

A- Notion d'avancement**1- Def**

- La cinétique chimique est l'étude de l'évolution chimique d'un système au cours du temps.
- Une transformation chimique a lieu chaque fois qu'une nouvelle espèce chimique est produite ou 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.
- La transformation chimique est donc le passage du système chimique de son état initial à son état final.

2- Classification cinétiques.

- Réaction instantanée.
- Réaction lente.
- Réaction très lente
- Réaction infiniment lente.

Rq

- ✓ Le classement d'une réaction dépend des conditions expérimentales choisies.
- ✓ Une réaction infiniment lente peut devenir rapide, si l'on modifie les conditions expérimentales (Exp : température).

3- Avancement d'une réaction chimique.

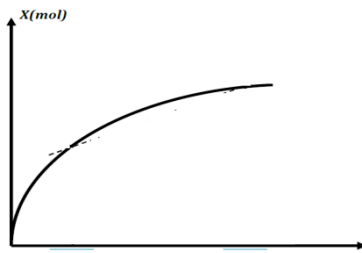
L'avancement X d'une réaction chimique est une grandeur exprimée en mole, qui permet de déterminer à chaque instant la quantité de matière des espèces lors d'une réaction.

L'avancement finale d'une réaction, notée X_f est l'avancement mesuré lorsque aucune évolution du système chimique n'est observée.

Tableau descriptif d'évolution d'un système.

| | $aA + bB \longrightarrow$ | | $cC + dD$ | |
|-------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $a't=0 : x=0$ | $n_i(A)$ | $n_i(B)$ | $n_i(C)$ | $n_i(D)$ |
| $a't_{qlq} : x=x$ | $n_i(A) - ax$ | $n_i(B) - bx$ | $n_i(C) + cx$ | $n_i(D) + dx$ |
| $a't_f : x=x_f$ | $n_i(A) - ax_f$ | $n_i(B) - bx_f$ | $n_i(C) + cx_f$ | $n_i(D) + dx_f$ |

L'avancement X d'une réaction augmente.

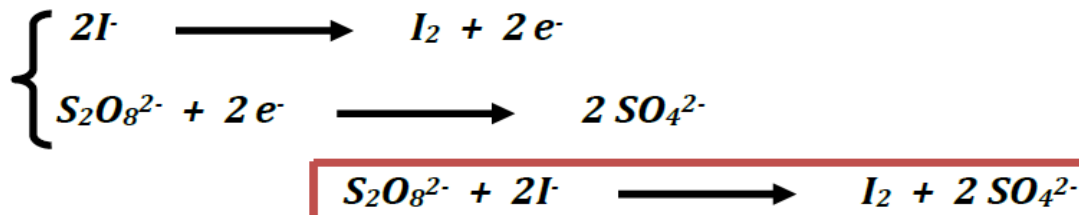


- $n_t(A) = n_i(A) - ax \quad \Rightarrow \quad X = \frac{n_i(A) - n_t(A)}{a}$ avec $n_t(A) = [A]_t v$.
- $X = \frac{n_i(A) - n_t(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n_t(B)}{b} = \frac{n_t(C) - n_i(C)}{c} = \frac{n_t(D) - n_i(D)}{d}$.
- L'avancement maximale X_{max} est égale à la valeur de son avancement final X_f si le système chimique évolue jusqu'à la disparition du réactif limitant.
- $\frac{n_i(A)}{a}$; $\frac{n_i(B)}{b}$. La plus faible de ces valeurs correspond à X_{max} .
- Un mélange est dit stœchiométrique si $\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_i(B)}{b}$.
- Le taux d'avancement final, noté τ_f , d'une réaction chimique est égal au quotient de son avancement final X_f par son avancement maximale X_{max} .
- $\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}}$ (en %) $\begin{cases} \text{Si } \tau_f = 1: \text{ la réaction est totale} \\ \text{Si } \tau_f < 1: \text{ la réaction est limitée} \end{cases}$
- On appelle temps de demi-réaction, la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction X est égale à la moitié de sa valeur finale.
- Si A le réactif limitant, $X_{max} = \frac{n_i(A)}{a}$.

