc } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$$

$$\text{Temps de demi-réaction : } t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$$