



Chapitre 1 : La cinétique chimique

1. Transformations lentes et transformations rapides

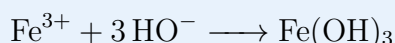
1.1 La cinétique chimique

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue la **cinétique chimique**.
À l'échelle humaine, on distingue trois catégories de transformations chimiques.

Définition

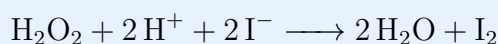
- **Transformation rapide** : sa durée est inférieure à la seconde ; son évolution n'est généralement pas observable à l'œil nu.

Exemple :



- **Transformation lente** : sa durée varie de quelques secondes à plusieurs minutes ; son évolution peut être observée.

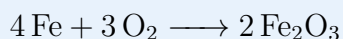
Exemple :



Le diiode I_2 colore progressivement la solution en brun.

- **Transformation infiniment lente** : sa durée est de plusieurs jours, semaines ou années.

Exemple : formation de la rouille, essentiellement constituée d'oxyde de fer(III) :



1.2 Les facteurs cinétiques

Définition

Un **facteur cinétique** est une grandeur qui modifie la vitesse d'une transformation chimique, donc la durée nécessaire pour atteindre l'état final.

Dans ce chapitre, on étudie principalement l'influence de la température et de la concentration initiale des réactifs.

1.2.1 Influence de la température

Propriété

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la température est élevée. Inversement, une diminution de température ralentit la transformation.

1.2.2 Influence de la concentration des réactifs

Propriété

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont grandes.

1.3 Applications des facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques permettent notamment de :

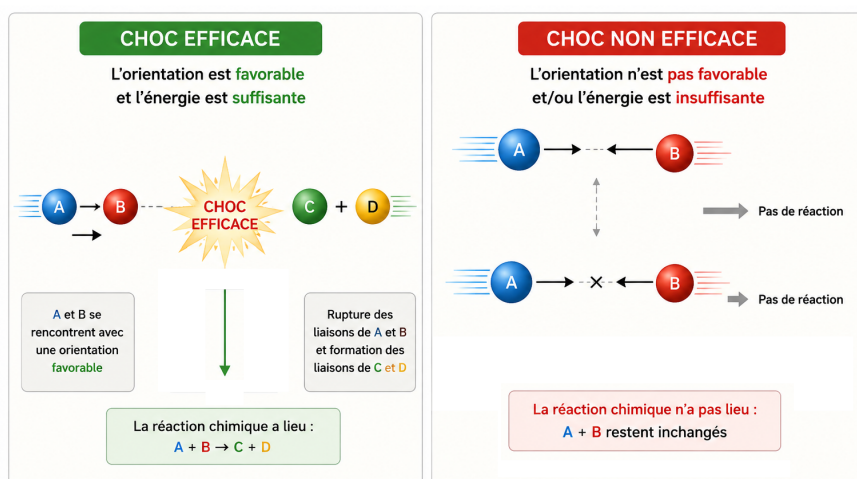
- accélérer une réaction lente ou déclencher une transformation cinétiquement inerte par élévation de la température ;
- ralentir ou arrêter une transformation par refroidissement brutal du milieu réactionnel.

Remarque

Le refroidissement brutal d'un prélèvement réactionnel, généralement à l'aide d'eau glacée, est appelé **trempe**.

1.4 Interprétation microscopique

Une réaction entre deux espèces A et B ne se produit que si leur rencontre correspond à un **choc efficace**. Un choc est efficace lorsque l'énergie et l'orientation des espèces sont suffisantes pour rompre certaines liaisons et en former de nouvelles.



- Une concentration plus élevée augmente la fréquence des rencontres entre les espèces chimiques.
- Une température plus élevée augmente l'énergie cinétique des espèces et la probabilité de chocs efficaces.

2. Suivi temporel d'une transformation chimique

2.1 Avancement d'une réaction

Considérons la réaction : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$. Le tableau d'avancement s'écrit :

Éq.de la réaction	$a.A + b.B \longrightarrow c.C + d.D$			
Etat initial	$n(A)_0$	$n(B)_0$	0	0
Etat intermédiaire	$n(A) = n(A)_0 - a.x$	$n(B) = n(B)_0 - b.x$	$n(C) = c.x$	$n(D) = d.x$
Etat final	$n(A) = n(A)_0 - a.x_f$	$n(B) = n(B)_0 - b.x_f$	$n(C) = c.x_f$	$n(D) = d.x_f$

$$x = \frac{n_0(A) - n(A)}{a} = \frac{n_0(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}.$$

Définition

La valeur commune x de ces rapports est appelée **avancement de la réaction**.

