

CHAPITRE : I**CINETIQUE CHIMIQUE**Leçon : 1 **NOTION D'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE****I/ NOTION DE SYSTEME CHIMIQUE**1°) Activité2°) Définitionsa- Système chimique :b- Constituants d'un système :c- Phase :d- Entités chimiques :e- Espèces chimiques :3°) Evaluationsa- évaluation-1b- évaluation-2**II/ TRANSFORMATION CHIMIQUE DANS UN SYSTEME**1°) Expériences et observations2°) Interprétation3°) Définition**III/ TRANSFORMATION LENTE ET TRANSFORMATION RAPIDE**1°) expériences et observations2°) Interprétation3°) Définitions :a- Transformation rapide :b- Transformation lente :**IV/ SUIVI DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME****V/ NOTION AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE**1°) Avancement d'une réaction chimique2°) Définition3°) Avancement volumique4°) Tableau descriptif d'évolution d'un système5°) Le temps de demi-réaction : $t_{1/2}$ a- Définition :b- Détermination de : $t_{1/2}$ **VI/ EVALUATION :****VII/ TP : ETUDE D'UN EXEMPLE DE VARIATION DE L'AVANCEMENT :**

CHAPITRE : I

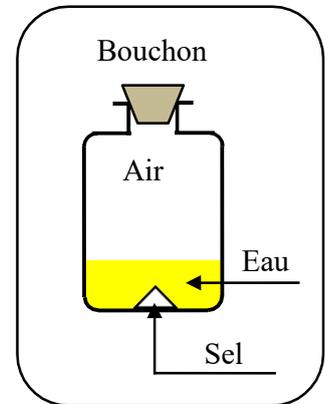
CINETIQUE CHIMIQUE

Leçon : 1 NOTION D'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

I/ NOTION DE SYSTEME CHIMIQUE

1°) Activité

- ☒ Le flacon fermé constitue un système chimique délimité par les parois du flacon et le bouchon.
- ☒ Les constituants du système chimique sont: sel, eau, ions hydronium, ions hydroxyde, dioxygène et diazote.
- ☒ Ce système chimique comporte trois phases: solide (sel), Liquide (eau), gazeuse (air).



2°) Définitions

a- Système chimique :

Est une partie de l'univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.

b- Constituants d'un système :

Sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.

c- Phase :

Est une portion homogène de l'univers qui présente les mêmes propriétés en tous ses points (même T^{ure} , même densité, même couleur).

d- Entités chimiques :

Sont des individus moléculaire, ionique ou atomique.

Exple : molécule d'eau, ion chlorure

e- Espèces chimiques :

Corps électriquement neutre qui possèdent des propriétés physiques bien déterminées (densité, température de changement d'état ...)

Exple : NaCl, eau, cuivre, air, etc.

3°) Evaluations

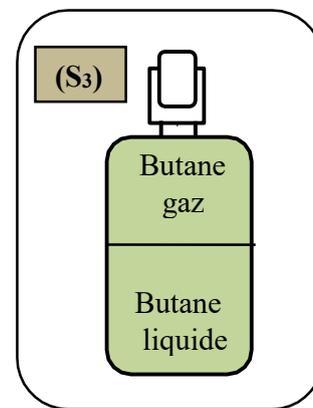
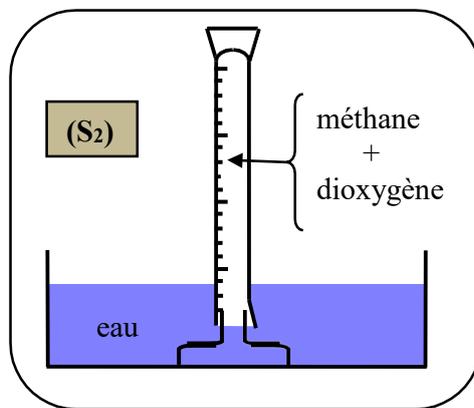
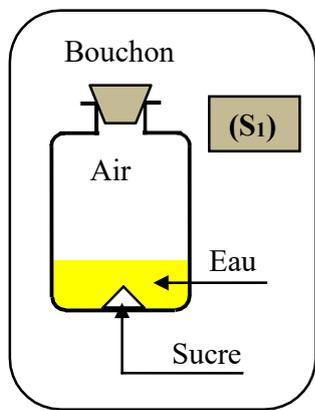
a- évaluation-1

- ❖ Proposer un système chimique.
- ❖ Délimiter ce système.
- ❖ Déterminer ses constituants.
- ❖ Préciser le nombre de phase.

b- évaluation-2

Considérons les trois systèmes suivants :

- (S₁) : Un flacon en verre contenant une solution de sucre saturée, de l'air et du sucre.
Ce système est délimité par les parois du flacon et le bouchon.
- (S₂) : Une éprouvette dans laquelle sont introduits du gaz méthane et du dioxygène.
Ce système est délimité par les parois de l'éprouvette et la surface de l'eau.
- (S₃) : Une bouteille de gaz contenant du butane liquide et du gaz butane.
Ce système est délimité par les parois et la tête de la bouteille de gaz.



