

Thème : Lois et modèles  
Partie : Suivi temporel et modélisation macroscopique  
Cours 7 : Cinétique chimique  
(version professeur)

B.O. Suivi temporel et modélisation macroscopique

Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs. Catalyse, catalyseur.

Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Temps de demi-réaction.

Conductance, conductivité ; loi de Kohlrausch

**I. Qu'est-ce qu'une transformation lente ?**

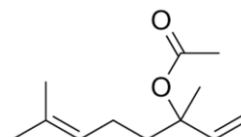
1. La qualification lente ou rapide dépend de la technique de mesure utilisée.

Si la grandeur mesurée ne change pas de façon significative pendant la durée de la mesure, on qualifie la réaction de lente.

2. Exemples de transformations chimiques observées à l'œil.

Ranger dans la colonne correspondante les transformations chimiques suivantes :

- Synthèse d'un ester tel que l'acétate de linalyle (odeur de lavande) : lent
- Décomposition de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en dioxygène et en eau : lent
- Combustion du méthane. CH<sub>4</sub> : rapide
- Réaction entre l'acide chlorhydrique (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>) et la soude (Na<sup>+</sup> + HO<sup>-</sup>) : rapide



**II. Influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction. (Voir TP)**

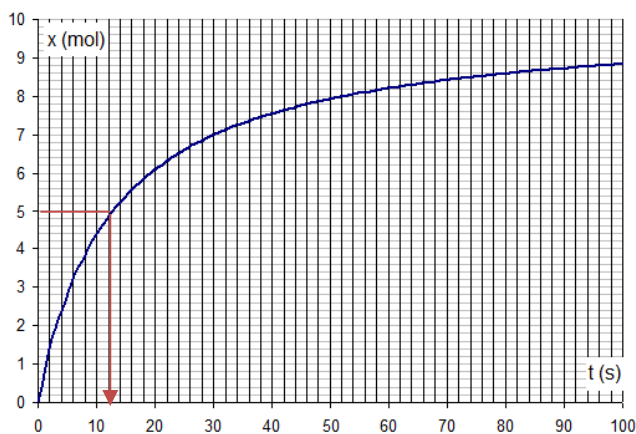
La température est un facteur cinétique : si la température augmente, la vitesse de réaction augmente.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : si la concentration des réactifs augmente, la vitesse de réaction augmente.

**III. Evolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction. Vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif.**

On étudie l'évolution d'une quantité de matière au cours du temps. L'avancement final de cette réaction est égal à  $x_{\max} = 10,0$  mol. Le volume réactionnel est  $V = 0,100$  L

Question : A partir de l'étude du graphique suivant, décrire l'évolution de la quantité de matière produite au cours du temps.



Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final.

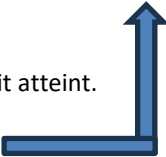
Graphiquement, on lit l'abscisse correspond à  $\frac{x_f}{2}$

$$\frac{x_f}{2} = \frac{10,0}{2} = 5,00 \text{ mol}$$

Soit  $t_{1/2} = 12 \text{ s}$

Définition du temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  : Durée nécessaire pour que la moitié de l'avancement final soit atteint.

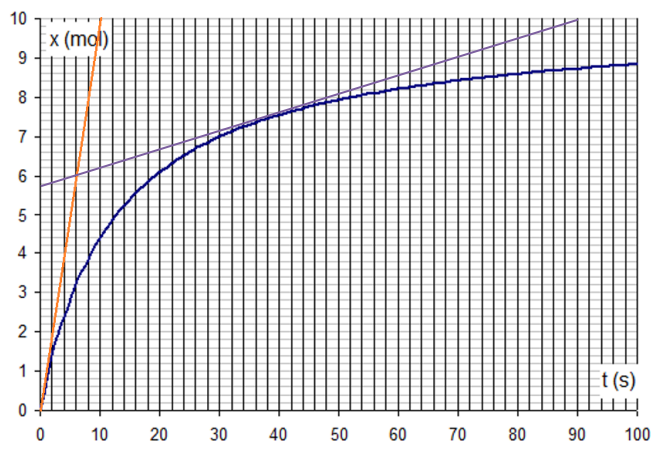
Question : déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction de la transformation chimique.



