

# Chapitre 1

## Cinétique chimique

---

<b>1.1 Facteurs cinétiques et catalyse</b> . . . . .	<b>10</b>
1.1.1 Transformation lente ou rapide . . . . .	10
1.1.2 Facteurs cinétiques . . . . .	10
1.1.3 Réaction catalysée . . . . .	11
<b>1.2 Vitesse volumique d'apparition et de disparition d'une espèce</b> . . . . .	<b>11</b>
1.2.1 Vitesse volumique d'apparition d'un produit . . . . .	11
1.2.2 Vitesse volumique moyenne d'apparition d'un produit . . . . .	11
1.2.3 Vitesse volumique de disparition d'un réactif . . . . .	12
<b>1.3 Suivi expérimental de la vitesse de réaction et temps de demi-réaction</b> .	<b>12</b>
1.3.1 Suivi d'une transformation chimique . . . . .	12
1.3.2 Temps de demi-réaction . . . . .	12
<b>1.4 Loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1</b> . . . . .	<b>13</b>
1.4.1 Réaction d'ordre 1 . . . . .	13
1.4.2 Solution de l'équation différentielle . . . . .	13
1.4.3 Identification graphique d'une réaction d'ordre 1 . . . . .	13

---

LORSQU' une transformation chimique a lieu, le passage de l'état initial à l'état final se fait à plus ou moins grande vitesse selon la nature de la réaction chimique et les conditions expérimentales dans lesquelles elle est réalisée. L'objet de ce chapitre est de définir l'ensemble des grandeurs et lois relatives à la cinétique d'une réaction chimique, suivant ce plan :

- Facteurs cinétiques et catalyse (Vidéo1, Vidéo2 )
- Vitesse volumique d'apparition et de disparition d'une espèce
- Suivi expérimental de la vitesse de réaction et temps de demi-réaction
- Loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1 (Vidéo3)

## 1.1 Facteurs cinétiques et catalyse

### 1.1.1 Transformation lente ou rapide

#### Transformation lente ou rapide

Une transformation chimique est dite **rapide** s'il n'est pas possible de mesurer à l'aide d'appareils l'évolution des quantités de matière entre l'état initial et l'état final. On dit alors que la **transformation** est **quasi-instantanée**.

Une transformation chimique est dite **lente** s'il est possible de mesurer à l'aide d'appareils l'évolution des quantités de matière entre l'état initial et l'état final.

### 1.1.2 Facteurs cinétiques

Lors d'une transformation chimique, la vitesse d'une réaction va varier selon la fréquence à laquelle les réactifs sont mis en contact les uns des autres. En effet, plus la probabilité de rencontre entre deux molécules de réactifs est grande, plus la réaction se fera rapidement.

#### Facteurs cinétiques

Un **facteur cinétique** est un paramètre ajustable qui permet de modifier la vitesse de réaction. Les trois principaux facteurs cinétiques à connaître sont :

- La **température**
- La **concentration des réactifs**
- L'utilisation d'un **catalyseur**

**Influence de la température** : La température est une grandeur physique mesurant l'agitation moléculaire. Elle s'exprime en Kelvin (K) dans le système international, ou bien en degré Celsius (°C). Lorsque l'on augmente la température, on augmente l'agitation des molécules. On augmente donc la probabilité de rencontre entre deux molécules réactifs : la réaction chimique est accélérée.

**Influence de la concentration des réactifs** : Lorsque l'on augmente la concentration des réactifs, on diminue l'écart moyen entre deux molécules dans le milieu. Là encore, si la distance qui sépare deux réactifs est plus courte, alors leur probabilité de rencontre est plus grande, et la vitesse de réaction augmente.

### 1.1.3 Réaction catalysée

Le troisième facteur cinétique qui permet d'accélérer une transformation chimique est l'utilisation d'un **catalyseur**.

#### Catalyseur

Un **catalyseur** est une espèce chimique dont la présence dans le milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de réaction, mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Ce n'est donc ni un réactif, ni un produit de la réaction, il permet simplement de faciliter la mise en contact des réactifs.

