

25/10/20.

TG: Cinétique Chimique.

Esc m^o 1 et 2.

$$N = n \times N_A.$$

$$1,98 \times 10^{-3}$$





$$n(\text{Fe}) = \frac{N}{N_A} = \frac{m(\text{boule})}{m_{\text{atome}}(\text{Fe}) \cdot N_A}$$

$$= \frac{m(\text{boule})}{m_{\text{at}}(\text{Fe}) \cdot N_A} = \frac{\rho(\text{Fe}) \cdot V(\text{Fe})}{A \cdot m_{\text{nucleon}} \cdot N_A}$$

$$= \frac{\rho(\text{Fe}) \cdot \rho_{\text{eau}} \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3}{A \cdot m_{\text{nucleon}} \cdot N_A} = \frac{7,874 \times 1,0 \times \frac{4}{3} \times \pi \times 1,5^3 \times 10^{-3}}{56 \times 1,67 \times 10^{-27} \times 6,02 \times 10^{23}}$$

$$= 1,98 \text{ mol.}$$



Chapitre n+1 : Cinétique chimique

I. EVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

1. TRANSFORMATION RAPIDE ET LENTE

A. TRANSFORMATION RAPIDE

On dit qu'une transformation est rapide si elle se fait dans une durée trop courte pour que son évolution puisse être suivie à l'œil nu ou bien avec des appareils de mesure de courants électriques. Cela signifie que lorsque la transformation est dite rapide, on ne peut pas distinguer des états intermédiaires entre l'état initial et l'état final du système chimique.

Exemple : Les réactions chimiques explosives ; les réactions de précipitations ; les réactions acido-basiques.

B. TRANSFORMATION LENTE

Les réactions lentes sont des réactions que l'on peut suivre à l'œil nu ou bien avec des appareils de mesure qui permettent de suivre l'évolution du système chimique.

Exemple : Réaction des ions iodure avec l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) :

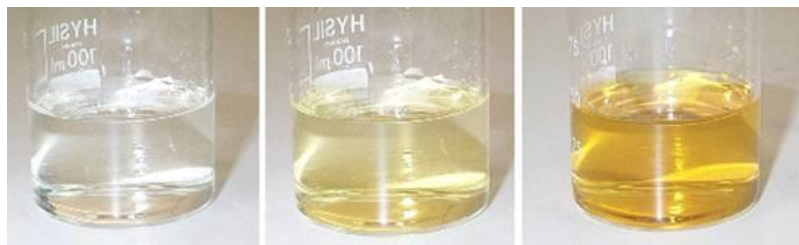
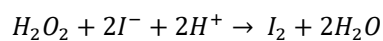


Figure 1 : Le diiode apparaît lentement avec la coloration en jaune, les photos ont été prises toutes les cinq minutes.

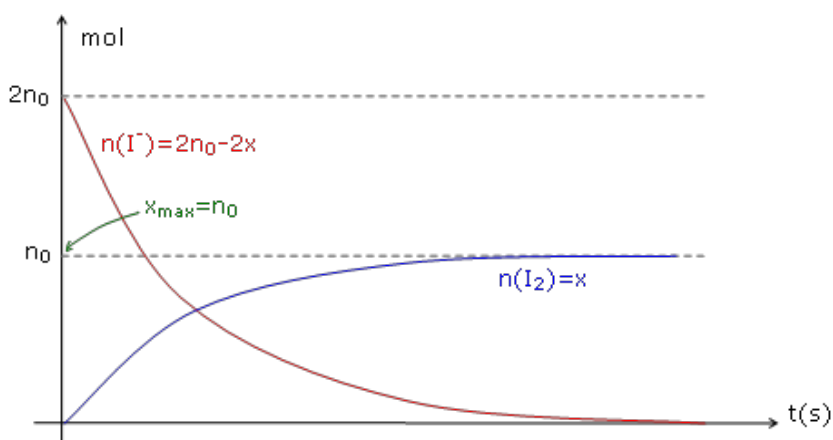
2. EVOLUTION DE LA QUANTITE DE MATIERE AU COURS DU TEMPS

Lorsqu'un système chimique est en cours de transformation, les quantités des réactifs diminuent tandis que celles des produits augmentent jusqu'à atteindre un état final.

Dressons le tableau d'avancement de la réaction de l'exemple précédent :

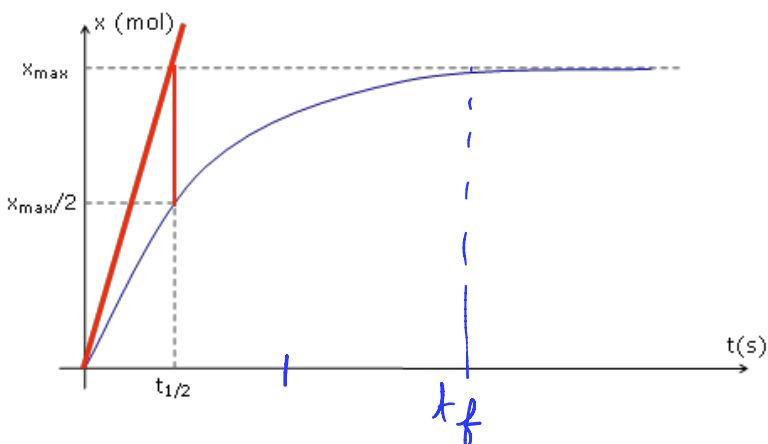
Equation	$H_2O_{2(aq)} +$	$2I_{(aq)}^- +$	$+2H_{(aq)}^+ \rightarrow$	$\rightarrow I_{2(aq)} +$	$2H_2O_{(l)}$
Etat	Quantité de matière (mol)				
Initial	n_0	$2n_0$	excès	0	excès
En cours	$n_0 - x$	$2n_0 - 2x$	excès	x	excès
Final	$2n_0 - x_{max}$	$2n_0 - 2x_{max}$	excès	x_{max}	excès

On peut alors représenter les différentes quantités de matières des réactifs et/ou des produits en fonction du temps :



3. TEMPS DE DEMI-REACTION

On appelle temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, la durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne la moitié de l'avancement maximal x_{max} .



Détermination graphique de $t_{1/2}$ (exigible au bac) :

- On trace la droite d'équation $y = x_{max}$ appelée l'asymptote de la courbe.
- On trace la tangente à l'origine (en rouge).

- Le temps de demi-réaction est alors l'abscisse de l'intersection de la tangente avec l'asymptote.

II. FACTEURS CINÉTIQUES

1. DEFINITION

Un facteur cinétique est une grandeur qui influe sur la durée d'une transformation chimique (qui modifie la vitesse avec laquelle se produit une transformation chimique). En terminale, on considérera seulement trois facteurs cinétiques.

2. LA TEMPERATURE

Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la durée de la réaction est courte. Inversement, plus la température du milieu est basse et plus la durée de la transformation est élevée.

Applications :

- On accélère certaines transformations dans l'industrie pour les rendre plus rentables.
- On refroidit brutalement certains milieux réactionnels pour arrêter certaines transformations pour pouvoir les étudier (on appelle cela faire une trempe)
- Un réfrigérateur ou congélateur permet de ralentir les transformations de dégradation biochimiques des aliments.

En effet, plus la température est élevée, plus l'agitation thermique est importante, cela augmente la probabilité de rencontre entre les différents réactifs.

3. LA CONCENTRATION INITIALE DES REACTIFS

Plus les concentrations initiales de réactifs sont élevées, plus la durée de la transformation chimique est courte.

En effet, plus il y a de réactifs, plus la probabilité qu'ils se rencontrent est élevée. Alors la réaction sera plus rapide.

4. LA CATALYSE

Définition : Un catalyseur est une espèce chimique qui diminue la durée de la réaction sans figurer dans l'équation de la réaction.

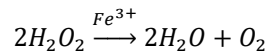
par ♡

A. CATALYSE HOMOGENE

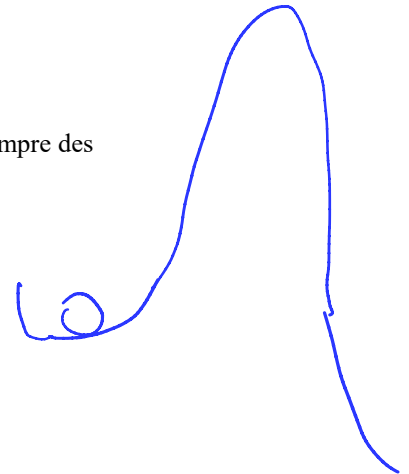
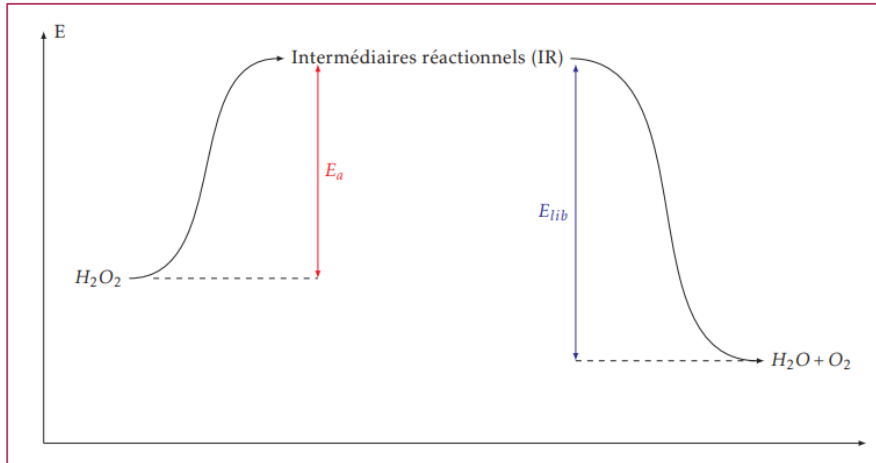
Définition : on dit qu'une catalyse est homogène si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.



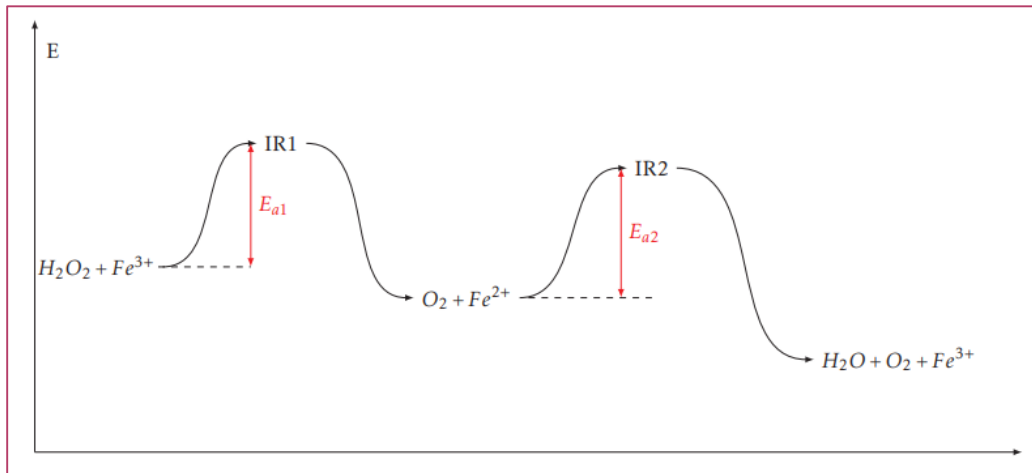
Exemple : La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par les ions fer III en solution aqueuse. Il n'y a qu'une seule phase, la phase aqueuse.



Le diagramme énergétique montre que l'énergie d'activation (énergie nécessaire à rompre des liaisons) est grande.



Le catalyseur introduit au moins une étape supplémentaire dans le mécanisme réactionnel, mais les énergies d'activations sont nettement plus faibles que lors de la première réaction.



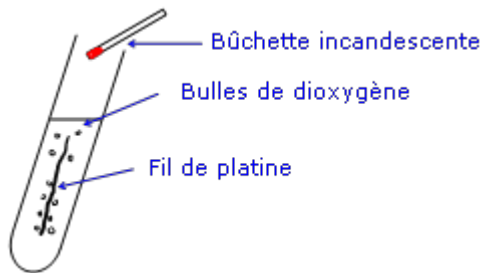
On a : $E_{a1} < E_a$ et $E_{a2} < E_a$ Les réactifs, à température ambiante, ont rarement l'énergie cinétique microscopique (énergie d'agitation thermique) suffisante pour passer la barrière de potentiel E_a , la transformation est donc très lente. Par contre, avec le catalyseur et toujours à la même température, les réactifs ont une énergie d'agitation thermique suffisante pour passer les deux barrières successives E_{a1} et E_{a2} , la transformation chimique est donc beaucoup plus rapide. A l'image d'une bille sur des montagnes russes, il est plus facile de franchir deux petites "bosses" qu'une grande. Une certaine énergie cinétique peut être suffisante pour passer les deux "bosses" l'une derrière l'autre et insuffisante pour passer la précédente. Intérêt économique : La

chimie est omniprésente dans la vie quotidienne (alimentation, peintures, plastiques, habillement, médecine...) En accélérant une réaction, un catalyseur permet des gains de temps, mais aussi d'énergie (limite le chauffage par exemple). La catalyse est donc une branche de recherche à part entière.

B. CATALYSE HETEROGENE

Définition : On dit qu'une catalyse est hétérogène si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases.

Exemple : la réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par le platine.



C. LA CATALYSE ENZYMATIQUE

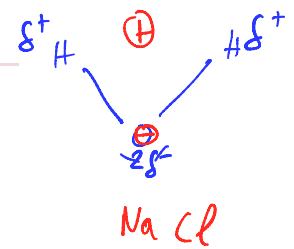
On dit qu'une catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une espèce chimique biologique, élaborée par un être vivant.

Pourquoi la transformation est-elle plus rapide avec la présence d'un catalyseur ?



D. LE SOLVANT

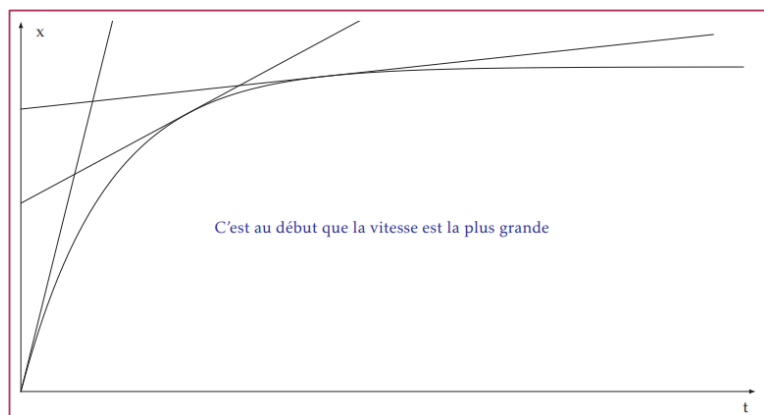
Tout soluté dissous dans un solvant est solvaté par ce dernier : c'est-à-dire que les molécules du soluté (réactif) sont entourées par les molécules du solvant (très souvent par des liaisons hydrogène). Cette solvatation ne facilite pas les rencontres entre les réactifs. Plus la solvatation est importante, plus les rencontres efficaces se font rares et la vitesse de la réaction diminue. Le choix du solvant a donc une grande importance.



III. INTRODUCTION A LA NOTION DE VITESSE DE REACTION

Lors d'une transformation chimique totale, l'avancement évolue de $x_0 = 0$ à x_{max} . En général, la vitesse de la transformation diminue au cours du temps : en effet, les concentrations des réactifs diminuent au fur et à mesure de l'évolution du système... jusqu'à ne plus évoluer du tout (donc vitesse nulle). L'évolution de l'avancement a souvent l'allure suivante :

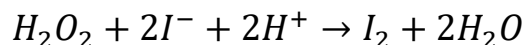




La pente de la tangente à la courbe à une date donnée représente la vitesse de la transformation. Et elle diminue au cours du temps, puisque les concentrations des réactifs diminuent.

IV. OXYDATION DES IONS IODURE PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE

L'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène est une transformation lente. À part le diiode, toutes les espèces chimiques sont incolores. Cette transformation peut donc être suivie par spectrophotométrie. On mesure donc l'absorbance en fonction du temps. L'équation de la réaction (lente mais totale) est :



Voici le tableau d'avancement associé à cette réaction :

n (mol)	H_2O_2	$2 I^-$	$2 H^+$	I_2	H_2O
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	Excès	0	Excès
En cours	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - 2x$	Excès	x	Excès
EF	$C_1 V_1 - x_f = 0$	$C_2 V_2 - 2x_f$	Excès	x_f	Excès

Dans cet exemple, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est le réactif limitant. L'objectif à présent est de trouver un moyen de suivre l'évolution de la réaction chimique, donc l'avancement x en fonction du temps. Pour cela, on va mesurer la quantité de matière d'une espèce chimique qui intervient dans l'équation bilan.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times [I_2]$$

$$[I_2] = \frac{A}{\epsilon \times l}$$

D'après le tableau d'avancement :

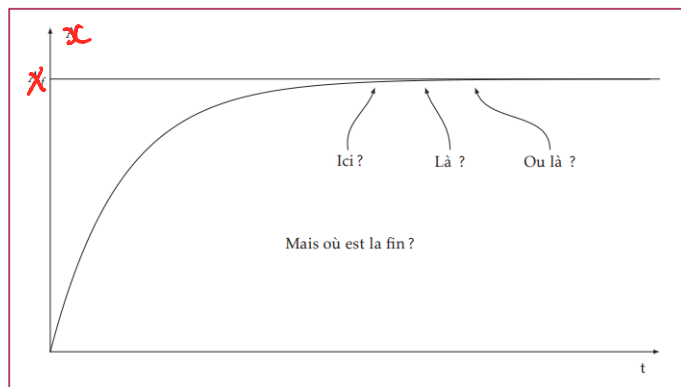
$$n(I_2) = x$$

$$[I_2] \times V_{sol} = x$$

$$\begin{array}{c|c|c|c} t & 0 & 0,01 & \dots \\ \hline A & & & \\ \hline x & & & \end{array}$$

$$x = \frac{A}{\epsilon \times l} \times V_{sol}$$

Remarquons que seule A est inconnue et variante. Or on peut le mesurer dans le temps avec un spectrophotomètre. On peut donc suivre indirectement l'avancement de la réaction en fonction du temps grâce à la mesure de l'absorbance. On obtient ainsi le graphique suivant :



En général, il est difficile de repérer la fin d'une transformation chimique. Mais, la fin de la transformation n'est pas indispensable pour comparer les vitesses de plusieurs réactions entre elles ! Certaines dates sont très faciles à déterminer avec précision.

V. VITESSE VOLUMIQUE D'UNE ESPECE CHIMIQUE

1. DEFINITION

La vitesse volumique de disparition d'un réactif v_r se détermine par la dérivée temporelle de la concentration molaire du réactif $[R]$:

$f(x,y) = x^2 + 2y^2 + \frac{1}{x}$
 $\frac{df(x,y)}{dx} = 2x - \frac{1}{x^2}$

$$v_r = -\frac{d[R]}{dt}$$

$f(x) = 2x^2 + 3x + 1$
 $\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = 4x + 3$

On met un signe moins car la vitesse doit être positive.

La vitesse volumique d'apparition d'un produit v_p se détermine à partir de la dérivée temporelle de la concentration molaire du produit $[P]$:

$$v_p = \frac{d[P]}{dt}$$

2. LOI DE VITESSE D'ORDRE 1

Une réaction suit une loi d'ordre 1 par rapport à un réactif si :

$$v_r = k_r \times [R]$$

$f = kv^2$

On a alors l'équation différentielle d'ordre 1 à coefficients constants pour les réactifs :

$(e^{u(x)})' = u'(x) e^{u(x)}$
 $(u(f(x)))' = f'(x) \times u'(f(x))$

$f'(x) = -k f(x) \rightarrow f(x) = C e^{-kx}$

$$f'(x) = -2e^{-2x} \quad -f'(x) = k_r \times f(x) \quad v_R = \frac{-d[R]}{dt}$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_r \times [R]$$

Nous admettons pour le moment que cette équation différentielle admet pour solution :

$$[R](t) = [R_0] \times e^{-k_r \times t}$$

3. DETERMINATION DU TEMPS DE DEMI REACTION THEORIQUEMENT

On peut estimer le temps de demi-réaction à l'aide de la solution de l'équation différentielle précédente. En effet, à $t = t_{0.5}$, on a :

$$\frac{[R_0]}{2} = [R_0] \times e^{-k_r \times t_{0.5}}$$

$$e^{-k_r \times t_{0.5}} = \frac{1}{2}$$

On applique la fonction \ln (logarithme népérien) :

$$-k_r \times t_{0.5} = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$-k_r \times t_{0.5} = -\ln(2)$$

$$t_{0.5} = \frac{\ln(2)}{k_r}$$

$$d(t) \downarrow x \quad t=0$$

$$d(t) = 5t^2$$

$$d(1) = 5 \text{ m.}$$

$$d(2) = 20 \text{ m.}$$

$$d(3) = 45 \text{ m.}$$

$$v = \frac{d(2) - d(1)}{1}$$

$$= \frac{20 - 5}{1} = 15 \text{ m/s.}$$

$$v_2 = \frac{d(2+0,001) - d(2)}{0,001} = \frac{dd}{dt}$$

$$v_2 = \frac{20,02005 - 20}{0,001} = 20,005 \text{ m/s.}$$

$$\alpha + 1 = 2\alpha$$

$$\alpha = 1$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_n \times [R]$$

$$[R](t) = [R_0] \times e^{-k_n t}$$

$$-\frac{d[R](t)}{dt} = -[R_0] \times (-k_n) \times e^{-k_n t}$$
$$= [R_0] \times k_n \times e^{-k_n t}$$

$$k_n \times [R](t) = k_n \times [R_0] e^{-k_n t}$$

$$[R](t) = 3 e^{-2t}$$