Définition de la vitesse volumique de réaction :  $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$  (mol.s<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>) où V est le volume du mélange réactionnel supposé constant et x l'avancement de la réaction.

La grandeur  $\frac{dx}{dt}$  correspond au coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe.

Méthode de détermination de la vitesse maximale d'apparition d'un produit à la date t = 0.



$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} \quad v(t) = \frac{1}{0,100} \cdot \frac{10,0-0}{10,0-0} \quad v(t) = 10,0 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Question : Déterminer la vitesse de la réaction à la date t = 40 s.

On trace la tangente à la courbe au point d'abscisse t = 40 s

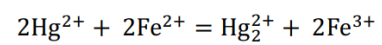
$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} \quad v(t) = \frac{1}{0,100} \cdot \frac{10,0-5,8}{90,0-0} \quad v(t) = 0,47 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

On constate que la vitesse est beaucoup plus faible.

Détermination du temps de demi-réaction et de la vitesse volumique de réaction dans le cas de la disparition d'un réactif.

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant ait disparu.

On étudie la réaction de réduction des ions mercuriques Hg<sup>2+</sup> par les ions ferreux Fe<sup>2+</sup> en solution aqueuse thermostatée selon l'équation chimique :



**Cette réaction est totale mais il y a un réactif limitant : Hg<sup>2+</sup>**

Les concentrations initiales suivantes sont **choisies** par l'expérimentateur :

$$[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1,000 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.$$

Dans ce cas on a les relations suivantes entre les différentes vitesses de formation des produits ou disparition des réactifs :

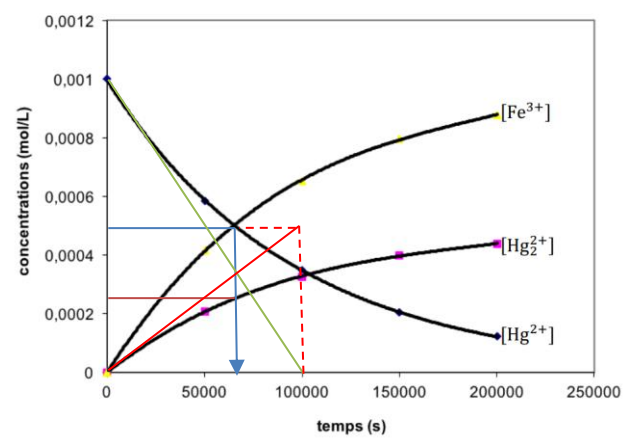
$$\frac{v_{\text{Hg}_2^{2+}}}{2} = \frac{v_{\text{Fe}^{2+}}}{2} = \frac{v_{\text{Hg}^{2+}}}{1} = \frac{v_{\text{Fe}^{3+}}}{2}$$

$$\text{ou encore } -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{d[\text{Hg}_2^{2+}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt}$$

Remarque : l'ion Fe<sup>2+</sup> a été introduit en large excès.

Question : Déterminer la valeur du temps de demi-réaction de cette transformation chimique en utilisant la courbe décrivant la disparition d'un réactif, puis une des courbes décrivant l'apparition d'un produit.

Echelle : **2,5 cm** sur la feuille correspond à **100 000 s**



Définition du temps de demi réaction dans le cas de la disparition d'un réactif :

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire afin que la moitié de la quantité initiale de réactif limitant ait disparue.

Dans le cas de la disparition des ions  $\text{Hg}^{2+}$ , la concentration initiale est égale à  $[\text{Hg}^{2+}] = 0,001000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{alors } \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{2} = 0,0005000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut lire graphiquement que cette durée correspond à 1,7 cm soit  $t_{1/2} = \frac{100000 \times 1,7}{2,5} = 68\,000 \text{ s}$

Si on utilise les courbes d'apparition des réactifs, on devra faire attention aux coefficients stœchiométriques.

