

# Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

## Partie 2A. Evolution temporelle des systèmes chimiques

### CHAP 04-COURS Cinétique

#### Objectifs :

- Transformations lentes et rapides
- Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs
- Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques
- Catalyse, catalyseur
- Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit
- Temps de demi-réaction
- Loi de vitesse d'ordre 1

## 1. EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE DANS LE TEMPS (cf. ACT EXP)

### 1.1 réactions rapides

Une réaction est dite rapide lorsqu'elle semble ..... dès que les réactifs entrent en contact.

Ex : .....

### 1.2 réactions lentes

Une réaction est lente lorsqu'elle dure de quelques ..... à plusieurs dizaines de .....

Ex : .....

Une réaction chimique est dite infiniment lente si l'évolution du système est ..... mais ne peut être appréciée, même après plusieurs .....

Un tel système est qualifié de .....

### 1.3 La cinétique chimique

La cinétique chimique est l'étude du déroulement des réactions chimiques dans le .....

## 2. FACTEURS CINETIQUES

On appelle facteurs cinétiques les paramètres expérimentaux qui peuvent agir sur la ..... d'une réaction.

### 2.1 Influence de la concentration des réactifs

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

Interprétation : .....

### 2.2 Influence de l'état de division d'un réactif solide

Lorsque l'un des réactifs est solide, le facteur cinétique essentiel est l'étendue de ..... avec les autres réactifs. La réaction est d'autant plus rapide que cette surface est .....

### 2.3 Influence de la température

En général, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la température du milieu réactionnel est .....

Interprétation : .....

#### Applications pratiques :

- Accélération ou déclenchement d'une réaction chimique : .....
- Ralentissement ou arrêt d'une réaction chimique : .....

## 2.4 Autres facteurs cinétiques

### a) l'éclairement

L'éclairement du milieu réactionnel par une radiation de ..... appropriée influe sur la durée des réactions photochimiques.

Ex : .....

### b) le solvant

Le solvant peut être un facteur cinétique.

Interprétation: .....

### c) les catalyseurs

Les catalyseurs constituent des facteurs cinétiques très importants dans les domaines ..... et .....

## 3. CATALYSE

### 3.1 Caractéristiques d'un catalyseur (cf. ACT EXP)

Un catalyseur est une espèce qui ..... une réaction chimique sans être consommée par celle-ci; sa formule ..... dans l'équation bilan de la réaction.

- Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, la **catalyse** est dite .....
- Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans des phases différentes, la **catalyse** est dite .....
- La catalyse est ..... si le catalyseur est une **enzyme**.
- Certaines réactions chimiques sont catalysées par un de leurs produits; ces réactions sont dites .....

Un catalyseur a un rôle purement cinétique, **il ne peut pas modifier le sens d'évolution d'un système ni son état** .....

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel (cf. CHAP 05), c'est-à-dire la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits : la réaction globale, lente, est ..... par ..... réactions plus .....

### 3.2. Sélectivité d'un catalyseur

Les catalyseurs sont souvent utilisés pour leur .....

Lorsque plusieurs réactions sont possibles à partir d'un même milieu réactionnel, le choix du catalyseur permet d'**accélérer** ..... **une réaction** au détriment des autres et d'éviter ainsi les réactions parasites.

Un catalyseur est ..... : son action est .....

Ex : .....

## 4. SUIVI DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE DANS LE TEMPS

L'étude de l'évolution temporelle d'un système consiste à déterminer expérimentalement ..... x (ou encore les quantités de matière des réactifs et des produits du système) en fonction du temps t.

### 4.1 Les méthodes chimiques

À intervalles de temps réguliers, on prélève un échantillon du mélange réactionnel, on bloque son évolution à un instant t grâce à une .....\* et on détermine la concentration de l'un des réactifs ou de l'un des produits par ..... On en déduit alors l'avancement de la réaction dont on étudie la cinétique.

\* La trempe consiste à introduire rapidement l'échantillon prélevé dans un mélange d'eau et de glace pilée. L'importante dilution et le refroidissement brutal ainsi réalisés stoppent quasiment la réaction étudiée (voir § 2.1 et 2.2).

