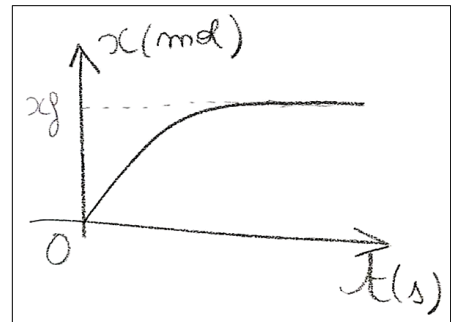


- Certaines réactions chimiques sont instantanées; d'autres prennent parfois plusieurs siècles pour s'achever.

Lorsque la réaction chimique est suffisamment lente, on peut analyser son évolution au cours du temps: c'est la cinétique chimique.

- Pour étudier l'évolution d'un système au cours du temps, on trace classiquement la courbe représentant l'avancement de la réaction en fonction du temps.



- La vitesse d'une réaction peut être augmentée ou diminuée en jouant sur certains « facteurs cinétiques »

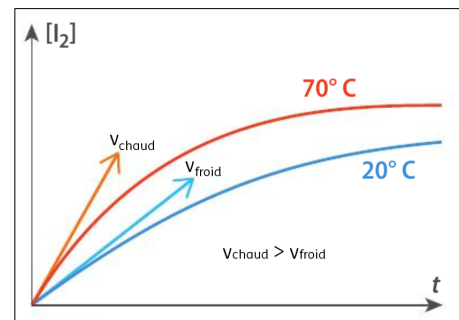
1. Facteurs cinétiques

- Température

La température du milieu réactionnel modifie la durée d'une transformation chimique. Généralement, plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la vitesse de réaction est grande.

- Concentration des réactifs

L'augmentation des concentrations des réactifs augmente également la vitesse de réaction.



- Catalyseurs

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une transformation chimique. La quantité de catalyseur reste constante entre l'état initial et l'état final, il n'apparaît donc pas dans le bilan de la transformation. On distingue trois types de catalyses :



La catalyse homogène : le catalyseur est dans la même phase que le milieu réactionnel.



La catalyse hétérogène : le catalyseur n'est pas dans la même phase que le milieu réactionnel.



La catalyse enzymatique : le catalyseur est un système vivant appelé enzyme.

2.1. Suivi temporel de l'évolution d'un système

- Suivre une transformation chimique à l'œil nu n'est pas toujours possible. Aussi, différents capteurs sont utilisés, qui permettent de suivre en continu au cours du temps l'évolution d'une grandeur physique dépendant d'un réactif ou d'un produit :

- ↳ Un spectrophotomètre donne accès aux concentrations en espèces colorées via la loi de Beer-Lambert.
- ↳ Un conductimètre donne accès aux concentrations en espèces ioniques via la loi de Kohlrausch.
- ↳ Un capteur de pression donne accès à la quantité totale d'espèces gazeuses via la loi des gaz parfaits.

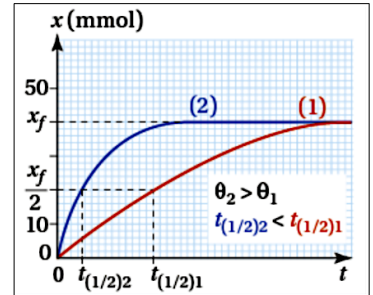
- Le suivi de l'évolution des grandeurs par analyse chimique est possible mais nécessite préalablement une « trempe » pour stopper la réaction étudiée.

2.2. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction permet de comparer les effets des facteurs cinétiques sur un système.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement x de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale x_f : $x_{t_{1/2}} = \frac{x_f}{2}$.

Dans le cas d'une réaction totale, c'est la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommé.



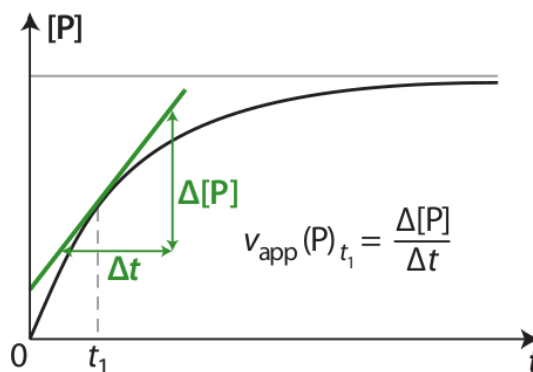
↳ Ici, le temps de demi-réaction est plus faible quand la température du milieu réactionnel est plus élevée.