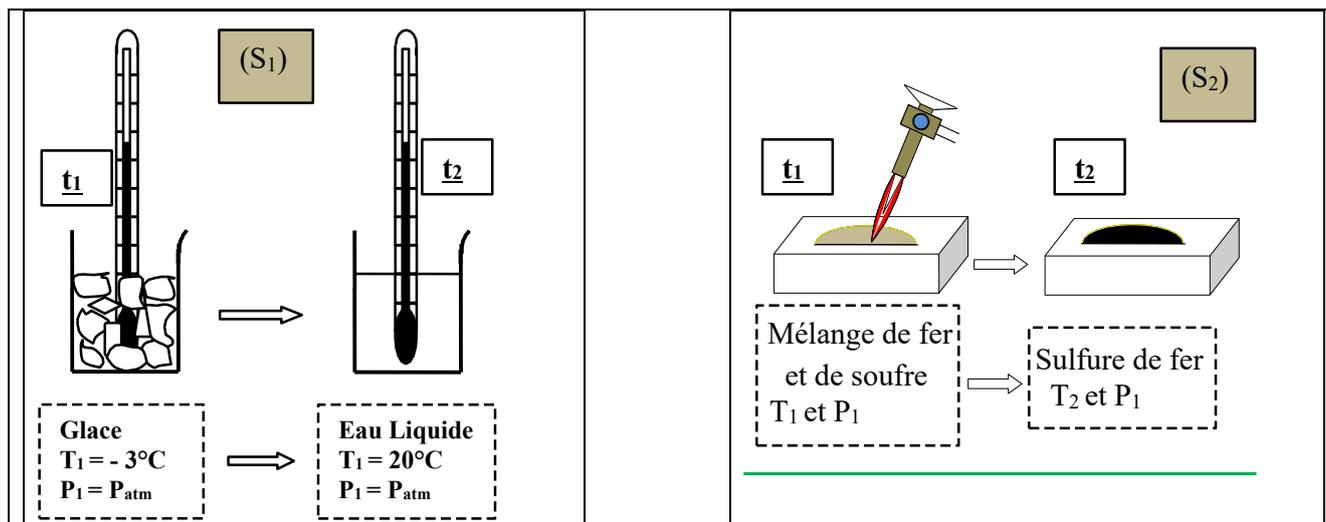
Préciser les constituants et le nombre de phases de chacun des systèmes.

Système chimique	Constituants	Nombre de phase
(S ₁)	eau-sucre-O ₂ -N ₂ -H ₃ O ⁺ -OH ⁻	trois phases
(S ₂)	méthane-dioxygène	une phase
(S ₃)	Butane liquide-Butane gaz	deux phases

III/ TRANSFORMATION CHIMIQUE DANS UN SYSTEME

1°) Expériences et observations

Soient les deux systèmes représentés par les figures ci-dessous :



- Le ou les quels de ces systèmes qui présente(s) une transformation entre les instants t_1 et t_2 .
- Préciser les systèmes qui ont subi une transformation chimique.
- Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.

2°) Interprétation

- Le système (S₁) a subi une transformation physique en changeant d'état physique (fusion : solide \longrightarrow liquide).
- Le système (S₂) est le siège d'une transformation qui a modifié les quantités de matière en donnant lieu à l'apparition d'un nouveau constituant : c'est transformation chimique.

3°) Définition

Une transformation chimique (modélisée par une réaction chimique) est un processus au cours duquel les quantités de matières de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule donnent lieu à l'apparition de nouveaux constituants.

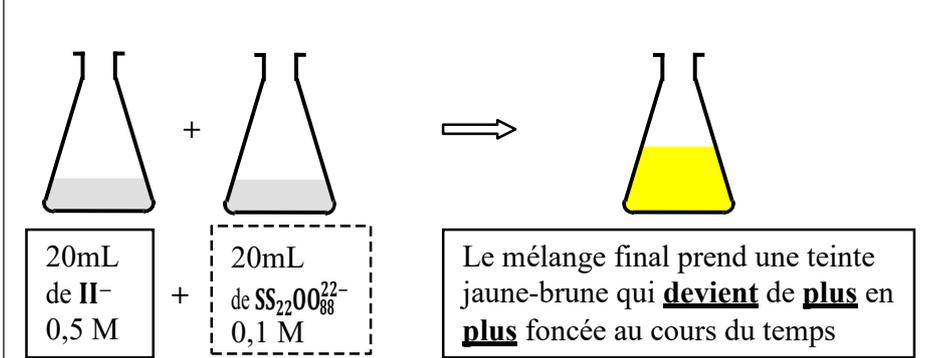
III/ TRANSFORMATION LENTE ET TRANSFORMATION RAPIDE

1°) expériences et observations

Réalisons les expériences suivantes.

Comparer la durée d'apparition ou de disparition d'une quantité de matière appréciable.

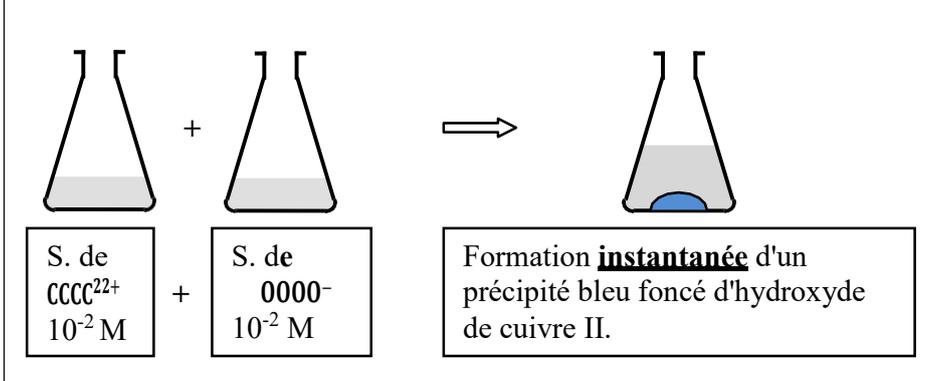
Expérience-1



20mL de I_2^- 0,5 M + 20mL de $S_2O_8^{2-}$ 0,1 M

Le mélange final prend une teinte jaune-brune qui **devient** de **plus** en **plus** foncée au cours du temps

Expérience-2



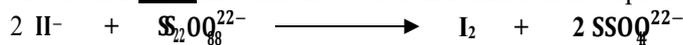
S. de Cu^{2+} 10^{-2} M + S. de OH^- 10^{-2} M

Formation **instantanée** d'un précipité bleu foncé d'hydroxyde de cuivre II.

