

## Chap VII : Cinétique chimique

Il existe des réactions rapides et d'autres lentes. La cinétique chimique est l'étude des vitesses de réactions.

### I. Comment agir sur la vitesse des réactions ?

Ressource : Vidéo V07a

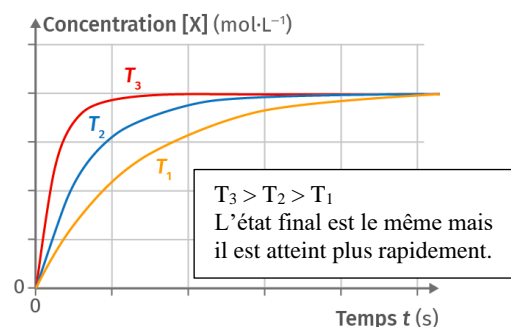
#### 1°- Les facteurs cinétiques.

On appelle facteurs cinétiques les paramètres ayant une influence sur la vitesse d'une réaction.

Les principaux facteurs cinétiques sont la **température** et la **concentration des réactifs**.  
Plus ces facteurs sont **élevés** et plus les réactions sont **rapides**.

Plus la température et la concentration en réactifs sont élevés, et plus le nombre de chocs efficaces entre les particules des réactifs est important, donc plus la vitesse de réaction augmente.

Ex : Ralentissement de l'oxydation des aliments dans un réfrigérateur.  
La trempé est une méthode de refroidissement brusque d'un milieu réactionnel permettant de stopper une réaction lente.



#### 2°- La catalyse.

Un catalyseur est une espèce capable **d'accélérer** une réaction chimique lente.

Il est introduit en faible quantité et n'est pas **consommé** au cours de la réaction car même s'il y participe, il est régénéré à la fin et **n'apparaît donc pas** dans l'équation de la réaction.

Il existe 3 types de catalyse :

#### La catalyse homogène

Le catalyseur est dans la **même phase** que le milieu réactionnel.  
(Bécher C). (phase aqueuse)

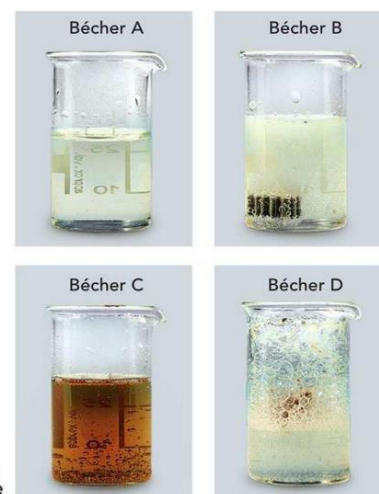
#### La catalyse hétérogène

Le catalyseur est dans une **phase différente** du milieu réactionnel.  
(Bécher B). (réactifs en phase aqueuse et catalyseur en phase solide)

#### La catalyse enzymatique.

Le catalyseur est une **enzyme**.  
(Bécher D)

Eau oxygénée : (A) seule ;  
(B) en présence de platine ; (C) en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  ; (D) en présence de foie, source de catalase.



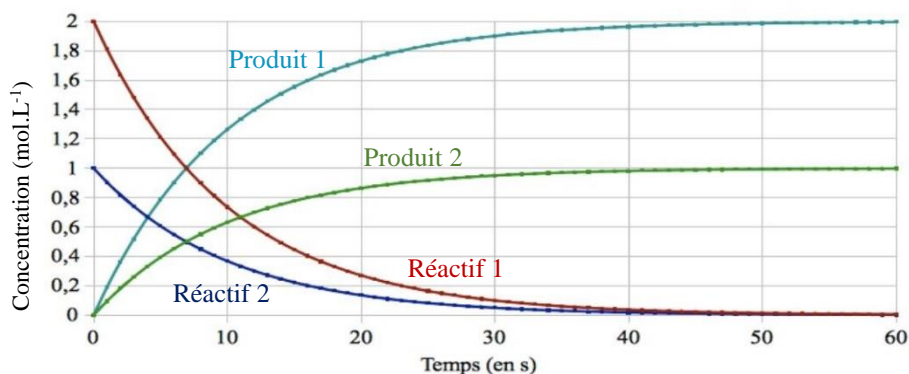
### II. Suivi temporel d'une réaction chimique lente

