

Chapitre 8 : Cinétique chimique

I. <u>Cinétique d'une réaction chimique</u>

Une réaction chimique est dite **rapide** si elle semble achevée dès que les réactifs ont été mis en contact, contrairement à une réaction qui sera **lente** si elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

<u>Exemple de réaction rapide</u> : Réaction de précipitation (test des ions)

Exemple de réaction lente : Formation de la rouille

II. Facteurs cinétiques

a) Concentration des réactifs

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les **concentrations en réactifs** sont élevées.

Si le réactif est un solide, c'est la **surface de contact** qui est à prendre en compte.

b) Température

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que sa **température** est élevée.

c) Autres facteurs

Le **type de solvant**, la **présence de lumière** ou la **pression** peuvent avoir une influence sur l'évolution du système chimique.

d) Catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci : sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation bilan ou alors seulement dans les produits.

- Catalyse homogène : le catalyseur est dans le même état physique que les réactifs
- Catalyse hétérogène : le catalyseur est dans un état physique différent des réactifs

III. Suivi cinétique d'un système chimique

a) Suivi de l'évolution des concentrations

Le suivi cinétique d'une réaction consiste à déterminer expérimentalement la relation existante entre la quantité de matière (ou concentration) d'un réactif ou d'un produit et le temps.



Ce suivi peut se faire:

- À partir de la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductance, pression...) grâce à un capteur
- Par titrages successifs de l'une des espèces chimiques à intervalle de temps régulier

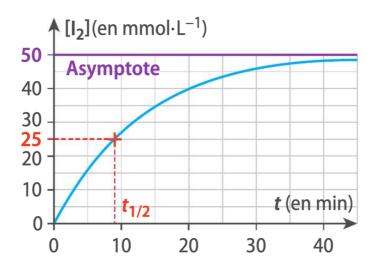
b) Temps de demi-réaction

Pour une transformation chimique donnée, le temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de l'avancement initial.

À
$$t = t_{1/2}$$
, l'avancement vaut $x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$.

Pour une réaction totale, c'est aussi la durée nécessaire pour que la moitié de la quantité de matière du réactif limitant soit consommée.

En terminale, la détermination de $t_{1/2}$ requiert l'utilisation d'un graphique.



c) Vitesse volumique

La vitesse volumique d'apparition d'un produit est égale à la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

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

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est égale à l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

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

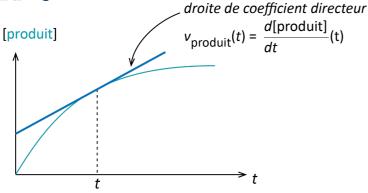
Ces vitesses s'expriment en mol.L⁻¹.s⁻¹ et sont toujours positives.

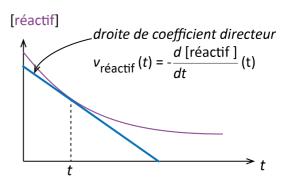
Ces expressions sont valables pour des réactions se déroulant à volume constant.

On utilise souvent leur interprétation graphique, c'est-à-dire le coefficient directeur de la tangente à la courbe C=f(t).



PHYSIQUE-CHIMIE





d) Loi de vitesse d'ordre 1

Soit une réaction s'écrivant : a A + b B \rightarrow c C + d D

Cette réaction subit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A si, lorsque **le réactif B est en large excès**, la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à la concentration de l'espèce A au cours du temps.

$$v_{disp(A)}(t) = k.[A](t)$$

k est la constante de vitesse, elle s'exprime en s⁻¹ et dépend de la température.

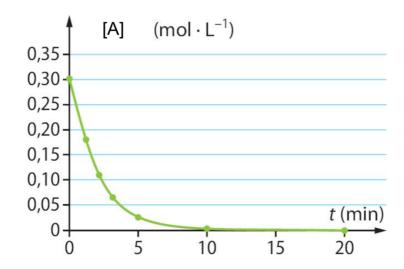
Si B est en large excès :

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

On en déduit l'équation différentielle : k. $[A] + \frac{d[A]}{dt} = 0$

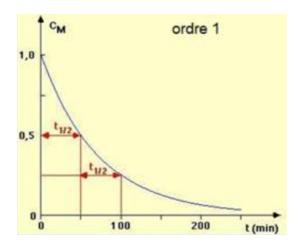
Cette expression a plusieurs traductions graphiques :

La résolution de cette équation différentielle conduit à la solution : $[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$. La courbe [A] = f(t) est modélisable par une courbe exponentielle.

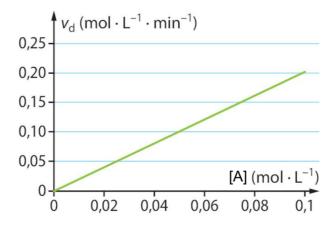




On peut montrer qu'une réaction suivant une loi de vitesse d'ordre 1 a un temps de demiréaction $t_{1/2}$ indépendant de $[A]_0$.



• La courbe $v_{disp}(A) = f([A])$ est une droite passant par l'origine.



• On peut linéariser la solution précédente en traçant $\ln([A])$. On obtient alors une droite telle que $\ln[A] = \ln[A]_0 - k$. t, c'est-à-dire une droite décroissante ne passant pas par l'origine.