2°) Interprétation

Expérience-1

Il s'agit d'une transformation chimique au cours de laquelle les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I_2^- pour former progressivement le diiode I_2 qui donne à la solution la coloration jaune-brune. La réaction d'oxydo-réduction **lente** modélisant cette transformation est représentée par l'équation :



Expérience-2

Il s'agit d'une transformation chimique au cours de laquelle les ions cuivre(II) Cu^{2+} et les ions hydroxyde OH^- s'associent **instantanément** dès leur contact pour donner un solide bleu d'hydroxyde de cuivre(II) $Cu(OH)_2$. La réaction rapide modélisant cette transformation est représentée par l'équation :



3°) Définitions :

a- Transformation rapide :

elle se fait en une durée très courte son évolution ne peut pas être suivie à l'œil nu ou avec les appareils de mesures courants.

b- Transformation lente :

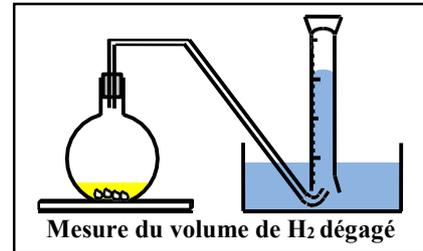
C'est une transformation dont l'évolution ne peut être suivie à l'œil nu ou avec les appareils de mesures courants pendant quelques secondes ou plus longtemps.

IV/ SUIVI DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME

- ❖ L'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue la **cinétique chimique**.
Comment peut-on suivre l'évolution temporelle d'un système chimique ?
Quels sont les méthodes permettant d'atteindre cet objectif ?
- ❖ Le suivi de la variation, au cours du temps, d'une grandeur liée à la quantité de matière de (réactif ou produit) prenant part à la transformation chimique est l'objet de l'**étude cinétique**.
- ❖ Le suivi de l'évolution d'un système peut être réalisé par :

- Des méthodes physiques :

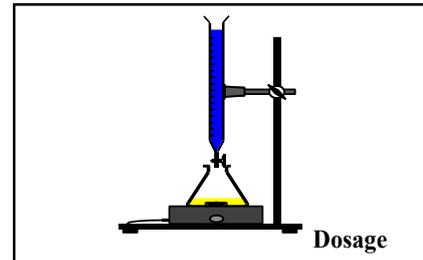
- La conductimétrie
- La pH-métrie (réaction acide-base)
- La mesure d'une pression, d'un volume (Loi des gaz parfaits)



Mesure du volume de H₂ dégagé

- Des méthodes chimiques :

- Dosage manganométrique
- Dosage iodométrique
- Dosage acido-basique



Dosage

V/ NOTION AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

Considérons l'équation de la réaction qui modélise une transformation dans un système :



a, b, c, d : les coefficient stœchiométriques.

1°) Avancement d'une réaction chimique

S'il réagit a mol de A (alors il réagit b mol de B et il se forme c mol de C et d mol de D), on dit que la réaction a avancé une fois depuis l'état initial.

S'il réagit a.x mol de A (alors il réagit b.x mol de B et il se forme c.x mol de C et d.x mol de D), on dit que la réaction a avancé x fois depuis l'état initial. x (en mol) est appelé l'avancement de la réaction.

Soit n_0 la quantité initiale (à $t_0 = 0$) et n la quantité présente dans le système à la date t.

■ Pour les réactifs A et B :

il y a diminution de la quantité de matière. $|\Delta n_A| = n_{0A} - n_A = a x$ et $|\Delta n_B| = n_{0B} - n_B = b x$

■ Pour les produits C et D :

il y a augmentation de la quantité de matière. $\Delta n_C = n_C - n_{0C} = c x$ et $\Delta n_D = n_D - n_{0D} = d x$

les quantités de matière des produits formés et les quantités de matières des réactifs disparues pendant la durée $\Delta t = t - t_0$ sont dans les proportions stœchiométriques.

Donc le rapport $\frac{n_{0A} - n_A}{a} = \frac{n_{0B} - n_B}{b} = \frac{n_C - n_{0C}}{c} = \frac{n_D - n_{0D}}{d} = x$

x est l'avancement de la réaction depuis $t_0 = 0$ jusqu'à t.

x est une fonction croissante du temps (**avant d'atteindre l'état final**), x est exprimé en mol.

Remarque :

Une réaction chimique fait toujours intervenir les mêmes proportions des quantités de matières des produits (formés) et des réactifs (disparus) cette propriété s'appelle : **la stœchiométrie**.

2°) Définition

L'avancement x d'une réaction chimique est le nombre de fois que la réaction a avancé depuis l'état initial. On l'exprime en mole.

L'avancement x est égal au rapport de la diminution ou de l'augmentation de la quantité de matière (ou nombre de mole) de chaque constituant (réactif ou produit) par le coefficient stœchiométrique de ce constituant.

$$x = \frac{\Delta n_i}{a_i}$$

(en mol).

Remarque : L'avancement x augmente au cours du temps de $x = 0$ au début de la réaction à $x = x_f$ à la fin de la réaction. x_f est l'avancement final de la réaction.

3°) Avancement volumique (****)

Lorsque les constituants du système en évolution constituent **une seule phase** et si la transformation se produit à **volume constant** il est commode de définir l'avancement de la réaction par unité de volume : c'est l'**avancement volumique** noté y tel que :

$$y = \frac{x}{V}$$

y est exprimé en mol.L^{-1} . (x : en (mol), V : en (L))

Remarque : l'étude de la variation de l'avancement (molaire ou volumique) au cours du temps permet d'étudier l'évolution du système au cours du temps.