On dit qu'une réaction est **catalysée** lorsqu'un catalyseur est ajouté au milieu réactionnel pour accélérer la transformation. On différencie les catalyses **homogènes** ou **hétérogènes**.

#### Catalyse homogène et hétérogène

Une catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans le même état physique (ou dans la même phase pour les liquides).

Une catalyse est dite **hétérogène** si le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans le même état physique (ou bien dans deux phases différentes pour les liquides).

## 1.2 Vitesse volumique d'apparition et de disparition d'une espèce

La **vitesse** d'une transformation chimique est la grandeur qui permet de mesurer les **variations de la concentration** des espèces présentes dans le milieu réactionnel. Or d'un point de vue mathématiques, mesurer les variations d'une grandeur, c'est calculer sa **fonction dérivée**. Graphiquement, la dérivée correspond au **coefficient directeur de la tangente** en tout point de la courbe représentative de la fonction.

### 1.2.1 Vitesse volumique d'apparition d'un produit

#### Vitesse volumique d'apparition

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit  $P$  à l'instant  $t$  est définie par :

$$v_P(t) = \frac{d[P](t)}{dt}$$

$v_P(t)$  la vitesse volumique d'apparition du produit  $P$  (en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$[P]$  la concentration molaire en produit  $P$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

$t$  le temps (en  $s$ )

$\frac{d}{dt}$  la dérivée par rapport au temps

### 1.2.2 Vitesse volumique moyenne d'apparition d'un produit

#### Vitesse volumique moyenne d'apparition

La **vitesse volumique moyenne d'apparition** d'un produit  $P$  entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  est définie par :

$$\bar{v}_P = \frac{[P](t_2) - [P](t_1)}{t_2 - t_1}$$

### 1.2.3 Vitesse volumique de disparition d'un réactif

On peut définir de la même manière la vitesse de disparition d'un réactif, à ceci près que la dérivée d'une fonction décroissante est négative.

#### Vitesse volumique de disparition

La **vitesse volumique de disparition** d'un réactif  $R$  à l'instant  $t$  est définie par :

$$v_R(t) = -\frac{d[R](t)}{dt}$$

## 1.3 Suivi expérimental de la vitesse de réaction et temps de demi-réaction

### 1.3.1 Suivi d'une transformation chimique

Puisque la vitesse est liée à la dérivée par rapport au temps de la concentration des réactifs et des produits, il convient expérimentalement de mesurer l'évolution de ces concentrations en fonction du temps.

Pour suivre l'évolution des concentrations en fonction du temps, on peut utiliser des méthodes expérimentales équivalentes à celles utilisées lors de dosages par étalonnage ou de dosage par titrage :

- Suivi conductimétrique (Dosage par titrage)
- Suivi pH-métrique (Dosage par titrage)
- Suivi spectrophotométrique (Dosage par étalonnage)

### 1.3.2 Temps de demi-réaction

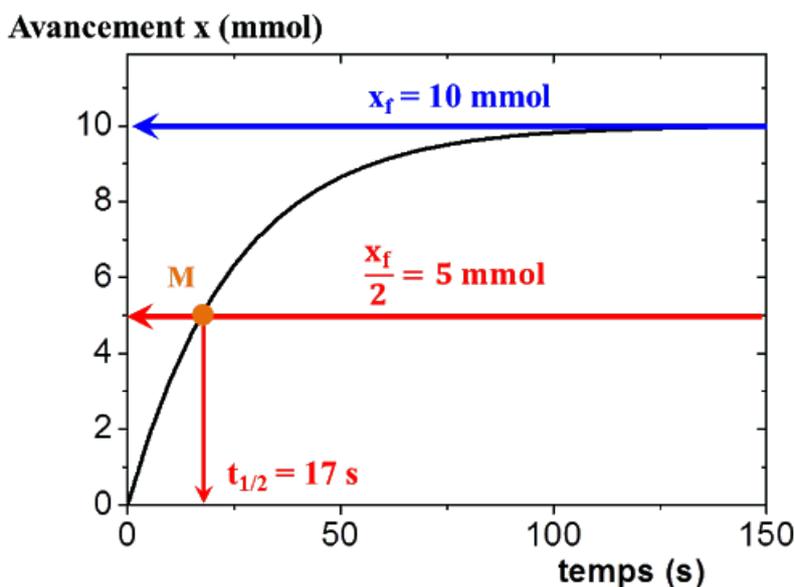


Figure 1.1 – Détermination graphique du temps de demi-réaction (source : Unisciel).

