

THEME CTM : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE

EVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

La cinétique chimique est l'étude de l'évolutions des systèmes chimiques au cours du temps

I/ Comment suivre l'évolution d'un système chimique ?

1. Transformations lentes et rapides

Deux exemples en vidéo :

- l'action de l'ion permanganate MnO_4^- (aq) sur les ions fer II en milieu acide

<http://acver.fr/permanganate-cinetique>



- la dismutation de l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (aq) en milieu acide

<http://acver.fr/thiosulfate-cinetique>



On considère que la transformation est lente quand elle se fait en une durée suffisamment longue pour être suivie à l'oeil ou par des instruments de mesure.

2. Méthodes de suivi

On peut suivre l'évolution de la composition du système en effectuant des prélèvements à différentes dates pour les titrer, mais cette méthode est longue.

On peut également utiliser des capteurs adaptés pour suivre la cinétique.

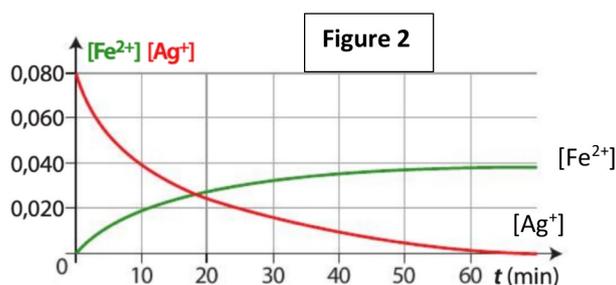
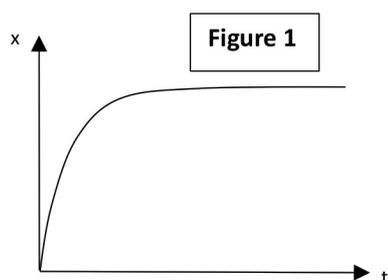
? Proposer un capteur permettant le suivi d'une transformation chimique mettant en jeu des réactifs ou produits :

- colorés : spectrophotométrie => mesure de l'absorbance A
- ioniques : conductimétrie => mesure de la conductivité σ
- acides ou bases : pH-métrie => mesure de pH
- gaz : mesure de la pression

La grandeur mesurée permet d'accéder à la quantité de matière/concentration d'une des espèces intervenant dans l'équation de la réaction ; un tableau d'avancement nous permet ensuite de déterminer l'avancement de la réaction au cours du temps.

Exemple : on introduit un excès de métal fer dans une solution contenant des ions Fe^{2+} (aq). On observe une réaction lente
d'équation : $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

On trace l'évolution des concentrations des ions (figure 2) et de l'avancement de la réaction (figure 1) au cours du temps



? Proposer un capteur permettant de suivre la cinétique

*La réaction met en jeu des ions => la conductivité va varier
=> on utilise un conductimètre
(cf. on peut également suivre l'évolution du système par mesure d'absorbance (spectrophotométrie)
car $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ est coloré)*

3. Temps de demi-réaction

La durée de la réaction est la durée au bout de laquelle x atteint x_f

Elle n'est pas toujours facile à obtenir => on utilise aussi le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. En général, la durée de la réaction est de l'ordre de quelques $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement x atteint la moitié de sa valeur finale :



$$\text{à } t_{1/2} : x = \frac{x_f}{2}$$



Sur les figures 1 et 2, proposer une construction graphique permettant de déterminer $t_{1/2}$.

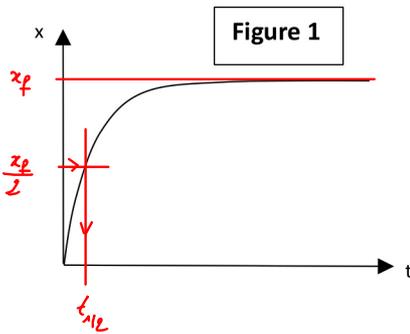
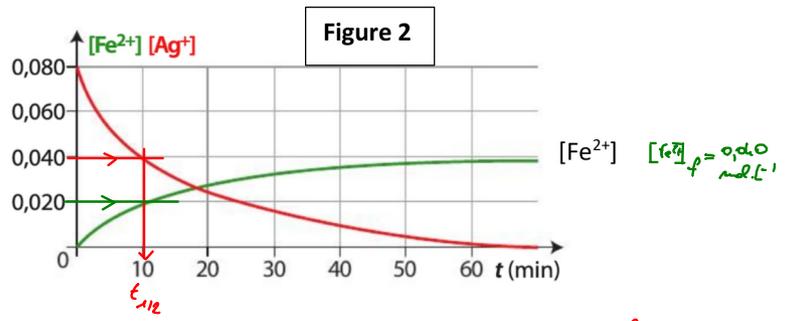