Pour l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_f = 0,001 \text{ mol}$ , tandis que pour l'ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  la concentration finale sera  $[\text{Hg}_2^{2+}]_f = 0,005000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{Avec } \frac{[\text{Fe}^{3+}]_f}{2} = 0,005000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } t_{1/2} = 68\,000 \text{ s}$$

$$\text{Avec } \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_f}{2} = \frac{0,005}{2} = 0,002500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } t_{1/2} = 68\,000 \text{ s}$$

**Il y a un piège car la dernière valeur sur le graphique ne correspond pas à la valeur de la concentration finale !  
Il faut prendre les valeurs fournies dans l'énoncé.**

**Question :** Déterminer la vitesse volumique maximale de disparition du réactif  $\text{Hg}^{2+}$ .

La vitesse maximale correspond à la vitesse à l'origine pour  $t_0 = 0 \text{ s}$ .

$$v(\text{Hg}^{2+})(t) = -\frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = -\frac{0,001-0}{0-100000} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v(\text{Hg}_2^{2+})(t) = \frac{d[\text{Hg}_2^{2+}]}{dt} = \frac{0,0005-0}{0-100000} = 5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On constate bien que  $\frac{v_{\text{Hg}^{2+}}}{2} = \frac{v_{\text{Hg}_2^{2+}}}{1}$  ou encore  $v_{\text{Hg}^{2+}} = 2 \cdot v_{\text{Hg}_2^{2+}}$

La concentration des réactifs et la température sont des facteurs cinétiques.

**Application :** Sujet bac Antilles Septembre 2005 (extraits).

Afin de synthétiser l'éthanoate de menthyle, on introduit dans un erlenmeyer maintenu dans la glace :

- 0,10 mol d'acide carboxylique précèdent
- 0,10 mol de menthol
- quelques gouttes d'acide sulfurique concentré

On répartit de façon égale le mélange dans 10 tubes à essais que l'on surmonte d'un réfrigérant à air.

On plonge simultanément les 10 tubes dans un bain marie thermostaté à 70°C et on déclenche le chronomètre.

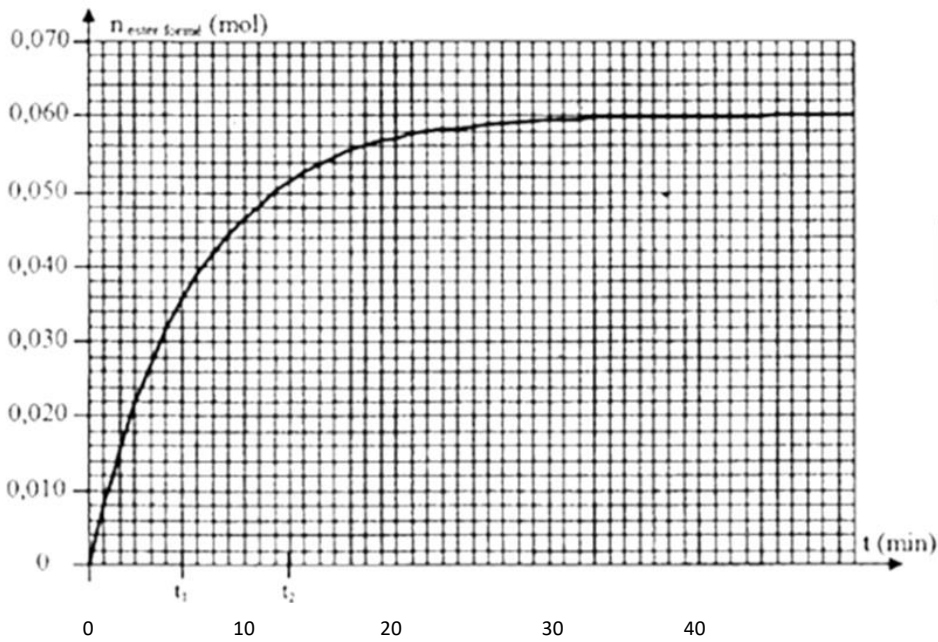
À intervalles de temps réguliers, on place un tube à essai dans un bain d'eau glacée et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) en présence d'un indicateur coloré approprié.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière d'ester formée en fonction du temps ( $n_{\text{ester formé}} = f(t)$ ) donnée sur le graphique A. (page suivante)

**Attention :** une réaction d'estérification dans ces conditions expérimentales est une réaction limitée  $x_f < x_{\text{max}}$

**Question :**

1. Expliquer pourquoi la vitesse tend vers 0 quand  $t$  tend vers l'infini.  
Au cours de la transformation chimique, les réactifs sont consommés progressivement. Leurs concentrations diminuent.  
La concentration des réactifs est un facteur cinétique alors quand  $C$  diminue, la vitesse diminue.  
Quand il n'y a plus de réactif la vitesse est nulle.
2. A quelle date  $t_1$  ou  $t_2$  correspond le temps de demi-réaction de cette réaction ?  
 $t_{1/2} = t_1 = 6 \text{ min}$