### 4.2 Les méthodes physiques

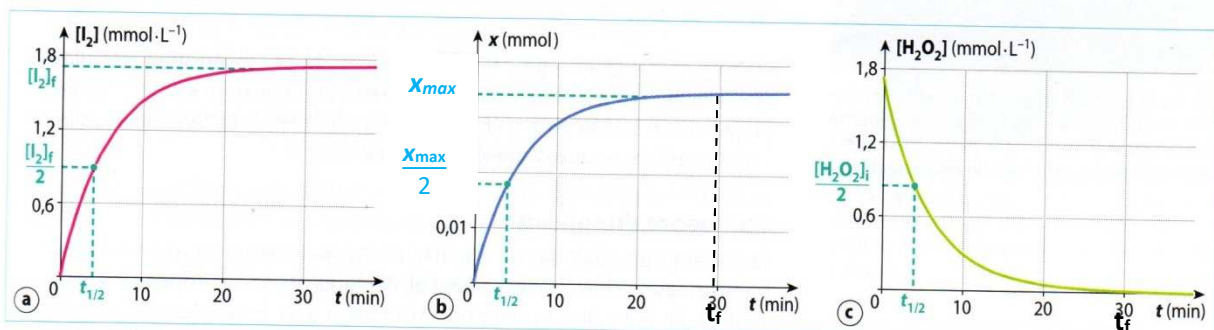
L'avancement du système est déterminé à partir de la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité électrique, pression, volume, etc.). (voir fiche n° 12, p. 597)

- a) Spectrophotométrie Lorsque l'un des réactifs (ou l'un des produits) est .....
- b) Conductimétrie Lorsque la réaction consomme ou produit des espèces .....
- c) Manométrie Lorsque la réaction consomme ou produit des .....

Les méthodes physiques permettent des mesures en continu, ne perturbent pas le système réactionnel et sont bien adaptées à l'étude des évolutions .....

### 4.3 Evolution d'une quantité de matière au cours du temps

Exemple :



12 Évolution en fonction du temps : a. de la concentration en diiode formé  $[I_2]$ ; b. de l'avancement  $x$ ; c. de la concentration en réactif limitant  $[H_2O_2]$ , et repérage du temps de demi-réaction sur les courbes.

### 4.4 Durée d'une réaction

On peut déterminer la durée d'une réaction chimique, comme le temps  $t_f$  nécessaire à la consommation ..... du réactif .....

Pour  $t = t_f$ , l'avancement  $x$  a atteint sa valeur maximale  $x_{max}$ .

### 4.5 Temps de demi-réaction

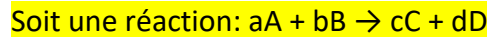
Le temps de demi-réaction, noté  $t_{1/2}$ , est la ..... nécessaire pour que la ..... du réactif limitant soit consommée.

Pour  $t = t_{1/2}$ , l'avancement, noté  $x_{1/2}$ , a atteint la moitié de sa valeur maximale  $x_{max}$

**ATTENTION !** Le temps de demi-réaction ..... à la moitié de la durée de réaction

## 5. VITESSE VOLUMIQUE DE REACTION

### 5.1 Expression de la vitesse d'une réaction chimique



où a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques ;  
A, B et C, D respectivement les réactifs et les produits de la réaction.

Pendant une durée dt il y a disparition du produit A et apparition du produit C.

[A] → ..... : la **vitesse volumique de disparition de A** s'écrit  $v_A =$  ..... en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

[C] → ..... : la **vitesse volumique d'apparition de C** s'écrit  $v_C =$  ..... en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

**La vitesse volumique de réaction est une grandeur .....**

D'une manière générale, la **vitesse volumique de la réaction** est défini comme :

$$v = \dots \frac{d[A]}{dt} = \dots \frac{d[B]}{dt} = \dots \frac{d[C]}{dt} = \dots \frac{d[D]}{dt}$$