3. Définitions des vitesses volumiques



On étudie la réaction totale ci-dessus et on dispose des courbes représentant l'évolution des concentrations en quantité de matières du réactif [R] et du produit [P] au cours du temps. Le volume du système est constant.

3.1. Vitesse volumique d'apparition d'un produit



- Le produit P n'existe pas à l'état initial où $[P]_{\text{initial}} = 0$, et atteint sa valeur finale $[P]_{\text{final}}$ au bout d'un temps long. Lorsque le temps de demi-réaction est atteint, on a : $[P]_{t_{1/2}} = \frac{[P]_{\text{final}}}{2}$.

- La courbe montre qu'il faut des temps de plus en plus longs pour faire augmenter [P] d'une même valeur. La vitesse d'apparition du produit diminue tout au long de la transformation.

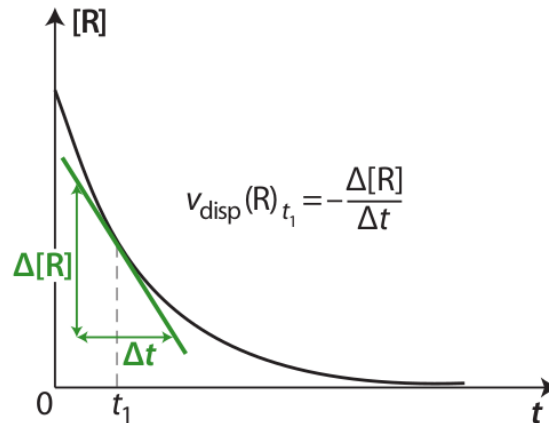
- La vitesse volumique d'apparition du produit à l'instant t_1 est la pente de la tangente à la courbe $v_{\text{app}}(P)_{t_1} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$. En utilisant la fonction dérivée ($\Delta t \rightarrow 0$) on définit la vitesse volumique d'apparition du produit P à chaque instant.

On définit la vitesse volumique d'apparition du produit P comme la dérivée par rapport au temps de sa concentration en quantité de matière :

$$v_{\text{app}}(P)_t = \frac{d[P]_t}{dt}$$

- Une vitesse volumique s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2. Vitesse volumique de disparition d'un réactif

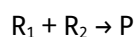


- Le réactif R est présent à l'état initial où $[R]_{\text{initial}} = [R]_0$, et disparaît totalement puisque $[R]_{\text{final}} = 0$ au bout d'un temps long. Lorsque le temps de demi-réaction est atteint, on a : $[R]_{t_{1/2}} = \frac{[R]_0}{2}$.
- La courbe montre qu'il faut des temps de plus en plus longs pour faire diminuer [R] d'une même valeur. La vitesse de disparition du réactif diminue tout au long de la transformation.
- La vitesse volumique de disparition du réactif à l'instant t_1 est l'opposé de la pente de la tangente à la courbe $v_{\text{disp}}(R)_{t_1} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$. En utilisant la fonction dérivée ($\Delta t \rightarrow 0$) on définit la vitesse volumique de disparition du réactif R à chaque instant.

On définit la vitesse volumique de disparition du réactif R comme l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration en quantité de matière :

$$v_{\text{disp}}(R)_t = -\frac{d[R]_t}{dt}$$

4.1. Expression de vitesses volumiques



- En menant des études expérimentales on peut établir une relation du type $v_{\text{disp}}(R_1)_t = f([R_1]_t)$ entre la vitesse de disparition d'un réactif et sa concentration. Cette relation s'appelle la loi de vitesse.
- Pour la vitesse de disparition de R_1 de la réaction ci-dessus, on peut envisager différentes expressions qui sont fonctions de la concentration en R_1 :

