

# Cinétique Chimique

Diapo1 : Les bases

Réaction rapide ou lente?



# Réaction rapide ou lente?

## **Définition : Réaction rapide vs. réaction lente**

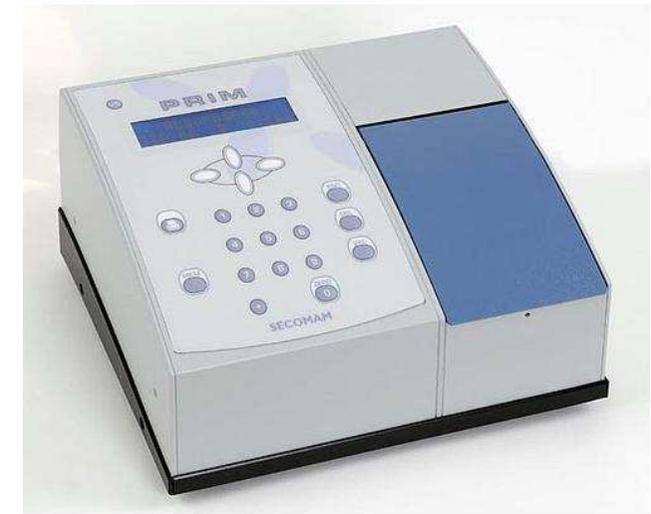
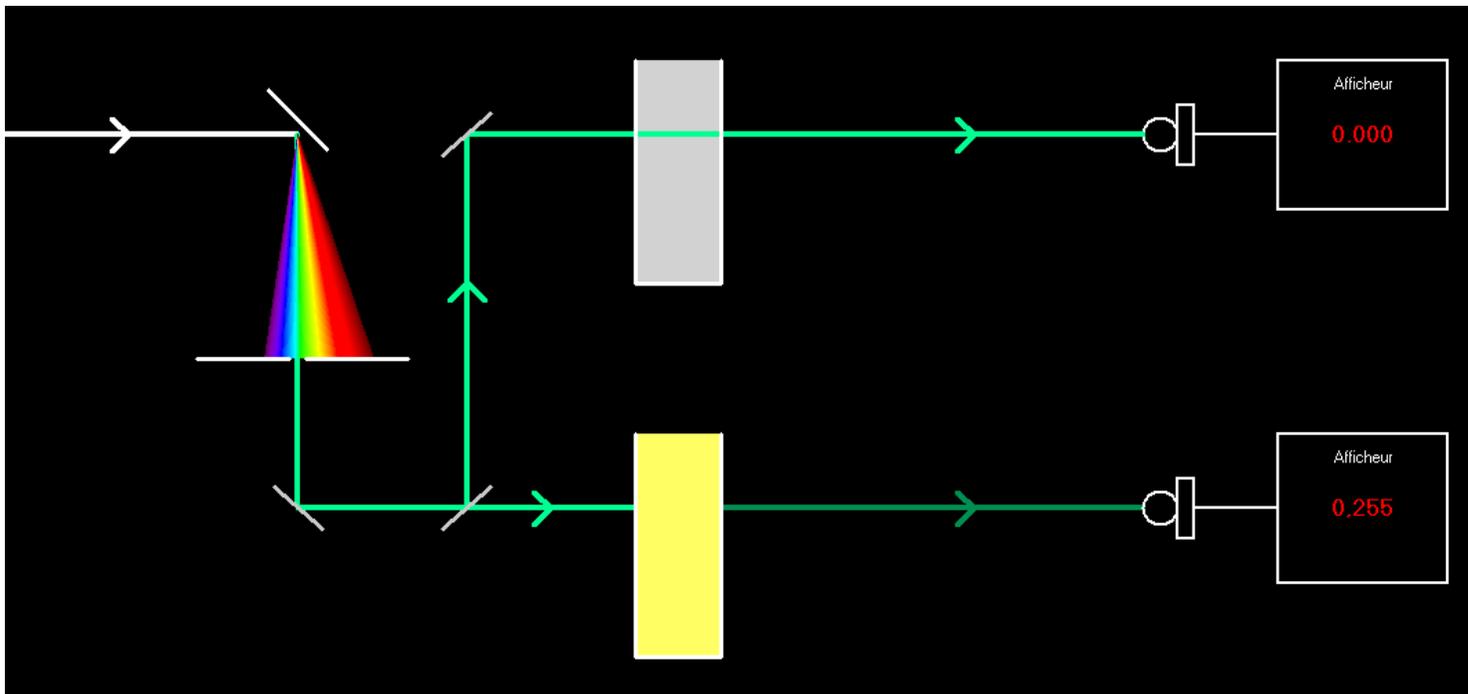
Une réaction est dite ***lente*** vis-à-vis d'une méthode de suivi si l'expérimentateur peut suivre, à l'aide de cette méthode, l'évolution dans le temps d'un paramètre physique (pH, conductivité, pression, couleur, etc.).

Sinon, on la dit ***rapide***.

# Comment suivre l'évolution d'une réaction?

Techniques physiques	Contraintes (conditions nécessaires)	Appareil de mesure	Grandeur mesurée	Lien avec les espèces présentes
<b>Spectrophotométrie</b>	Présence d'une espèce colorée	Spectrophotomètre	Absorbance (sans unité)	<b>Loi de Beer-Lambert</b> $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ <p> <math>A</math> : absorbance (sans unité)  <math>c</math> : concentration (en mol.L<sup>-1</sup>)  <math>\epsilon</math> : coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée (en L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), dépend de la longueur d'onde choisie  <math>l</math> : longueur de solution traversée par le faisceau (en cm).                 </p>
<b>Conductimétrie</b>	Présence d'au moins un ion	Conductimètre	Conductivité de la solution (S.m <sup>-1</sup> )	<b>Loi de Kohlrausch</b> (voir TP) $\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$ <p> <math>\sigma_i</math> : conductivité ionique de l'ion <math>X_{i1}</math> (en S.m<sup>-1</sup>)  <math>[X_i]</math> : concentration de l'ion <math>X_i</math> (en mol.m<sup>-3</sup>)  <math>\lambda_i</math> : conductivité ionique molaire de l'ion <math>X_i</math> (en S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)                 </p>
<b>pH-métrie</b>	Réactions acido-basique	pH-mètre	pH (sans unité)	<b>Définition du pH</b> $pH = \log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$
<b>Manométrie</b>	Dégagement de gaz	Manomètre	Pression (Pa)	<b>Loi des gaz parfaits</b>
<b>Titrages à des instants successifs</b>	Bloquer l'évolution de la réaction pour faire le titrage (trempage, dilution, ...)	Selon la méthode de titrage	Concentration d'une espèce (mol.L <sup>-1</sup> )	<b>Relation à l'équivalence du titrage</b>

# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



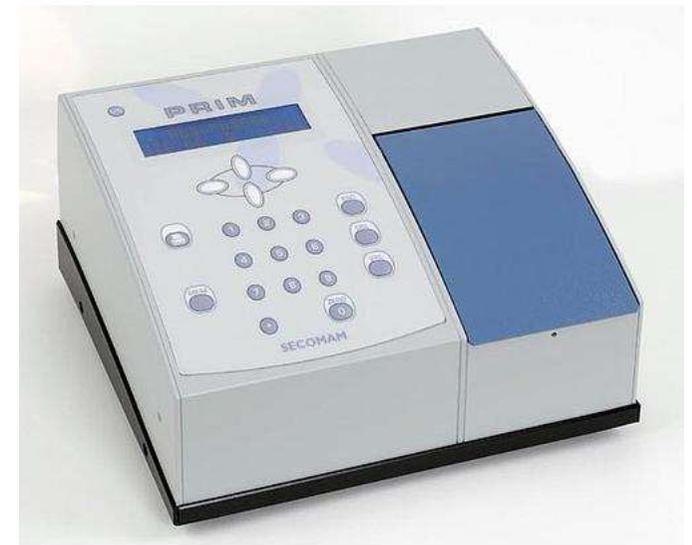
# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique

## Loi : Loi de Beer-Lambert

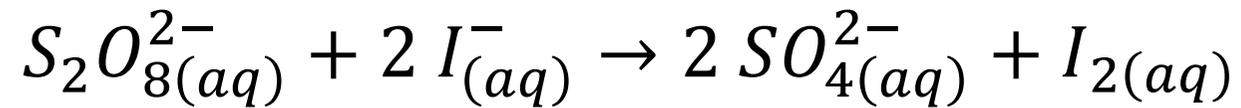
Pour des concentrations suffisamment faibles, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration  $c$  de l'espèce chimique colorée :

$$A = k \cdot c$$

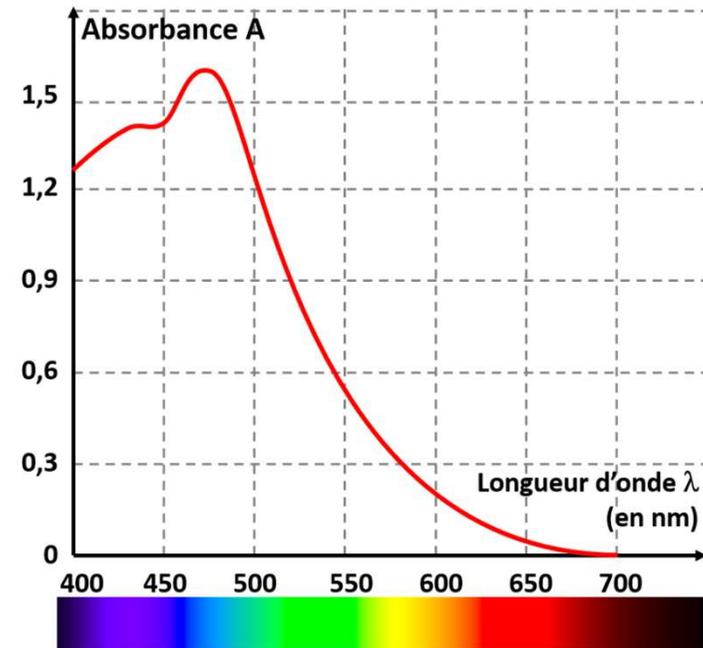
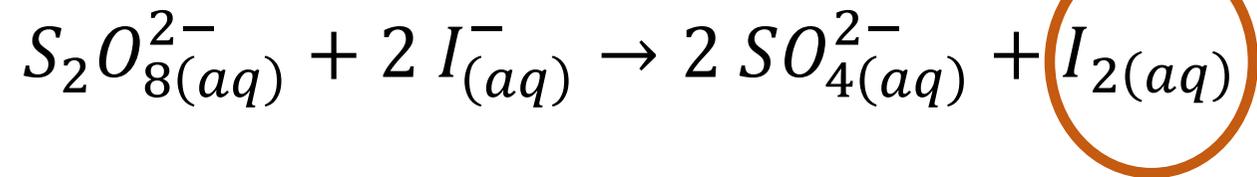
Avec  $c$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $k$ , en  $\text{mol}^{-1}.\text{L}$ , est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde, de la nature de la solution et de l'épaisseur de la solution traversée.



Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique

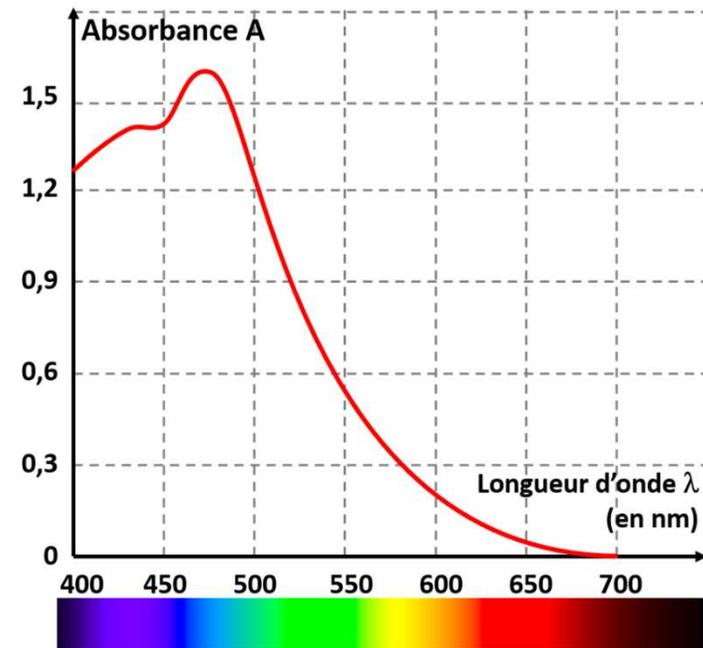


# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique

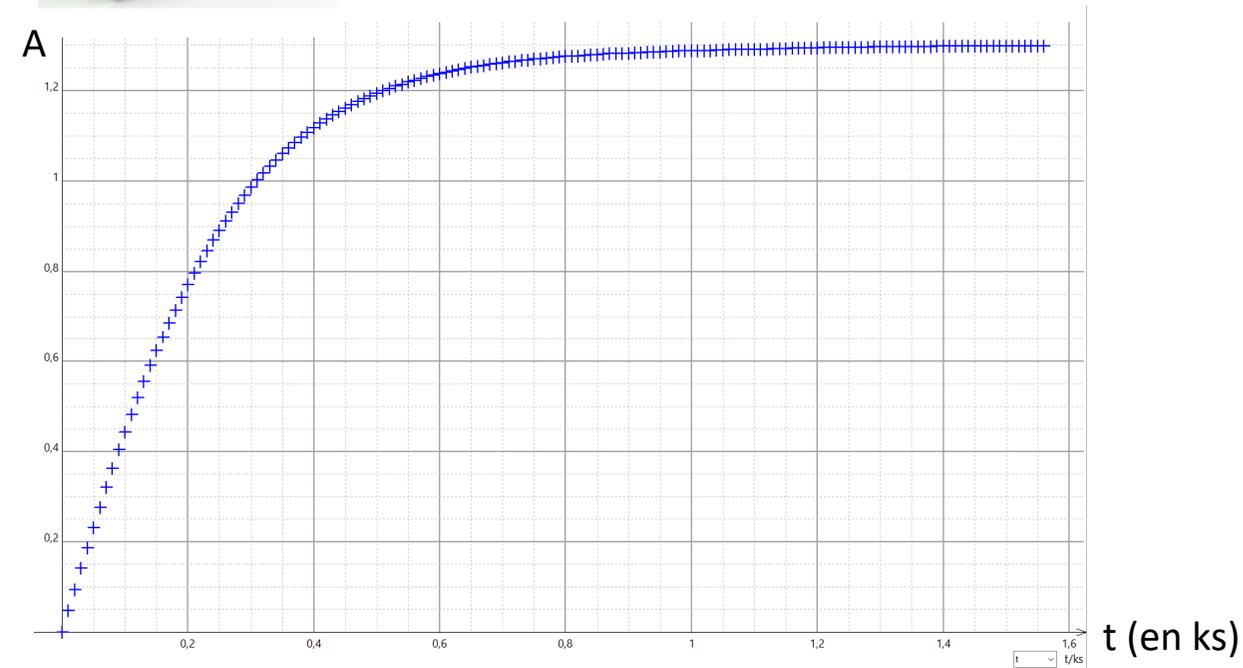
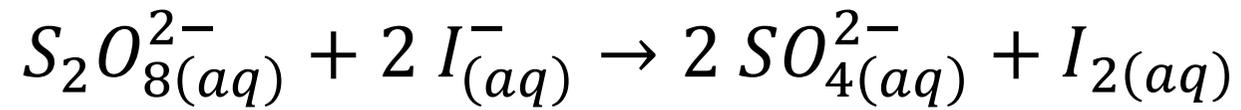
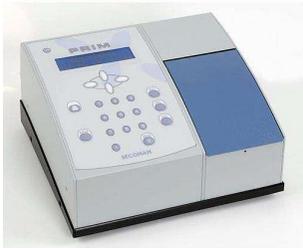


## Méthode : Utilisation du spectrophotomètre

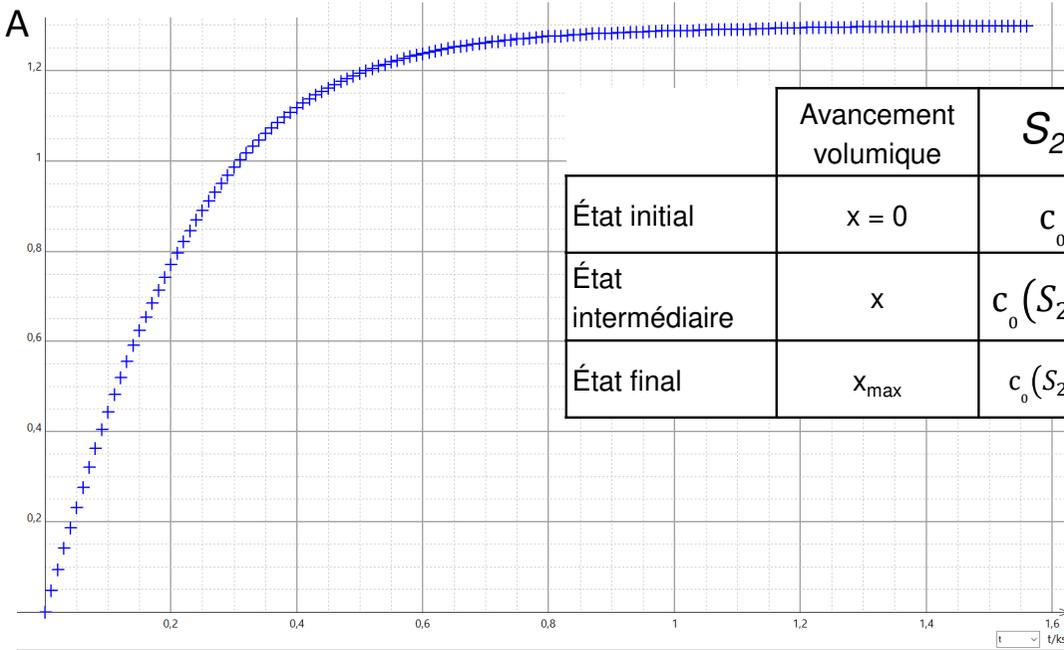
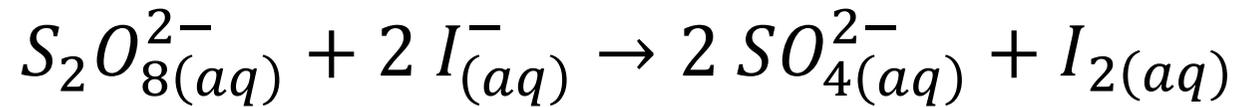
- Indiquer la valeur de longueur d'onde utilisée et valider. **On se placera au maximum d'absorption pour diminuer les incertitudes.**
- Faire le blanc : insérer une cuve contenant le solvant seul (ici de l'eau) et appuyer sur le bouton « zéro ».
- Placer la cuve contenant la solution à mesurer dans l'appareil, appuyer sur le bouton permettant de faire la mesure et lire la valeur de l'absorbance.



# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



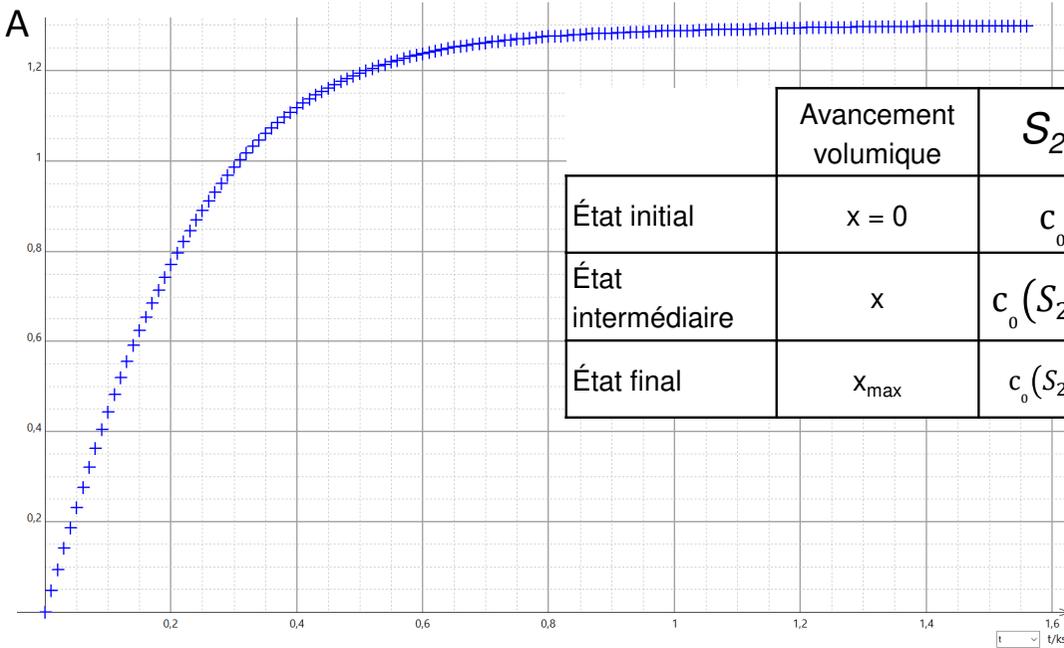
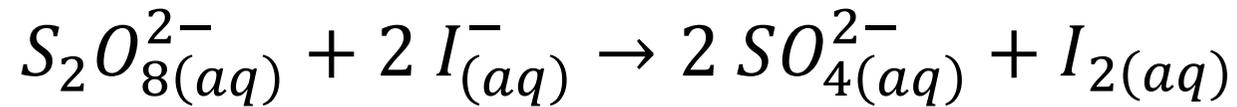
# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



	Avancement volumique	$S_2O_8^{2-}(aq)$	+ $2 I^-(aq)$	$\rightarrow$	$2 SO_4^{2-}(aq)$	+ $I_2(aq)$
État initial	$x = 0$	$c_0(S_2O_8^{2-})$	$c_0(I^-)$		$c_0(SO_4^{2-}) = 0$	$c_0(I_2) = 0$
État intermédiaire	$x$	$c_0(S_2O_8^{2-}) - x$	$c_0(I^-) - 2x$		$0 + 2x$	$0 + x$
État final	$x_{max}$	$c_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	$c_0(I^-) - 2x_{max}$		$2x_{max}$	$x_{max}$

t (en ks)

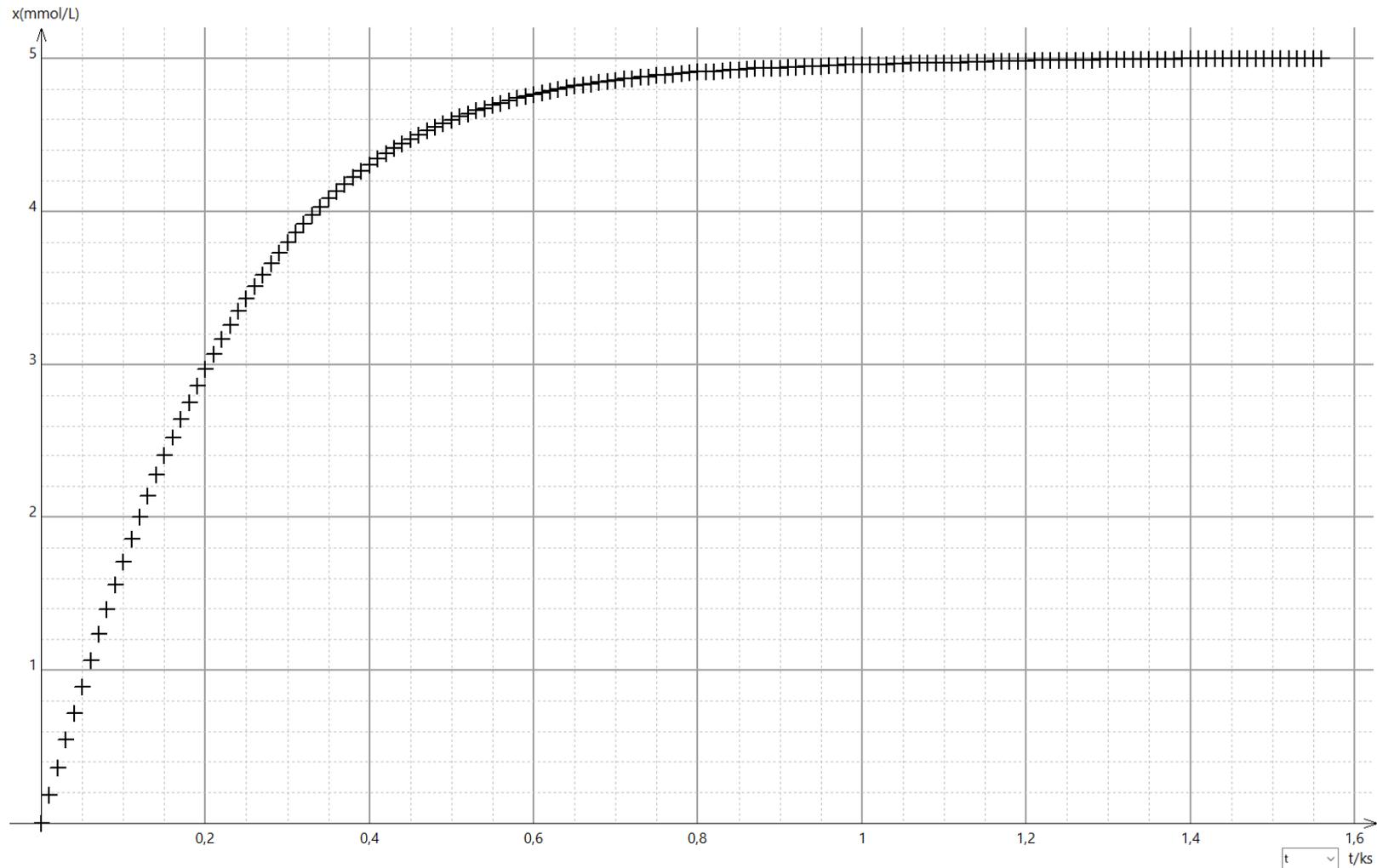
# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



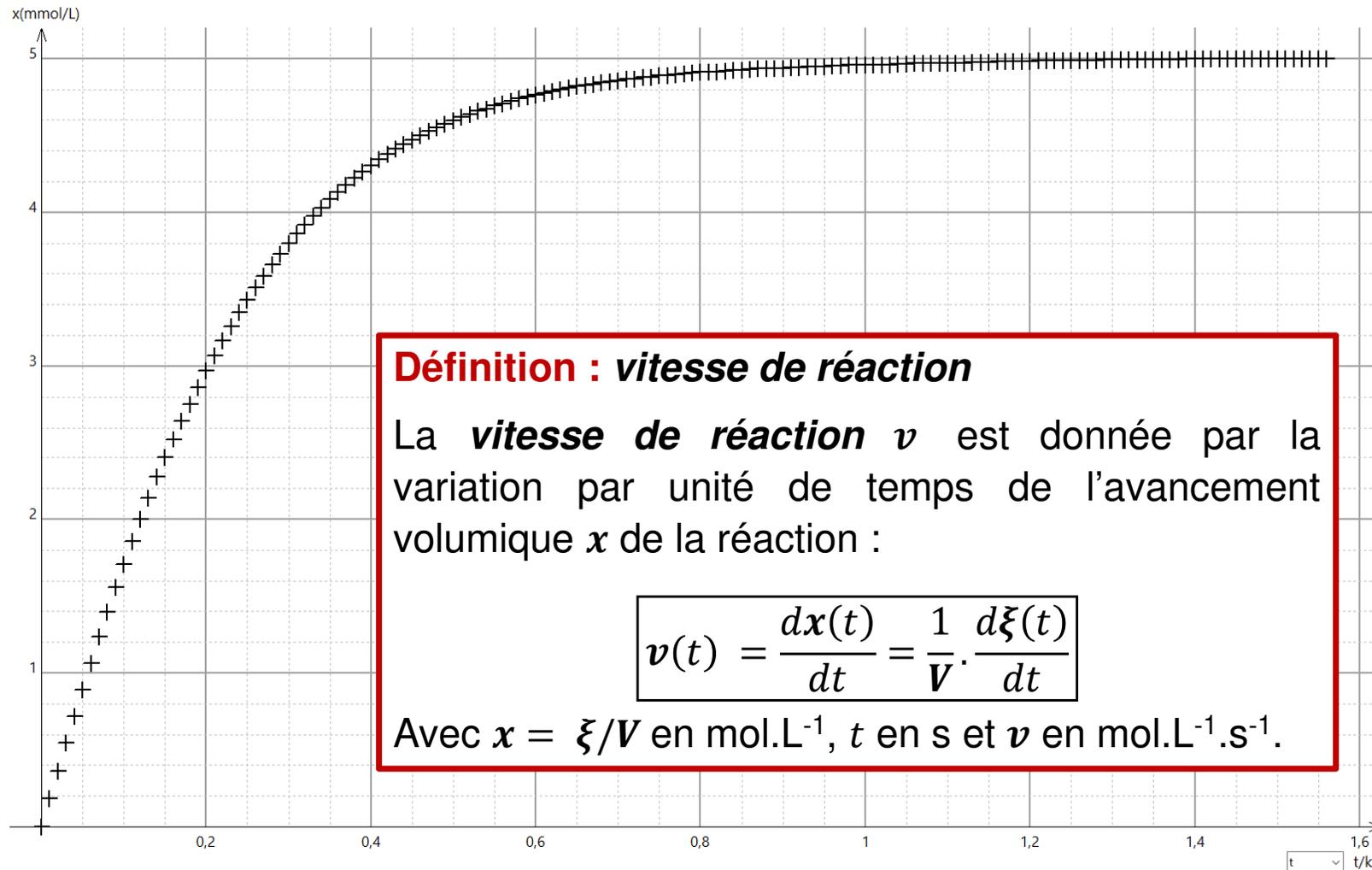
	Avancement volumique	$S_2O_8^{2-}(aq)$	+ $2 I^-(aq)$	$\rightarrow$	$2 SO_4^{2-}(aq)$	+ $I_2(aq)$
État initial	$x = 0$	$c_0(S_2O_8^{2-})$	$c_0(I^-)$		$c_0(SO_4^{2-}) = 0$	$c_0(I_2) = 0$
État intermédiaire	$x$	$c_0(S_2O_8^{2-}) - x$	$c_0(I^-) - 2x$		$0 + 2x$	$0 + x$
État final	$x_{max}$	$c_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	$c_0(I^-) - 2x_{max}$		$2x_{max}$	$x_{max}$

