

## Chapitre 7 : Temps et évolutions chimique : cinétique et catalyse



### Prérequis

Tableau d'avancement :

Equation		$A Al(s) + B CO_2 \longrightarrow C Al_2O_3(s) + D C(s)$			
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$n_A$	$n_B$	$n_C$	$n_D$
En cours	x	$n_A - Ax$	$n_B - Bx$	$n_C + Cx$	$n_D + Dx$
Final	$X_{Max}$	$n_A - AX_{Max}$	$n_B - BX_{Max}$	$n_C + CX_{Max}$	$n_D + DX_{Max}$

### Vocabulaire autour des réactions chimiques :

Réactif, produit, nombre stœchiométrique, avancement, avancement final, avancement maximal

(réalité)

(théorique)

### Éléments de programme à maîtriser

#### Savoirs :

- Connaître les définitions de : transformation rapide, transformation lente, facteur cinétique, catalyse, vitesse volumique de réaction, temps de demi-réaction.
  - o Qu'est-ce qu'une transformation rapide ?
  - o Qu'est-ce qu'une transformation lente ?
  - o Qu'est-ce qu'un facteur cinétique ?
  - o Qu'est-ce qu'une catalyse ?
  - o Qu'est-ce que la vitesse volumique de réaction ?
  - o Qu'est-ce que le temps de demi-réaction ?
- Connaître les propriétés d'un catalyseur.
  - o Quelles sont les propriétés d'un catalyseur ?

#### Savoir-faire

- Identifier des facteurs cinétiques.
- Identifier un catalyseur et citer ses propriétés.
- Exprimer et/ou déterminer une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif.
- Déterminer par lecture graphique un temps de demi-réaction.
- Déterminer à partir de données expérimentales si une réaction suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.

#### Capacité expérimentale pour ECE

- Suivre l'évolution d'une concentration.
- Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.

## I) Suivi temporel d'une transformation chimique

### 1. Transformations lentes ou rapides : Définitions

Les transformations chimiques peuvent avoir des vitesses très variées. La cinétique chimique est le domaine de la chimie dans lequel on s'intéresse aux vitesses de réactions.

La durée d'une transformation est la durée nécessaire pour que le système passe de son état initial à son état final, c'est-à-dire un état dans lequel on n'observe plus aucune évolution.

**Transformation rapide** : Une transformation rapide a une durée trop courte pour être suivie à l'œil nu ou avec des appareils de mesure présents au laboratoire. Elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

**Transformation lente** : Une transformation lente a une durée suffisante pour être suivie à l'œil nu ou avec des appareils de mesure présents au laboratoire.

### 2. Facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre expérimental qui permet d'influer sur la durée d'une transformation chimique.

- **La température** : Plus la température est élevée, plus la durée d'une transformation chimique diminue. Inversement, un refroidissement du système chimique augmente la durée de la réaction.

Remarque : Un refroidissement brutal peut même bloquer la réaction : c'est la trempée.

- **La concentration en réactif** : Plus la concentration de l'ensemble des réactifs est élevée plus la durée d'une transformation chimique diminue.

Attention si l'on augmente la concentration d'un seul des réactifs on peut obtenir deux effets contraires :

- augmentation seulement de la concentration du réactif en excès : durée de la transformation diminue.
- augmentation seulement de la concentration du réactif limitant : durée de la transformation augmente, il faut plus de temps pour consommer tout le réactif limitant.

#### - **Autres facteurs cinétiques :**

Dans le cas où l'un des réactifs est solide, plus l'étendue de sa surface de contact est grande plus la réaction est rapide.

Influence du solvant : il peut permettre un meilleur contact entre les réactifs et par conséquent peut raccourcir la durée de réaction.

Influence de l'éclairement : ex. synthèse chlorophyllienne.

### 3. Catalyseurs

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet de diminuer la durée d'une réaction chimique sans modifier la composition finale du système chimique.

Le même état final de la transformation est atteint, mais plus rapidement.

Il intervient lors de la transformation, mais il est entièrement régénéré à la fin de la réaction, il n'apparaît donc jamais dans l'équation bilan de la réaction. Il peut être réutilisé et seulement une petite quantité de catalyseur est nécessaire pour transformer une grande quantité de réactifs.

Une catalyse est le processus chimique d'action d'un catalyseur. Il y a différents types de catalyse :

- **Catalyse homogène** : catalyseur et réactifs sont dans le même état physique.
- **Catalyse hétérogène** : catalyseur et réactifs sont dans des états physiques différents.
- **Catalyse enzymatique** : le catalyseur est une enzyme (macromolécule biologique appelée protéine).