↳ La vitesse de disparition de R_1 est constante :	$v_{\text{disp}}(R_1)_t = k$	Ordre 0 par rapport à R_1
↳ La vitesse de disparition de R_1 est proportionnelle à la concentration en R_1 :	$v_{\text{disp}}(R_1)_t = k \times [R_1]_t$	Ordre 1 par rapport à R_1
↳ La vitesse de disparition de R_1 est proportionnelle au carré de la concentration $[R_1]^2$:	$v_{\text{disp}}(R_1)_t = k \times [R_1]_t^2$	Ordre 2 par rapport à R_1
↳ Les concentrations des autres espèces peuvent parfois intervenir :	$v_{\text{disp}}(R_1)_t = k \times [R_1]_t \times [R_2]_t$	Ordre 1 par rapport à R_1 et à R_2

La constante de vitesse est notée k et dépend de la température. Dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1, k s'exprime en s^{-1} .

4.2. Étude de la loi de vitesse d'ordre 1

• On dispose :

↳ d'une part, de la définition de la vitesse de disparition d'un réactif R : $v_{\text{disp}}(\text{R})_t = -\frac{d[\text{R}]_t}{dt}$

↳ d'autre part, de son expression dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1 : $v_{\text{disp}}(\text{R})_t = k \times [\text{R}]_t$

Il vient donc : $-\frac{d[\text{R}]_t}{dt} = k \times [\text{R}]_t$, et après réarrangement :

$$\frac{d[\text{R}]_t}{dt} + k \times [\text{R}]_t = 0$$

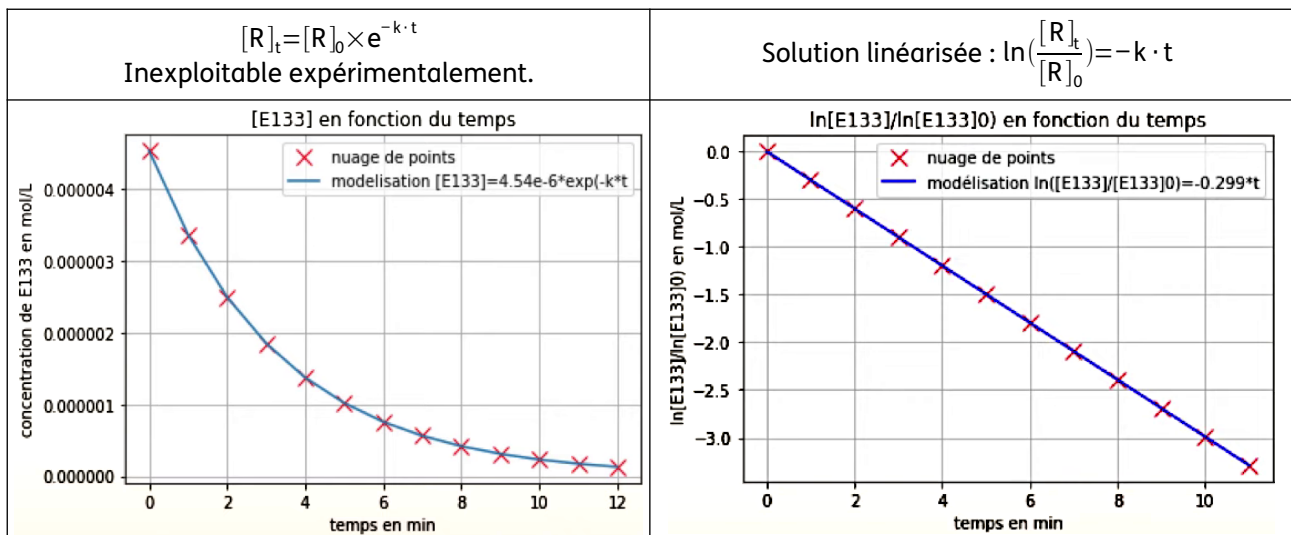
• Cette équation est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants sans second membre. Les mathématiques résolvent cette équation sous la forme : $[\text{R}]_t = [\text{R}]_0 \times e^{-k \cdot t}$, où $[\text{R}]_0$ est la concentration initiale en R et $\tau = \frac{1}{k}$ une durée caractéristique ([Voir ici pour les plus motivés](#))

• Pour vérifier si une transformation chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 on analyse les résultats expérimentaux. On dispose pour cela de différentes méthodes.