$$x = [I_2] = \frac{A}{k_{I_2}}$$

# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



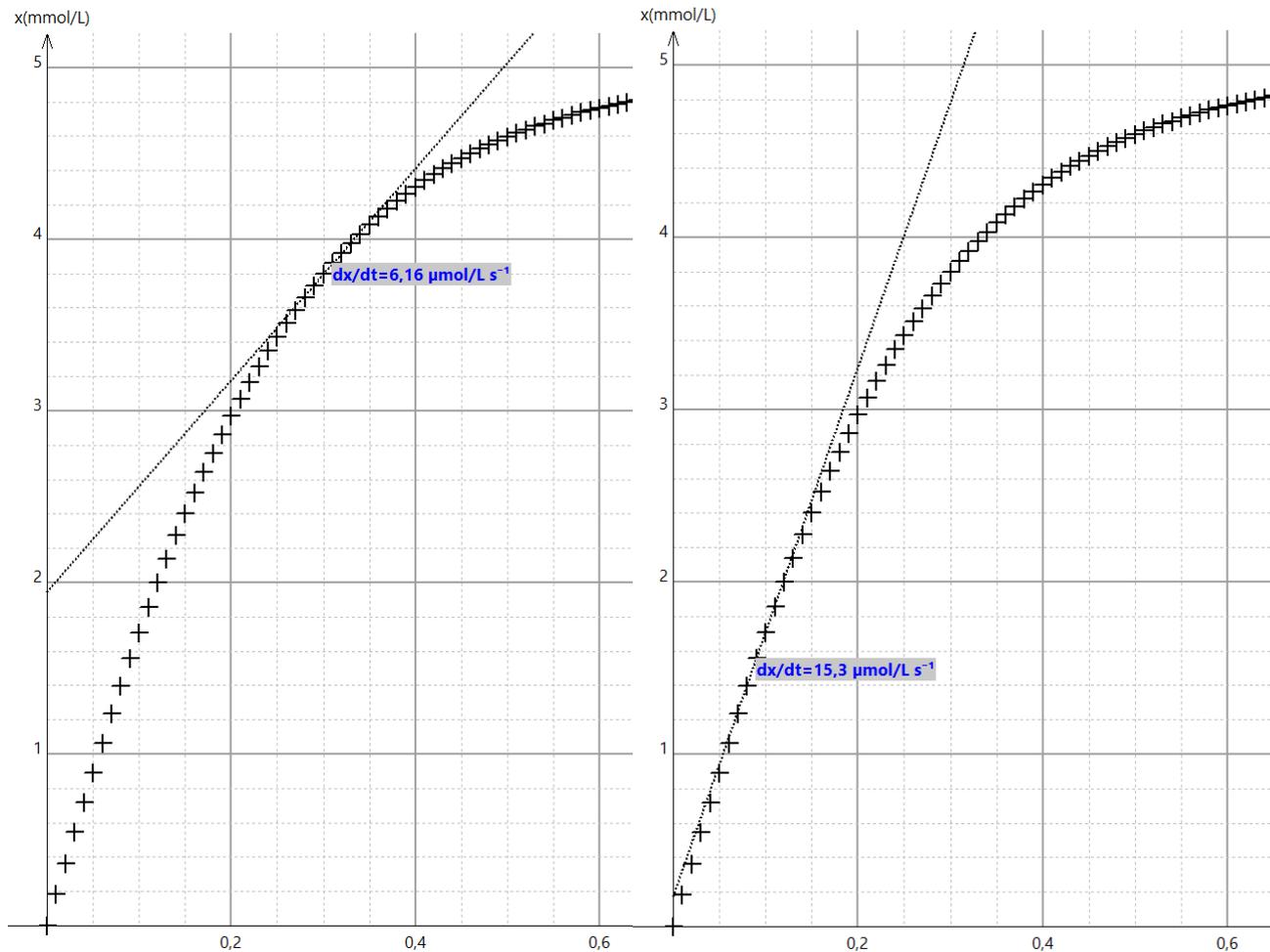
## Définition : vitesse de réaction

La **vitesse de réaction**  $v$  est donnée par la variation par unité de temps de l'avancement volumique  $x$  de la réaction :

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

Avec  $x = \xi/V$  en mol.L<sup>-1</sup>,  $t$  en s et  $v$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



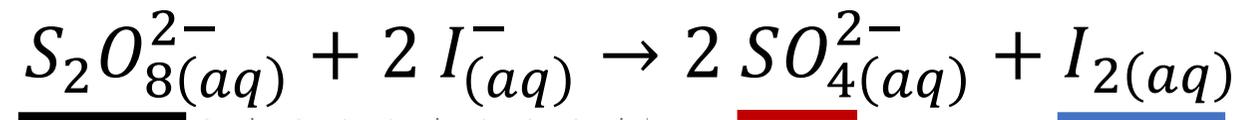
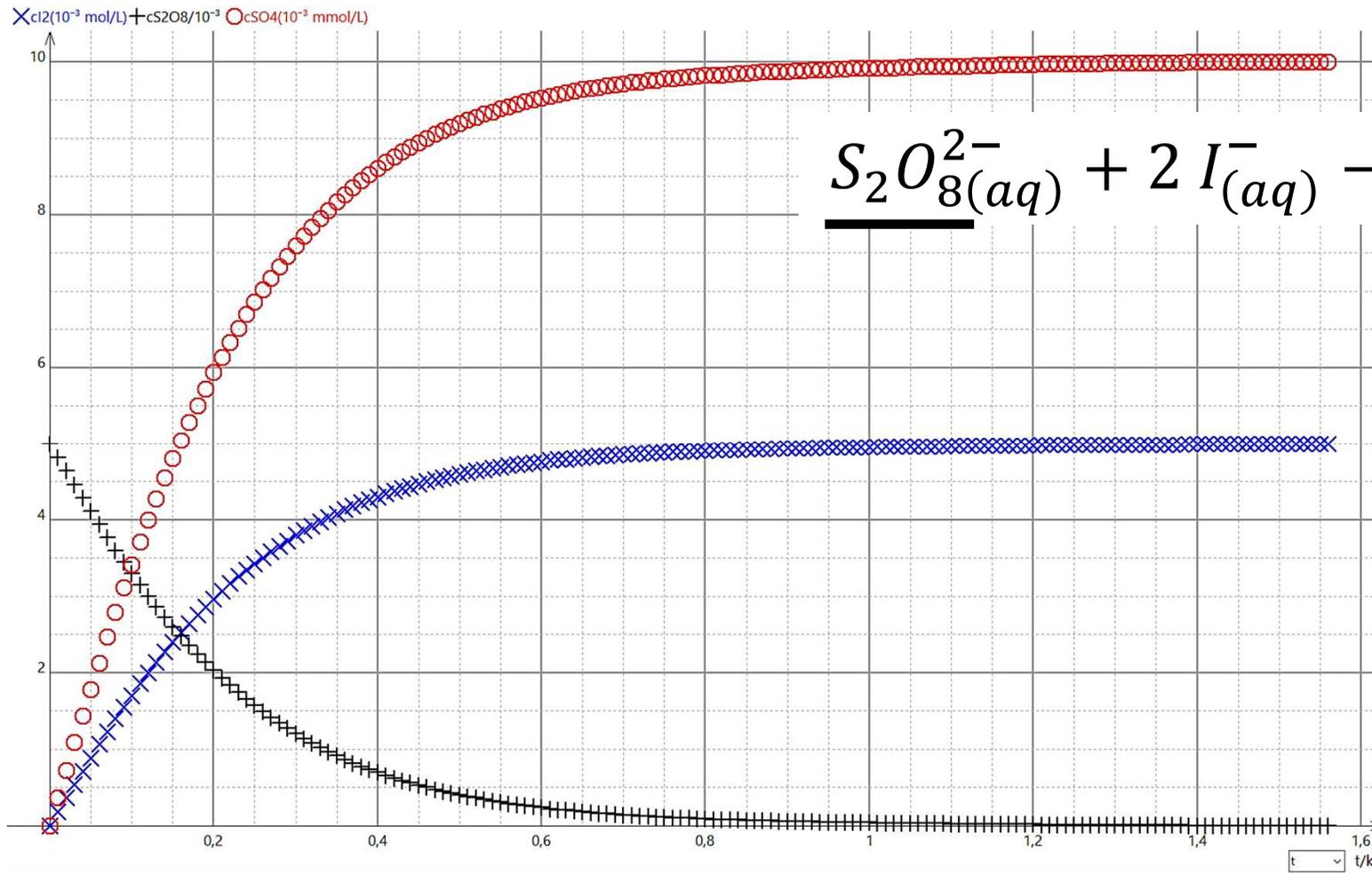
## Définition : vitesse de réaction

La **vitesse de réaction**  $v$  est donnée par la variation par unité de temps de l'avancement volumique  $x$  de la réaction :

