

Thème : Lois et modèles
 Partie : Suivi temporel et modélisation macroscopique
 Cours 5 : Cinétique chimique
 (version élèves)

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.

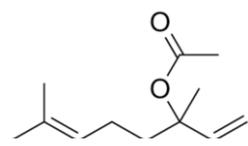
Conductance, conductivité ; loi de Kohlrausch

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)
- Décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂) en dioxygène et en eau
- Combustion du méthane. CH₄
- Réaction entre l'acide chlorhydrique (H₃O⁺ + Cl⁻) et la soude (Na⁼ + HO⁻)



Réactions rapides	Réactions lentes

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.

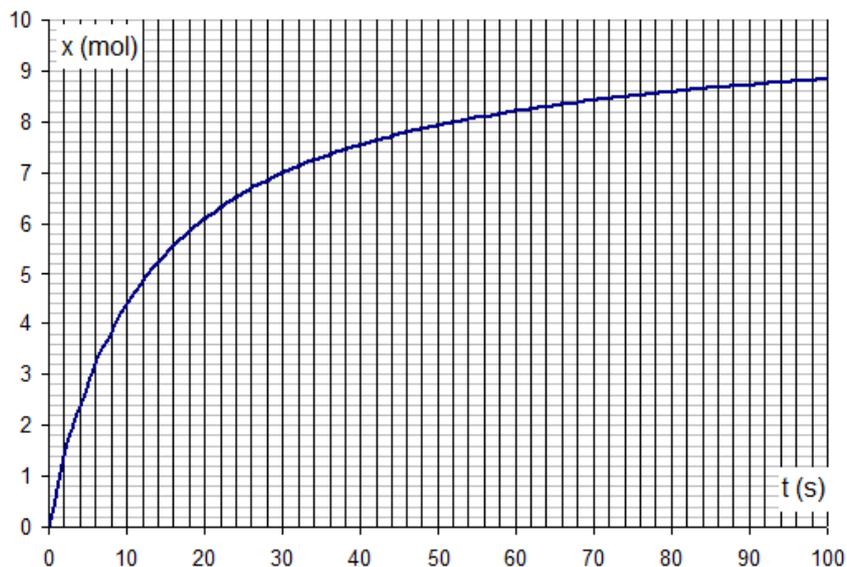
Le volume réactionnel est $V = 0,100$ L

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

Réponse :

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.

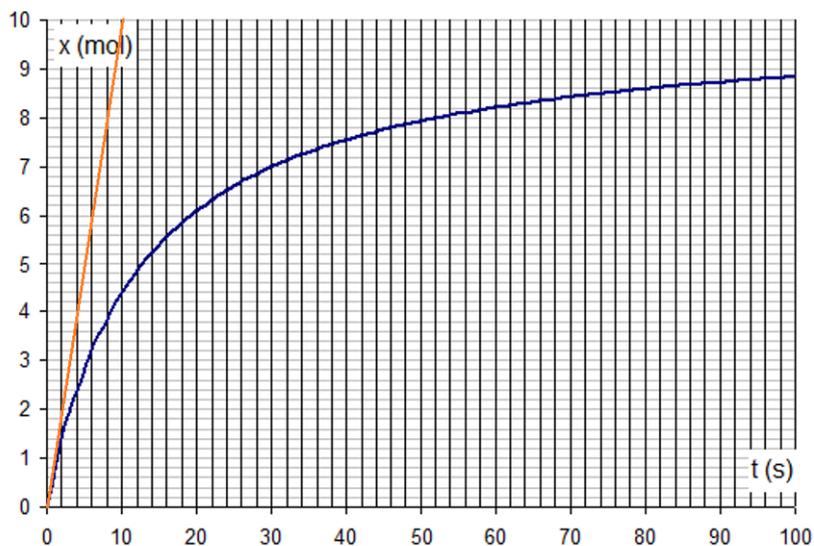


Réponse :

Définition de la vitesse volumique de réaction : $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ (mol.s⁻¹.L⁻¹) 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 $t = 0$.



