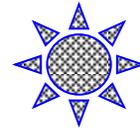


RESUME CINETIQUE CHIMIQUE



I

L'avancement d'une réaction chimique

1 Définition

L'avancement est un nombre, noté x et exprimé en mole, qui permet de décrire quantitativement un système chimique en cours de transformation.

2 Le tableau d'avancement

Pour une réaction chimique quelconque :

Etats du système	Avancement	$aA + bB \rightarrow cC + dD$			
		Quantités de matière			
Etat initial (à $t=0$)	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0
En cours de transformation ($t>0$)	x	$n_0(A)-ax$	$n_0(B)-bx$	Cx	dx
Etat final (à la fin de la réaction)	x_f	$n_0(A)-ax_f$	$n_0(B)-bx_f$	cx_f	dx_f

Quantité de matière de A restante à la date t

Quantité de matière de A ayant réagi à la date t

$$n_t(A) = n_0(A) - ax$$

Quantité de matière initiale de A

Le signe - car A est un réactif donc sa quantité de matière diminue au cours de la transformation

3 L'avancement maximal et le réactif limitant

Lorsqu'une réaction est considérée totale, elle ne s'arrête qu'en l'absence d'au moins un réactif : le réactif ayant totalement disparu en fin de réaction est nommé réactif limitant.

On peut alors supposer que :

$$\begin{cases} n_t(A) = 0 \text{ d'où } n_0(A) - ax = 0 \text{ donc } x_1 = \frac{n_0(A)}{a} \text{ ou} \\ n_t(B) = 0 \text{ d'où } n_0(B) - bx = 0 \text{ donc } x_2 = \frac{n_0(B)}{b} \end{cases} \text{ avec } t : \text{l'instant de l'état final.}$$

Si $x_1 < x_2$ donc $x_1 = x_{\max}$ valeur maximale de l'avancement car lorsque x prend la valeur x_1 on a $n(A) = 0$ et la réaction n'avance plus, la réaction s'arrête donc $x_1 = x_{\max}$.

1 Définition

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant t_1 est la dérivée par rapport au temps de son avancement.

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad v \text{ est en mol. (unité de temps)}$$

2 Détermination graphique de sa valeur

Rappel mathématique :

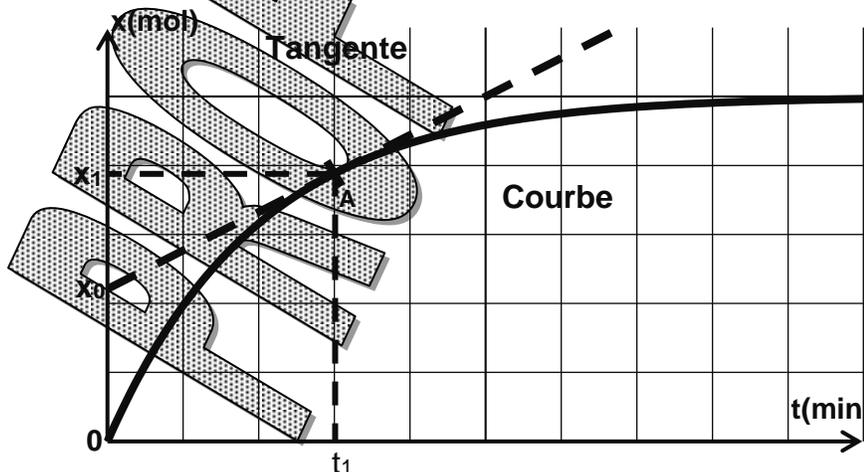
L'équation de la tangente à la courbe d'une fonction est donnée par :

$$f(x) = f'(x_0)(x - x_0) + f(x_0) = f'(x_0) \cdot x - f'(x_0)x_0 + f(x_0) = a \cdot x + b \text{ donc } f'(x_0) = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_0} = a = \text{coefficient directeur ou pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse } x_0.$$

En utilisant ce rappel on peut dire que $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=t_1}$ représente la pente de la tangente à la courbe $x(t)$ au point d'abscisse t_1 , sur la courbe repré

sentant les variations de l'avancement x en fonction du temps, on trace, au point A d'abscisse t_1 , la tangente à la courbe puis on calcule sa pente, c'est la valeur de la vitesse instantanée de la réaction à la date t_1 . La

valeur de la vitesse à la date t_1 est : $v(t_1) = \frac{x_1 - x_0}{t_1 - 0} = \text{pente de la tangente}$ (Voir graphe page suivante .



3 Autres expressions de la vitesse d'une réaction

Si on dispose du graphe de variations de la quantité de matière d'un :

a- Réactif	
$v = \frac{-1}{\text{coefficient stoechiométrique}}$	$\frac{dn(\text{réactif})}{dt}$
Pente de la tangente à la courbe de $n(\text{réactif})=f(t)$ au point considéré.	
b- Produit	
$v = \frac{1}{\text{coefficient stoechiométrique}}$	$\frac{dn(\text{produit})}{dt}$
Pente de la tangente à la courbe de $n(\text{produit})=f(t)$ au point considéré.	

Exemple : Pour la réaction :

La vitesse de la réaction est :

$$v = \frac{-1}{2} \frac{dn(I^-)}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = +\frac{1}{1} \frac{dn(I_2)}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dn(SO_4^{2-})}{dt}$$



III

La vitesse volumique d'une réaction chimique

1 L'avancement volumique

Si les réactifs et les produits d'un système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume constant V , on peut définir l'avancement volumique y :

$$y = \frac{x}{V} \text{ avec } y \text{ en } \text{mol.L}^{-1}$$

2 La vitesse volumique v_{vol}

Dans les mêmes conditions que précédemment, on peut définir la vitesse volumique :

$$v_{\text{vol}}(t) = \frac{1}{\text{volume}} v(t)$$

Unité de v_{vol} est : $\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{unité de temps})^{-1}$

3 Détermination graphique de sa valeur

Si on dispose du graphe de variation de la concentration molaire d'un

a- Réactif

$$v_{\text{vol}} = \frac{-1}{\text{coefficient stoechiométrique}} \frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$

Pente de la tangente à la courbe de [réactif]=f(t) au point considéré

b- Produit

$$v_{\text{vol}} = \frac{1}{\text{coefficient stoechiométrique}} \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

Pente de la tangente à la courbe de [produit]=f(t) au point considéré

IV

Les principaux facteurs cinétiques

1 La concentration des réactifs

La vitesse d'une réaction chimique augmente avec la concentration des réactifs et inversement.

2 La température

La vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température du système chimique et inversement.

Remarque : Lors d'une réaction totale ou d'une réaction limitée et athermique, la variation de température ne modifie pas la composition du système chimique à la fin de la transformation.

3 Le catalyseur

Définition :

Est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction possible spontanément en son absence.

Influence des catalyseurs sur la vitesse d'une réaction.

La vitesse d'une réaction chimique augmente en présence d'un catalyseur approprié.

Conseil : Chaque fois qu'une question porte sur la variation de la vitesse d'une réaction chimique, il faut penser directement à l'un ou à plusieurs de ces facteurs cinétiques.

Remarque : Le catalyseur ne modifie pas la composition du système chimique à la fin de la transformation car il n'est pas consommé par la réaction.

Attention : Influence des facteurs cinétiques sur les graphes.

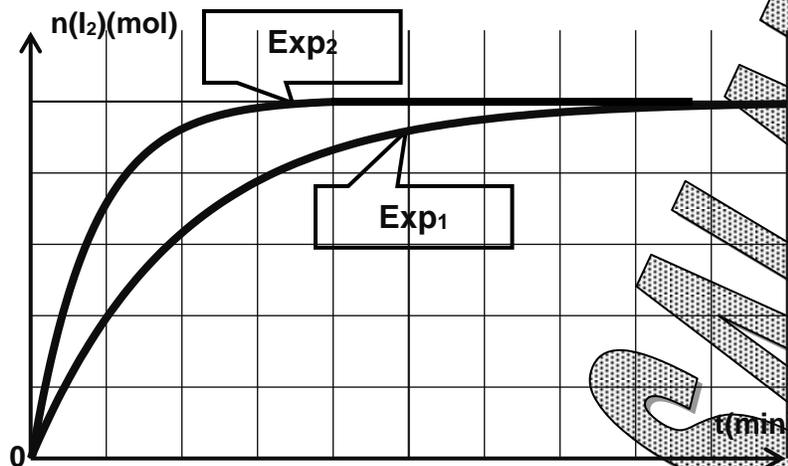
On considère la réaction :



❖ Influence du catalyseur :

- Expérience 1 → sans catalyseur.
- Expérience 2 → avec catalyseur

On nous donne par exemple le graphe de $n(I_2)=f(t)$.