Fig 1: on détermine graphiquement x_f ;
on reporte $\frac{x_f}{2}$ sur l'axe des ordonnées et on lit l'abscisse $t_{1/2}$



à $t_{1/2}$, le réactif limitant (Ag^+ car il n'en reste plus à la fin) est présent à moitié (ou: le produit Fe^{2+} a été formé à la moitié de sa valeur maximale)

II/ Comment modifier la durée d'une réaction ?

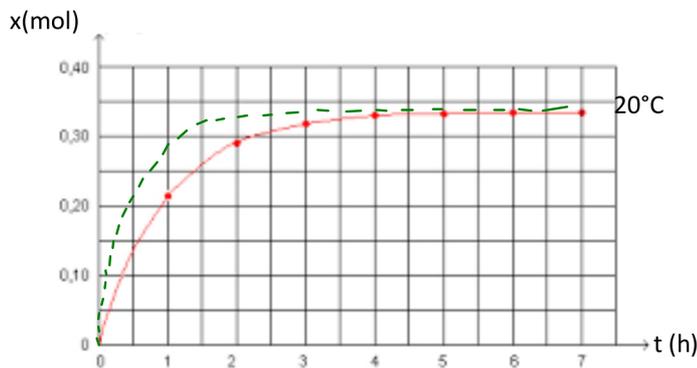
1. Influence de la température.

<http://acver.fr/temperature-cinetique>



En général, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que sa température est élevée.
= la vitesse de la réaction augmente avec la température

On donne l'allure de la courbe $x = f(t)$ pour une réaction chimique donnée, effectuée à 20°C. Représenter l'allure de la courbe obtenue pour la même réaction chimique (même mélange initial) mais effectuée à 80°C.



même état final, mais atteint plus vite



Applications :

- Pour accélérer une réaction chimique :
- Pour ralentir voire bloquer une réaction chimique (= faire une trempe) :

2. Influence de la concentration des réactifs.



En général, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la concentration des réactifs est élevée.

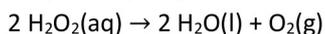
3. Utilisation d'un catalyseur.



Un **catalyseur** est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans modifier l'état final du système ; il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction car il est régénéré.

Il existe différents types de catalyse :

Expérience : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 contenu dans l'eau oxygénée se décompose lentement selon la réaction d'équation :



<http://acver.fr/catalyseur-cinetique>



On peut accélérer cette réaction en ajoutant dans la solution :

- des ions fer II $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$: ils sont dans la même phase que les réactifs => catalyse homogène
- du platine solide : catalyse hétérogène
- du sang, qui contient l'enzyme catalase : catalyse enzymatique

Comment repérer l'utilisation d'un catalyseur dans un protocole ?

- Regarder si des espèces autres que les réactifs sont introduits dans l'état initial
- Il est parfois indiqué au-dessus de la flèche de l'équation : réactifs $\xrightarrow{\text{catalyseur}}$ produits

III/ Loi de vitesse

1. Vitesse volumique d'apparition et de disparition.

La vitesse volumique d'apparition d'un produit P se définit de façon analogue à la vitesse de déplacement d'un système en physique, en remplaçant la variation de la position par la variation de la concentration, entre deux instants très proches :

$$v_{app}(P)_{t_i} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_{t_{i+1}} - [P]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{s}}$$



Quelle est l'unité de la vitesse volumique ?

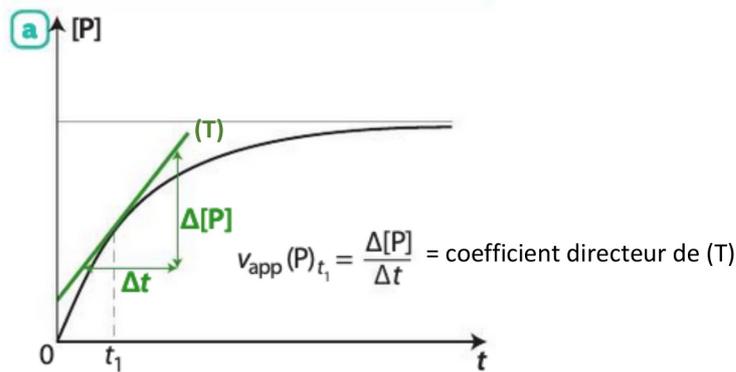
$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Quand la durée Δt tend vers 0, le taux de variation tend vers le nombre dérivé de [P] à l'instant t :