4°) Tableau descriptif d'évolution d'un système

Equation de la réaction		a A	+	b B	\longrightarrow	c C	+	d D
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière en mol						
Initial : $t_0 = 0$		$n_0(A)$		$n_0(B)$		0		0
Intermédiaire : $t > 0$	x	$n(A) = n_0(A) - a x$		$n(B) = n_0(B) - b x$		$c x$		$d x$
Final : t_f	x_f	$n(A) = n_0(A) - a x_f$		$n(B) = n_0(B) - b x_f$		$c x_f$		$d x_f$

Remarques :

$$1- \begin{cases} n(A) = n_0(A) - a x_f \geq 0 \\ n(B) = n_0(B) - b x_f \geq 0 \end{cases} \iff x_f \begin{cases} \leq \frac{n_0(A)}{a} \\ \leq \frac{n_0(B)}{b} \end{cases} \iff x_f \leq \inf \left(\frac{n_0(A)}{a}, \frac{n_0(B)}{b} \right)$$

$$2- \text{ Dans le cas où la réaction est totale et A est le réactif limitant, alors : } n(A) = 0 \iff n_0(A) - a x_f = 0 \iff x_f = \frac{n_0(A)}{a} < \frac{n_0(B)}{b}$$

3- Dans le cas d'un système formé d'une phase homogène à volume constant on peut dresser le tableau descriptif d'évolution du système en fonction de l'avancement volumique :

Equation de la réaction		a A	+	b B	\longrightarrow	c C	+	d D
Etat du système	Avancement (en mol.L^{-1})	Quantité de matière en mol						
Initial : $t_0 = 0$		$[A]_0$		$[B]_0$		0		0
Intermédiaire : $t > 0$	y	$[A] = [A]_0 - a y$		$[B] = [B]_0 - b y$		$c y$		$d y$
Final : t_f	y_f	$[A] = [A]_0 - a y_f$		$[B] = [B]_0 - b y_f$		$c y_f$		$d y_f$

5°) Le temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

a- Définition :

C'est la durée comptée à partir du début de la réaction ($t=0$) au bout de laquelle l'avancement de la réaction x atteint la moitié de sa valeur finale.

à $t_{1/2}$: $x = \frac{xx_{ff}}{2}$

Ou bien

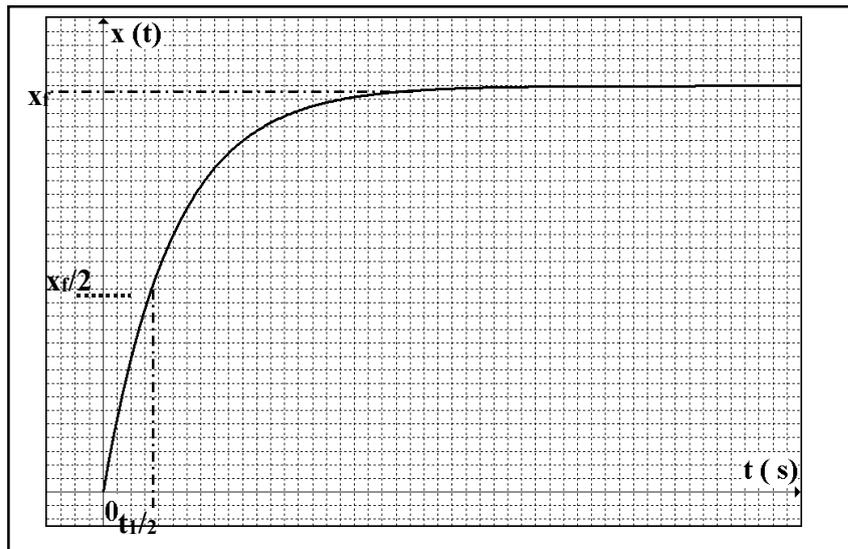
C'est la durée au bout de laquelle, la quantité de matière du réactif limitant sera réduite à la moitié :

à $t_{1/2}$: $n_{\text{réactif limitant}} = \frac{n_{\text{limitant}} \text{ CddC C rriirttir r}}{2}$

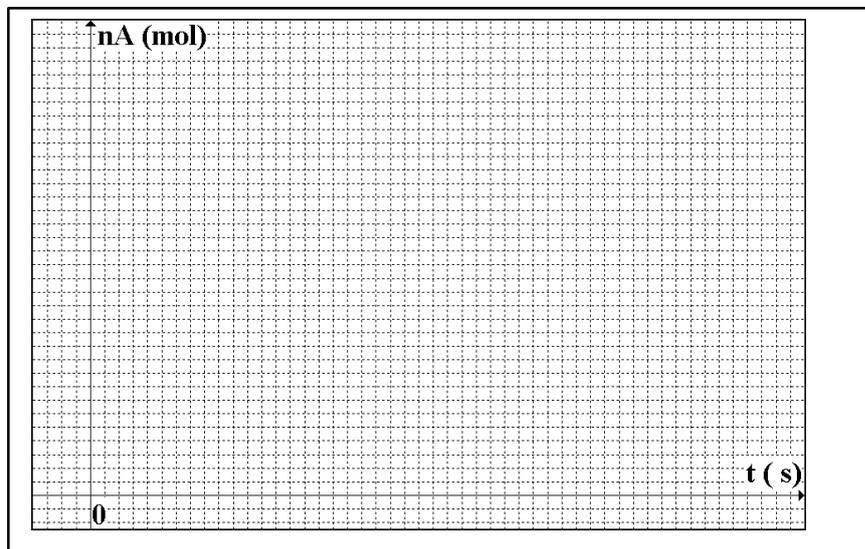
b- Détermination de : $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction est déterminé graphiquement :

Exemple : 1



Exemple : 2



à $t_{1/2}$: $x = \frac{xx_{ff}}{2}$

D'après le tableau d'avancement : à $t > 0$: $(n_A)_t = (n_A)_0 - ax \iff x = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_t}{aa}$

à $t_{1/2}$: $x = x_{1/2} = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_{t_{1/2}}}{aa}$