### 5.2. Détermination graphique de la vitesse volumique de réaction

#### a) vitesse volumique d'apparition d'un réactif

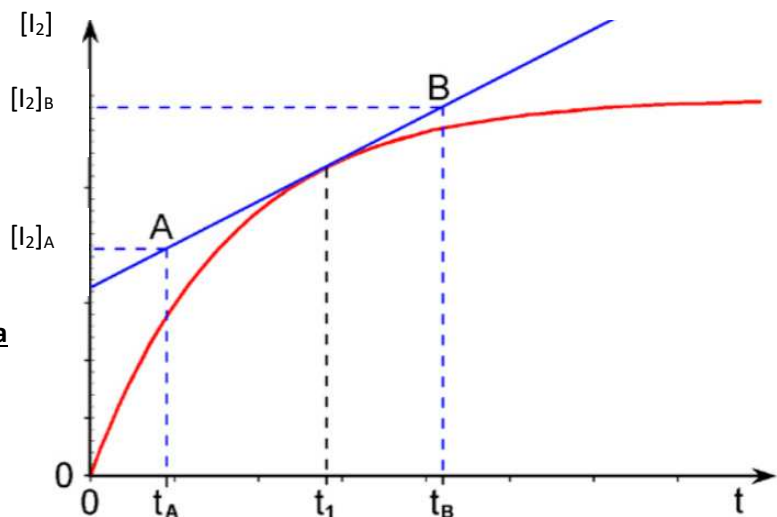
Graphiquement, la valeur de la vitesse volumique d'apparition d'un produit  $\frac{d[\text{Produit}]}{dt}$  à un instant donné, est égale à ..... à la courbe représentative de [Produit](t) à cet instant.

- La pente de la tangente à la courbe, à la date  $t_1$ , est donnée par :

$$\text{pente} = \frac{[I_2]_B - [I_2]_A}{t_B - t_A}$$

- la vitesse volumique d'apparition de  $I_2$  à la date  $t_1$  est donc :

$$V_{I_2} = +\text{pente}$$



## b) vitesse volumique de disparition d'un produit

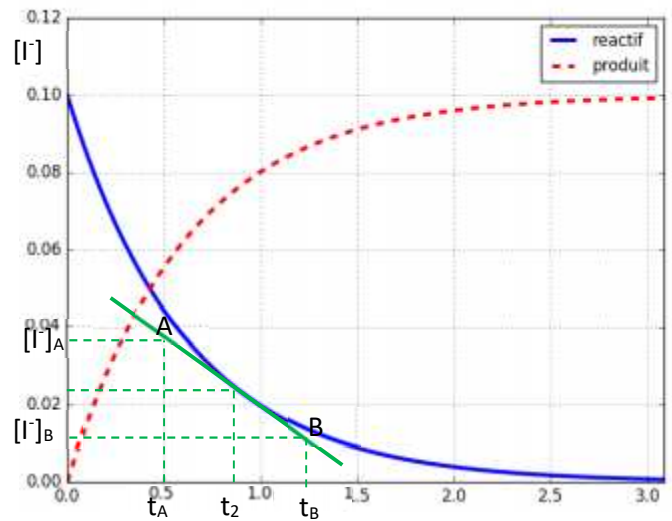
Graphiquement, la valeur de la vitesse volumique de disparition d'un réactif  $-\frac{d[\text{Réactif}]}{dt}$  à un instant donné, est égale à .....de la pente de la tangente à la courbe représentative de  $[\text{réactif}](t)$  à cet instant.

- La pente de la tangente à la courbe, à la date  $t_2$ , est donnée par :

$$\text{pente} = \frac{[I_2]_B - [I_2]_A}{t_B - t_A}$$

- la vitesse volumique de disparition de  $I^-$  à la date  $t_2$  est donc :

$$V_{I^-} = -\text{pente}$$



## 5.3. Evolution temporelle de la vitesse

La vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe.