Remarque

La valeur de l'avancement dépend de l'écriture de l'équation chimique et donc des coefficients stœchiométriques choisis.

2.2 Relation entre avancement et concentrations

Lorsque la réaction a lieu en solution aqueuse de volume constant V_S , on a :

$$\frac{x}{V_S} = \frac{[A]_0 - [A]}{a} = \frac{[B]_0 - [B]}{b} = \frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d}.$$

3. Vitesse volumique d'une réaction

3.1 Définition

Définition

La vitesse volumique d'une réaction est définie par :

$$v(t) = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt}$$

où V_S est le volume de la solution.

Dans le Système international : $[v] = \text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

Lorsque le volume est exprimé en litres et le temps en minutes, on peut utiliser : $[v] = \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$.

3.2 Relation avec les concentrations

Pour la réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, On a :

$$\frac{x}{V_S} = \frac{[A]_0 - [A]}{a} \implies x = \frac{[A]_0 - [A]}{a} \times V_S$$

$$\text{Soit : } \frac{dx}{dt} = \frac{d([A]_0 - [A])}{dt} \times \frac{V_S}{a} = \frac{d[A]_0}{dt} \times \frac{V_S}{a} - \frac{d[A]}{dt} \times \frac{V_S}{a}$$

$$\text{Comme : } [A]_0 = \text{cte} \implies \frac{d[A]_0}{dt} = 0$$

$$\text{Donc : } \frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \times \frac{V_S}{a} \implies v = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\text{On a enfin : } v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

En suivant le même raisonnement, on trouve finalement :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Remarque

- Les concentrations des réactifs diminuent : $\frac{d[A]}{dt} < 0$ et $\frac{d[B]}{dt} < 0$.
- Les concentrations des produits augmentent : $\frac{d[C]}{dt} > 0$ et $\frac{d[D]}{dt} > 0$.
- La vitesse volumique de disparition d'un réactif R est $v_{\text{disp}}(R) = -\frac{d[R]}{dt}$.
- La vitesse volumique d'apparition d'un produit P est $v_{\text{app}}(P) = \frac{d[P]}{dt}$.

3.3 Détermination graphique de la vitesse

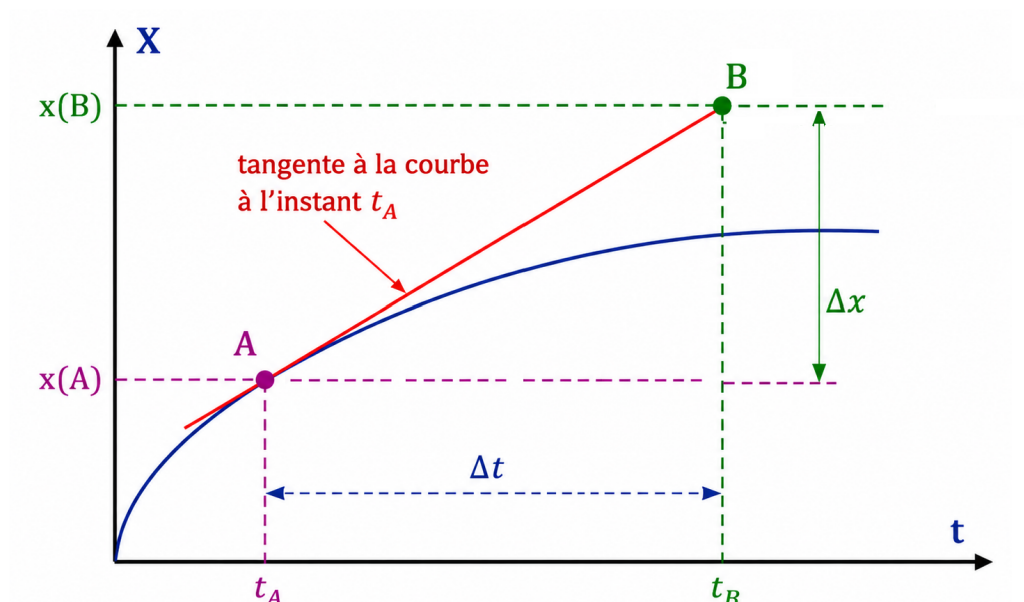
Méthode

1. Tracer la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date choisie.
2. Choisir deux points A et B appartenant à cette tangente.
3. Calculer son coefficient directeur :

$$\frac{dx}{dt} \simeq \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}.$$