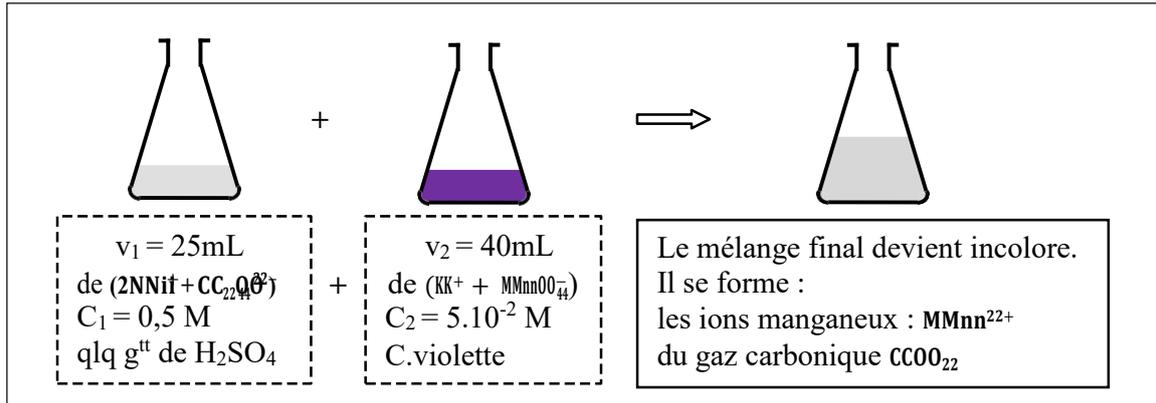
à t_{ff} : $x = x_{ff} = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_f}{aa}$

donc : $x_{1/2} = \frac{xx_{ff}}{2} \iff \frac{(n_A)_0 - (n_A)_{t_{1/2}}}{aa} = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_f}{2aa} \iff (n_A)_{t_{1/2}} = \frac{(n_A)_0 + (n_A)_f}{2}$



VI/ EVALUATION :

Dans une séance de travaux pratiques on réalise l'expérience suivante :



- 1°) Préciser la nature de la réaction qui se produit.
- 2°) Quels sont les couples rédox mis en jeu.
- 3°) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
- 4°) Quel est le rôle de H_2SO_4 , sa présence est-elle nécessaire ?
- 5°) Soit x l'avancement de cette réaction à l'instant de date t .
Dresser le tableau descriptif d'évolution du système (voir tableau ci-dessous).(**)
- 6°) Déterminer le réactif limitant dans cette réaction. En déduire le bilan de matière à l'état final.(**)

VII/ TP : ETUDE D'UN EXEMPLE DE VARIATION DE L'AVANCEMENT :

CHAPITRE : I**LA CINETIQUE CHIMIQUE**

Leçon : 2

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE**I/ COMPARAISON DE LA RAPIDITE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES**

- 1°) Réalisons, observons et comparons
- 2°) Conclusion

II/ VITESSE MOYENNE D'UNE REACTION CHIMIQUE

- 1°) Activité
- 2°) Définition
- 3°) Vitesse volumique moyenne
- 4°) Détermination graphique de la vitesse moyenne d'une réaction chimique

III/ VITESSE INSTANTANEE D'UNE REACTION CHIMIQUE

- 1°) Activité
- 2°) Définition
- 3°) Vitesse volumique instantanée
- 4°) Détermination graphique d'une vitesse instantanée d'une réaction

IV/ AUTRES EXPRESSIONS DE LA VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

- 1°) Activité
- 2°) Développement



CHAPITRE : I

LA CINETIQUE CHIMIQUE

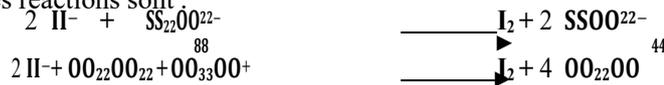
Leçon : 2

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

I/ COMPARAISON DE LA RAPIDITE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

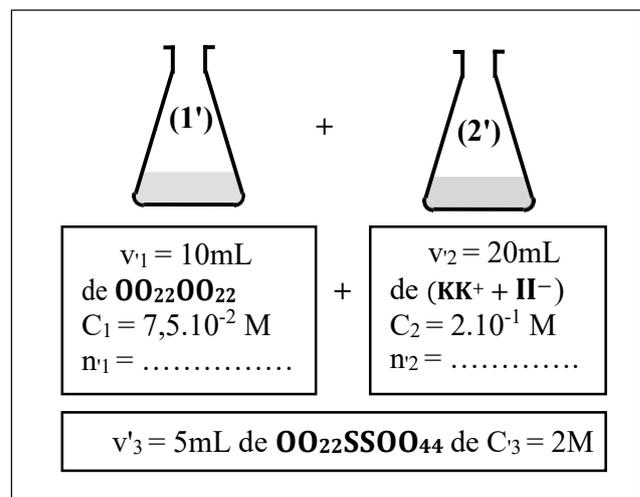
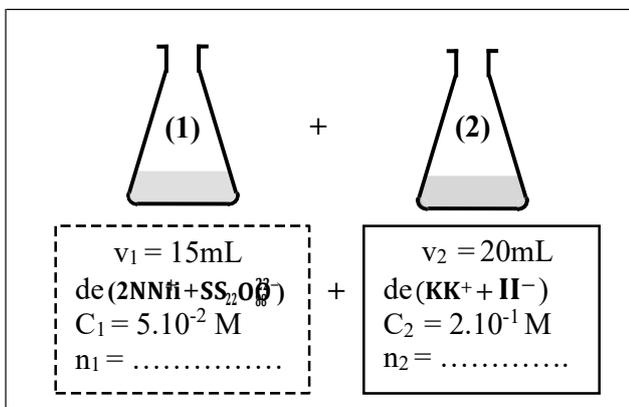
1^o) Réalisons, observons et comparons

On se propose de comparer la rapidité de formation du diiode I_2 au cours des deux transformations suivantes, dont les équations des réactions sont :



Pour cela on réalise les deux expériences suivantes :

☒ Expérience-1



- A la date $t = 0$ on mélange les solutions : (1) avec (2) et (1') avec (2').
 - Après une **même durée** $\Delta t = 1\text{min}$, on compare les teintes des solutions obtenues.
- Quel est la réaction la plus rapide ?