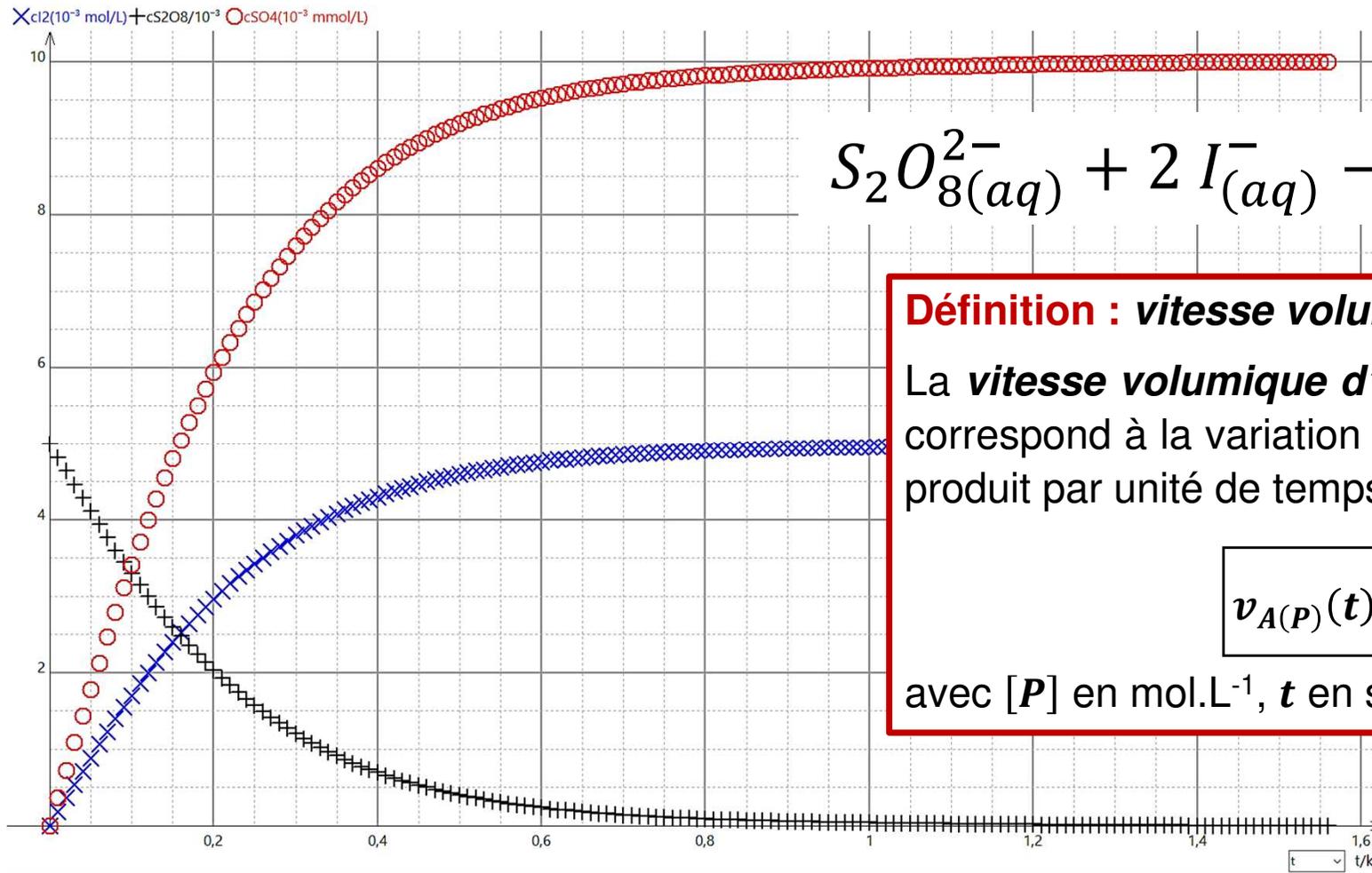
$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi(t)}{dt}$$

Avec  $x = \xi/V$  en mol.L<sup>-1</sup>,  $t$  en s et  $v$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



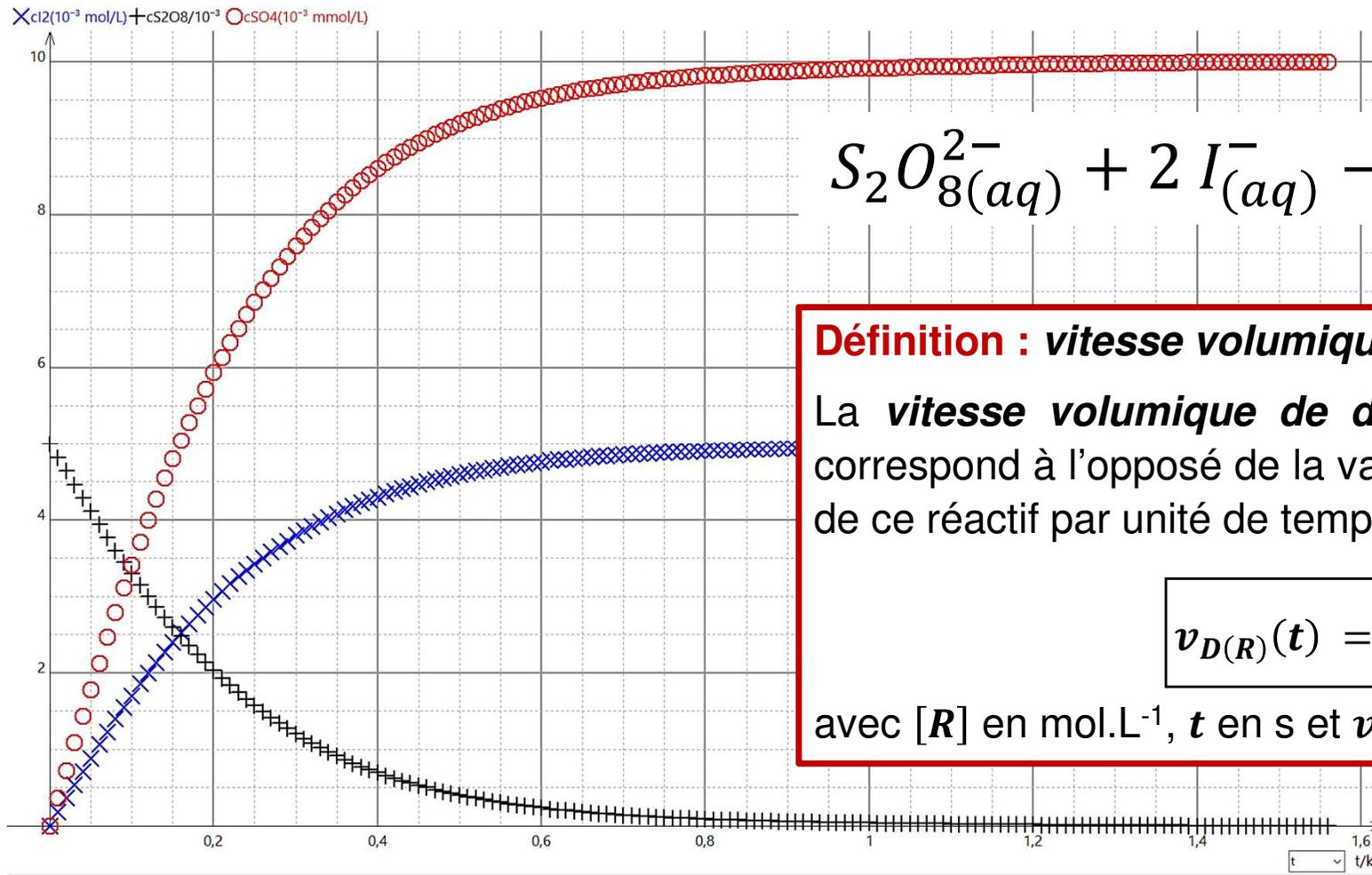
## Définition : vitesse volumique d'apparition

La **vitesse volumique d'apparition**  $v_A$  d'un produit  $P$  correspond à la variation de la concentration  $[P]$  de ce produit par unité de temps :

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

avec  $[P]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $t$  en s et  $v_{A(P)}$  en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

# Sur un exemple : suivi spectrophotométrique



## Définition : vitesse volumique de disparition

La **vitesse volumique de disparition**  $v_D$  d'un réactif  $R$  correspond à l'opposé de la variation de la concentration  $[R]$  de ce réactif par unité de temps :

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

avec  $[R]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $t$  en s et  $v_{D(R)}$  en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

***Savoir-faire 1 – Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit***

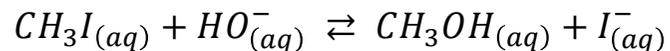
On considère la réaction chimique suivante :



1. Exprimer les vitesses volumiques de formation et de disparition des différentes espèces impliquées en fonction de la vitesse volumique de réaction  $v$ .

## Savoir-faire 2 – Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique

On réalise une solution aqueuse d'iodométhane  $CH_3I$  et d'ion hydroxyde  $HO^-$ . Il se déroule une réaction de substitution nucléophile d'équation-bilan :

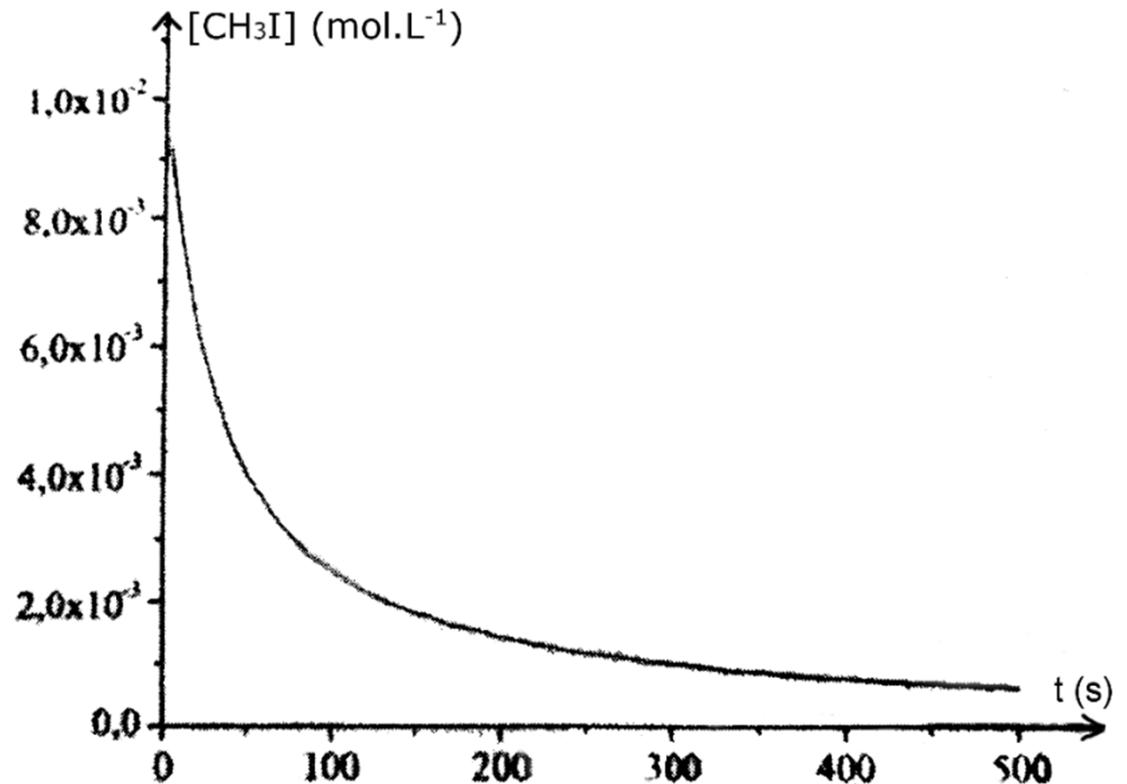


On note  $x$  l'avancement volumique de cette réaction.

