

---

# Vitesse de réaction

Fabrice Ducatez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lycée Levassasseur, Saint Denis

---

30 mai 2020

L'étude des vitesses auxquelles se font les réactions chimiques s'appelle la cinétique chimique. On pourrait penser que la composition d'un système où se déroulent des réactions chimiques est déterminée par la stabilité des différents produits pouvant se former, les produits les plus stables étant les plus abondants. Dans la réalité, la composition des systèmes est souvent régie plus par la cinétique de leur évolution que par la stabilité des produits. Il s'agit d'un domaine d'études important pour l'industrie chimique, car il faut savoir comment les vitesses de réactions sont modifiées par des changements de température ou de pression et de concentration pour concevoir les usines, les procédés et les équipements. C'est un domaine important également en biologie et médecine, car la santé n'est rien d'autre qu'un équilibre entre un grand nombre de réactions qui démarrent spontanément et qui se déclenchent les unes les autres. La crise du coronavirus en 2020 en est une flagrante démonstration. La cinétique chimique est également primordiale dans l'étude de la pollution atmosphérique pour la formation et l'élimination des polluants. Nous voyons dans ce complément de cours comment on peut définir une vitesse de réaction de façon quantitative.

## 1 Vitesse de formation ou de disparition d'une espèce

On définit les vitesses de réaction en chimie comme dans d'autres domaines. Une vitesse est la variation d'une propriété par unité de temps ; on la calcule en divisant la variation totale par le temps nécessaire pour que cette variation se produise. Prenons comme exemple bien connu la vitesse de déplacement, vitesse de variation de la position, qui est égale à la distance parcourue divisée par le temps mis pour la parcourir. De même, la vitesse de disparition ou d'apparition d'une espèce est la variation du nombre de mole de cette espèce, divisée par le temps nécessaire pour que cette variation se produise.

Pour exprimer ces différentes vitesses d'apparition ou de disparition d'un constituant, nous prendrons l'exemple classique de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate :



Cette réaction est lente et s'effectue en milieu basique.

### 1.1 Vitesse moyenne et vitesse instantanée de formation

#### 1.1.1 vitesse moyenne de formation

$$\underbrace{\langle \mathcal{V}_f(\text{I}_2) \rangle}_{\text{vitesse moyenne de formation de I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}(t_2) - n_{\text{I}_2}(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_{\text{I}_2}}{\Delta t}$$

Notation :  $\Delta t = t_2 - t_1 \quad \rightarrow \quad t_2 = t_1 + \Delta t$

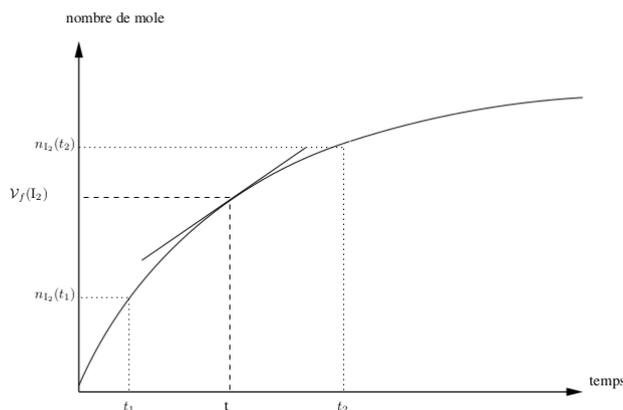


FIGURE 1 – vitesse moyenne et instantanée

### 1.1.2 vitesse instantanée de formation

Au fur et à mesure que les réactifs sont consommés, les vitesses de formation diminuent. Il y a de moins en moins de réactifs donc les collisions à l'origine de la formation des produits se font de plus en plus rares. Il faut alors s'intéresser à la vitesse à un instant  $t$ . Comme en mécanique, le passage à la vitesse instantanée implique le passage à la dérivée (voir figure 1).

$$\mathcal{V}_f(\text{I}_2) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{n_{\text{I}_2}(t_1 + \Delta t) - n_{\text{I}_2}(t_1)}{\Delta t} = \frac{dn_{\text{I}_2}}{dt}$$

## 1.2 vitesse de disparition moyenne et instantanée

On définit de la même manière que précédemment une vitesse de disparition d'un réactif en prenant l'opposé de la définition précédente de la vitesse. Il existe en fait une vitesse de formation et une vitesse de disparition quelque soit le constituant (réactif ou produit) :  $\mathcal{V}_d = -\mathcal{V}_f$ . La vitesse est donc une grandeur relative, ce qui peut engendrer une vitesse de formation négative pour un réactif, il est alors préférable d'utiliser une vitesse de disparition pour un réactif et une vitesse de formation pour un produit.