☒ Expérience-2

On refait les mêmes expériences, mais avant de réaliser le mélange on ajoute dans les erlenmeyer (1) et (1') :

- 1mL d'empois d'amidon
- 1mL de $S_2O_8^{2-}$ de concentration $C = 2.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

- A la date $t = 0$ on mélange les solutions : (1) avec (2) et (1') avec (2').
- On note la durée Δt d'apparition de la couleur bleu foncée correspondant à la **formation d'une quantité de I_2** égale à $n_{I_2} = 1,0.10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$.

Quel est la réaction la plus rapide ?
 Dégager la différence entre les deux expériences.

2^o) Conclusion

Pour s'informer sur la rapidité d'une transformation on peut déterminer :

- Soit la variation de l'avancement de la réaction Δx pour une durée Δt donnée.
- Soit la durée Δt pour une variation de l'avancement de la réaction Δx donnée.

II/ VITESSE MOYENNE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1°) Activité

A partir de la courbe de variation de l'avancement x en fonction du temps, réalisée pendant la séance de T.P déterminer :

- 1°) L'avancement x_1 à la date $t_1 = 5$ min.
L'avancement x_2 à la date $t_2 = 20$ min.
- 2°) La variation de l'avancement $\Delta x = x_2 - x_1$ pendant la durée $\Delta t = t_2 - t_1$.
- 3°) La variation de l'avancement par unité de temps : $\frac{\Delta x}{\Delta t}$
Que représente cette grandeur ?
- 4°) Refaire le même travail pour les instants : $t_1 = 20$ min et $t_2 = 35$ min.
- 5°) Conclure.

2°) Définition

La vitesse moyenne d'une réaction chimique, entre deux instants t_1 et t_2 , notée $V(t_1, t_2)$, est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps.

Cette vitesse moyenne est définie par :

$$V(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

La vitesse s'exprime dans le S.I en mol.s^{-1} .

Remarque : on peut aussi exprimer la vitesse en : mol.min^{-1} ou en mol.h^{-1} .

3°) Vitesse volumique moyenne

Si les constituants présentent une seule phase et si la transformation se produit à un volume V constant, alors on peut définir la vitesse volumique moyenne de réaction entre deux instants t_1 et t_2 notée $V_v(t_1, t_2)$.

Cette vitesse est définie par :

$$V_v(t_1, t_2) = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{1}{V} V(t_1, t_2)$$

En effet : $V_v(t_1, t_2) = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{\Delta}{\Delta t} \frac{x}{V} = \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{V} V(t_1, t_2)$

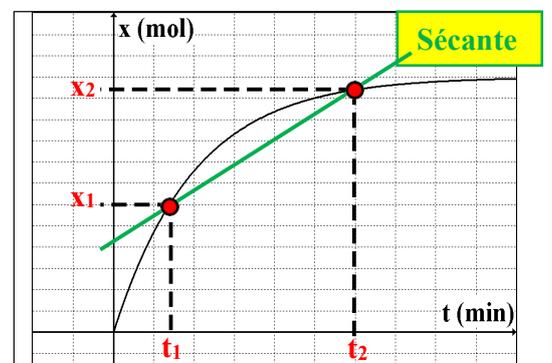
La vitesse volumique s'exprime dans le S.I en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Remarque : on peut aussi exprimer la vitesse en : $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

4°) Détermination graphique de la vitesse moyenne d'une réaction chimique

Q : Que représente graphiquement la vitesse moyenne d'une réaction chimique ?

Graphiquement la vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est égale à la **valeur du coefficient directeur** de la **sécante** à la courbe (de l'avancement) aux points d'abscisses t_1 et t_2 .

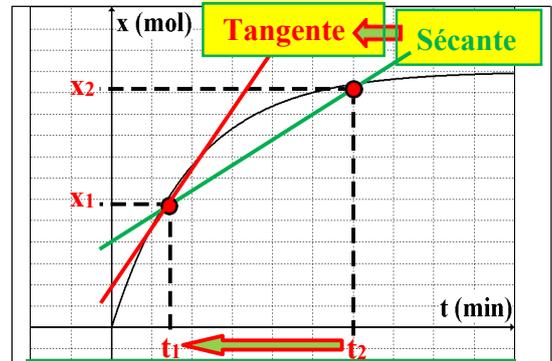


III/ VITESSE INSTANTANEE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1°) Activité

Q: Comment peut-on déterminer à partir de la vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2 , la _____ vitesse instantanée à l'instant t_1 ?

Pour déterminer la vitesse instantanée de réaction à l'instant t_1 , il faut faire tendre t_2 vers t_1 et par la suite la sécante à la courbe aux points d'abscisses t_1 et t_2 (tend) vers la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .



2°) Définition

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t , noté $V(t)$, est la limite de la vitesse moyenne de la réaction entre t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 (Δt tend vers zéro).

$$V(t) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} V(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{dx}{dt}$$

A un instant de date t_1 la vitesse est :

$$V(t_1) = \frac{dx}{dt} \text{ pour } t = t_1 \text{ (autre définition)}$$

3°) Vitesse volumique instantanée

Si les constituants présentent une seule phase et si la transformation se produit à un volume V constant, alors il est plus commode de définir une vitesse volumique moyenne de réaction entre deux instants t_1 et t_2 notée $V_v(t)$.