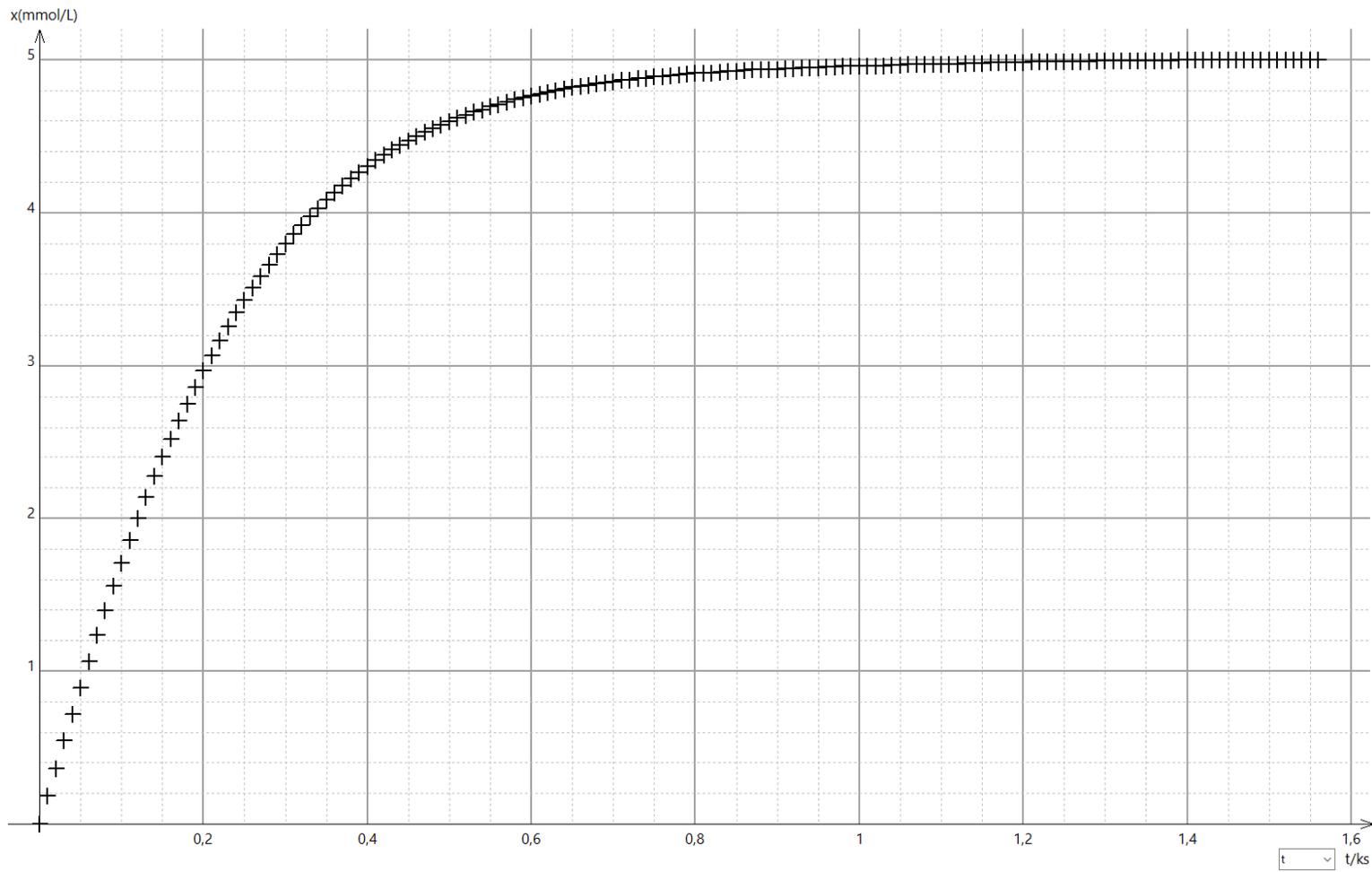
1. Donner la définition de la vitesse volumique de cette réaction
2. Donner son expression en fonction de la vitesse de disparition du iodométhane, puis en fonction de la vitesse d'apparition du méthanol.

On réalise un suivi cinétique de la réaction précédente. On obtient l'évolution de la concentration en iodométhane en fonction du temps.

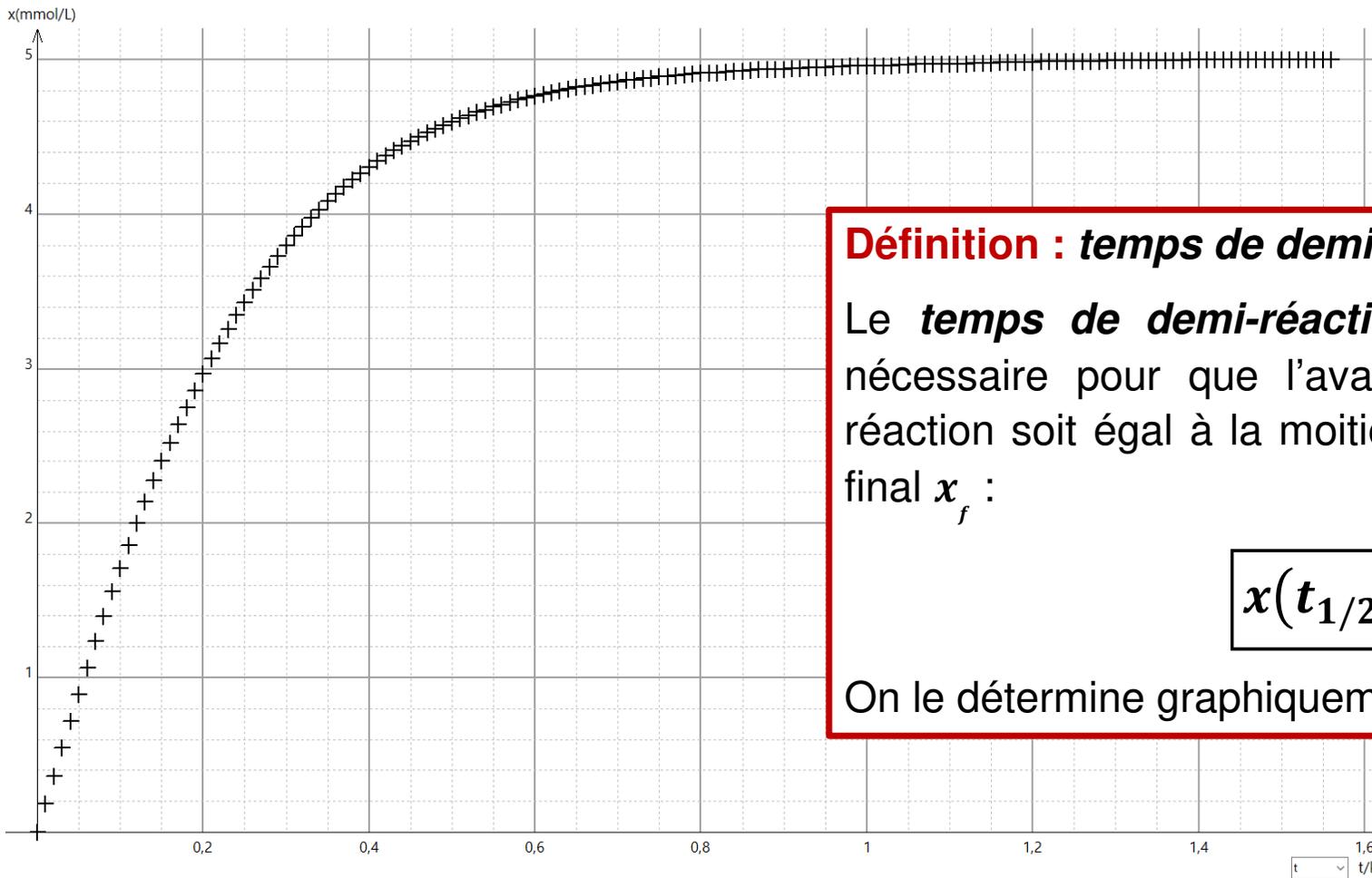
1. Déterminer la vitesse de réaction à l'instant initial, puis au bout de 100 s.



# Dis, c'est quand la fin?



# Dis, c'est quand la fin?



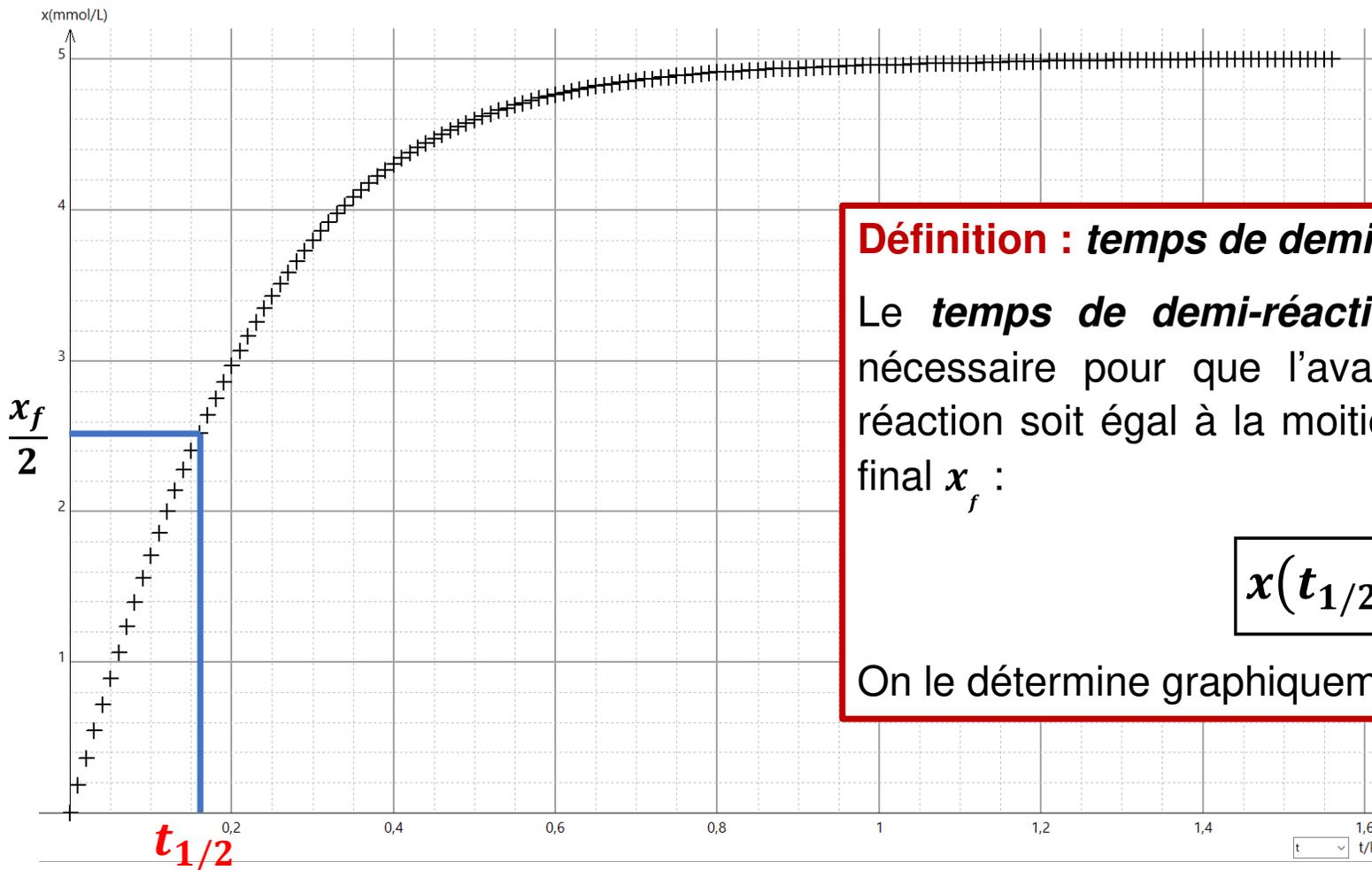
## **Définition : temps de demi-réaction**

