

Chapitre II : Influence des concentrations et de la température sur la vitesse

II.1-Influence de la concentration

En général, une réaction chimique est d'autant plus rapide que la concentration initiale d'au moins un des réactifs est plus élevée. On dit que la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

La figure.II.1 ci-contre montre l'évolution de l'avancement x de la réaction en utilisant des concentrations initiales de réactif limitant différentes.

Pour la courbe (1), $[S_2O_8^{2-}(aq)]_i = 0,018 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour la courbe (2),

$[S_2O_8^{2-}(aq)]_i = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans les deux cas, la température est la même. Le tracé des tangentes à l'origine permet d'évaluer les vitesses initiales (à la date $t = 0$). On peut observer que lorsque la concentration initiale d'un réactif augmente, la valeur du coefficient directeur de la tangente augmente ; donc la vitesse initiale de réaction augmente.

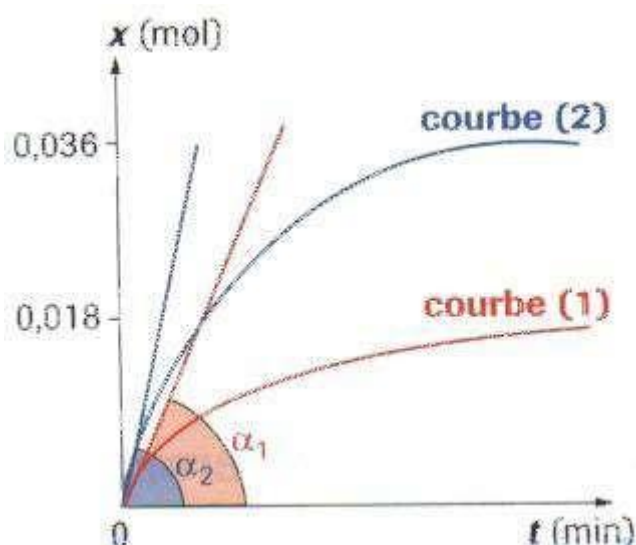


Fig.II.1 : La variation dans le temps de l'avancement x

II.1.1-Ordre de réaction (Notion d'ordre)

On appelle loi de vitesse la relation entre la vitesse de réaction et les concentrations de toutes les substances présentes dans le milieu réactionnel, ainsi que tous les autres facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la vitesse.

En général, la loi de vitesse peut s'exprimer sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$v = k.g(C_{i,...})$$

k a une valeur constante, d'où le nom de **constante de vitesse**.

Soit la réaction : $A + B \rightarrow C$

la vitesse v de la réaction est donnée par la variation des concentrations de A, B ou C en fonction du temps :

$$V = -d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt \text{ [M s}^{-1}\text{]}$$

On trouve expérimentalement que la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse :

$$V = -d[A]/dt = k[A]^x [B]^y \text{ où}$$

k est la constante de vitesse pour la réaction considérée (attention : k dépend de la température et du solvant).

L'unité **de k** dépend donc de l'ordre global n de la réaction et est égale à **$t^{-1}.C^{1-n}$** .

Par exemple, pour une réaction d'ordre 1, k s'exprime en s^{-1}

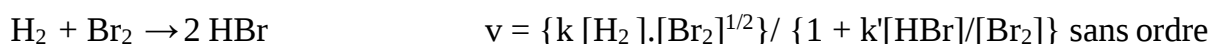
x et y sont les ordres partiels de la réaction par rapport à A et B respectivement.

L'ordre global est donné par **$(x + y)$** .

Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

Cette loi fut proposée par **van t 'Hoff**. Elle est déduite de l'expérience.

Exemple :



II.1.2-Molécularité

C'est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire. c.-à-d. le nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) qui participent à une réaction élémentaire. C'est donc aussi la somme des coefficients stœchiométriques affectant les réactifs.

Une réaction impliquant une seule entité moléculaire est dite unimoléculaire.

Une réaction impliquant deux entités moléculaires est dite biomoléculaire.

Une réaction impliquant trois entités moléculaires est dite trimoléculaire.

Réaction unimoléculaire : molécularité = 1.

Exemple : La décomposition du cyclobutane en phase gazeuse en éthylène.



Réaction biomoléculaire : moléularité = 2 (plus fréquentes)



À une température donnée, la fréquence des collisions par lesquelles peuvent se réaliser une réaction est d'autant plus grande que la concentration des espèces concernée est grande (plus il y a de molécules dans un même espace, plus elles ont de chance de se heurter). En d'autres termes, dans le cas d'une réaction élémentaire, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs. Donc, la vitesse d'une réaction élémentaire du type $A + B \rightarrow$ produits est proportionnelle à la fois aux concentrations de A et de B, et sa loi de vitesse est de la forme $v = k [A] [B]$. Pour une réaction élémentaire de type $2 A \rightarrow$ produits, on aura une vitesse proportionnelle deux fois à la concentration de A et sa loi de vitesse sera donc $v = k [A]^2$.

En résumé, on peut donc dire que l'**ordre global** d'une **réaction élémentaire** est égal à sa **moléularité** et ses **ordres partiels** sont égaux aux **coefficients stoechiométriques des réactifs**. Il convient toutefois de se rappeler que **l'inverse n'est pas vrai**. Si l'on trouve expérimentalement, pour une réaction dont on ignore le mécanisme, un ordre égal à la moléularité du bilan, on ne peut pas en conclure avec certitude qu'il s'agit d'une réaction élémentaire, surtout si cet ordre est égal ou supérieur à trois. Il ne peut s'agir que d'une coïncidence et d'autres éléments de preuve doivent être cherchés.

II.2- Influence de la température

En général, une réaction chimique est d'autant plus rapide que la température du système chimique est plus élevée. On dit que la température est un facteur cinétique.

-Energie d'activation (Loi d'Arrhenius, Signification de l'énergie d'activation)

Suivant Arrhenius (1859/1927), suédois, a proposé la loi empirique :

$$k = A \exp\{-E_a/(RT)\}$$

Avec **A** : constante indépendante de la température, appelée constante d'Arrhénius ou **constante pré-exponentielle**. Il a la même unité que k.

E_a = **énergie d'activation d'Arrhenius**. Elle a la même unité que RT.

E_a : énergie d'activation de la réaction; grandeur toujours positive (de l'ordre de 20 à 50 kJ/mol). Elle représente l'énergie minimale à fournir aux réactifs pour que la réaction chimique s'effectue. A et E_a sont supposés indépendants de la température.

Détermination de l'énergie d'activation :

Une méthode graphique s'impose pour déterminer l'énergie d'activation :

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$$

Il suffit donc de tracer $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ (figure.II.2).

$\ln(K)=\ln(A) - (E_a/R) 1/T$ ce qui correspond à une droite

$y = ax + b$. Pour $x = 0$, on a $y = b = \ln(A)$ et la pente de la droite, a , est égale à $-E_a/R$

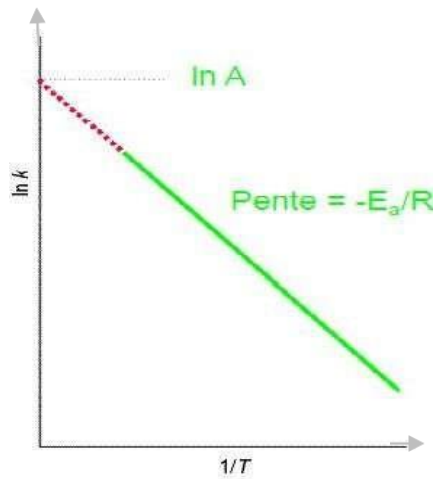


Fig.II.2 : Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$