Cette vitesse est définie par :

$$V_v(t) = \frac{1}{V} V(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{dx}{V dt} = \frac{dy}{dt}$$

y est l'avancement volumique de la réaction

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

Remarque : on peut aussi exprimer la vitesse en : mol.min^{-1} ou en mol.h^{-1} .

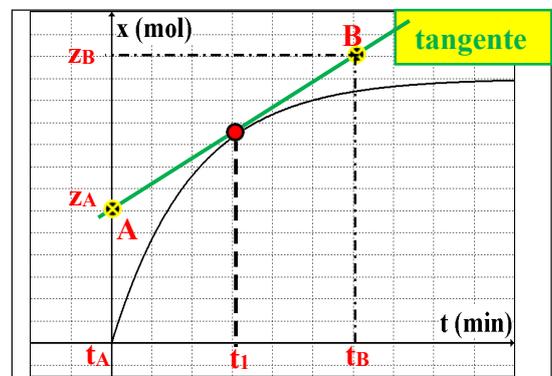
4°) Détermination graphique d'une vitesse instantanée d'une réaction

Q: Que représente graphiquement la vitesse instantanée d'une réaction ?

Graphiquement la vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 est égale à la **valeur du coefficient directeur** de la **tangente** à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 .

$$V(t_1) = \frac{z(t_B) - z(t_A)}{t_B - t_A}$$

Utiliser la méthode de la corde pour représenter la tangente au point d'abscisse t_1 .



IV/ AUTRES EXPRESSIONS DE LA VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1°) Activité

On considère la transformation chimique modélisée par la réaction qu'on symbolise par l'équation :



Cette transformation se produit dans une même phase de volume V constant.

Soit x : l'avancement de la réaction à l'instant de date t .

Soient $n(A)$, $n(B)$, $n(C)$ et $n(D)$ respectivement les quantités de matières de A, B, C et D à l'instant de date t .

1°) Dresser le tableau descriptif du système chimique relatif à cette réaction.

2°) Exprimer l'avancement x en fonction de la quantité de matière initiale et celle présente à l'instant de date t de chaque constituant.

3°) Dédire les expressions de la vitesse de la réaction chimique et celle de la vitesse volumique.

2°) Développement

1°)

Equation de la réaction		$a A + b B \longrightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière en mol			
Initial		$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
A l'instant de date : t	x	$n(A)=n_i(A)-ax$	$n(B)=n_i(B)-bx$	$n(C) = cx$	$n(D) = dx$
Final	x_f	$n_f(A)= n_i(A)-ax_f$	$n_f(B)= n_i(B)-bx_f$	$n_f(C) = cx_f$	$n_f(D) = dx_f$

2°)

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

3°)

$$V(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_i(A) - n(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_i(B) - n(B)}{dt}$$

$$V(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt}$$

On a : $n(A) = [A] \cdot V$ (avec $V = cte$)

Donc

$$V(t) = \frac{1}{c} V \frac{d[CC]}{dt} = \frac{1}{d} V \frac{d[DD]}{dt} = -\frac{1}{a} V \frac{d[AA]}{dt} = -\frac{1}{b} V \frac{d[BB]}{dt}$$

La vitesse volumique est :

$$V_v(t) = \frac{1}{V} V(t) = \frac{1}{c} \frac{d[CC]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[DD]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[AA]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[BB]}{dt}$$

CHAPITRE : I

CINETIQUE CHIMIQUE

Leçon : 3 LES PRINCIPAUX FACTEURS CINETIQUES

Introduction

Certains facteurs influent sur la vitesse d'une réaction chimique. Parmi ces facteurs, on trouve :

- concentrations des réactifs
- température
- catalyseur

I/ Influence des concentrations des réactifs

1°) Expériences et observations

On dispose d' :

une solution (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

une solution (S_2) de peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) de concentration molaire $C_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

a) Expérience 1

On prépare à $t_0=0$ deux mélanges M_1 et M_2 à même température $\Theta_1 = \Theta_2$.

$$\mathcal{M}_1 \begin{cases} V_1 = 10 \text{ mL de } S_1 \\ V_2 = 10 \text{ mL de } S_2 \end{cases} \quad \mathcal{M}_2 \begin{cases} V_1 = 10 \text{ mL de } S_1 \\ V_2 = 10 \text{ mL de } S_2 \\ V = 30 \text{ mL d'eau} \end{cases}$$

On remarque l'évolution de la couleur du jaune à la couleur brune se fait dans \mathcal{M}_1 plus rapidement que celle dans \mathcal{M}_2 .

Les deux mélanges, contenant les mêmes quantités initiales des réactifs, sont à la même température mais les volumes ne sont pas les mêmes c.à.d. $V(\mathcal{M}_1) < V(\mathcal{M}_2)$ donc les concentrations initiales des réactifs dans \mathcal{M}_1 sont supérieures à celles dans \mathcal{M}_2 .

La couleur évolue rapidement dans \mathcal{M}_1 car la vitesse au début dans \mathcal{M}_1 est supérieure à celles dans \mathcal{M}_2

b) Expérience 2

On prépare à $t_0=0$ deux mélanges \mathcal{M}'_1 et \mathcal{M}'_2 à même température $\Theta_1 = \Theta_2$.

$$\mathcal{M}'_1 \begin{cases} V_1 = 10 \text{ mL de } S_1 \\ V_2 = 10 \text{ mL de } S_2 \end{cases} \quad \mathcal{M}'_2 \begin{cases} V_1 = 5 \text{ mL de } S_1 + 5 \text{ mL d'eau} \\ V_2 = 10 \text{ mL de } S_2 \end{cases}$$

On remarque l'évolution de la couleur du jaune à la couleur brune se fait dans \mathcal{M}'_1 plus rapidement que celle dans \mathcal{M}'_2 .