## II) Suivi temporel de la transformation

### 1. Évolution d'une concentration au cours du temps

Un suivi temporel d'une réaction chimique consiste à connaître à chaque instant l'état du système chimique. Il faut donc suivre la variation de la concentration des réactifs ou produits au cours du temps.

Ce suivi peut être :

- **Qualitatif** : on observe l'évolution du système par changement de couleur, dégagement gazeux, apparition ou disparition d'un solide. On peut aussi réaliser une CCM : les tâches correspondant aux réactifs disparaissent progressivement alors que celles correspondant aux produits apparaissent, la réaction est terminée quand il n'y a plus d'évolution entre deux plaques successives.
- **Quantitatif** : on mesure, à différents instants, une grandeur physique qui dépend de la concentration d'une espèce chimique dans le milieu comme l'absorbance en spectroscopie UV visible, la pression, le volume de gaz dégagé, pH, conductimétrie...

## 2. Vitesses volumiques

On distingue 2 types de vitesse volumique : celle d'apparition d'un produit (vitesse à laquelle un produit apparaît dans le milieu réactionnel à volume constant) et la vitesse de disparition d'une réaction (vitesse à laquelle un réactif disparaît dans le milieu réactionnel à volume constant). La vitesse volumique est une grandeur exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

### a. Vitesse volumique d'apparition d'un produit :

Pour le produit P dont la concentration est notée  $[P](t)$  et la quantité de matière  $n_P(t)$ , la **vitesse volumique d'apparition** sera exprimée par l'expression littérale suivante :

$$v_f(P)_t = \frac{d[P](t)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_P(t)}{dt}$$

Concentration du produit en  $\text{mol.L}^{-1}$

Vitesse volumique d'apparition (formation) en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Quantité de matière du produit en mol

$[P] = \frac{n}{V}$

Pour le produit P dont la concentration est notée  $[P]$ , la **vitesse volumique d'apparition** à l'instant  $t_i$  notée  $v_{f(P)}(t_i)$  sera exprimée par l'expression littérale suivante :

$$v_f(P)_{t_i} = \frac{[P](t_{i+1}) - [P](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

### b. Vitesse volumique de disparition d'un réactif :

Pour le réactif R dont la concentration est notée  $[R](t)$  et la quantité de matière  $n_R(t)$ , la **vitesse volumique de disparition** sera exprimée par l'expression littérale suivante :

$$v_d(R)_t = -\frac{d[R](t)}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_R(t)}{dt}$$

Concentration du réactif en  $\text{mol.L}^{-1}$

Vitesse volumique de disparition en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Quantité de matière du réactif en mol

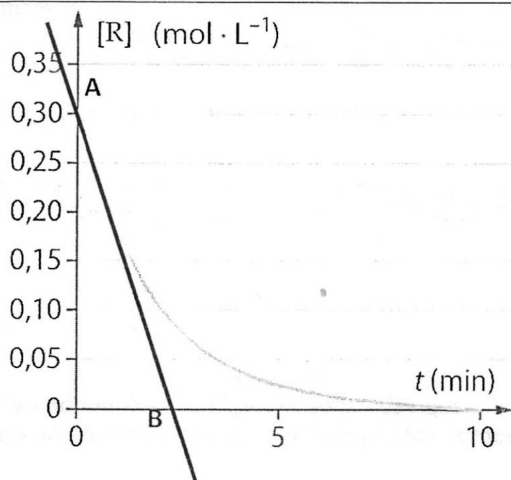
**Remarque :** Au cours du temps la concentration du réactif  $[R]$  diminue, donc  $\frac{d[R](t)}{dt}$  est négatif. Or la vitesse est toujours positive ce qui justifie la présence du signe «-».

Pour le réactif R dont la concentration est notée  $[R]$ , la **vitesse volumique de disparition** à l'instant  $t_i$  notée  $v_d(R)_i$  sera exprimée par l'expression littérale suivante :

$$v_d(R)_{t_i} = -\frac{[R](t_{i+1}) - [R](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

### c. Détermination graphique :

Détermination de la vitesse volumique de disparition d'un réactif R à  $t = 0$  s

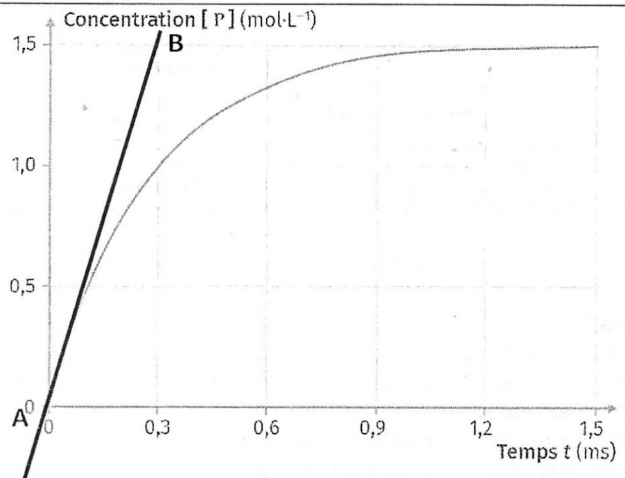


La vitesse volumique de disparition d'un réactif :

$$v_d(R)(0) = -\frac{d[R](0)}{dt} = -p$$

avec p la pente de la tangente au point d'abscisse 0.

