

Cinétique chimique

1 – RAPPEL

1) Quantités de matières

$$n = \frac{m}{M}$$

$$V = n \cdot V_m \Rightarrow n = \frac{V}{V_m}$$

2) Concentration molaire

$$C(A) = [A] = \frac{n(A)}{V}; \quad n(A) \text{ en mol, } V \text{ en L et } C(A) \text{ en mol/L}$$

3) Masse Volumique

$$\mu = \frac{m}{V}; \quad m \text{ en kg, } V \text{ en m}^3 \text{ et } \mu \text{ en kg/l}$$

4) Densité

$$d = \frac{\mu}{\mu_o}$$

Pour les gaz, la référence est l'air ; la densité d'un gaz par rapport à l'air est : $d = \frac{M}{29}$

5) Pourcentage massique

$$P(A) = 100 \cdot \frac{m(A)}{m}$$

6) Concentration d'une solution commerciale

$$C_o = \frac{\rho \cdot P}{100 \cdot M} \quad \text{avec } \rho = d \cdot \rho_{\text{eau}} \text{ ce qui donne } C_o = \frac{P \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}}}{100 \cdot M}$$

avec C_o en mol/l; ρ en g/l; M en g/mol; $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/l}$

2- Oxydo-réduction

• Définitions :

- Un oxydant peut capter (gagner) des électrons
- Un réducteur peut céder des électrons
- Une réduction est un gain d'électrons par l'oxydant
- Une oxydation est une perte d'électrons par le réducteur

• Ecrire une demi-équation :

Pour équilibrer une demi-équation on applique les étapes ci-dessous :

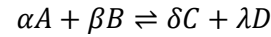
1. Ecrire le couple Ox/Red sous la forme $\text{Ox} = \text{Red}$ et équilibrer les éléments autres que l'hydrogène H et l'oxygène O
2. Equilibrer les oxygènes en ajoutant des molécules d'eau H_2O
3. Equilibrer les hydrogènes en ajoutant des ions H^+ ou H_3O^+
4. Equilibrer les charges en ajoutant les électrons

3- Evolution des systèmes chimiques :

• Transformation chimique :

Une transformation chimique a lieu chaque fois qu'une nouvelle espèce chimique est produite où, Chaque fois qu'une espèce chimique disparaît. Une espèce chimique qui apparaît s'appelle produit. Une espèce chimique qui disparaît totalement ou partiellement s'appelle réactif.

• Réactions



• Notion d'avancement

L'avancement d'une réaction chimique est une valeur variable, notée x , qui permet de déterminer les quantités de matière de réactifs transformés et de produits formés.

$$x = \frac{n_d(\text{réactif})}{\text{Coef}} = \frac{n_f(C)}{\text{Coef}}$$

- L'avancement volumique y en (mol/L) est le rapport entre l'avancement et le volume totale :

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

- L'avancement final X_f d'une réaction est l'avancement mesuré lorsque plus aucune évolution du système chimique n'est observée.

- L'avancement maximal $X_{\max}$ d'une réaction est l'avancement de la réaction lorsque le réactif limitant est entièrement consommé.

• Réactif limitant

Un réactif est dit limitant, si à la fin de la réaction, il sera totalement disparu.

Si A est le réactif limitant, alors $n_f(A) = 0$ ce qui donne

$$X_{\max} = \frac{n^o(A)}{a}$$

Pour que B soit entièrement consommé, il faut que :

$$X_{\max} = \frac{n^o(B)}{b}$$

Ou bien : Si $\frac{n^o(A)}{a} < \frac{n^o(B)}{b}$ A réactif en défaut B

réactif en excès

Si $\frac{n^o(B)}{b} < \frac{n^o(A)}{a}$ A réactif en excès B réactif en défaut

• Tableau descriptif d'évolution d'un système :

Etat	Avancement	aA	bB	cC	dD
A (t=0)	X=0	no(A)	no(B)	0	0
A (t)	X	no(A) - aX	no(B) - bX	cX	dX
l'état final	X=X _f	no(A) - aX _f	no(B) - bX _f	cX _f	dX _f

• Taux d'avancement

$$\tau = \frac{X}{X_{\max}}$$

• Taux d'avancement final

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}}$$

- Si $\tau_f=0$, la réaction n'a pas eu lieu
- Si $0 < \tau_f < 1$, la réaction est partiellement aucun réactif ne disparaît totalement du milieu réactionnel.
- Si $\tau_f=1$, la réaction est totale $X_f = X_{\max}$

4). Dosage

1) Définition

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration dans cette solution. Pour y parvenir, on fait réagir totalement cette espèce selon une réaction, dite réaction de dosage, d'équation connue, avec une autre espèce, dite réactif titrant, introduite en quantité connue.

- La trempe : L'échantillon prélevé est plongé dans de l'eau glacée à la date t. Ceci permet de bloquer la réaction afin d'éviter l'évolution du système.

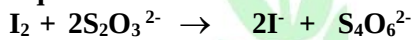
• Equation du Dosage

Couples oxydant / réducteur :

$$I_2 / I^- \quad E^0 = 0,54 \text{ V} ; S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-} \quad E^0 = 0,09 \text{ V}$$

I_2 et $S_2O_3^{2-}$ sont Les deux réactifs oxydant et réducteur

Equation-bilan:



Equivalence :

Lorsque les deux réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques, on dit que l'on a atteint l'équivalence du dosage. Cette équivalence est repérée, par exemple, par un changement de couleur

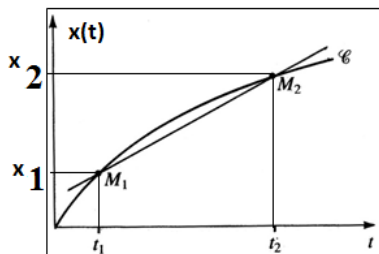
A l'équivalence

$$\frac{n_{\text{dosé}}(I_2)}{1} = \frac{n_{\text{ajouté}}(S_2O_3^{2-})}{2} \Rightarrow n(I_2) = \frac{C.V_{Eq}}{2}$$

• Vitesse de réactions

1) Vitesse moyenne de la réaction

Soit la courbe $X=f(t)$ l'avancement X de la réaction en fonction du temps



Définition :

La vitesse moyenne de la réaction d'un corps entre les instants t_1 et t_2 est égale au quotient de la variation de l'avancement de matière et la variation du temps.

Calcul de la vitesse moyenne entre les états t_1 et t_2

$$V_m = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

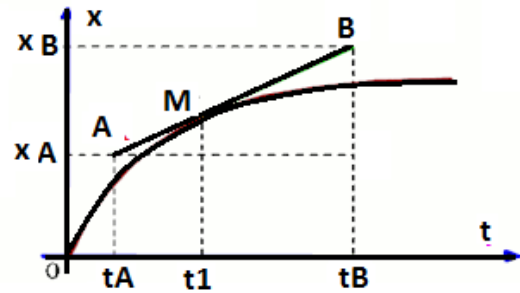
2) Vitesse instantanée de la réaction

Définition

• La vitesse instantanée de la réaction d'un corps à l'instant t est égale à la dérivée de l'avancement par

$$\text{rapport au temps. } V_{\text{inst}}(\text{Reat}) = \frac{dx}{dt}$$

Calcul de la vitesse instantanée entre les états t_1 et t_2 :



$$V_{\text{inst}}(\text{Reat}) = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

Remarque : cette vitesse instantanée est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe d'avancement x au point d'abscisse t considéré

• Vitesse de Formation d'un produit

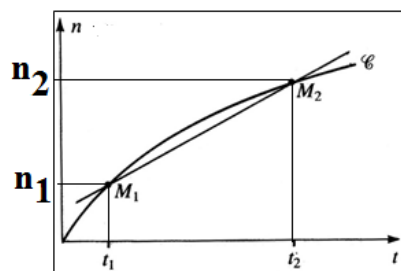
1) Vitesse moyenne de formation des produits

• Définition

La vitesse moyenne de formation d'un corps entre les instants t_1 et t_2 est égale au quotient de la variation de la quantité de matière et la variation du temps.

$$V_m = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Calcul de la vitesse moyenne entre les états t_1 et t_2



$$V_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

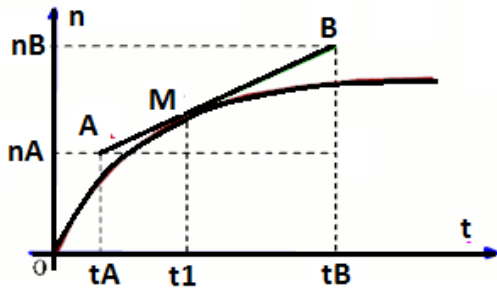
2) Vitesse instantanée de formation des produits

Définition

La vitesse instantanée de formation d'un corps à l'instant t est égale à la dérivée de la quantité de matière de matière par rapport au temps

$$V_{\text{in}}(\text{for}) = \frac{dn}{dt}$$

Calcul de la vitesse instantanée entre les états t_1 et t_2 :



$$V_{\text{inst}}(\text{Form}) = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A}$$

• **Vitesse de disparition d'un réactif**

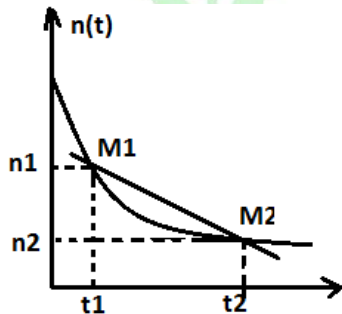
1) **Vitesse moyenne de disparition des réactifs**

• **Définition**

La vitesse moyenne de disparition d'un corps entre les instants t_1 et t_2 est égale à l'opposé du quotient de la variation de la quantité de matière et la variation du temps.