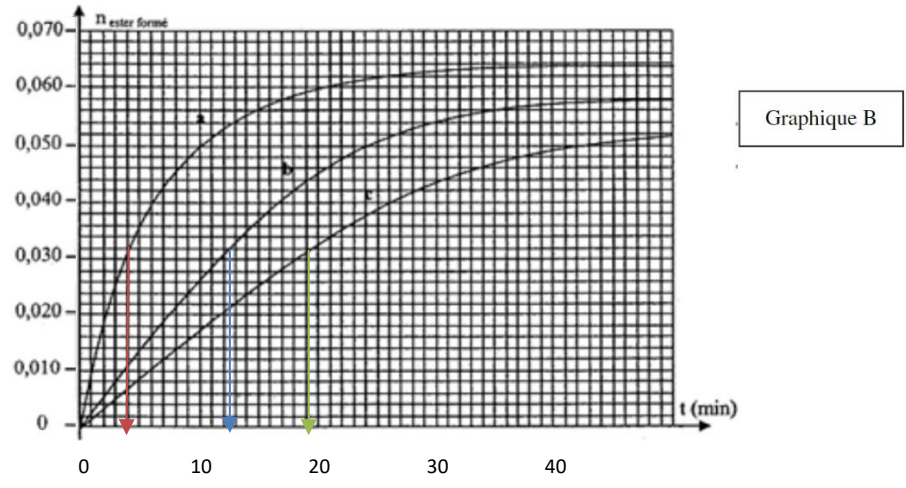


Influence des conditions expérimentales.

On réalise 3 autres expériences de façon analogue à l'expérience n°1 mais en faisant varier les conditions expérimentales (température, quantité de matière initiale des réactifs) suivant le tableau ci-dessous :

Quantité de matière (en mol)	Expérience n°1	Expérience n°2	Expérience n°3
Acide carboxylique	0,10	0,10	0,20
Menthol	0,10	0,10	0,10
Température ( °C)	70	20	70

On trace à nouveau les courbes  $n_{\text{ester formé}} = f(t)$  et on obtient les allures données en ci-dessous (page suivante).



Questions :

- Attribuer, en justifiant votre réponse, les courbes a, b et c aux conditions expérimentales 1, 2 et 3. Conclure.
- A partir des temps de demi-réaction, comparer les vitesses de réaction dans les conditions expérimentales.  
On constate que  $t_{1/2} (a) < t_{1/2} (b) < t_{1/2} (c)$   
Alors  $v(a) > v(b) > v(c)$

La température est un facteur cinétique. Si T augmente alors la vitesse augmente.

La concentration en réactif est un facteur cinétique.

Expérience 2 : basse température et concentrations en réactifs égales. Il s'agit de la courbe c.

Expérience 1 : haute température et concentrations égales. Il s'agit de la courbe b.

Expérience 3 : excès de l'un des réactifs et température élevée. Il s'agit de la courbe a.

Conclusion : Une transformation chimique est d'autant plus rapide que la concentration des réactifs est élevée.

Applications au laboratoire.

- Dans une transformation chimique, l'emploi au moins d'un réactif en excès entraîne :
  - o Une augmentation de la vitesse de réaction.
  - o Une augmentation de l'avancement final (aspect non cinétique).
- La dilution : en diminuant la concentration des réactifs, on peut ralentir ou stopper une réaction.

Remarque : si l'on verse de l'eau froide dans un milieu réactionnel, on fait intervenir les deux facteurs cinétiques (trempe + dilution).

- La diminution de la concentration des réactifs due à leur transformation en produits lors d'une transformation chimique, entraîne une diminution de la vitesse de réaction.

Interprétation microscopique.

Plus la quantité de réactifs est élevée par unité de volume, plus les molécules sont proches les unes des autres, plus la probabilité de collisions efficaces augmente.

Une transformation chimique est d'autant plus rapide que la température des réactifs est élevée.