$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$v(t) = \frac{1}{0,100} \cdot \frac{10,0}{10,0}$$

$$v(t) = 10,0 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

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

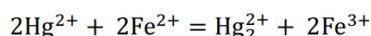
Réponse :

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.

La vitesse volumique de disparition du réactif limitant a pour expression $v(t) = -\frac{1}{n} \frac{d[\text{réactif limitant}]}{dt}$
 n étant un coefficient stoechiométrique

On étudie la réaction de réduction des ions mercuriques Hg^{2+} par les ions ferreux Fe^{2+} en solution aqueuse thermostatée selon l'équation chimique :



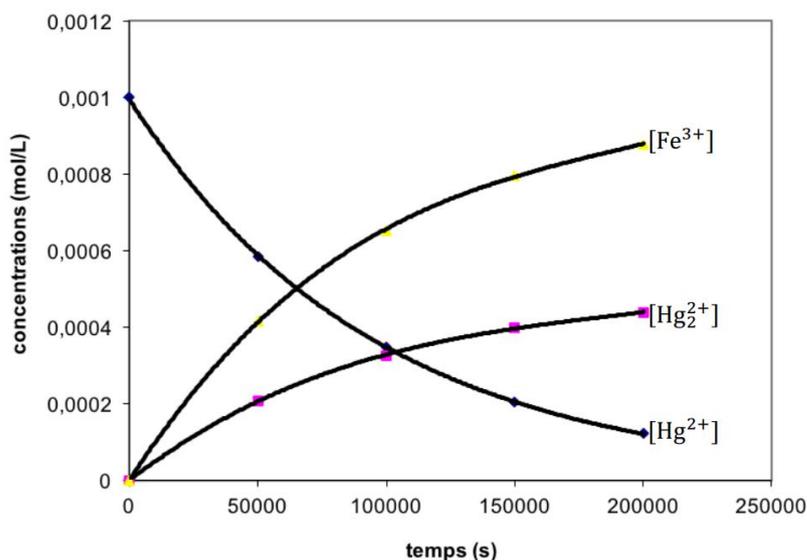
Les concentrations initiales suivantes sont **choisies** par l'expérimentateur :

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

Dans ce cas on a les relations suivantes entre les différentes vitesses de formation des produits ou disparition des réactifs : $\frac{v_{\text{Hg}_2^{2+}}}{2} = \frac{v_{\text{Fe}^{2+}}}{2} = \frac{v_{\text{Hg}_2^{2+}}}{1} = \frac{v_{\text{Fe}^{3+}}}{2}$

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^{2+} a été introduit en large excès.



Question : Déterminer la valeur du temps de demi-réaction de cette transformation chimique.
 Echelle : cm sur la feuille correspond à s

Réponse :

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

Réponse :

→ 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 précédent
- 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.