Définition : on retient donc comme définition pour la vitesse volumique d'apparition d'un produit P :


$$v_{app}(P)_t = \frac{d[P]}{dt}$$

Détermination graphique : cette vitesse est égale au coefficient directeur de la tangente (T) à la courbe $[P]=f(t)$



De même, on définit la vitesse volumique de disparition d'un réactif R :

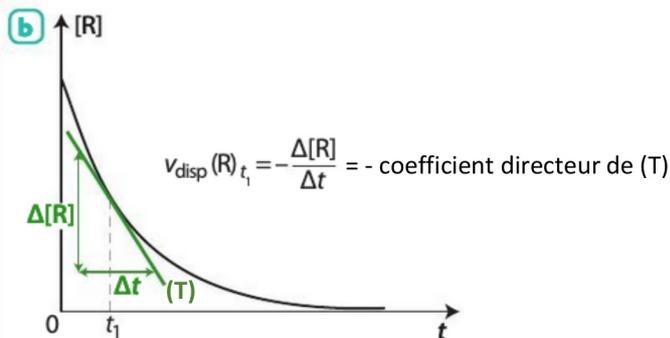
$$v_{disp}(R)_{t_i} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R]_{t_{i+1}} - [R]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i}$$

? Quel est l'intérêt du signe « - » dans cette expression ?

permet d'avoir une vitesse positive (R est consommé donc sa concentration ↓ : Δ[R] < 0)

Définition : $v_{disp}(R)_t = -\frac{d[R]}{dt}$

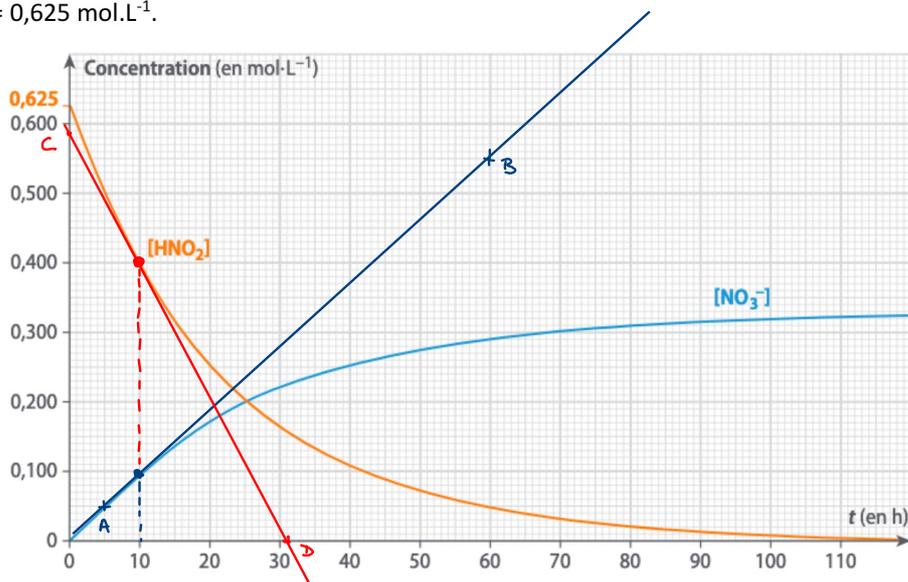
Détermination graphique : cette vitesse est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (T) à la courbe $[R]=f(t)$



A vous de jouer :

En solution aqueuse, l'acide nitreux HNO_2 est peu stable et se transforme lentement en acide nitrique ($\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) avec un dégagement gazeux de monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$. L'équation de la réaction est : $2 \text{HNO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

On suit l'évolution des concentrations en HNO_2 et NO_3^- au cours du temps dans une solution d'acide nitreux de concentration initiale $c_0 = 0,625 \text{ mol.L}^{-1}$.