Applications au laboratoire :

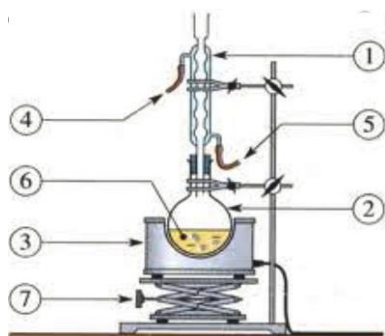
- Trempe : trempage dans un bain d'eau glacée (stoppe la réaction)
- Chauffage (accélère la réaction). Ex : Chauffage à reflux.

Interprétation microscopique.

Une élévation de température entraîne une augmentation de l'agitation moléculaire.

La probabilité de chocs efficaces entre molécules augmente.

Question : Compléter le schéma du montage à reflux suivant.



- Réponses :
- 1 : réfrigérant à bulle
  - 2 : Ballon
  - 3 : Chauffe-ballon
  - 4 : Sortie d'eau
  - 5 : Arrivée d'eau
  - 6 : Mélange réactionnel (avec pierre ponce)
  - 7 : Support élévateur

#### IV. La catalyse. Catalyse homogène et hétérogène.

##### 1. Définition.

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans apparaître dans l'équation-bilan.

Il est régénéré en fin de réaction.

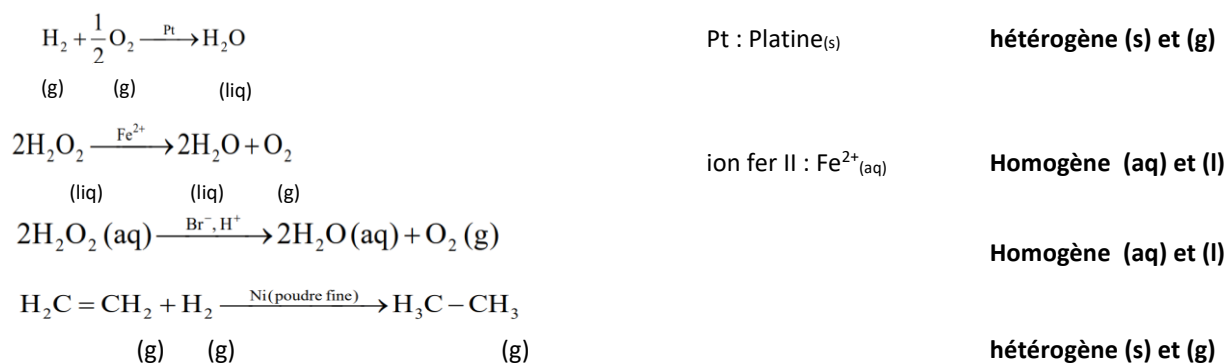
Une catalyse est homogène si le catalyseur est dans la même phase (liquide ou solide) que les réactifs.

Une catalyse est hétérogène si le catalyseur n'est pas dans la même phase (liquide ou solide) que les réactifs.

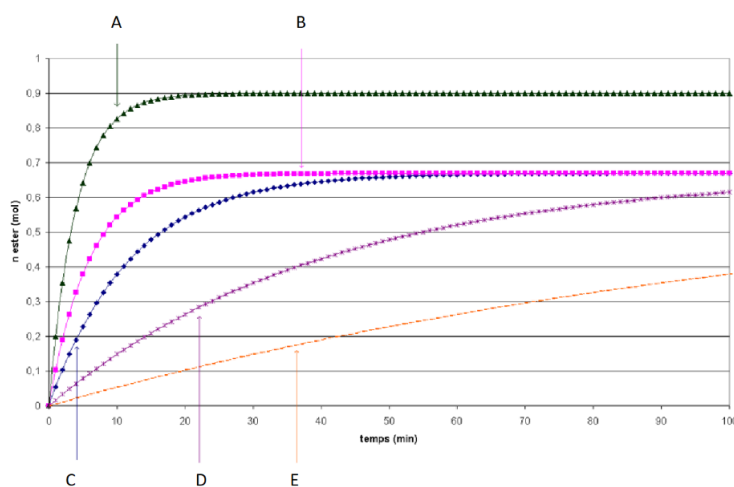
2. Homogène vs hétérogène.