Ressource : Vidéo V07b

#### 1°- Méthode de suivi temporel d'une réaction lente.

Pour suivre l'évolution temporelle d'une réaction, il faut déterminer l'avancement, la quantité de matière ou la concentration des réactifs ou des produits à différents instants et tracer leur représentation graphique en fonction du temps, on peut pour cela réaliser des **titrages successifs** de différents prélèvements de milieu au cours du temps. On peut également **suivre l'évolution dans le temps d'une grandeur physique** caractéristique de l'un des produits ou réactifs de la réaction chimique (absorbance, pression, conductivité...).

Méthodes	À privilégier quand :	Rappel
Mesures d'absorbance	Apparition ou disparition d'une <b>espèce chimique colorée</b>	$A(t) = k \times [\text{espèce colorée}](t)$
Mesures de pression	Apparition ou disparition d'une <b>espèce chimique gazeuse</b>	$n_{\text{gaz}}(t) = \frac{p(t)V}{RT}$
Mesures de conductivité	Apparition ou disparition d'une <b>espèce chimique ionique</b>	$\sigma(t) = k \times [X](t)$ X = espèce chimique ionique
Titrages	Attention, à chaque prélèvement dans le milieu réactionnel suivi, il faut effectuer une trempe du prélèvement (refroidissement brusque) avant de réaliser le titrage.	À l'équivalence du titrage de A par B on a : $\frac{n_A(t)}{a} = \frac{n_{eq}}{b}$



Sur les courbes précédentes, on constate que l'évolution dans le temps ne se fait pas à vitesse constante. La formation des produits est plus rapide au début de la réaction qu'à la fin. De même, pour la disparition des réactifs.

## 2°- Vitesse volumique.

On peut alors définir la **vitesse volumique d'apparition** d'un **produit** ou **de disparition** d'un **réactif**.

### Vitesses volumiques MOYENNES.

La vitesse volumique moyenne d'apparition d'un produit P ou de disparition d'un réactif R à l'instant  $t_i$  est donnée par le taux de variation de sa concentration entre les instants proches  $t_i$  et  $t_{i+1}$ .

$$v_{\text{moy,app}}(P)_{t_i} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

$$v_{\text{moy,disp}}(R)_{t_i} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

La vitesse volumique s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Vitesses volumiques INSTANTANÉES. Lorsque  $\Delta t$  tend vers zéro, on obtient donc :

**Vitesse volumique d'apparition d'un produit P**

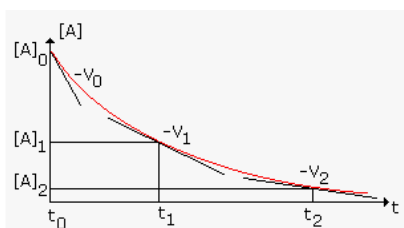
$$v_{\text{app}}(P)_t = \frac{d[P]_t}{dt}$$

et

**Vitesse volumique de disparition d'un réactif R**

$$v_{\text{disp}}(R)_t = -\frac{d[R]_t}{dt}$$

**La vitesse volumique à l'instant  $t_i$  correspond donc au nombre dérivé (ou à son opposé) de la fonction  $[A] = f(t)$  à cet instant, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente en ce point.**



$$V_0 > V_1 > V_2$$

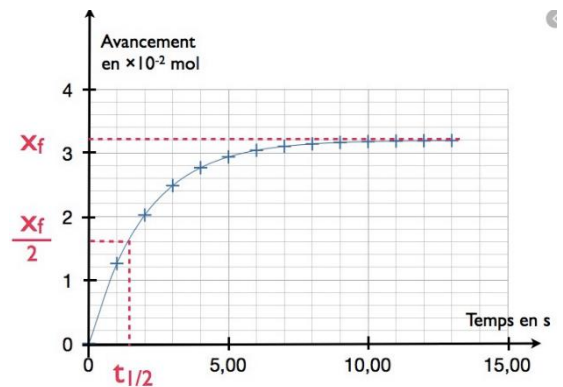
La vitesse volumique de disparition diminue au cours de la réaction car les pentes des tangentes diminuent au cours du temps.