5.1. Méthode 1 : tracer $\ln\left(\frac{[\text{R}]_t}{[\text{R}]_0}\right) = f(t)$

• Lorsqu'on connaît la concentration en $[\text{R}]_t$ à chaque instant, il est possible de tracer cette concentration en fonction du temps, de la forme $[\text{R}]_t = [\text{R}]_0 \times e^{-k \cdot t}$.

↳ Cependant, il est difficile expérimentalement de s'assurer de la correspondance d'un nuage de point avec une courbe exponentielle de cette forme. C'est pourquoi on trace la version « linéarisée » de cette solution : $\ln\left(\frac{[\text{R}]_t}{[\text{R}]_0}\right) = -k \cdot t$.



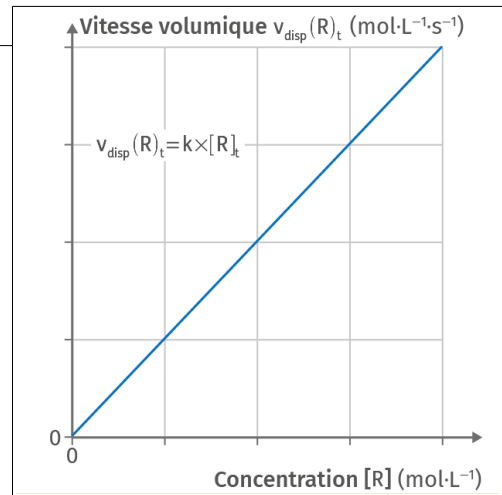
• Pour une transformation chimique d'ordre 1 par rapport à R, la courbe représentative de $\ln\left(\frac{[\text{R}]_t}{[\text{R}]_0}\right) = f(t)$ est une droite passant par l'origine.

5.2. Méthode 2 : tracer $v_{\text{disp}}(\text{R}) = f([\text{R}])$

• Si l'on dispose de la concentration en R, et de sa vitesse de disparition à chaque instant, on peut tracer la vitesse de disparition de R, $v_{\text{disp}}(\text{R})_t$ en fonction de la concentration $[\text{R}]_t$.

↳ Comme la définition d'une loi de vitesse d'ordre 1 est la proportionnalité de $v_{\text{disp}}(\text{R})_t$ à $[\text{R}]_t$, où $v_{\text{disp}}(\text{R})_t = k \times [\text{R}]_t$, on doit trouver une droite de coefficient directeur k passant par l'origine, si l'hypothèse est vérifiée.

Pour une transformation chimique d'ordre 1 par rapport à R, la courbe représentative de $v_{\text{disp}}(\text{R})_t = f([\text{R}])$ est une droite passant par l'origine.



5.3. Méthode 3 : temps de demi-réaction

• Propriété du temps de demi-réaction pour une loi de vitesse d'ordre 1.

↳ d'une part, lorsque le temps de demi-réaction est atteint, on a : $[\text{R}]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{R}]_0}{2}$ soit $\frac{[\text{R}]_{t_{1/2}}}{[\text{R}]_0} = \frac{1}{2}$.

↳ d'autre part, $\ln\left(\frac{[\text{R}]_t}{[\text{R}]_0}\right) = -k \cdot t$.

Pour $t = t_{1/2}$, on peut écrire : $\ln\left(\frac{[\text{R}]_{t_{1/2}}}{[\text{R}]_0}\right) = -k \cdot t_{1/2}$ soit $\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k \cdot t_{1/2}$ et enfin : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 est constant et vaut : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

• On réalise plusieurs fois la même transformation chimique, en faisant varier la concentration initiale $[\text{R}]_0$. On mesure le temps de demi-réaction pour chaque manipulation.

↳ On compare les temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour les différentes valeurs de $[\text{R}]_0$. Les temps de demi-réaction sont égaux si la réaction est d'ordre 1.

Manipulation	①	②	③
Concentration initiale $[\text{R}]_0$	$[\text{R}]_{01}$	$[\text{R}]_{02}$	$[\text{R}]_{03}$
Temps de demi-réaction $t_{1/2}$