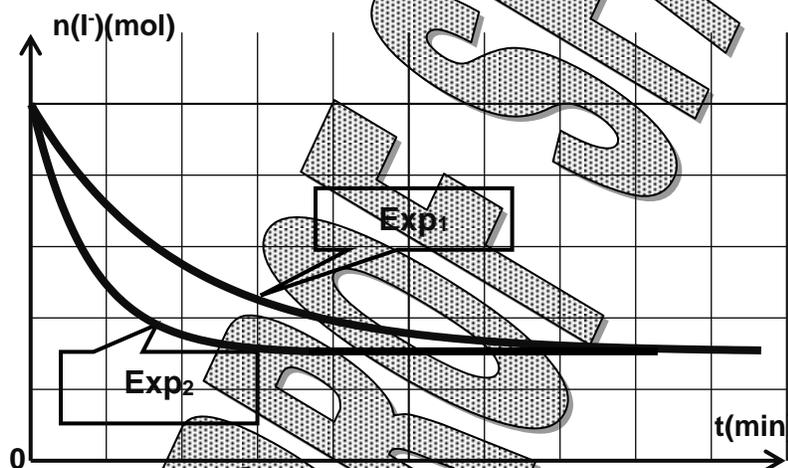


La réaction devient plus rapide mais $n(I_2)$ ne varie pas car le catalyseur n'intervient pas dans la composition finale du mélange vu qu'il n'est pas consommé par la réaction.

❖ Influence de la température :

- Expérience 1 → température θ_1 .
- Expérience 2 → température $\theta_2 > \theta_1$.
- On nous donne par exemple le graphe de $n(I^-)=f(t)$.

On nous donne par exemple le graphe de $n(I^-)=f(t)$.

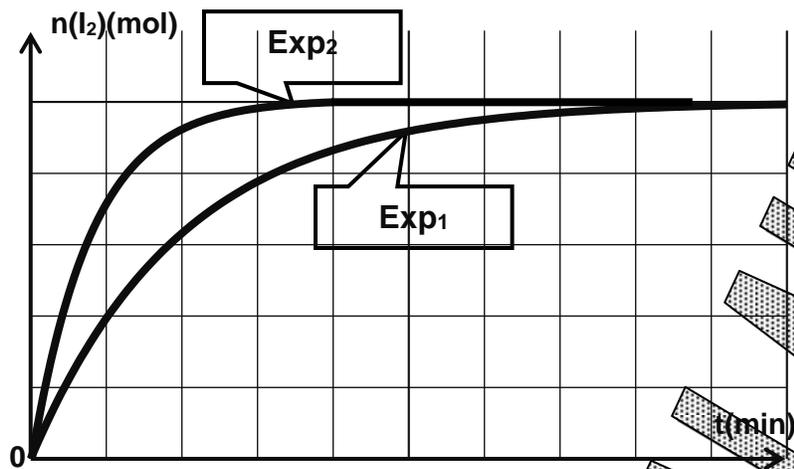


La réaction devient plus rapide mais $n(I^-)$ ne varie pas car La variation de température n'a aucune influence sur la composition finale du mélange vu que la réaction est totale.

❖ Influence de la concentration des réactifs :

- Expérience 1 → $[I^-]=[I^-]_1$.
- Expérience 2 → $[I^-]=[I^-]_2 > [I^-]_1$

On nous donne par exemple le graphe de $n(I_2)=f(t)$.



La réaction devient plus rapide mais $n_f(I_2)$ ne varie pas car I est le réactif en excès.

Attention : Lorsqu'on on augmente la concentration du réactif limitant ou on diminue la concentration du réactif en excès, il faut utiliser le tableau d'avancement pour trouver la nouvelle valeur de $n_f(I_2)$.

V Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, correspond au temps nécessaire pour que l'avancement x soit parvenu à la moitié de sa valeur finale.

Pour $t = t_{1/2}$ on a $x = \frac{x_f}{2}$

Le temps de demi-réaction est déterminé graphiquement. A l'aide de la courbe représentant l'avancement $x=f(t)$, $t_{1/2}$ est l'abscisse du point d'ordonnée $\frac{x_f}{2}$