Le **temps de demi-réaction**, noté  $t_{1/2}$ , est la durée nécessaire pour que l'avancement volumique  $x$  de la réaction soit égal à la moitié de l'avancement volumique final  $x_f$  :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

On le détermine graphiquement sur la courbe  $x = f(t)$ .

# Dis, c'est quand la fin?



## Définition : temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction**, noté  $t_{1/2}$ , est la durée nécessaire pour que l'avancement volumique  $x$  de la réaction soit égal à la moitié de l'avancement volumique final  $x_f$  :

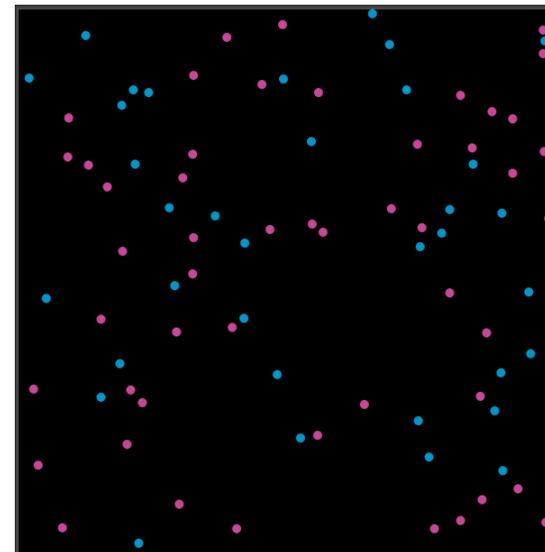
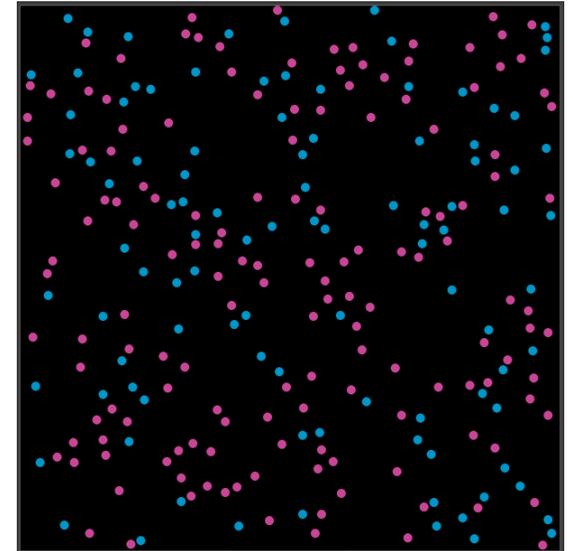
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

On le détermine graphiquement sur la courbe  $x = f(t)$ .

# Facteurs cinétiques

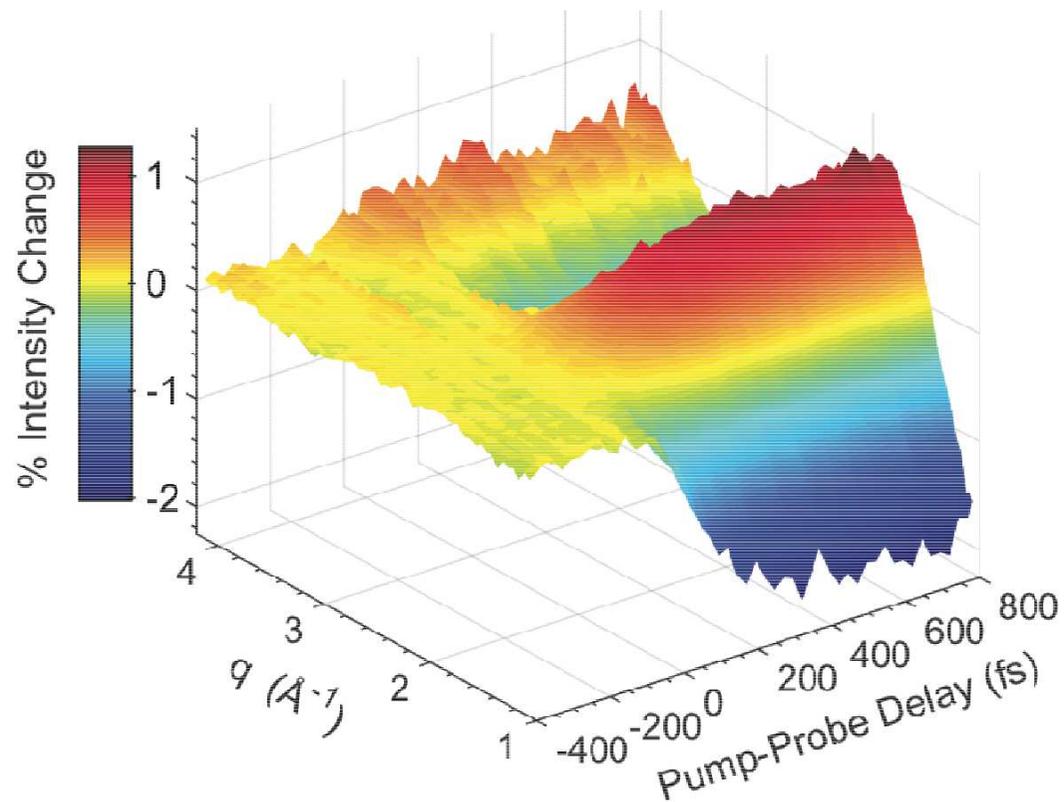
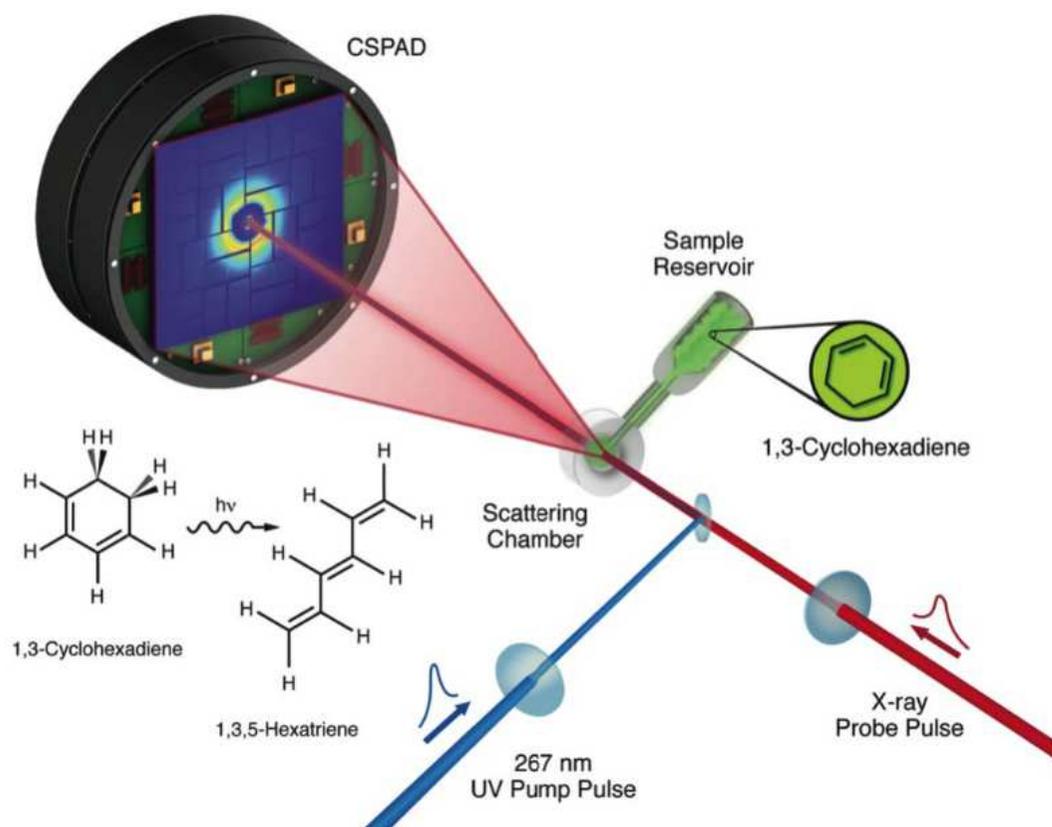
La vitesse de réaction dépend entre autres de 3 facteurs :

- La **concentration des réactifs** ;
- La **température** ;
- La présence d'un **catalyseur** (espèce chimique n'intervenant pas dans l'équation bilan mais influençant la vitesse de réaction).