? Calculer les vitesses volumiques de disparition de HNO_2 et d'apparition de NO_3^- à $t = 10\text{h}$.

$$v_{\text{app}}(\text{NO}_3^-) = \frac{[\text{NO}_3^-](B) - [\text{NO}_3^-](A)}{t(B) - t(A)} = \frac{0,55 - 0,05 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}}{60 - 5 \text{ (h)}} = \frac{0,50}{55} \approx \frac{0,50}{50} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}\text{.h}^{-1}$$

$$v_{\text{dis}}(\text{HNO}_2) = - \frac{[\text{HNO}_2](D) - [\text{HNO}_2](C)}{t(D) - t(C)} = - \frac{0 - 0,58}{31 - 0} \approx \frac{0,60}{30} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}\text{.h}^{-1}$$

? Quelle relation simple existe entre les deux ? relier ce résultat à l'équation de la réaction.

$$\frac{v_{\text{dis}}(\text{HNO}_2)}{2} = \frac{v_{\text{app}}(\text{NO}_3^-)}{1} \leftarrow \text{coefficient stoechiométrique}$$

Quand 1 mol de NO_3^- apparaît, 2 mol de HNO_2 disparaissent pendant la même durée
 $\Rightarrow \text{HNO}_2$ disparaît 2 fois \oplus vite que NO_3^- est formé

? Comment évoluent les vitesses volumiques au cours du temps ? quel est le facteur cinétique responsable de cette évolution ?

$v \downarrow$ au cours du temps (tangentes de moins en moins "pentues")
Cette diminution est liée à la diminution de la concentration des réactifs au cours du temps.

2. Loi de vitesse d'ordre 1.

Définition :



Une réaction est dite d'ordre 1 par rapport à un réactif R si la vitesse volumique de disparition des réactifs ou d'apparition des produits est proportionnelle à la concentration de R : $v = k [R]$ avec $k = \text{constante}$

Exemple :

la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , d'équation $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, est une réaction d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène. Cela signifie que les vitesses d'apparition et de disparition sont liées à $[\text{H}_2\text{O}_2]$ par des relations du type :

$$v_{\text{dis}}(\text{H}_2\text{O}_2) = k_1[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{et} \quad v_{\text{app}}(\text{O}_2) = k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{avec } k_1 \text{ et } k_2 \text{ des constantes}$$

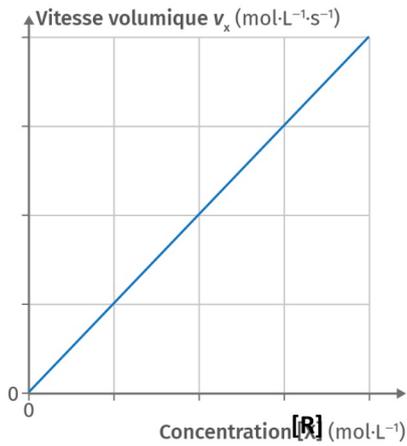
Conséquence :

Pour une réaction d'ordre 1, on peut écrire : $v_{\text{dis}}(R) = - \frac{d[R]}{dt} = k [R]$ où k est une constante.

Cette relation conduit à une équation différentielle d'ordre 1 : $\frac{d[R]}{dt} + k [R] = 0$, dont la solution est $[R] = [R]_0 \times e^{-kt}$

Reconnaitre une loi de vitesse d'ordre 1 :

- **méthode 1** : utiliser la définition et vérifier graphiquement que les vitesses volumiques sont proportionnelles à $[R]$



En quoi cette représentation graphique permet-elle de vérifier que la loi de vitesse est d'ordre 1 ?

Cette représentation montre une proportionnalité entre v et $[R]$ (fonction linéaire)

$$\Rightarrow v = k [R] \text{ avec } k \text{ constante}$$

\Rightarrow loi de vitesse d'ordre 1

- **méthode 2** : vérifier que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif R

? Retrouver, à partir de l'expression de $[R]$ en fonction du temps pour une réaction d'ordre 1, que $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif R : $[R] = [R]_0 \times e^{-kt}$

$$\text{à } t_{1/2} : [R](t_{1/2}) = \frac{[R]_0}{2}$$

$$\text{or } [R](t_{1/2}) = [R]_0 \times e^{-kt_{1/2}}$$

$$\text{donc } \frac{[R]_0}{2} = [R]_0 \times e^{-kt_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow -\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} : t_{1/2} \text{ ne dépend pas de } [R]_0$$

? Vérifier que la réaction de l'arsenic (III) avec le peroxyde d'hydrogène en large excès est d'ordre 1 en déterminant $t_{1/2}$ pour deux mélanges initiaux différents.