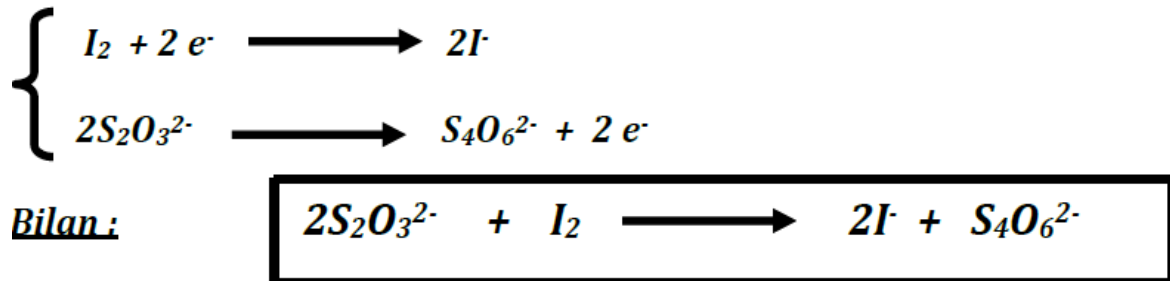
$$\triangleright \alpha' t = \frac{1}{2} \begin{cases} n(A) = \frac{n_i(A)}{2} \\ n(C) = \frac{n_f(C)}{2} \end{cases}$$

4- Réaction de l'iodure de potassium (KI) avec le Peroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8^{2-}$).

Dans cet exemple la réaction mise en jeu est une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox : I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$. (Réaction lente est totale).



Equation du dosage par le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$. (Réaction très rapide est totale).



B- Vitesse d'une réaction chimique.

1- Vitesse moyenne d'une réaction chimique.

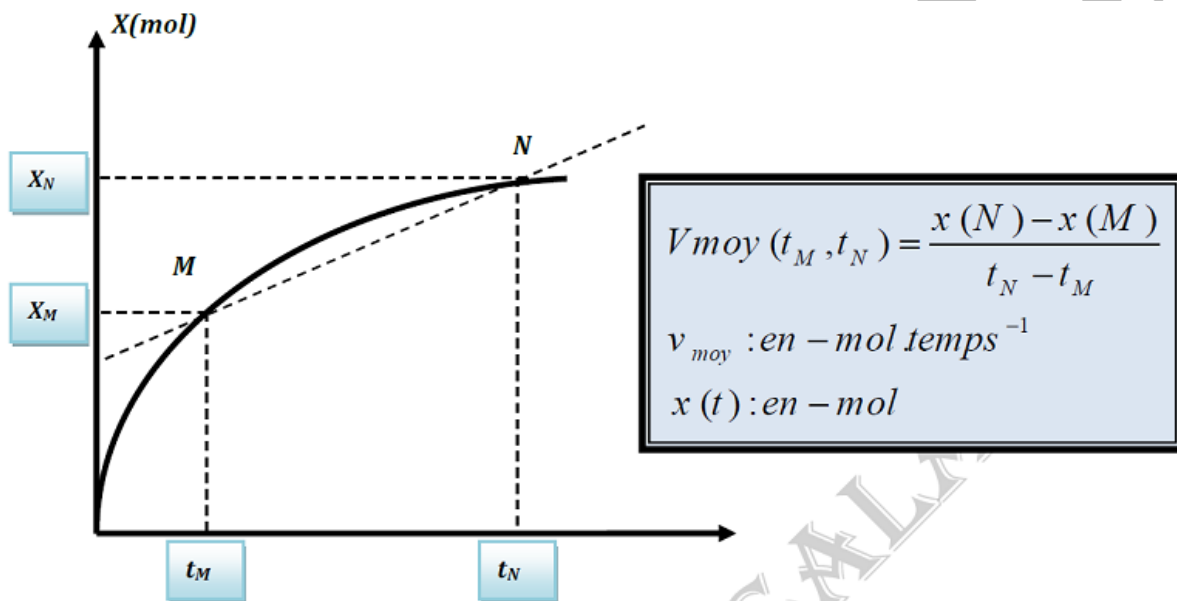
La vitesse moyenne d'une réaction chimique notée $V_{moy}(t_1, t_2)$ est une grandeur qui nous renseigne sur la variation de son avancement x dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$ par unité de temps.