# En bonus: « filmer » une réaction

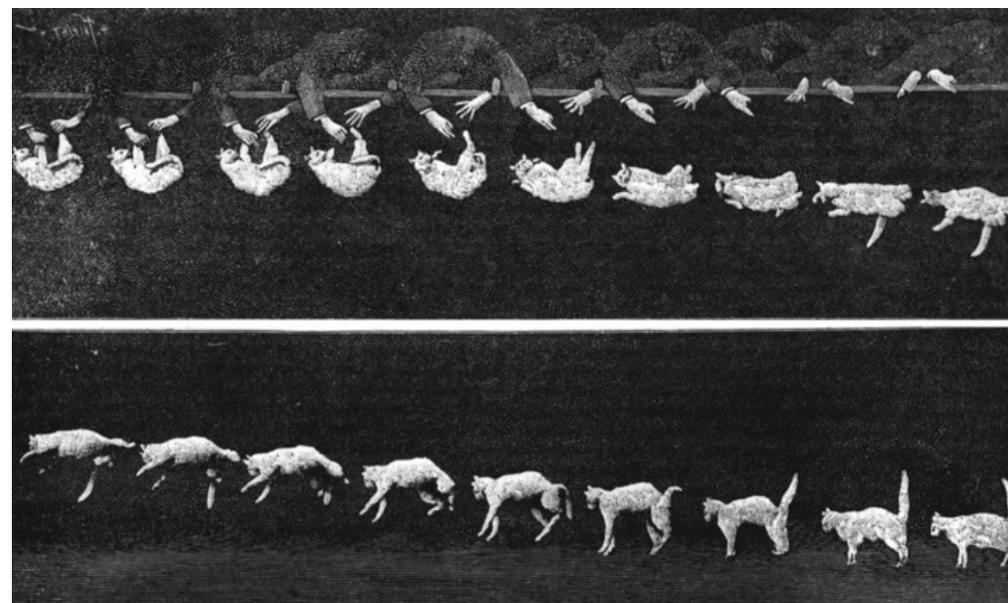
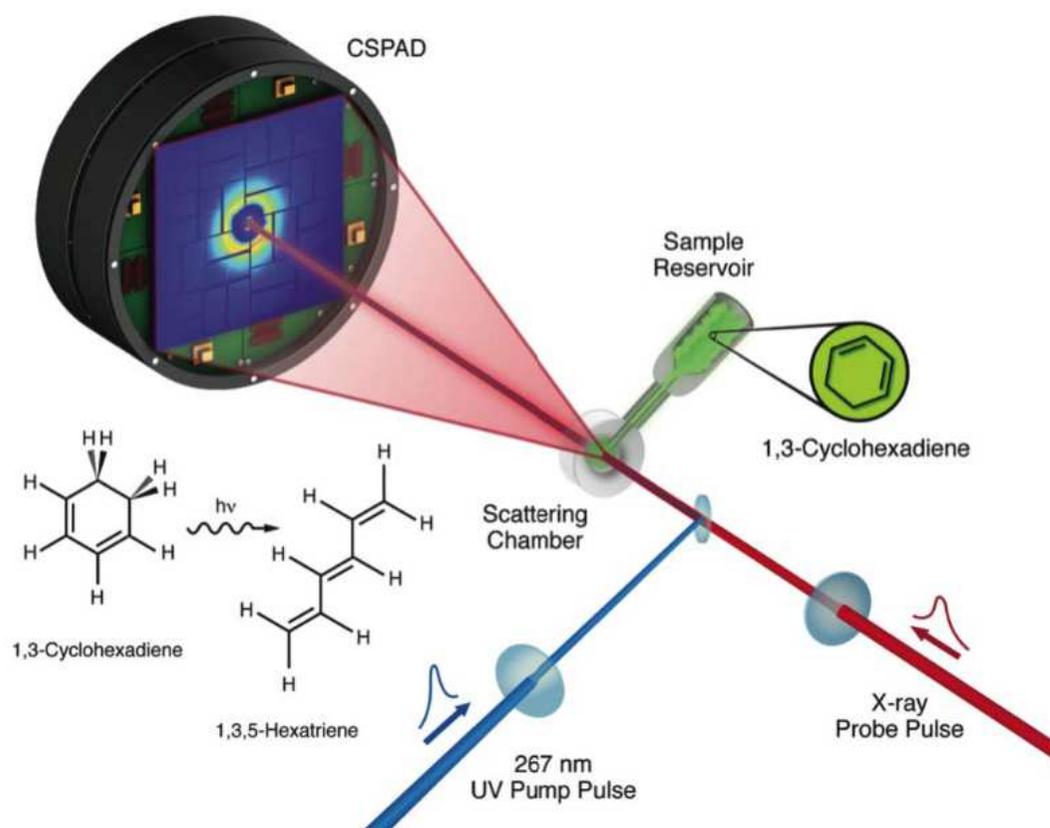
Figure 1.



Phys. Rev. Lett. 114, 255501 — Published 22 June 2015  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.255501

# En bonus: « filmer » une réaction

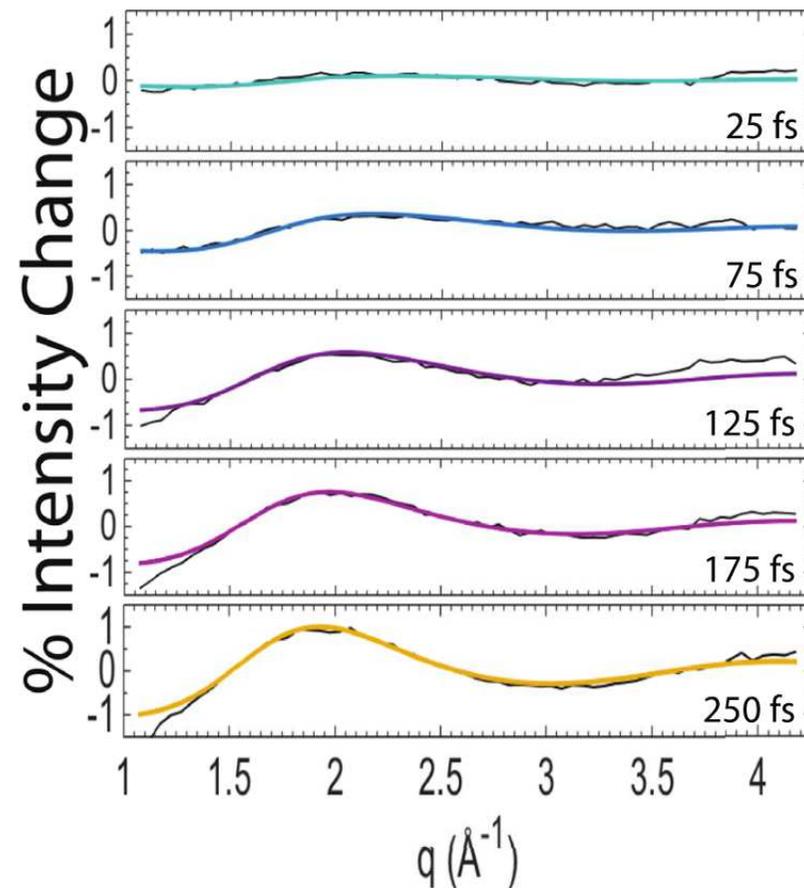
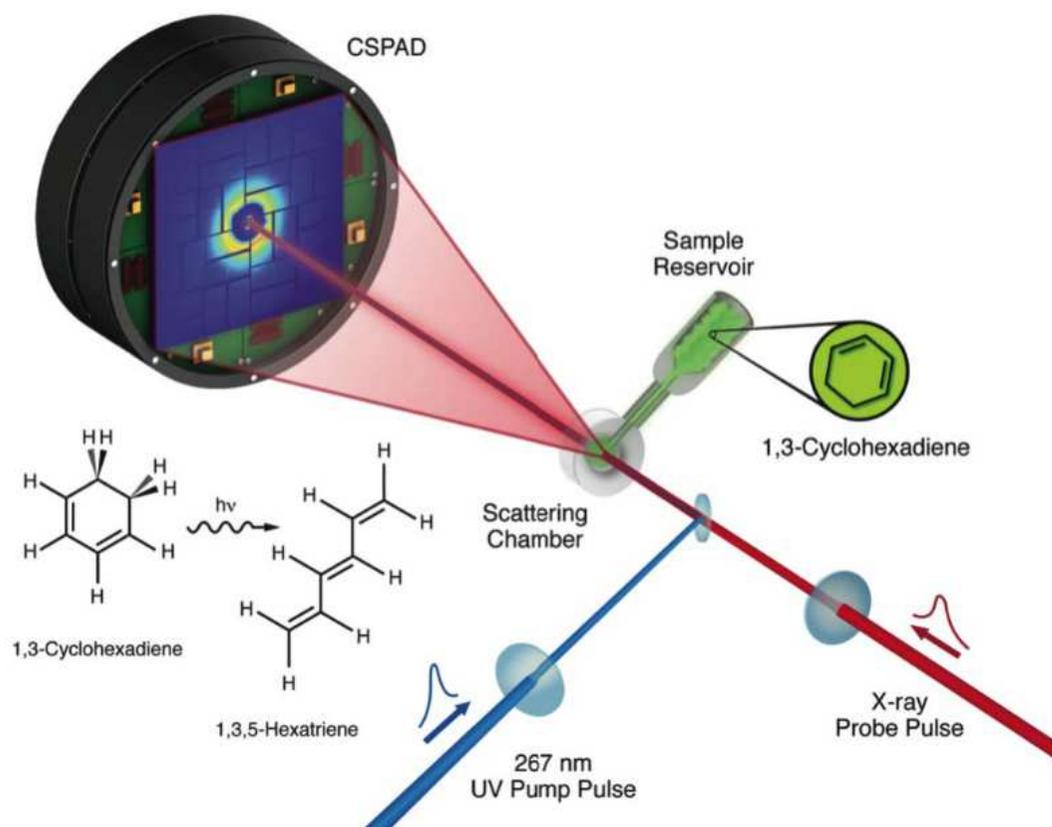
Figure 1.



Phys. Rev. Lett. 114, 255501 — Published 22 June 2015  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.255501

# En bonus: « filmer » une réaction

Figure 1.



Phys. Rev. Lett. 114, 255501 — Published 22 June 2015  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.255501