Détermination de la vitesse volumique d'apparition d'un produit P à  $t = 0$  s



La vitesse volumique d'apparition d'un produit :

$$v_f(P)(0) = \frac{d[P](0)}{dt} = p$$

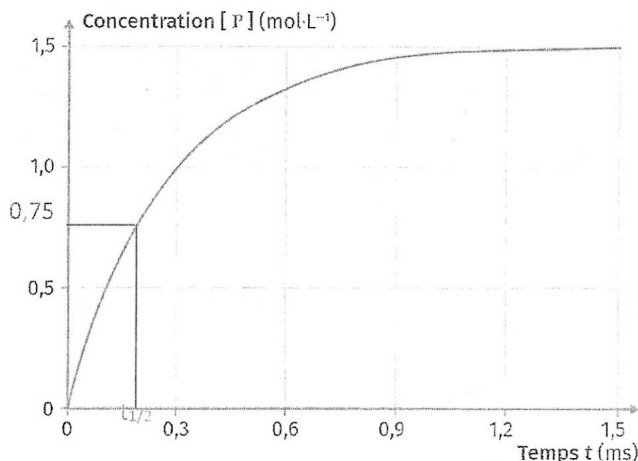
avec p la pente de la tangente au point d'abscisse 0.

### 3. Temps de demi-réaction

#### a. Définition

**Temps de demi-réaction :** Dans le cas d'une transformation totale le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de matière du réactif limitant initialement présent.

#### b. Détermination graphique de $t_{1/2}$ :



Lorsque le réactif limitant est totalement consommé, la réaction s'arrête et la vitesse d'apparition du produit P devient nulle. La courbe représentant l'évolution de la concentration de P notée [P] en fonction du temps noté t présente alors une asymptote horizontale. On peut alors déterminer graphiquement la valeur de la concentration finale de P notée  $[P]_f$ .

**Détermination graphique du temps de demi-réaction :** Le temps de demi-réaction est la date à laquelle  $[P](t_{1/2}) = \frac{[P]_f}{2}$ . On trace donc une droite horizontale à cette valeur et  $t_{1/2}$  est la date (l'abscisse) du point d'intersection entre la courbe et cette droite.

### 4. Loi de vitesse d'ordre 1

#### a. Réaction d'ordre 1 : Soit la réaction suivante : $aA \rightarrow bB + cC$

Une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A si la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à la concentration en A :

$$v_d(A)_t = k[A]_t$$

la constante k est appelée constante de vitesse et s'exprime en  $s^{-1}$ .

#### b. Loi d'évolution pour une réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1 on a :  $v_d(A)_t = k[A]_t$  et  $v_d(A)_t = -\frac{d[A]_t}{dt}$

L'équation différentielle vérifiée par [A] à la date t s'écrit donc :  $-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t$  soit  $\frac{d[A]_t}{dt} + k[A]_t = 0$

On reconnaît une équation différentielle homogène d'ordre 1, à coefficients constants. Sa solution a pour expression  $[A](t) = Ce^{-kt}$  avec C constante. a condition initiale s'écrit à la date  $t = 0$  s :  $[A]_{(0)} = Ce^0 = C = [A]_0$

Loi d'évolution de la concentration du réactif dans une réaction d'ordre 1 :  $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$

#### c. Identification d'une réaction d'ordre 1 :

##### Méthode 1 :

Si la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt} \Leftrightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0 e^{-kt}) \Leftrightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0) + \ln(e^{-kt}) \Leftrightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$$

Pour identifier une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A, on trace la courbe représentative de  $\ln([A](t))$  en fonction de t. Si ce n'est pas une droite, la réaction n'est pas d'ordre 1. Si c'est une droite, la réaction est d'ordre 1 et la constante de vitesse k est égale à l'opposé du coefficient directeur de cette droite.

##### Méthode 2 :

$$\text{A } t = t_{1/2} \text{ on a : } [A](t_{1/2}) = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} \Leftrightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} \Leftrightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

On constate que pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif.

Si vous montrez que c'est le cas, la réaction est donc d'ordre 1.