	Homogène	Hétérogène
Exemples	Acides (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) et bases (HO <sup>-</sup> ) Enzymes	Métaux de transition (Zn, Cu, Pt, Fe...) Zéolites (minéral microporeux appartenant au groupe des silicates)
Avantages	Bon contact réactifs/catalyseur-efficace-sélectif-conditions douces	Facilité de séparation et de recyclage du catalyseur.
Désavantages	Séparation difficile (par distillation avec risque de dégradation du catalyseur)	Réactivité limitée à la surface exposée du catalyseur. Pour augmenter la surface, les métaux sont vaporisés sur des supports peu coûteux.

Indiquer la nature de la catalyse dans les cas suivants :



V. Analyse de l'évolution d'une réaction chimique dans des conditions expérimentales différentes.



Taux d'avancement final  $\tau = 0,67$

**Question :** Attribuer à chaque courbe, les conditions expérimentales proposées. (voir page suivante)

**Méthode :** il faut choisir les expériences témoins adaptées pour effectuer l'étude de l'influence des différentes conditions expérimentales. Il faut également choisir un critère pour quantifier la vitesse de réaction ( $t_{1/2}$  ou pente de la tangente à l'origine)

Informations : la catalyse a plus d'influence que la concentration des réactifs ou de la température.

Expérience 1

(20°C)		$t_{1/2} =$ <b>75</b> min	Courbe : <b>E</b>
Expérience 2	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$ <b>24</b> min	Courbe : <b>D</b>
(70°C)			
Expérience 3	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$ <b>8</b> min	Courbe : <b>C</b>
(20°C + catalyseur)			
Expérience 4	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$ <b>4</b> min	Courbe : <b>B</b>
(70°C + catalyseur)			
Expérience 5	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$ <b>3</b> min	Courbe : <b>A</b> <b>Attention <math>x_f = 0,9</math> mol</b>
(70°C + catalyseur + excès d'un réactif)			

## Etude d'une réaction d'ordre 1

Une réaction d'ordre 1 est une réaction durant laquelle la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration d'un réactif.

Dans ce chapitre on considérera, une réaction dans laquelle un seul réactif donne lieu à la formation d'un ou plusieurs produits.. Une telle réaction s'écrit schématiquement :  $A \rightarrow B$

Pour une réaction d'ordre 1, on a  $v = k[A]$  relation (1) avec  $v = -\frac{d[A]}{dt}$  (relation (2))

$k$  est appelée constante de vitesse de la réaction.

Concrètement, cela signifie que moins il y a de réactif, moins la vitesse sera rapide. La vitesse de réaction diminue donc au cours du temps.

En égalisant les deux relations, on obtient :

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \Leftrightarrow k \cdot dt = -\frac{d[A]}{[A]} \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]} + k \cdot dt = 0$$

Il s'agit d'une équation différentielle (équation avec une dérivée) d'ordre 1

Or toute primitive de  $x \mapsto \frac{1}{x}$  sur  $]0; +\infty[$  est donnée par  $x \mapsto \ln x + C$   $C$  étant une constante

On peut donc écrire que  $\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \Leftrightarrow \ln[A] = -k \cdot t + \text{constante}$

On note la concentration initiale  $[A_0]$  alors on a  $\ln[A] = -k \cdot t + \ln[A_0]$

Ou encore  $\ln[A] - \ln[A_0] = -k \cdot t$  et donc  $\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -k \cdot t$

Or  $e^{\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right)} = \frac{[A]}{[A_0]}$  donc on peut s'écrire  $\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-k \cdot t}$  ou encore est  $[A](t) = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$

On dit que  $[A](t) = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$  est la solution de l'équation différentielle  $\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$

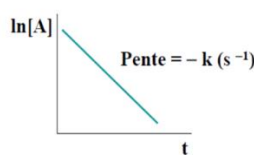
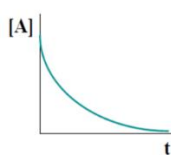
$$v = -\frac{dA}{dt} = k[A]$$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt$$

$$[A] = [A_0] e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{[A_0]}{[A]}\right) = kt$$

$$-k \cdot dt = \frac{dA}{[A]}$$



Comment déterminer le temps de demi-réaction à partir de la constante de vitesse  $k$  ?

Pour  $t_{1/2}$ , on a  $\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-k \cdot t} = \frac{1}{2}$  alors  $-k \cdot t_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$  soit  $\ln 2 = k \cdot t_{1/2}$   $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$