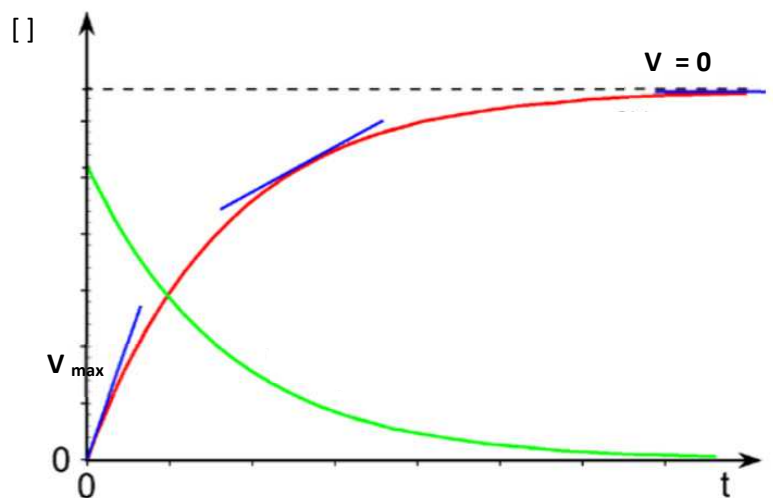
### - Lors d'une évolution "normale"

- Au début, la vitesse de réaction est la plus ..... (c'est la plus grande valeur de la pente de la tangente),

- La vitesse ..... au cours du temps (la pente de la tangente diminue),

- Au bout d'un long temps, la vitesse de réaction tend vers .....

**Remarque :** cette évolution reflète l'influence de ..... sur la cinétique.



## 6. REACTION CINETIQUE D'ORDRE 1

### 6.1 Définition

En général, la vitesse d'une réaction chimique de type  $A \rightarrow B$  évolue en suivant une loi du type :

$$v = \dots\dots\dots \text{ avec } q = 0, q = 1 \text{ ou } q = 2.$$

- Si  $q = 0$ , on dit que la réaction est d'ordre 0 : alors  $v = k$  ; la vitesse est constante et indépendante de  $[A]$
- Si  $q = 1$ , on dit que la réaction est d'ordre 1 : alors  $v = k[A]$  ; la vitesse est proportionnelle à  $[A]$
- ...etc
- 

Si une réaction est d'ordre 1 par rapport à A, alors :  $v = \dots\dots\dots$  avec  $k$  la constante de vitesse

a) Vitesse de disparition du réactif A :  $\Leftrightarrow -\frac{d[A]}{dt} = \dots\dots\dots$   
 $\Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = \dots\dots\dots$

Le graphe  $\frac{d[A]}{dt} = f([A])$  est une fonction  $\dots\dots\dots$

b) Vitesse d'apparition du produit B :  $\Leftrightarrow +\frac{d[B]}{dt} = \dots\dots\dots$

Le graphe  $\frac{d[B]}{dt} = f([A])$  est une fonction  $\dots\dots\dots$

**Complément :** D'une façon générale, pour une réaction du type :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La vitesse de réaction peut s'exprimer par :  $v = \dots\dots\dots$

avec  $\alpha$  ordre partiel de la réaction par rapport à A,  $\beta$  ordre partiel de la réaction par rapport à B et  $\alpha + \beta$  ordre global de la réaction.

Si  $\alpha = 1$  et  $\beta = 0$ , alors la réaction est d'ordre 1 par rapport à A.

### 6.2 Loi dévolution pour une réaction d'ordre 1

L'équation différentielle vérifiée par  $[A]$  à la date  $t$  s'écrit :  $-\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$

$$\Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k \times [A]$$

Elle admet comme solution :  $[A]_t = \dots\dots\dots$  donc :  $\ln[A]_t = \dots\dots\dots$

**Complément mathématique :**

Equation différentielle du 1 <sup>er</sup> ordre à coefficients constants sans 2 <sup>ème</sup> membre : $y' = ay$	Solution : $y = y_0 e^{at}$
Equation différentielle du 1 <sup>er</sup> ordre à coefficients constants avec 2 <sup>ème</sup> membre : $y' = ay + b$	Solution : $y = y_0 e^{at} - b/a$

### 6.3 Reconnaître une réaction d'ordre 1

- **méthode 1 :** Vérifier que la vitesse volumique de disparition des réactifs ou d'apparition des produits est  $\dots\dots\dots$  à la concentration  $[A]_t$  de l'espèce A au cours du temps.
- **méthode 2 :** Vérifier que la courbe  $\ln[A] = f(t)$  est une fonction  $\dots\dots\dots$  du temps
- **méthode 3 :** Vérifier que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est  $\dots\dots\dots$  de la concentration initiale  $[A]_0$  de l'espèce A.