$$V_m = - \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Calcul de la vitesse moyenne entre les états t_1 et t_2 :



$$V_m = - \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

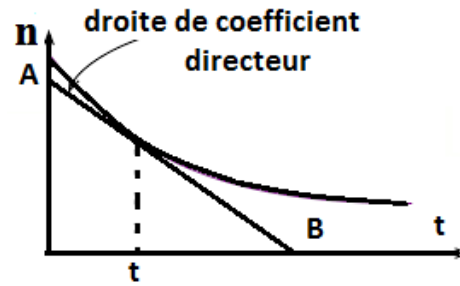
2) **Vitesse instantanée de disparition des réactifs**

• **Définition**

La vitesse **instantanée** de disparition d'un corps à l'instant t est égale à l'opposé de la dérivée de la quantité de matière de matière par rapport au temps.

$$V_{\text{in}}(d) = - \frac{dn}{dt}$$

• **Calcul** de la vitesse instantanée entre les états t_1 et t_2 :



$$V_{\text{inst}}(\text{dis}) = - \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A}$$

Remarques

• La relation entre ces différentes vitesses est :

$$V(t) = \frac{dx}{dt} = - \frac{dn(A)}{adt} = - \frac{dn(B)}{bdt} = \frac{dn(C)}{cdt} = \frac{dn(D)}{ddt}$$

• La relation entre ces vitesses est :

$$V_{\text{in.vol}}(t) = \frac{dy}{dt} = \frac{dx}{Vdt} = - \frac{dC(A)}{adt} = - \frac{dC(B)}{bdt} = \frac{dC(C)}{cdt} = \frac{dC(D)}{ddt}$$

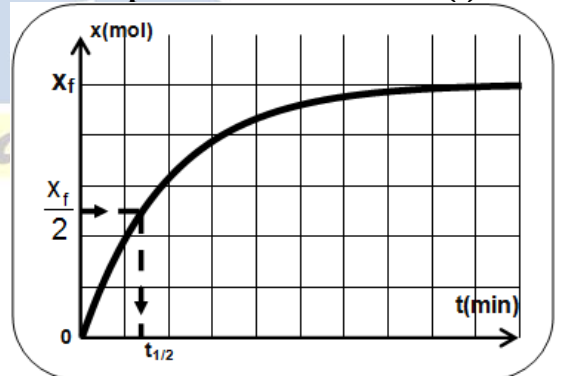
• **Temps de demi- réaction**

• **Déf 1 :** On appelle temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, la durée au bout de laquelle l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement final x_f . Le temps de demi-réaction s'exprime en secondes (s).

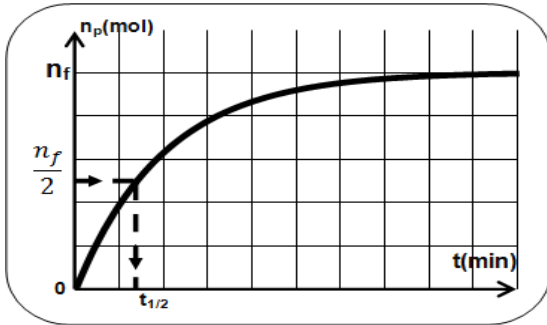
• **def 2 :** On appelle temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la partie disparue d'un réactif ou à la formation de la moitié de la partie formée d'un produit à l'état final

• **Détermination graphique :**

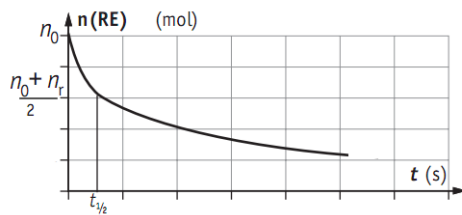
• A partir de la courbe $x=f(t)$



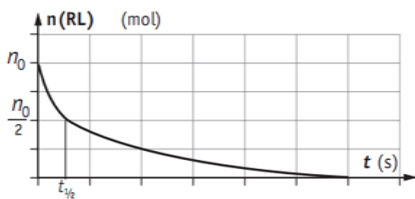
- A partir de la courbe $n_f(\text{produit})=f(t)$:



- A partir de la courbe n_r (réactif en excès)=f(t)



- Partir de la courbe n_r (réactif limitant)=f(t)



- **Facteurs cinétiques**

Définition :

Les facteurs cinétiques sont les paramètres physiques ou chimiques qui ont une influence sur l'évolution d'une réaction.

Dans ce chapitre, nous allons étudier principalement le rôle des concentrations des réactifs et celui de la température et du catalyseur.

I-Influence des concentrations des réactifs

En général, la vitesse de formation d'un corps augmente si l'on fait croître la concentration des corps réagissant.

II- Influence de la température

La vitesse de formation d'un corps augmente avec la température.

III- Influence des catalyseurs

1-Définition : Un catalyseur est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction sans subir de modification

- **L'ajout d'un catalyseur accélère la réaction.**