Les deux mélanges sont à la même température et le même volume, contenant des quantités initiales du réactif (ion iodure I^-) c.à.d. $n_i(I^-)$ dans (\mathcal{M}'_1) $>$ $n_i(I^-)$ dans (\mathcal{M}'_2) donc les concentrations initiales des réactifs dans \mathcal{M}'_1 sont supérieures à celles dans \mathcal{M}'_2 .

La couleur évolue rapidement dans \mathcal{M}'_1 car la vitesse au début dans \mathcal{M}'_1 est supérieure à celles dans \mathcal{M}'_2 .

2°) Conclusion

La concentration des réactifs constitue un facteur cinétique. Plus elle augmente (s'élève) plus la vitesse de la réaction augmente et inversement.

3°) Interprétation à l'échelle microscopique

Plus les concentrations des réactifs sont plus élevées, plus le nombre des entités correspondantes dans un même volume augmente donc la fréquence de chocs produits par ces différentes entités dans le même volume augmente d'où la vitesse de la réaction augmente.



II/ Influence de la température

1°) Expériences et observations

On dispose d' :

une solution (S_1) d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

une solution (S_2) de peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) de concentration molaire $C_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

On prépare à $t_0=0$ deux mélanges \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 .

$$\mathcal{M}_1 \begin{cases} V_1=10 \text{ mL de } S_1 \\ V_2=10 \text{ mL de } S_2 \\ \Theta_1= \text{température ambiante} \end{cases}$$

$$\mathcal{M}_2 \begin{cases} V_1=10 \text{ mL de } S_1 \\ V_2=10 \text{ mL de } S_2 \\ \Theta_2= \text{température du bain marie} \end{cases}$$

On remarque l'évolution de la couleur du jaune à la couleur brune se fait dans \mathcal{M}_2 plus rapidement que celle dans \mathcal{M}_1 .

Les concentrations initiales des réactifs dans \mathcal{M}_1 et dans \mathcal{M}_2 sont les mêmes, mais les températures ne sont pas les mêmes c.à.d. $\Theta_1(\mathcal{M}_1) < \Theta_2(\mathcal{M}_2)$.

La couleur évolue rapidement dans \mathcal{M}_2 car la vitesse au début dans \mathcal{M}_1 est supérieure à celles dans \mathcal{M}_2 .

2°) Conclusion

La température est un facteur cinétique. Plus elle augmente (s'élève) plus la vitesse de la réaction augmente.

3°) Interprétation à l'échelle microscopique

Dans un mélange réactionnel, les entités correspondant aux réactifs sont en mouvement perpétuel.

La réaction se produit lorsque les entités des différents réactifs interagissent, il se forme alors les entités qui correspondent aux produits.

Lorsque la température du mélange est plus élevée, les différentes entités deviennent de plus en plus agitées. La fréquence d'interactions entre elles augmente, donc le nombre d'entités qui correspondent aux produits formés pendant cette durée augmente, d'où l'augmentation de la vitesse de la réaction.

Remarque:

Si on veut augmenter la vitesse de la réaction, on chauffe le mélange, et si on veut bloquer la réaction à une date t , on abaisse brusquement la température du mélange.

III/ Influence du catalyseur

1°) Expériences et observations

◆ Deux tubes 1 et 2 contenant chacun 5 mL de KI (0,2M).

Dans le tube 2, on ajoute quelques gouttes d'une solution contenant les ions Fe^{2+} (ou Fe^{3+}).

A $t = 0$, on ajoute dans chaque tube et 5 mL de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($5 \cdot 10^{-2}$ M).

Après la même durée, la quantité de I_2 formée est plus grande dans le tube 2 (couleur plus foncée).

La réaction est plus rapide en présence des ions fer.

◆ Dans le tube 2, on ajoute $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 M) jusqu'à la décoloration, puis quelques gouttes de NaOH (1M).

Un précipité vert foncé de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ou rouille de $\text{Fe}(\text{OH})_3$) se forme, preuve que les ions Fe^{2+} (ou Fe^{3+}) n'ont pas été consommés.

2°) Conclusion

L'ion fer accélère la réaction sans être consommé par cette réaction : c'est un catalyseur.

En présence d'un catalyseur, la transformation chimique n'est plus, en réalité la même.

Le "chemin réactionnel" avec catalyseur n'est pas le même que sans, et c'est pourquoi la vitesse est différente.

Le catalyseur réagit généralement avec un ou plusieurs réactifs pour donner un intermédiaire, qui donne le produit de la réaction tout en régénérant le catalyseur.

3°) Interprétation

Fe^{2+} réagit rapidement avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ puis se régénère



puis



D'où la réaction lente : $2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$.

4°) Définition

Un catalyseur est une entité chimique, capable, même en faible quantité, d'accélérer une réaction spontanément possible, sans être consommé par cette réaction.

La modification de la vitesse d'une réaction avec un catalyseur est une **catalyse**.

5°) Type de catalyse

a) La catalyse homogène : C'est une catalyse où le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase.

b) La catalyse hétérogène : C'est une catalyse où le catalyseur et les réactifs appartiennent à 2 phases différentes.

Ex : La décomposition de l'eau oxygénée en eau et O_2 est catalysée par le dioxyde de plomb solide PbO_2 (ou MnO_2) : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Le réactif (H_2O_2 en solution) et le catalyseur (PbO_2 solide) forment 2 phases différentes.

On a une catalyse hétérogène.

c) La catalyse enzymatique : Une **enzyme** est une molécule biologique qui accélère les réactions chimiques du métabolisme dans le milieu cellulaire ou extracellulaire : **catalyseur biologique**.

Ex : La décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par du navet ou du foie cru et haché. Ces 2 corps contiennent une enzyme appelée la **catalase** qui accélère la réaction.

IV/ Conclusion

L'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence ; mais aussi des conditions expérimentales. Selon les conditions expérimentales, une réaction lente peut devenir rapide et vice-versa.

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques.