

Chapitre 19 : Cinétique chimique

I. Les facteurs cinétiques: Les facteurs cinétiques sont les paramètres ayant une influence sur la durée d'une transformation chimique:

- **La température : si $T \uparrow$ durée réaction \downarrow**
- **La concentration des réactifs : si $[] \uparrow$ durée réaction \downarrow**

Rq: Le solvant, la pression et la lumière sont aussi des facteurs cinétiques

Rq: Applications :

- Accélérer une transformation chimique :

Montage à reflux.

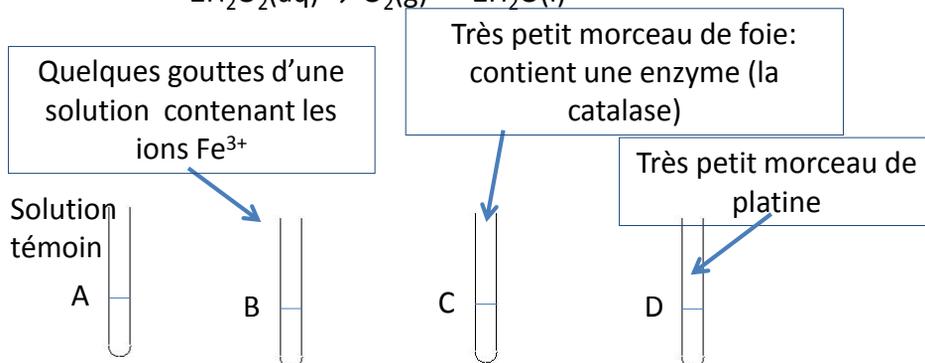
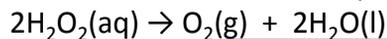
- Ralentir ou bloquer une transformation chimique :

Trempe chimique : Ajout d'eau glacée dans le milieu réactionnel (refroidissement et dilution).

II. Les catalyseurs

L'eau oxygénée est une molécule dont la formule est: H_2O_2 .

Les solutions d'eau oxygénée ne sont pas stables, elles se décomposent lentement au cours du temps selon la transformation :

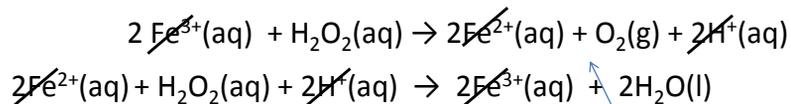


Les 4 tubes à essais contiennent une solution S d'eau oxygénée

Observation :

Les ions Fe^{3+} , l'enzyme catalase et le platine ont accéléré la décomposition de la solution S.

Interprétation (tube B):



« somme des 2 éq-bilan »: $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La réaction lente de décomposition de H_2O_2 est remplacée par 2 réactions rapides

Conclusion:

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique : il est consommé puis régénéré ; sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan.

Catalyse homogène : le catalyseurs et les réactifs sont dans la même phase

(catalyse hétérogène dans le cas inverse)

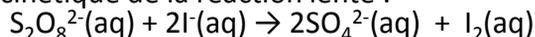
Catalyse enzymatique : le catalyseur est une enzyme.

III. Suivi cinétique: 1. Méthodes physico-chimiques de suivi :

On cherche à déterminer expérimentalement la valeur de la concentration d'un réactif ou d'un produit au cours du temps t pendant une transformation chimique.

- Si la transformation chimique **met en jeu des ions**, on mesurera la **conductivité σ** milieu réactionnel à différentes dates t.
- Si la transformation chimique **met en jeu l'ion H_3O^+ ou HO^-** (réactif ou produit), on mesurera **le pH** du milieu réactionnel à différentes dates t.
- Si la transformation chimique **met en jeu une espèce colorée**, on mesurera **l'absorbance A** du milieu réactionnel à différentes dates t.
- Si la transformation chimique **met en jeu un gaz**, on mesurera **la pression** du milieu réactionnel à différentes dates t. (P.V = n.R.T)

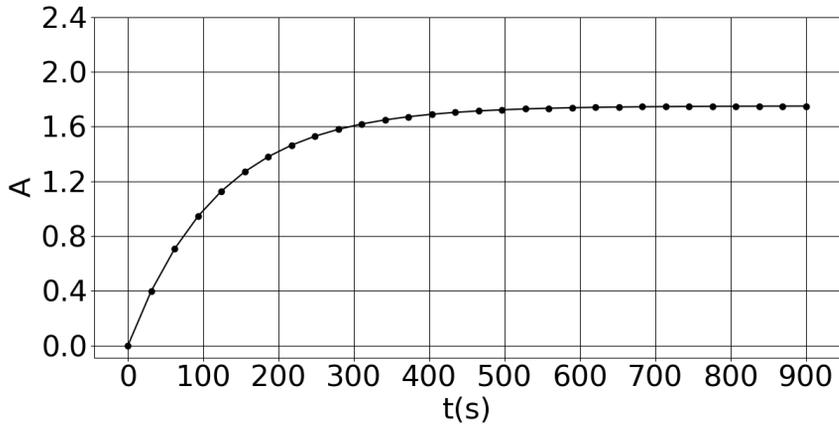
2. Exemple: Suivi cinétique de la réaction lente :



Toutes les espèces sont incolores sauf le diiode qui est jaune (ou brun selon la concentration).

La couleur de la solution va changer au cours du temps (incolore à jaune) donc on peut choisir l'absorbance A pour suivre l'évolution de la concentration $[\text{I}_2]$ du diiode I_2 formé.

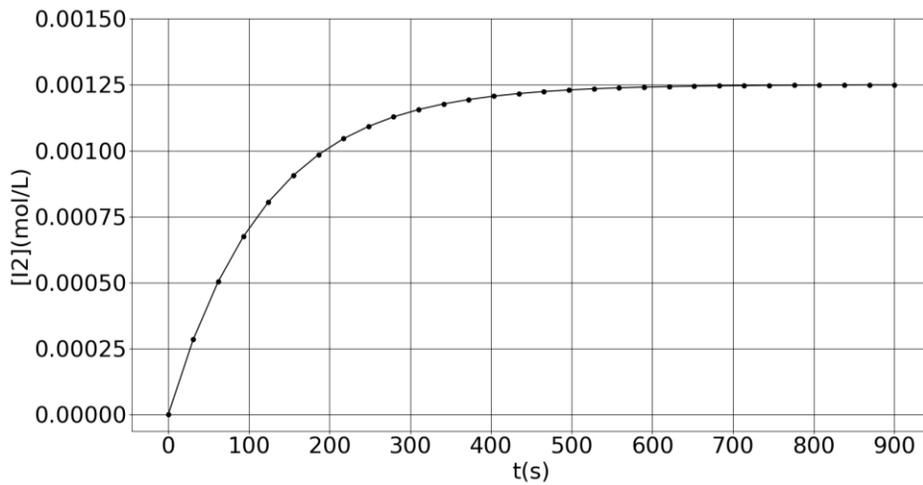
On mesure l'absorbance A du milieu réactionnel toutes les 30 s.



$$\text{or } A = k \cdot [I_2] \quad [I_2] = \frac{A}{k} = \frac{A}{1,4 \cdot 10^3}$$

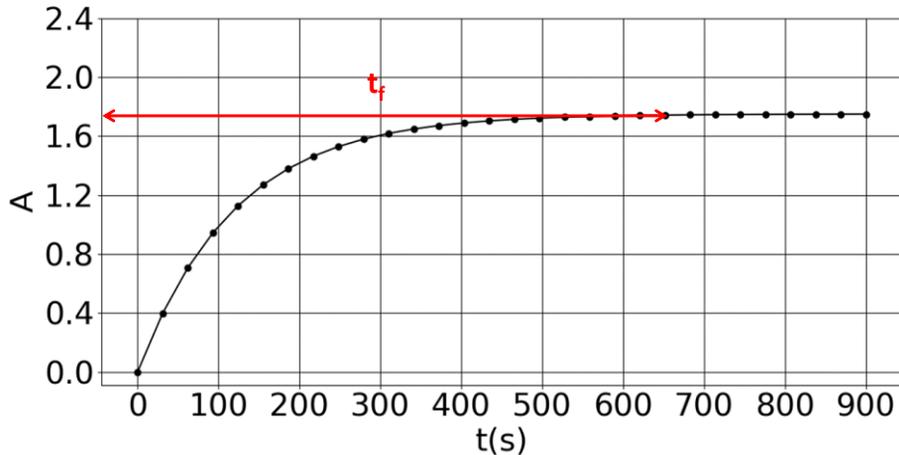
La valeur de k est connue : $k = 1,4 \cdot 10^3 \text{ L/mol}$.

On obtient le graphe suivant:



3. Durée d'une réaction t_f

Durée au bout de laquelle la grandeur étudiée (absorbance A, [réactif], [produit], ...) n'évolue plus.



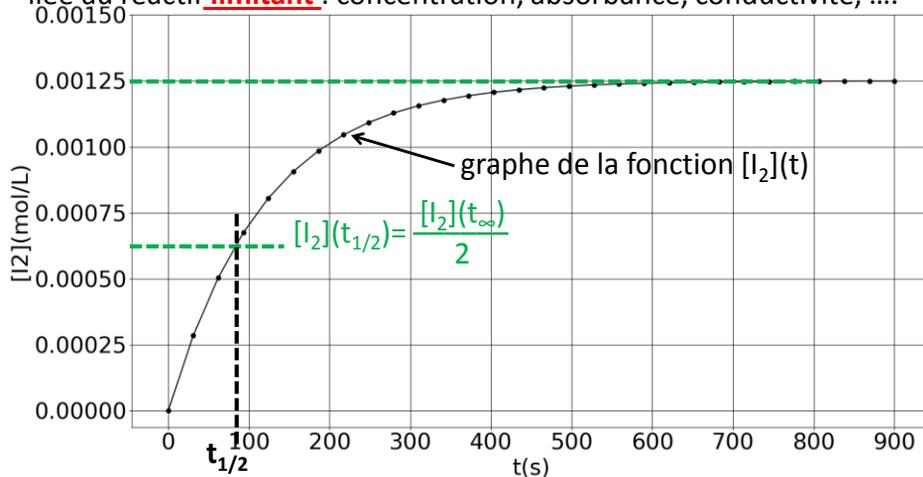
4. Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

Durée au bout de laquelle la grandeur étudiée (absorbance A, [réactif], [produit], ...) est égale à la moitié :

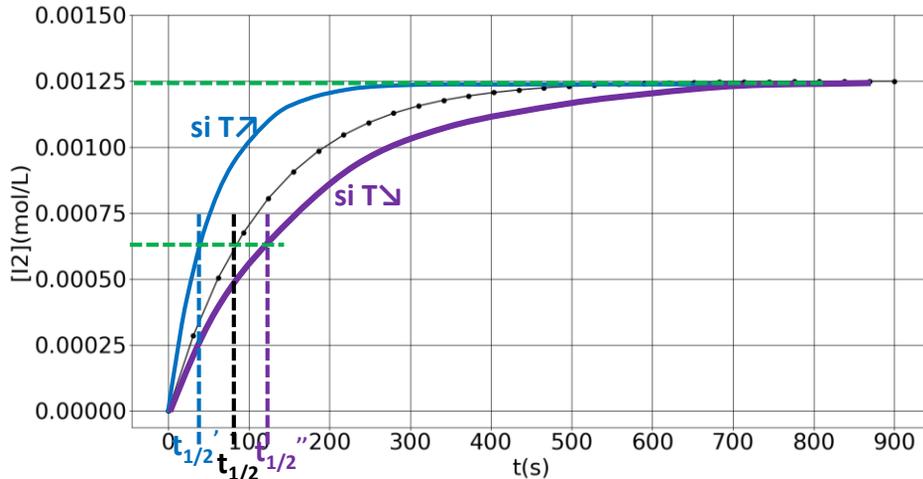
- de sa valeur finale (si la grandeur étudiée croit): $[X](t_{1/2}) = \frac{[X]_{\text{final}}}{2}$

- de sa valeur initiale (si la grandeur étudiée décroît): $[X](t_{1/2}) = \frac{[X]_{\text{initial}}}{2}$

liée au réactif **limitant**: concentration, absorbance, conductivité, ...



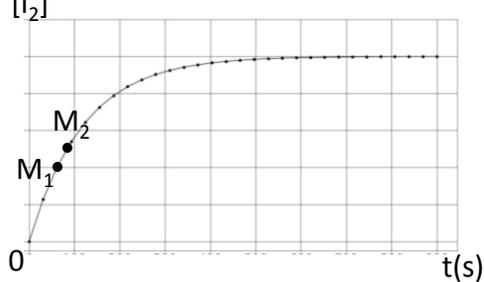
Rq : quand $T^{ure} \nearrow$ $t_{1/2} \searrow$



ex cours 1

5. Vitesse d'évolution d'un système chimique :

a. Vitesse volumique d'apparition d'un produit :



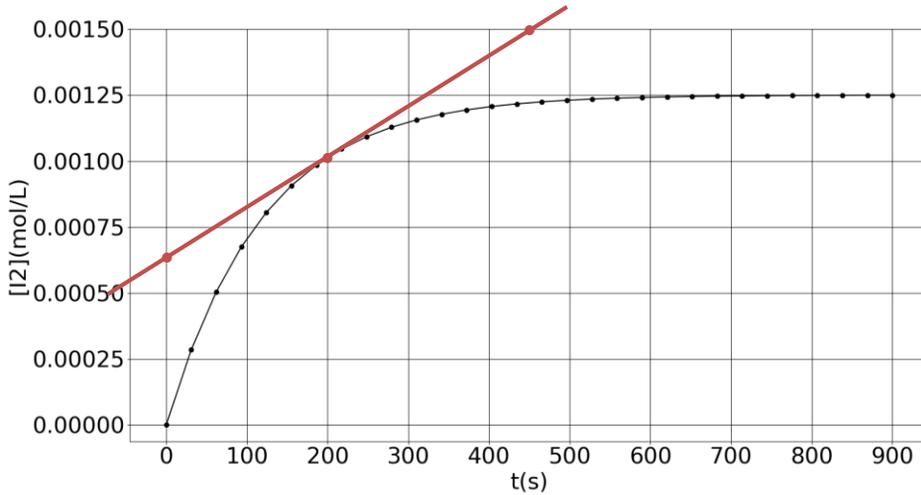
$$v_{I_2}(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{[I_2](t_2) - [I_2](t_1)}{t_2 - t_1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[I_2](t_1 + \Delta t) - [I_2](t_1)}{\Delta t} = \dot{[I_2]}(t_1) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

$$v_P(t) = \frac{d[P]}{dt}$$

$v_P(t)$ est la dérivée de la concentration en fonction du temps.

Interprétation géométrique de $v_P(t_1)$: c'est le **coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t_1** .

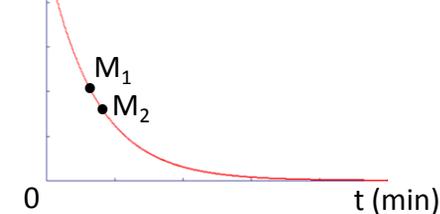
Exemple: $v_{I_2}(200) = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{0,00150 - 0,000625}{450 - 0} = 1,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Rq :
$$v_P(t) = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n(P)}{V} \right) = \frac{1}{V} \times \frac{dn(P)}{dt}$$

b. Vitesse volumique de disparition d'un réactif :

$$v_R(t_1) = - \frac{[R](t_2) - [R](t_1)}{t_2 - t_1} = - \frac{[R](t_1 + \Delta t) - [R](t_1)}{\Delta t} = - \dot{[R]}(t_1) = - \frac{d[R]}{dt}$$



$$v_R(t) = - \frac{d[R]}{dt}$$

Rq : Le coefficient directeur de la tangente à la courbe est négatif.

ex cours 2

6. Loi de vitesse d'ordre 1 :

a. Définition :

Une réaction chimique suit une loi d'ordre 1 si la vitesse volumique de disparition du **réactif limitant R** est proportionnelle à sa concentration.



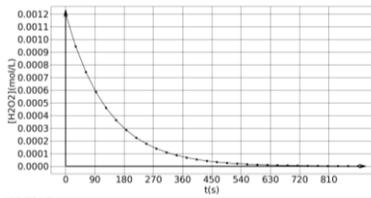
$v_R(t) = a \cdot [R]$ a est le coefficient de proportionnalité

b. Évolution de [R] dans le cas d'une réaction d'ordre 1 :

$$v_R(t) = a \cdot [R]$$

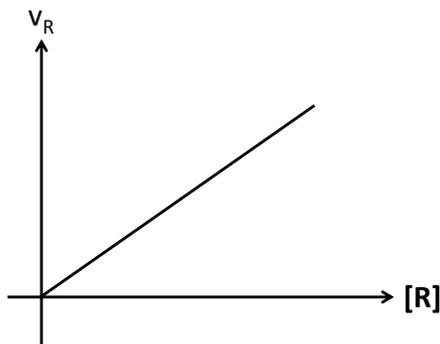
or $v_R(t) = -\frac{d[R]}{dt}$ donc $-\frac{d[R]}{dt} = a \cdot [R]$: équation différentielle régissant l'évolution de [R].

La solution de l'ED est une fonction exponentielle .



b. Vérifier si une réaction chimique suit une loi d'ordre 1 : 1^{ère} méthode.

$$v_R(t) = a \cdot [R]$$

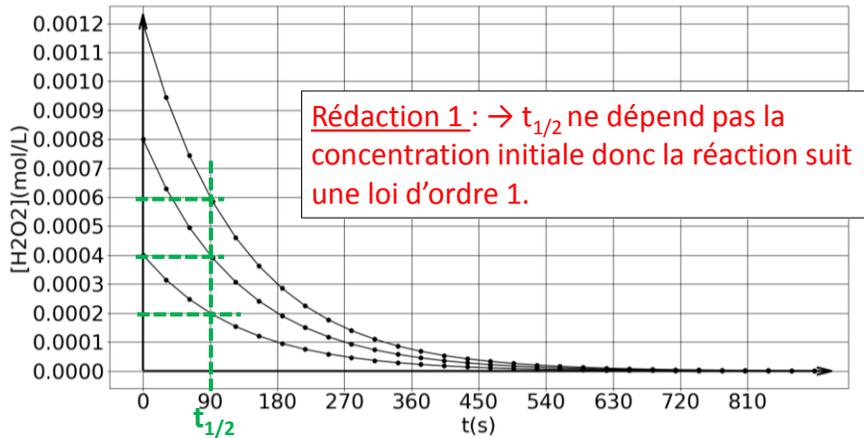


La réaction chimique suit une loi d'ordre 1 **si le graphe v_R en fonction de [R] est une fonction linéaire.**

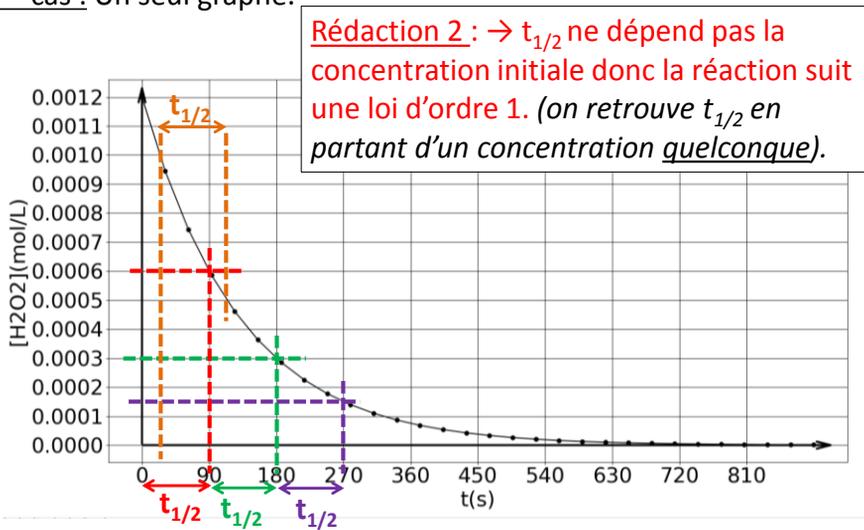
d. Vérifier si une réaction chimique suit une loi d'ordre 1 : 2^{ème} méthode.

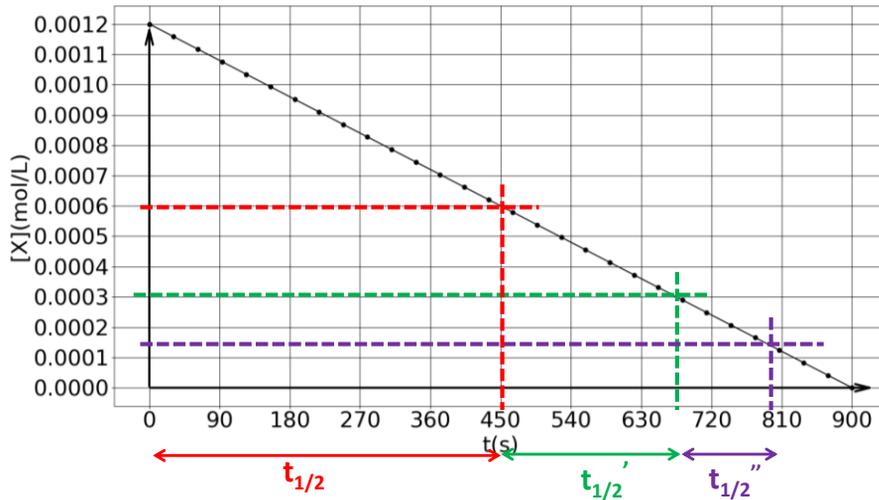
La réaction suit une loi d'ordre 1 **si le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale $[A]_0$** (propriété fc^t exponentielle)

1^{er} cas : Plusieurs graphes.



2^{ème} cas : Un seul graphe.

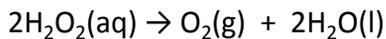




$t_{1/2}$ n'est pas constant, donc la réaction étudiée n'est pas une réaction d'ordre 1.

b. Réaction d'ordre 1 : Analyse de la courbe $[R] = f(t)$:

Soit la réaction d'ordre 1 :



Début de la réaction :

- la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est importante :
- le nombre de chocs efficaces entre les molécules H_2O_2 est important.
- la variation de quantité $d[\text{H}_2\text{O}_2]$ est importante (<0).
- la grandeur $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ est importante \rightarrow coef dir tangente très négatif.
- v_R est important. ($v_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$)

Bilan : On vérifie ainsi :

- loi d'ordre 1 $v=k.[R] \rightarrow$ si $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est important alors $v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ important .
- que la concentration en H_2O_2 est un facteur cinétique : si $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est important alors la réaction se fait rapidement ($v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ important).

Fin de la réaction : raisonnement inverse.

ex cours 3