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \rangle &= -\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t_2) - n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t_1)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t} \\ \mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t_1 + \Delta t) - n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(t_1)}{\Delta t} \\ &= -\left( \frac{dn_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{dt} \right)_{t_0} \end{aligned}$$

Cette première définition de la vitesse présente le défaut de conduire à plusieurs vitesses pour une même réaction chimique, au plus une par réactif et par produit. Il peut y avoir autant de vitesses qu'il y a de réactifs et de produits. Nous verrons dans le paragraphe 3.1.1 qu'il est possible de définir une vitesse spécifique de réaction.

## 2 avancement et variation de quantité de matière

Dans un système fermé, les variations  $\Delta n_i$  (ou  $dn_i$ ) des quantités de matière des différents constituants sont dues aux réactions chimiques s'y déroulant. Nous allons montrer avec la réaction chimique précédente que les variations de quantités de matière de toutes les espèces chimiques d'une même réaction ne sont pas indépendantes entre elles; elles sont proportionnelles. La connaissance d'une seule variation permet de calculer toutes les autres lorsqu'on utilise l'avancement  $\xi$  de la réaction.

## 2.1 conditions stœchiométriques

Pour cela, établissons le tableau d'avancement lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :

$$n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \frac{n_0(\text{I}^-)}{2}$$

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+	$2\text{I}^-$	=	$\text{I}_2$	+	$2\text{SO}_4^{2-}$
qté de matière initiale $n_0$	1		2		0		0
qté de matière intermédiaire n	$1-\xi$		$2-2\xi$		$\xi$		$2\xi$
qté de matière finale $n_f$	0		0		1		2
variation $\Delta n$	$0-1=-1$		$0-2=-2$		$1-0=1$		$2-0=2$

L'avancement  $\xi$  est égal à 1.

Il existe une relation entre les moles de réactifs et les coefficients stœchiométriques<sup>1</sup> à chaque instant :

$$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \frac{n(\text{I}^-)}{2}$$

De plus, si la quantité initiale de produits est nulle ou en proportions stœchiométriques au départ, on a aussi une relation entre moles de produits qui utilise la stœchiométrie de la réaction :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{2}$$

## 2.2 conditions non stœchiométriques

Les relations précédentes ne sont plus vérifiées pour les conditions initiales suivantes :

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+	$2\text{I}^-$	=	$\text{I}_2$	+	$2\text{SO}_4^{2-}$
qté de matière initiale $n_0$	1		3		1		0
qté de matière intermédiaire n	$1-\xi$		$3-2\xi$		$1+\xi$		$2\xi$
qté de matière finale $n_f$	0		1		2		2
variation $\Delta n$	$0-1=-1$		$1-3=-2$		$2-1=1$		$2-0=2$

Par contre l'avancement  $\xi$  est toujours égal à 1 puisqu'une mole de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a disparu et une mole de  $\text{I}_2$  s'est formée (à retenir : la variation de quantité de matière est égale à l'avancement lorsque le coefficient stœchiométrique est égale à 1).

A l'état final :  $n(\text{I}_2) \neq \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{2}$  et  $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \neq \frac{n(\text{I}^-)}{2}$ , on ne peut plus faire intervenir les coefficients stœchiométriques car ni les réactifs, ni les produits n'ont été introduits en proportions stœchiométriques.

On remarque cependant dans le dernier tableau qu'il est encore possible de conserver les deux relations précédentes en utilisant, non pas des relations entre quantités de matière, mais entre *variations* des quantités de matière :

$$\begin{cases} \Delta n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \frac{\Delta n(\text{I}^-)}{2} \\ \Delta n(\text{I}_2) = \frac{\Delta n(\text{SO}_4^{2-})}{2} \end{cases}$$

Si conventionnellement on affecte le signe - aux coefficients stœchiométriques des réactifs (qui disparaissent) et le signe + à ceux des produits ( $\nu_i < 0$  si c'est un réactif et  $\nu_i > 0$  si c'est un produit), il apparaît aussi une relation entre les variations des réactifs et des produits :



$$\frac{\Delta n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{-1} = \frac{\Delta n(\text{I}^-)}{-2} = \frac{+\Delta n(\text{I}_2)}{1} = \frac{+\Delta n(\text{SO}_4^{2-})}{2} \quad (2)$$

Les variations de quantité de matière sont donc proportionnelles. Ces relations sont faciles à mémoriser : on égalise les variations des espèces chimiques puis l'on divise par les coefficients stœchiométriques algébriques des réactifs et des produits respectifs.

1. les nombres stœchiométriques renseignent sur les proportions en quantité de matière, dans lesquelles les réactifs réagissent et les produits se forment.