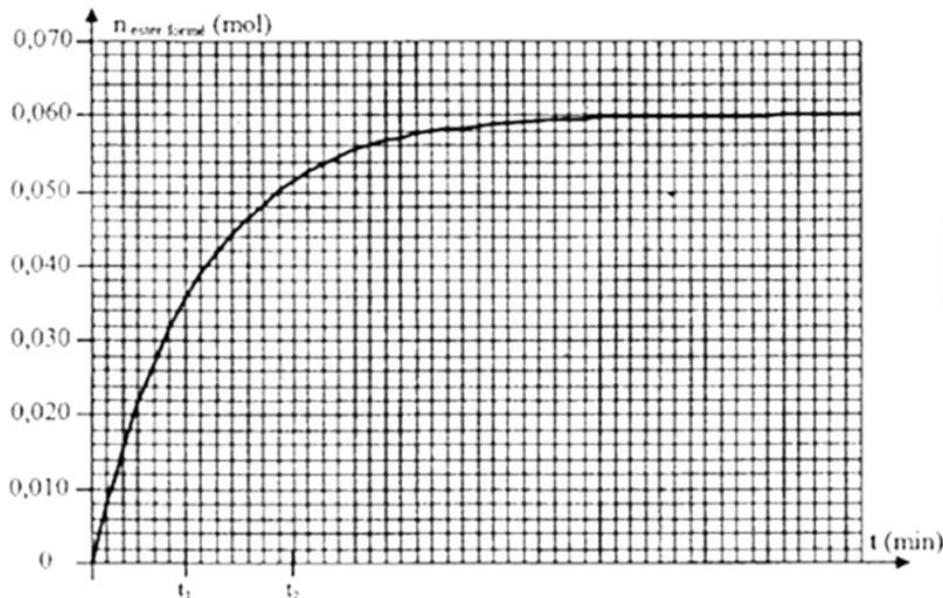
À intervalles de temps réguliers, on place un tube à essai dans un bain d'eau glacée et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) en présence d'un indicateur coloré approprié.

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)

Question :

1. Expliquer pourquoi la vitesse tend vers 0 quand t tend vers l'infini.
2. A quelle date t_1 ou t_2 correspond le temps de demi-réaction de cette réaction ?

Réponses :



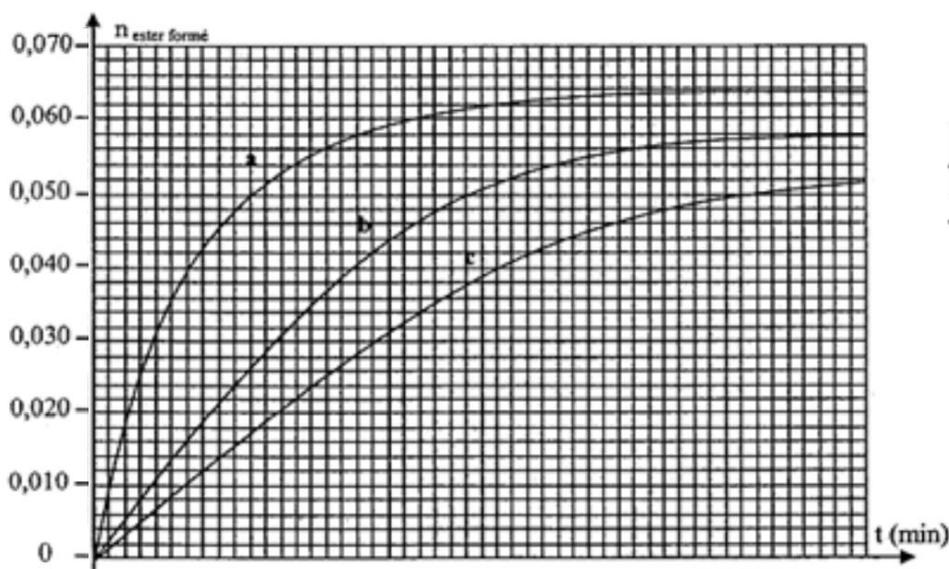
Graphique A

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).



Graphique B

Questions :

2. A partir des temps de demi-réaction, comparer les vitesses de réaction dans les conditions expérimentales.
3. Attribuer, en justifiant votre réponse, les courbes a, b et c aux conditions expérimentales 1, 2 et 3. Conclure.

Réponses :

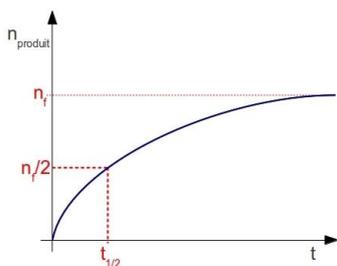
Conclusion :

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 :

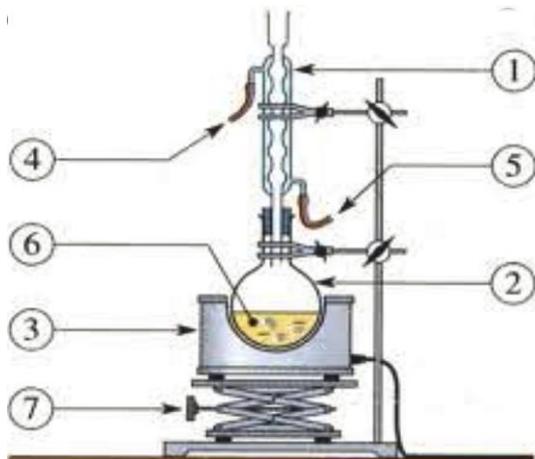
- Trempe : trempage dans un bain d'eau glacée (stoppe la réaction)
- Chauffage (accélère la réaction). Ex : Chauffage à reflux.

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 :	
2 :	
3 :	
4 :	
5 :	
6 :	
7 :	

IV. La catalyse. Catalyse homogène et hétérogène.

1. Définition.

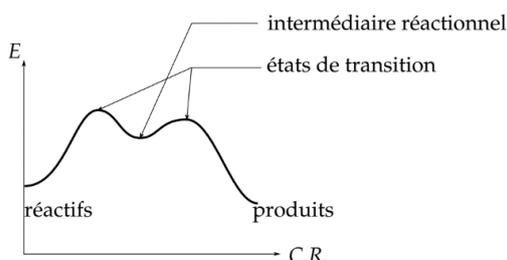
Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans apparaître dans l'équation-bilan.

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.

Partie abordée en fin d'année :

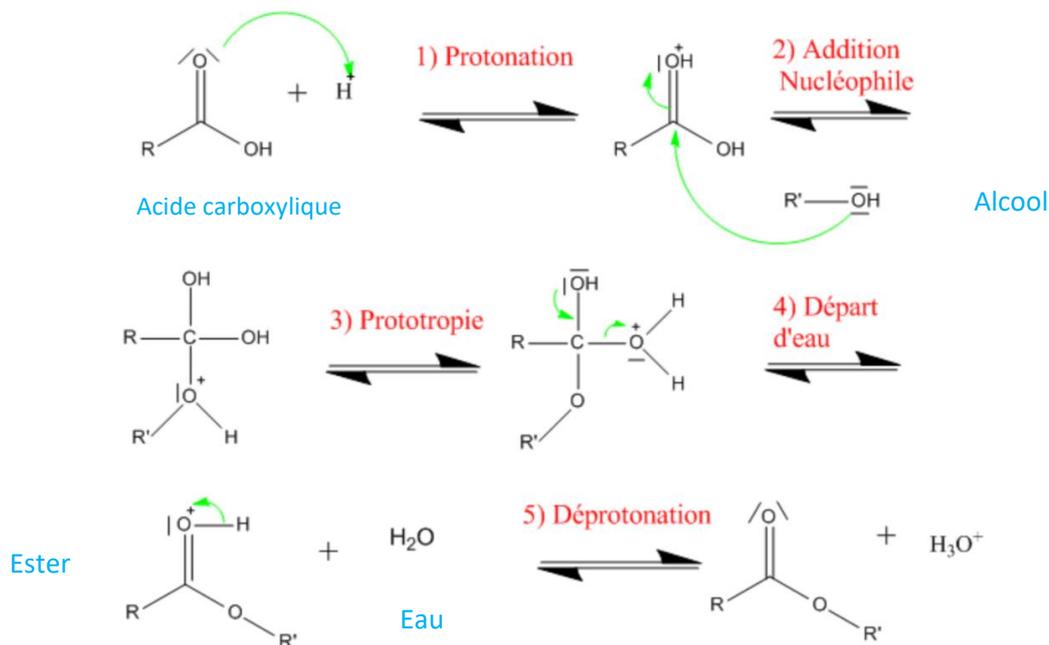


En présence d'un catalyseur : Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel constitué de deux étapes élémentaires avec un intermédiaire réactionnel.

2. Exemple de modification du mécanisme réactionnel par un catalyseur. (voir cours 5b sur les mécanismes réactionnels)

Exemple : Réaction d'estérification (acide carboxylique + alcool \rightleftharpoons ester + eau) catalysée par des ions H^+

Les mécanismes réactionnels seront étudiés dans le cours suivant cours 5b



On constate que la réaction est accélérée en présence d'ions H^+ (milieu acide)

Question : En étudiant ce mécanisme réactionnel, qu'est-ce qui permet de dire que les ions H^+ se comporte comme un catalyseur dans cette réaction ?

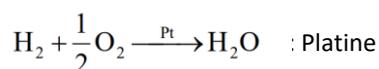
Réponse :

Source : http://travaux.eleves.ensc-rennes.fr/chimiePasAPas/ester_mecanisme.html

3. Homogène vs hétérogène.

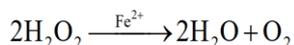
	Homogène	Hétérogène
Exemples	Acides (H ₃ O ⁺) et bases (HO ⁻) Enzymes	Métaux de transition (Zn, Cu, Pt, Fe...) Zéolites (minéral microporeux appartenant au groupe des silicates)
Avantages	Bon contact réactifs/catalyseur- efficace-sélectif-conditions douces	Facilité de séparation et de recyclage du catalyseur.
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.

Après avoir déterminé, si nécessaire, les phases des réactifs, indiquer la nature de la catalyse dans les cas suivants :

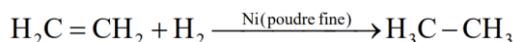
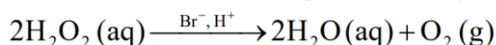


H₂ est sous forme gazeuse, tandis que le platine est solide. Il s'agit d'une catalyse

H₂O₂ est sous forme liquide comme la solution aqueuse de fer II. C'est une catalyse

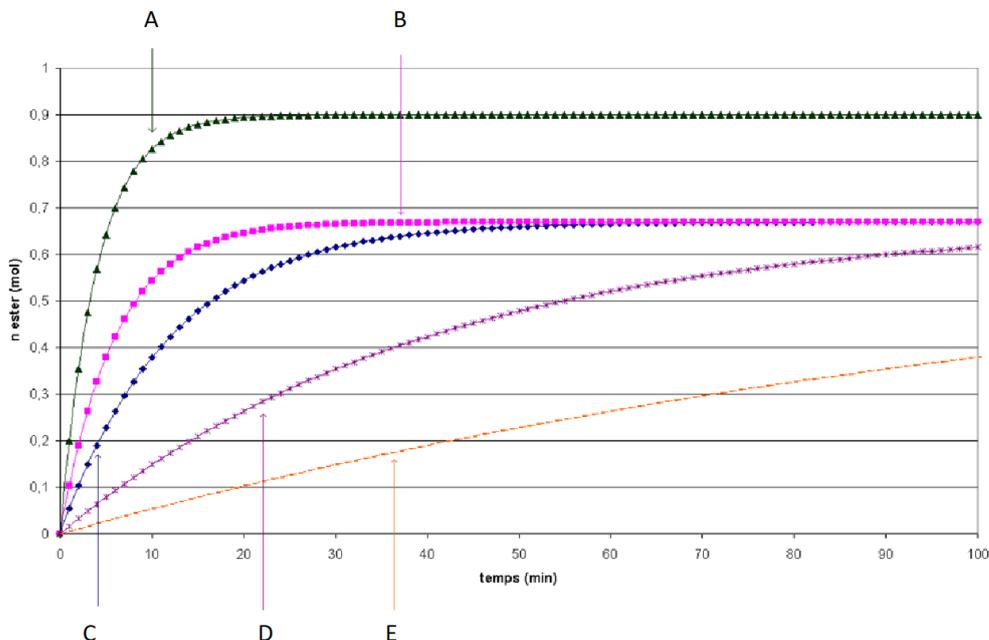


Dans le cas ci-dessous, il s'agit d'une catalyse



L'éthylène H₂C=CH₂ est sous forme gazeuse tandis que le nickel est sous forme solide. C'est une catalyse

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



Question : Attribuer à chaque courbe, les conditions expérimentales proposées.

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)

Expérience 1 (20°C)		$t_{1/2} =$	min	Courbe :
Expérience 2 (70°C)	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$	min	Courbe :
Expérience 3 (20°C + catalyseur)	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$	min	Courbe :
Expérience 4 (70°C + catalyseur)	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$	min	Courbe :
Expérience 5 (70°C + catalyseur + excès d'un réactif)	Expérience témoin :	$t_{1/2} =$	min	Courbe :

Relation entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif - Ordre d'une réaction

Dans le cas général d'une réaction chimique dont l'équation-bilan est : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \xrightarrow{\nu} \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2$

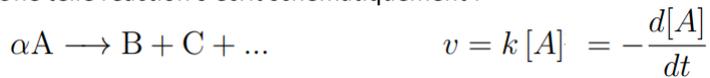
La vitesse volumique peut s'écrire $v = -\frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{d[A_1]}{dt}$ ou $v = -\frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{d[A_2]}{dt}$

Souvent, la vitesse volumique d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs.

Etude de réaction d'ordre simple : 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 :



k est appelée constante de vitesse de la réaction.

Dans le cas où l'ordre partiel p est égal à 1, on a :

$$v = k [A] = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \quad \Longrightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt$$

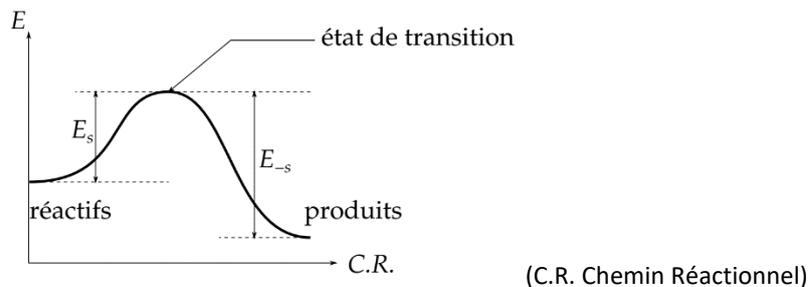
Concrètement, cela signifie que moins il y a de réactif, moins la vitesse sera rapide. La vitesse de réaction diminue donc au cours du temps.

La solution de cette équation différentielle est $[A](t) = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$ où $[A_0]$ est la concentration de A dans les conditions initiales.

Voir le cours sur la résolution d'une équation différentielle du premier ordre.

Mécanismes réactionnels d'une réaction d'ordre 1.

Un acte élémentaire correspond à une étape se déroulant au niveau microscopique et passant par un unique état de transition.



Profil énergétique pour une étape élémentaire.

L'énergie de seuil correspond à l'énergie minimale pour passer des réactifs aux produits.

Compléter la 3^{ème} ligne du tableau suivant en prenant la valeur absolue de la vitesse :

t (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
C (mol.L ⁻¹)	1,000	0,789	0,623	0,499	0,394	0,310	0,249
$ V $ (mol/L/h)							

t (h)	3.5	4	4.5	5	6	8	10
C (mol.L ⁻¹)	0,197	0,155	0,124	0,098	0,0618	0,0245	0.0095
$ V $ (mol/L/h)							

- d. Tracer le graphique $v(t) = f(C)$. Choisir la modélisation adaptée.
 En déduire la valeur absolue de la constante de vitesse k .
 En déduire que la réaction est d'ordre 1.

Réponses :