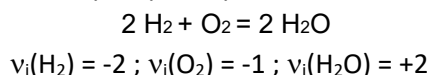


Cinétique chimique : introduction

Coefficients stœchiométriques

Dans une équation bilan, les réactifs disparaissent et les produits apparaissent suivant la conservation de la matière et de la charge. Les coefficients stœchiométriques algébriques ν_i tiennent compte de ces évolutions : pour les réactifs ils sont négatifs (disparition) et pour les produits ils sont positifs (apparition). Ils sont choisis les plus petits possible et entiers.



L'avancement de réaction

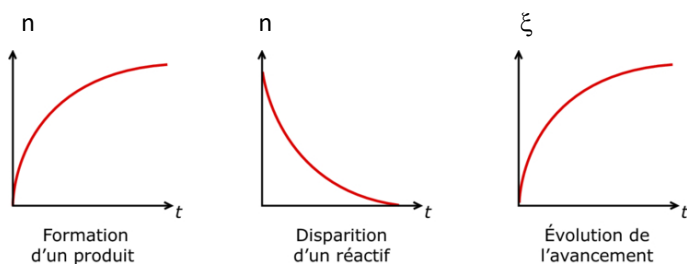
C'est la quantité de matière qui passe des réactants vers les produits. Il est noté $\xi = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{\nu_i}$
 $\Rightarrow n_{i,t} = n_{i,0} + \nu_i \xi$. On peut établir un tableau d'avancement :

	H ₂	O ₂	H ₂ O
t₀ (instant initial)	2 n ₀	n ₀	0
t (instant intermédiaire)	2 n ₀ - 2 ξ	n ₀ - ξ	2 ξ
t → ∞ (instant final)	2 n ₀ - 2 ξ _{final}	n ₀ - ξ _{final}	2 ξ _{final}

A l'instant final, si on a $n_0 - \xi_{\text{final}} = 0$ alors la **réaction est totale** et on atteint l'**avancement maximal** $\xi_{\text{final}} = \xi_{\text{max}} = n_0$. On a donc formé $2n_0$ moles de H₂O.

Suivi d'une cinétique de réaction

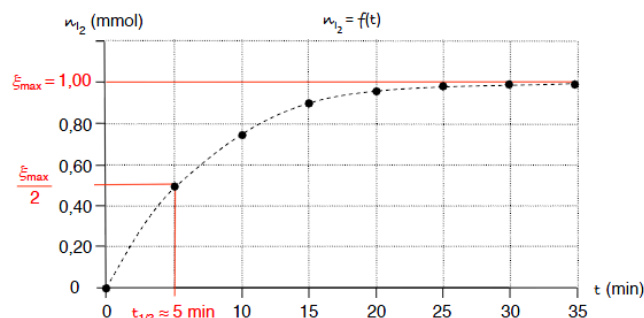
Pour les réactions lentes, on peut suivre l'évolution quantité d'un produit formé ou d'un réactif consommé en fonction du temps. On obtient alors une **courbe d'évolution temporelle** $n_i = f(t)$, n_i étant la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit.



Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, est la durée de transformation pour laquelle la moitié du réactif a été consommé ($n_{i,t_{1/2}} = n_{i,0}/2$).

Exemple

La cinétique de la transformation $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- = 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ peut être suivie en déterminant la quantité de diiode I₂ formé à l'instant t. Par dosage de I₂ toutes les 5 minutes, on peut accéder à la courbe temporelle d'évolution $n_{\text{diiode}} = f(t)$.



On ne peut pas évaluer ξ_{max} sur la courbe à cause de son caractère asymptotique. Pour cela, on utilise le temps de demi-réaction. Pour cette réaction, il est atteint lorsque 0,50 mmole de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été consommée, donc 0,50 mmol de I₂ produite. On trouve $t_{1/2} \approx 5$ min.

Vitesses d'apparition et de disparition

On parle de vitesses de disparition v_d pour les réactifs et de vitesse d'apparition v_a pour les produits.

	Vitesse de disparition	Vitesse d'apparition
Instantanée	$v_d = -\frac{dn_i}{dt}$	$v_a = \frac{dn_i}{dt}$
Volumique	$v_d = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$	$v_a = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

Vitesse (volumique) de réaction

Les réactifs et les produits n'évoluent pas forcément de la même manière. Afin d'exprimer une vitesse de réaction indépendante de l'espèce chimique (réactif ou produit) considérée, cette vitesse est normalisée en la définissant par rapport à l'avancement ξ . On peut ainsi exprimer la vitesse

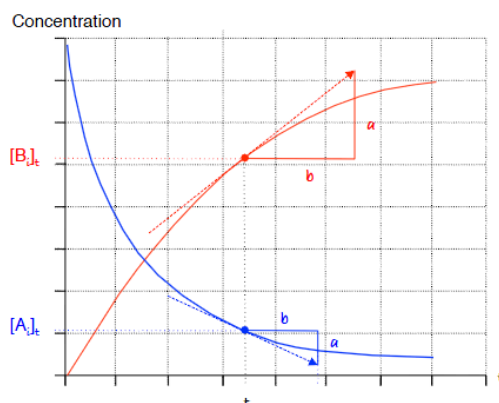
volumique instantanée de la réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d[C_i]}{v_i dt}$ car $d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$.

Cette vitesse volumique de réaction est toujours positive et ne dépend pas de l'espèce chimique. Elle est exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Détermination graphique de la vitesse de réaction

La vitesse de réaction est la tangente en un point de la courbe d'évolution temporelle $[C_i] = f(t)$. La pente p en ce point est la vitesse volumique instantanée :

$$v = \frac{\text{pente}}{v_i} = \frac{a}{v_i b}$$



Calculer une vitesse moyenne

On appelle vitesse moyenne une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné. Cette vitesse est égale à la quantité de matière en produit formé entre t_1 et t_2 divisée par l'écart entre ces deux temps :

$$v = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$$

Cette vitesse volumique moyenne est égale au coefficient directeur de la sécante passant par les deux points de la courbe d'abscisse t_1 et t_2 . A l'instant $t = 0$ la vitesse de formation du produit est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe pour $t = 0$

Calculer une pente à partir d'un graphique

Si la droite n'est pas parallèle à l'axe Oy, et si l'on connaît deux points distincts A (X_a, Y_a) et B (X_b, Y_b), le coefficient directeur m de cette droite vaut :

$$m = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{Y_b - Y_a}{X_b - X_a}$$

