

Chapitre 4– Cinétique chimique

Essentiel du cours

1. Principe de la cinétique

Une réaction qui atteint immédiatement son état final, est appelée **rapide**.

Sinon elle est dite lente : **on voit son évolution à l'œil nu**

2. Facteurs cinétiques :

La vitesse à laquelle se fait la réaction peut être modifiée en jouant sur plusieurs facteurs :

- La concentration des réactifs
- La température
- La présence de catalyseurs

Les **catalyseurs** sont des espèces chimiques non consommées dans le bilan total mais qui favorisent des mécanismes réactionnels rapides.

3. Vitesse volumique d'apparition ou de disparition :**Définition :**

Puisque les concentrations des réactifs [A] [B] et des produits [C], [D] dépendent du temps il est possible de définir leurs dérivées. Les vitesses volumiques sont calculées à partir de ces dérivées, en ajoutant éventuellement un signe «- » pour que le résultat soit positif.

— $\frac{d[A]}{dt}$ représente donc la **vitesse volumique de disparition** de l'espèce A
 ([A] décroît donc sa dérivée est négative, la vitesse ainsi définie est donc positive)

Elle s'exprime en mol.L⁻¹.s⁻¹

$\frac{d[C]}{dt}$ représente donc la **vitesse volumique d'apparition** de l'espèce C

4. Comment obtenir [A](t), [B](t), [C](t) etc... ?

Les concentrations sont toutes exprimables en fonction de l'avancement et des qdm

initiales: il suffit donc de connaître une évolution de concentration pour connaître x(t) et donc toutes les autres évolutions.

Suivre la cinétique c'est être capable d'avoir la courbe de x(t)

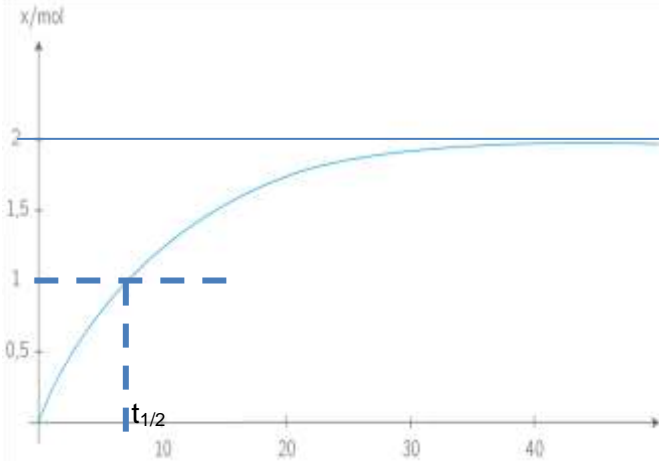
Il y a plusieurs techniques pour suivre l'évolution de la concentration d'une espèce :

- Par conductimétrie (et la loi de Kohlraush)
- Par spectrophotométrie (et la loi de Beer Lambert) (cf TP AE4A)
- Par titrage intervalle régulier de temps (il faut que la cinétique soit très lente pour permettre de faire le dosage)
- Par mesure de pression (dans le cas d'un dégagement gazeux à l'aide d'une relation du

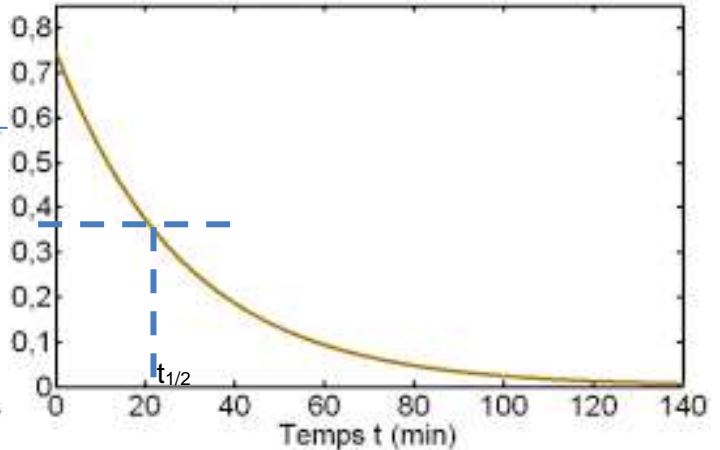
$$\text{type } n(\text{gaz}) = \frac{(P - P_{\text{ini}})V}{RT}$$

5. Temps de demi-réaction :

Pour comparer deux cinétiques on utilise le **temps de demi-réaction qui est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final**. Il s'obtient en général graphiquement.



Sur la courbe d'un **réactif**, il faut lire la valeur initiale, calculer sa moitié ou trouver le temps nécessaire pour atteindre cette valeur.



Sur la courbe d'un produit ou de x(t), il faut déterminer la valeur finale, calculer sa moitié ou trouver le temps nécessaire pour atteindre cette valeur.

6. Loi de vitesse d'ordre 1 :

On parle de loi de vitesse d'ordre 1 lorsque les vitesses volumiques d'apparition et de disparition sont proportionnelles aux concentrations :

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

On montre que l'expression de la concentration d'un réactif A, [A](t), est forcément exponentielle du type :

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

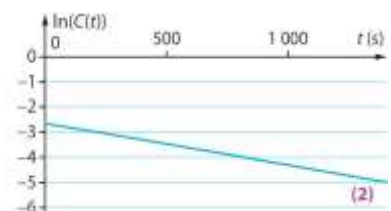
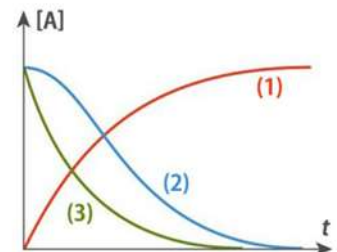
La vitesse de ce genre de cinétique d'ordre 1 est grande au début puis tend progressivement vers zéro.

Comment prouver qu'une cinétique est d'ordre 1 ?

- 1) On a plusieurs valeurs de $-\frac{d[A]}{dt}$ et [A](t) et on montre que leur rapport est constant (ou quasi).
- 2) On a une allure de courbe pas du tout conforme :

Par exemple ici la courbe 2, donc la tangente à l'origine est nulle.

- 3) On a plusieurs valeurs de [A](t) , on calcul pour chaque t $\ln([A](t))$.
 - On rappelle que théoriquement $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$
 - Donc la courbe de $\ln([A](t))$ **doit donner une droite affine de pente -k**.



--