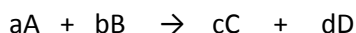


## La vitesse d'une réaction chimique

La vitesse d'une réaction se définit comme étant la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit par unité de temps. Ainsi, pour la réaction :



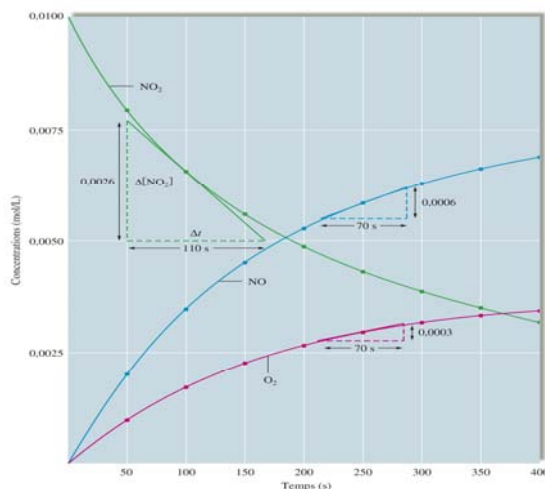
on exprimera la vitesse moyenne :

$$V_{moy} = \frac{-\Delta[A]}{a \Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{b \Delta t} = \frac{+\Delta[C]}{c \Delta t} = \frac{+\Delta[D]}{d \Delta t}$$

et la vitesse instantanée ainsi :

$$V_{inst} = \frac{-d[A]}{a dt} = \frac{dB}{b dt} = \frac{+d[C]}{c dt} = \frac{+d[D]}{d dt}$$

La vitesse moyenne est calculée sur un intervalle de temps macroscopique tandis que la vitesse instantanée est calculée à un moment précis (pente de la tangente) tel qu'illustré au graphique qui suit. Notez que le graphique illustre aussi la nécessité d'exprimer la vitesse de réaction en tenant compte des coefficients stoechiométriques. On observe ici que le réactif NO apparaît deux fois plus rapidement que le réactif O<sub>2</sub> (à cause du coefficient stoechiométrique = 2).



**FIGURE 3.1**  
Variation des concentrations de dioxyde d'azote, d'oxyde nitrique et d'oxygène en fonction du temps (la température du dioxyde d'azote est, au départ, de 300 °C).

1. La vitesse de réaction est influencée par 5 facteurs. Expérimentez avec ces cinq facteurs d'influence de la vitesse de réaction:

<http://www.ewellcastle.co.uk/science/pages/kinetics.html>

- a. Quel est l'effet de la température?
- b. Quel est l'effet de la pression?
- c. Quel est l'effet de la concentration?
- d. Quel est l'effet de la surface de contact?
- e. Quel est l'effet d'un catalyseur?

2. On peut observer l'un de ces facteurs : <http://www.youtube.com/watch?v=EIJZgngtX3w>

Les réactions chimiques encourues (*inscrites au tableau* 😊) sont les mêmes dans chacun des béchers et la nature des réactif n'est pas changée. Proposez une explication à vos observations...

3. Une variation de cette expérience est observée ici :

<http://www.youtube.com/watch?v=Ch93AKJm9os&NR=1>

La réaction est oscillante... Proposez une explication.

La vitesse d'une réaction chimique peut être caractérisée par une loi de vitesse... Par une équation mathématique que l'on peut nommer loi de vitesse différentielle. Elle s'exprime ainsi pour la réaction  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  :

$$V = k [A]^m [B]^n$$

K = constante de vitesse (unités selon l'ordre), m = ordre partiel selon le réactif A, n = ordre partiel selon le réactif B.

Notez que les ordres partiels sont **indépendants** du coefficient stoechiométrique. Ils doivent être déterminés expérimentalement.

La somme des ordres partiels donne l'ordre global de la réaction.

L'ordre de réaction par rapport à chaque réactif peut être déterminé par la méthode des vitesses initiales. La vitesse initiale est utilisée car l'influence de la réaction inverse est négligeable au début de la réaction. Il suffit alors de comparer la vitesse initiale de réactions en faisant varier un seul paramètre de l'équation à la fois. Il peut être fortement utile de se souvenir de la propriété mathématique des logarithmes :  $\ln(A^x) = x \ln(A)$

4. Voici la réaction  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$  pour laquelle nous avons mesuré la vitesse de réaction initiale en variant les concentrations des réactifs :

Essai	[NO]	[O <sub>2</sub> ]	Vitesse (M/sec)
1	0.12	0.05	0.12
2	0.12	0.10	0.24
3	0.24	0.05	0.48

- Exprimez la vitesse de réaction selon chaque produit et réactif.
  - Donnez l'expression de la vitesse différentielle
  - Calculez la constante de vitesse et donnez ses unités.
5. Expérimentez avec l'application de la page suivante :  
<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/kinetics/MethodOfInitialRates.html>

Déterminez l'équation de vitesse de la réaction. Pour ce faire, expérimentez avec différents volumes des réactifs et notez à chaque fois la vitesse (la pente (slope))

La loi de vitesse différentielle peut aussi être déterminée en mesurant la vitesse de réaction en fonction de différentes concentrations d'un réactif. Ainsi, la vitesse sera indépendante de la concentration si l'ordre est de 0, elle sera directement proportionnelle à la concentration si l'ordre partiel de ce réactif est 1 et elle varie exponentiellement si l'ordre est 2. On peut expérimenter avec l'application trouvée à :  
<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/kinetics/DifferentialRateLaws.html>

6. Quelle est l'équation de vitesse (avec la valeur numérique et les unités de la constante) pour la réaction présentée au bas de la page web précédente entre le brome et l'acide formique (note : analysez attentivement les deux graphiques générés afin de bien prévoir l'effet de l'acide formique)?

La réaction peut aussi être caractérisée par une loi de vitesse que l'on appelle la loi de vitesse intégrée. Cette méthode est simple pour le cas des ordres auxquels nous nous intéresserons, soit : 0, 1 et 2.

On observe alors :

	Ordre		
	0	1	2
équation de vitesse	vitesse = $k$	vitesse = $k[A]$	vitesse = $k[A]^2$
équation de vitesse intégrée	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
représentation graphique linéaire	variation de $[A]$ en fonction de $t$	variation de $\ln[A]$ en fonction de $t$	variation de $\frac{1}{[A]}$ en fonction de $t$
relation entre la constante de vitesse et la pente de la droite	pente = $-k$	pente = $-k$	pente = $k$
temps de demi-réaction	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

© 2007 Les Éditions CEC Inc.

On note que l'équation de vitesse intégrée correspond à l'équation d'une droite du type :

$$y = mx + b$$

7. Effectuez l'expérience  $S_2O_8^{2-}(aq) + 3 I^- (aq) \rightarrow 2 SO_4^{2-}(aq) + I_3^- (aq)$  présentée à :

<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/kinetics/IntegratedRateLaws.html>

et répondez aux questions suivantes.

- Quelle est l'équation de vitesse intégrée qui correspond à la réaction?
- Quelle est l'équation de vitesse différentielle de la réaction?