### 3.1.1

Le terme  $\frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i}$  où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $A_i$  est indépendant du constituant  $A_i$  considéré. Calculons le pour le premier tableau d'avancement ( $\xi = 1$ ) pour chaque réactif et chaque produit :

$$\frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i} = \frac{-1}{-1} = \frac{-2}{-2} = \frac{1}{1} = \frac{2}{2} = 1$$

On retrouve la même valeur 1 pour le deuxième tableau avec des conditions initiales différentes mais avec le même avancement. La valeur commune au terme  $\frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i}$  n'est autre que l'avancement de la réaction  $\xi$  :

$$\frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i} = \xi$$

Il en résulte qu'un seul paramètre (à partir des nombres de moles initiales  $n_0$ ) permet d'exprimer la composition du système à un instant considéré  $t$  : c'est l'avancement  $\xi$ . En effet l'équation précédente peut s'écrire de la façon suivante :

$$n_t(A_i) = n_0(A_i) + \nu_i \times \xi \quad (3)$$

L'avancement  $\xi$  caractérise le fait que le système chimique progresse de l'état initial à l'état final, il est commun à tous les réactifs et produits et augmente de zéro à une valeur  $\xi_{max}$ .

*Remarque :*

- $\xi$  dépend des nombres stœchiométriques et est homogène à une quantité de matière ; ;
- en réalité  $\frac{\Delta n(A_i)}{\nu_i} = d\xi$  mais dans les deux cas précédents l'avancement initial de la réaction était 0 donc  $d\xi = \xi - 0$  ;

Pour des variations plus petites de quantités de matière :

$$\frac{-dn(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{1} = \frac{-dn(\text{I}^-)}{2} = \frac{+dn(\text{I}_2)}{1} = \frac{+dn(\text{SO}_4^{2-})}{2} = d\xi \quad (4)$$

## 3 vitesse de réaction pour un système fermé

### 3.1 lien entre les vitesses de formations et disparitions

Les variations des quantités de matière des différents participants étant proportionnelles, les vitesses des espèces chimiques ne sont pas indépendantes les unes des autres. On en déduit les relations entre les vitesses moyennes :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}_f(\text{I}_2) \rangle &= \frac{n_{\text{I}_2}(t_2) - n_{\text{I}_2}(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_{\text{I}_2}}{\Delta t} \quad \text{et} \quad \langle \mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \rangle = -\frac{\Delta n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t} \\ \text{or} \quad \Delta n(\text{I}_2) &= \frac{\Delta n(\text{SO}_4^{2-})}{2} = \frac{\Delta n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{-1} \\ \text{soit} \quad \langle \mathcal{V}_f(\text{I}_2) \rangle &= \frac{1}{2} \langle \mathcal{V}_f(\text{SO}_4^{2-}) \rangle = \langle \mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \rangle \end{aligned}$$

Attention, il y a une différence avec les relations 2 car on divise les vitesses par des nombres stœchiométriques tous positifs : le signe - de la vitesse disparition annule le signe - des coefficients stœchiométriques négatifs des réactifs :

$$\frac{\langle \mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \rangle}{1} = \frac{\langle \mathcal{V}_d(\text{I}^-) \rangle}{2} = \frac{\langle \mathcal{V}_f(\text{I}_2) \rangle}{1} = \frac{\langle \mathcal{V}_f(\text{SO}_4^{2-}) \rangle}{2}$$

La relation précédente s'applique évidemment aux vitesses instantanées :

$$\frac{\mathcal{V}_d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{1} = \frac{\mathcal{V}_d(\text{I}^-)}{2} = \frac{\mathcal{V}_f(\text{I}_2)}{1} = \frac{\mathcal{V}_f(\text{SO}_4^{2-})}{2} = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{dn(A_i)}{dt} \quad (5)$$

L'une quelconque de ces vitesses permet donc de caractériser l'évolution temporelle de l'ensemble du système chimique puisqu'elles sont toutes proportionnelles.

### 3.1.1 vitesse de réaction

Les égalités précédentes 5 montrent que le terme  $\mathcal{V} = \frac{\nu_f}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{dn(A_i)}{dt}$  reste constant pour toutes les espèces chimiques (réactifs et produits) de la réaction<sup>2</sup>.

D'après l'équation 4 :  $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ , on en déduit :

$$\mathcal{V} = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{dn(A_i)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \times \nu_i \times \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (6)$$

Par définition la vitesse  $\mathcal{V}$  d'une réaction est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction  $\xi$  :

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt} \quad (7)$$

Cette vitesse de réaction est relié à la vitesse de formation de tous les autres constituants  $A_i$  par la relation :  $\mathcal{V}_f(A_i) = \nu_i \times \mathcal{V}$

## 4 Les vitesses volumiques

On ne s'intéresse dorénavant qu'aux vitesses instantanées.