**Remarque :** les vitesses volumiques d'apparition et de disparition ne sont pas égales à la vitesse de la réaction qui est définie par rapport à l'avancement de la réaction et qui dépend du volume.

### 3°- Temps de demi-réaction.

Il est difficile d'estimer précisément la fin d'une réaction lente. Pour caractériser le temps de réaction, on utilise donc une grandeur appelée **temps de demi-réaction** et notée  $t_{1/2}$ .

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.



## II. Loi de vitesse d'ordre 1

Ressource : Vidéos V07c et 07cbis

### 1°- Définition.

Soit une réaction chimique modélisée par l'équation  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  (B réactif en excès)

Une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif limitant A si la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à la concentration en A au cours du temps :

$$v_{\text{disp}}(A)_t = k[A]_t$$

où  $k$  est appelé constante de vitesse de la réaction et ne dépend que de la température.  $k$  en  $s^{-1}$ .

### 2°- Propriétés de la courbe $[A](t)$ .

Point maths :

- En mathématiques, une équation qui réunit une fonction et sa dérivée s'appelle **une équation différentielle**. Une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants sans second membre est une équation du type  $y' + a \cdot y = 0$

La solution de cette équation différentielle est de la forme  $y(x) = C \cdot e^{-ax}$  où  $C = y(0)$

- L'unique fonction dérivable sur  $R$  vérifiant  $f' = f$  est la fonction exponentielle  $e^x$  :  
 $(e^x)' = e^x$  et  $(e^{u(x)})' = u(x)' \cdot e^{u(x)}$

- La fonction logarithme népérien  $\ln(x)$  est la **fonction réciproque** de  $e^x$ . C'est-à-dire que  $\ln(e^x) = x$   
 $\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$  et  $\ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$

Si le réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1 :

$$v_{\text{disp}}(A)_t = -\frac{d[A]_t}{dt} = k \times [A]_t$$

$$k \times [A]_t + \left(\frac{d[A]_t}{dt}\right) = 0 \quad \leftarrow \text{Équation différentielle}$$

Cette équation différentielle est du type  $y' + ay = 0$  elle admet donc pour solution  $[A]_t = [A]_0 \times e^{-kt}$

Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à un réactif A,  $[A](t)$  est une **exponentielle décroissante** telle que :

$$[A]_t = [A]_0 \times e^{-kt}$$

Où  $k$  est la constante de vitesse.

Utilisation du logarithme népérien  $\ln$  pour vérifier la loi de vitesse d'ordre 1.

$$\begin{aligned}\ln[A]_t &= \ln([A]_0 \times e^{-kt}) = \ln[A]_0 + \ln(e^{-kt}) \\ &= \ln[A]_0 - k \cdot t\end{aligned}$$

Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1 pour un réactif A :  $\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$   
donc  $\ln[A]_t = f(t)$  est une fonction affine

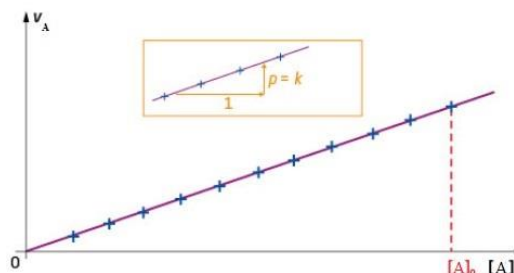
### 3°- Comment reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A ?

L'ordre 1 d'une réaction *ne peut se vérifier qu'expérimentalement*. On dispose de plusieurs méthodes :

#### Condition sur la vitesse :

Vérifier que la **vitesse de disparition du réactif A** en fonction de sa **concentration** est une fonction linéaire.

$$v_{\text{disp}}(R)_t = k \cdot [R]_t$$



#### Condition sur l'évolution de la concentration :

- Vérifier que l'évolution de la concentration en fonction du **temps** est modélisable par une fonction exponentielle telle que

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

ou que

- Vérifier que la représentation graphique  $\ln[A] = f(t)$  est une fonction affine telle que

$$\ln[A]_t = -k \times t + \ln[A]_0$$

ou que

- Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif A