#### Temps de demi-réaction

Pour une **réaction totale**, le **temps de demi-réaction** noté  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement de la réaction est donc à cet instant de  $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$ .

Pour déterminer graphiquement  $t_{1/2}$ , il suffit de relever l'abscisse du point de la courbe dont l'ordonnée est égale à la moitié de la concentration maximale (voir figure 1.1).

## 1.4 Loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1

On peut montrer que pour toute réaction chimique, la vitesse de réaction s'exprime de la manière suivante :

$$v = k \times [R_1]^{\alpha_1} \times [R_2]^{\alpha_2} \times (\dots) \times [R_n]^{\alpha_n}$$

En fonction du nombre de réactifs et de la puissance  $\alpha_i$  associée à chacun, on définit l'ordre de la réaction.

Dans ce cours, on se limite à des réaction suivant une loi d'ordre 1.

### 1.4.1 Réaction d'ordre 1

#### Réaction d'ordre 1

On dit qu'une réaction suit une **loi de vitesse d'ordre 1** lorsque la vitesse volumique de disparition du réactif  $A$  est proportionnelle à sa concentration :

$$v_A(t) = -\frac{d[A](t)}{dt} = k[A](t)$$

$k$  la **constante de vitesse** (en  $s^{-1}$ )

**Remarque :** L'équation précédente est une équation différentielle homogène d'ordre 1 :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \iff \frac{d[A]}{dt} + k[A](t) = 0$$

### 1.4.2 Solution de l'équation différentielle

#### Loi d'évolution d'ordre 1

Lorsque la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1, la concentration molaire  $[A]$  du réactif  $A$  vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[A]}{dt} + k[A](t) = 0$$

La solution de cette équation différentielle est appelée loi d'évolution de la concentration du réactif  $A$  :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

### 1.4.3 Identification graphique d'une réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1, la concentration du réactif  $A$  est donnée par la relation :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

En passant au logarithme, on obtient ainsi que :

$$\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$$

## Détermination graphique d'une réaction d'ordre 1

Pour vérifier si une réaction est d'ordre 1, on trace la courbe représentative de la fonction  $\ln([A](t))$  en fonction du temps  $t$ . Si la courbe obtenue est une droite, alors la réaction est d'ordre 1, sinon elle ne l'est pas. Le coefficient directeur de la droite est  $-k$ , et nous donne donc accès à la constante de vitesse.

L'ordonnée à l'origine  $[A]_0$  la concentration initiale du réactif  $A$ .

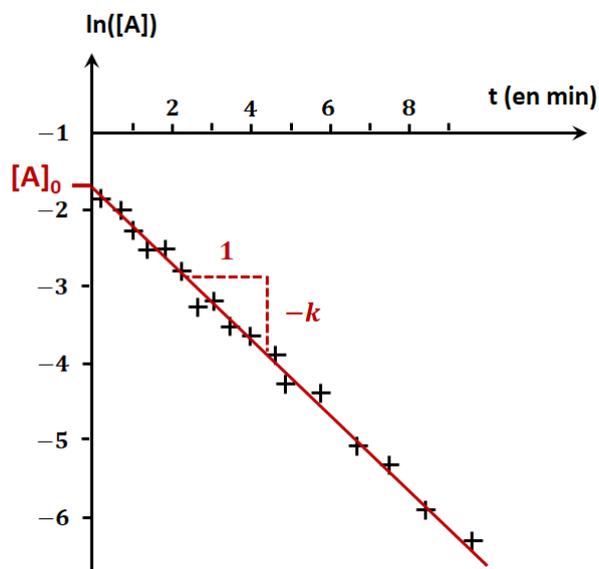


Figure 1.2 – Représentation graphique d'une loi d'évolution d'ordre 1.