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

v_{moy} : en $- mol \text{ temps}^{-1}$

$x(t)$: en $- mol$

Graphiquement, la vitesse moyenne est la pente de la droite qui passe par les deux points d'abscisse t_1 et t_2 .



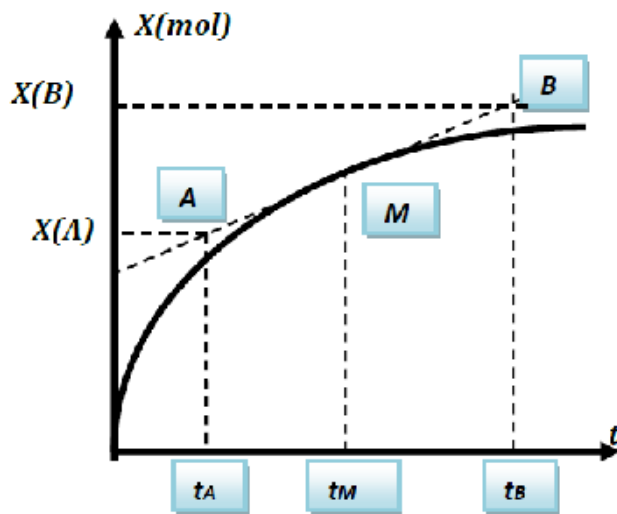
2- Vitesse instantanée d'une réaction chimique.

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t notée $V(t)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne entre les instants (t_1, t_2) lorsque t_2 tend vers t_1 .

$$V(t) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} V_{moy}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_t$$

$v(t)$: en $- mol \text{ temps}^{-1}$

Graphiquement la vitesse instantanée est la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .



$$V(t) = \frac{x(t_B) - x(t_A)}{t_B - t_A}$$

$v(t) : \text{en } -\text{mol temps}^{-1}$

$$V(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dn_D}{dt}$$

3- La vitesse volumique moyenne entre t_1 et t_2 .

Si les réactifs et les produits constituant une seule phase (milieu homogène), et si la transformation se produit à volume constante alors

$$V_{vmoy}(t_1, t_2) = \frac{1}{V} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta y}{\Delta t}$$

$v_{vmoy} : \text{en } -\text{mol } L^{-1} \text{ temps}^{-1}$

$y(t) : \text{en } -\text{mol } L^{-1}$

4- La vitesse volumique instantanée.

$$V_v(t) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} V_{v \text{ moy}}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{1}{V} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_t = \left(\frac{dy}{dt} \right)_t$$

$v_v(t)$: en $- \text{mol } L^{-1} \text{ temps}^{-1}$

Remarque

- Si les réactifs et les produits constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume constant, on peut dans ce cas calculer de la vitesse volumique de la réaction.

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

- La vitesse d'une réaction diminue au cours du temps, cette diminution due à la diminution des concentrations des réactifs.

C- Facteur cinétiques

- Les facteurs cinétiques sont les grandeurs qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système.
- La vitesse de la réaction augmente avec.
 - L'augmentation des concentrations des réactifs.
 - L'augmentation de la température.
 - L'ajout d'un catalyseur.
- Un catalyseur est un corps qui augmente la vitesse d'une réaction sans subir lui-même des modifications permanentes.