### 4.1 vitesse volumique de formation et de disparition

La vitesse d'un espèce chimique fait intervenir sa variation de quantité de matière par rapport au temps. Les vitesses d'apparition ou de disparition d'un constituant  $\frac{dn_i}{dt}$  par rapport à un constituant  $A_i$  dépendent des quantités de matière donc du volume. On divise alors les vitesses précédentes par le volume  $V$  à condition que celui-ci reste constant dans le mélange réactionnel, ce qui est souvent le cas dans les réactions chimiques en solution aqueuse. La vitesse volumique de formation du diiode est définie de la façon suivante :

$$v_f(I_2) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{I_2}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{n_{I_2}}{V} \right) = \frac{d}{dt} [I_2]$$

La définition d'une vitesse volumique  $v(A_i) = \frac{d}{dt} [A_i]$  d'un constituant  $A_i$  est indépendante de toute équation-bilan. Il est commode d'utiliser un "v" minuscule pour les vitesses volumiques.

Pour la vitesse volumique de disparition du peroxydisulfate :

$$v_d(S_2O_8^{2-}) = -\frac{d}{dt} [S_2O_8^{2-}]$$

Comme la plupart du temps les transformations chimiques se font à volume constant, on utilise le plus souvent les vitesses instantanées volumiques. C'est une grandeur intensive, ce qui signifie qu'elle est indépendante de la taille du système. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté possible, on peut omettre le qualificatif "volumique".

### 4.2 Vitesse volumique de réaction

La définition de la vitesse de réaction (relation 7) a le défaut de dépendre des quantités de matière du système<sup>3</sup>. Pour bien comprendre, reprenons comme exemple la même réaction chimique (équation 1) : on mélange la solution incolore de peroxydisulfate de potassium et la solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, puis on répartit la solution obtenue dans deux béchers ; l'un reçoit  $V_1 = 50$  mL du mélange et l'autre  $V_2 = 250$  mL. Sans surprise (car ce sont les mêmes concentrations dans les deux béchers), on constate l'apparition d'une coloration jaune (présence de  $I_2$ ) qui se produit de manière synchronisée dans les deux récipients. Il serait alors tentant de dire que la vitesse de la réaction est la même dans les deux cas. Et bien non, la vitesse de réaction dans le plus grand récipient est cinq fois supérieure à celle du petit récipient. En effet, pour que la coloration jaune soit identique dans les deux récipients au même instant, il faut produire plus de quantité de  $I_2$  dans le même temps dans le plus grand récipient (le volume et la quantité de matière sont proportionnels) or la quantité de matière étant proportionnelle à l'avancement (relation 3) :  $n(I_2) = \xi$ , la variation de  $\xi$  dans le temps, donc la vitesse de réaction  $\mathcal{V}_2 = \frac{d\xi}{dt}$ , doit être cinq fois plus grande d'où :

$$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{d\xi_1}{dt}$$

2. la vitesse de formation des réactifs est négative mais comme  $\nu_i < 0$  alors  $\mathcal{V}$  est positif

3. on appelle cela une grandeur extensive

On définit alors une vitesse volumique qui ne dépend plus des quantités initiales de réactifs<sup>4</sup>

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (8)$$

- $v$  a pour unité  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- $\xi$  dépend du choix des nombres stœchiométriques,  $v$  ne peut donc être défini qu'après écriture de l'équation
- Il existe aussi une relation entre les vitesses volumiques de formation et la vitesse volumique de réaction :  $v_f(A_i) = \nu_i \times v$

Si le volume est constant, on peut alors utiliser les concentrations dans les vitesses volumiques de formation (paragraphe 4.1) :  $v_f(A_i) = \frac{d}{dt}[A_i]$  et la relation (4.2), on obtient alors :

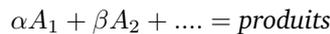
$$v = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{d}{dt}[A_i] \quad (9)$$

Insistons encore sur le fait que cette vitesse dépend de  $\nu_i$ , puisque dans la définition (8),  $\xi$  dépend des choix des coefficients stœchiométriques, donc de l'écriture de la réaction.

Cette dernière relation montre l'intérêt de la vitesse volumique car elle fait intervenir des concentrations et non des quantités de matières ce qui est la plupart du temps le cas des études expérimentales.

## 5 Lien vers la cinétique formelle

Soit une réaction :



La vitesse volumique est par définition :

$$v = \frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d}{dt}[A_1] = \frac{1}{-\beta} \cdot \frac{d}{dt}[A_2] = \dots \quad (10)$$

Si la réaction possède un ordre  $p$  par rapport à  $A_1$  (loi de vitesse expérimentale) alors elle peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [A_1]^p$$

On obtient alors une équation différentielle que l'on peut résoudre facilement pour des ordres 0,1 ou 2 :

$$\frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d}{dt}[A_1] = k \cdot [A_1]^p$$

La résolution fournit la relation  $[A_1] = f(t)$ .

---

4.  $v$  est alors une grandeur intensive