4. En déduire :

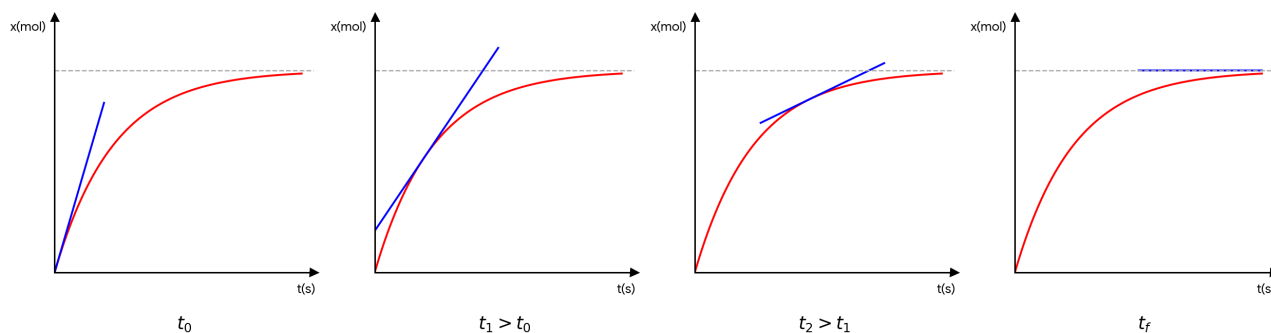
$$v(t) = \frac{1}{V_S} \times \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}.$$



3.4 Évolution de la vitesse au cours du temps

Au cours de la transformation, les tangentes à la courbe $x = f(t)$ deviennent de plus en plus horizontales. Leur coefficient directeur diminue : la vitesse de réaction diminue.

À la fin de la transformation, la tangente est horizontale et la vitesse devient nulle.



Remarque

Cette diminution s'explique par la consommation progressive des réactifs : leurs concentrations diminuent, donc les rencontres efficaces deviennent moins fréquentes.

4. Temps de demi-réaction

4.1 Définition

Définition

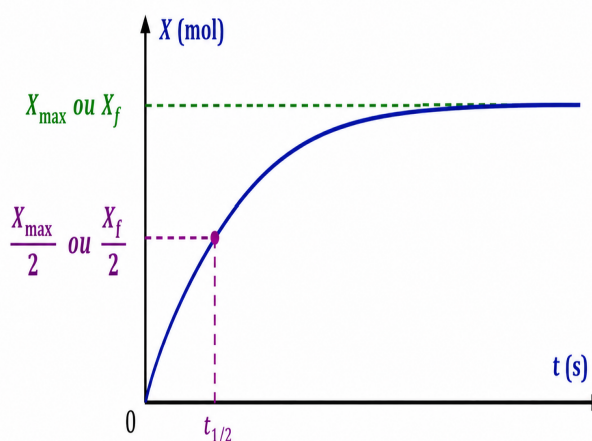
Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}.$$

4.2 Détermination graphique

Méthode

1. Déterminer $x_{\max}$.
2. Calculer $\frac{x_{\max}}{2}$.
3. Reporter cette valeur sur l'axe vertical de la courbe $x = f(t)$.
4. Lire l'abscisse correspondante ; elle donne $t_{1/2}$.



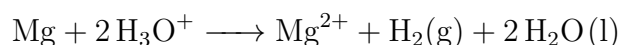
5. Techniques de suivi d'une transformation chimique

Plusieurs méthodes physiques ou chimiques permettent de suivre l'évolution temporelle d'un système.

5.1 Méthodes physiques

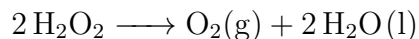
5.1.1 Mesure de la pression

Cette méthode convient à une transformation impliquant une variation de la quantité de matière gazeuse, à température et volume constants.



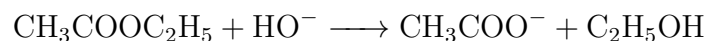
5.1.2 Mesure du volume d'un gaz

Elle peut être utilisée lorsqu'une transformation produit un gaz dont on mesure le volume.



5.1.3 Conductimétrie

Cette méthode convient lorsque la transformation fait intervenir des ions et que la conductivité du système varie.



Dans ces situations, la grandeur mesurée peut être reliée à l'avancement x .

5.2 Méthode chimique : le dosage

La méthode consiste à :

1. prélever un échantillon du milieu réactionnel à une date t ;
2. réaliser immédiatement une trempe ;
3. doser une espèce chimique présente dans le prélèvement ;
4. en déduire sa concentration puis l'avancement de la réaction.

Remarque

Les méthodes physiques permettent généralement un suivi continu et sont souvent plus précises que les méthodes chimiques par prélèvements.