

# CHAPITRE 12 Cinétique chimique

Thème : Constitution et transformations de la matière

Contenus	Capacités attendues
Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs. Catalyse, catalyseur.	Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système. Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques. Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Temps de demi-réaction.	Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.
Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.	À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens. Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

## I. Évolution d'une réaction

### I. 1. Réaction lente ou rapide

La durée d'une transformation chimique n'est pas la même pour toutes les transformations chimiques.

Déf. 1

On appelle **durée d'une transformation**, le temps nécessaire à l'évolution du système entre l'état initial et l'état d'équilibre d'un système chimique.

Déf. 2

Une transformation est dite **rapide** si l'état final est atteint de façon instantanée (moins de une seconde).

Une transformation est **lente**, si les modifications de l'état final sont détectable par un appareil de mesure (sonde conductimétrique, pHmètre, pressiomètre...).

### I. 2. Suivi d'une réaction lente

Il existe deux types de suivi : le suivi qualitatif ou le suivi quantitatif.

- ▷ Suivi qualitatif d'une réaction : il ne permet que de connaître la durée totale de la réaction en observant la disparition du réactif limitant (CCM par exemple).

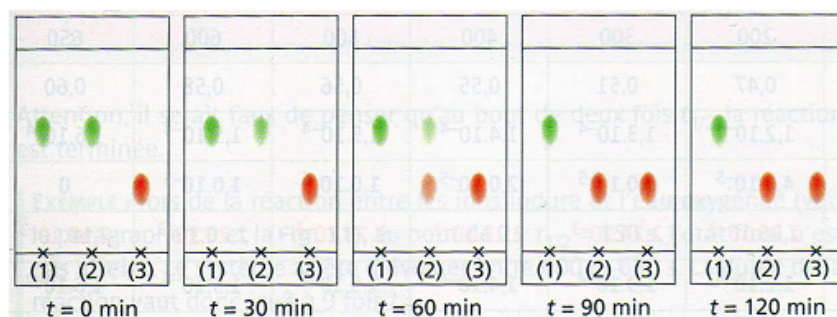


FIGURE 12.1 – Suivi chromatographique d'une réaction lente

- ▷ Suivi quantitatif d'une réaction : il permet de déterminer l'avancement de la réaction à partir de la mesure d'un paramètre physique (absorbance, conductivité, pression ...). Il permet de déterminer le temps de demi-réaction.

### I. 3. Facteurs cinétiques

**Déf. 3**

Un facteur cinétique est un paramètre expérimental qui permet d'accélérer ou de ralentir une réaction chimique.

La température et la concentration sont des facteurs cinétiques.

- ▷ Généralement, une augmentation de la température d'un système accélère la transformation chimique qui s'y déroule.

Exemples :

- placer des aliments dans un réfrigérateur / cuisson des aliments ;
- en chimie, on effectue parfois une trempe pour avoir le temps d'étudier un système ;
- déclenchement explosif d'une réaction : feux d'artifices

- ▷ Dans la plupart des cas, une transformation chimique est d'autant plus rapide que la concentration initiale des réactifs est plus élevée.

### I. 4. La catalyse

Les catalyseurs sont utilisés pour augmenter la vitesse des réactions chimiques. Certains sont sélectifs : ils privilégient la formation d'un produit parmi d'autres possibles.

**Déf. 4**

Un catalyseur est une espèce qui diminue la durée d'une réaction chimique sans être consommée. Il n'apparaît pas dans l'équation chimique, et ne modifie pas l'équilibre final.

On indique parfois le catalyseur au dessus de la flèche dans l'équation .

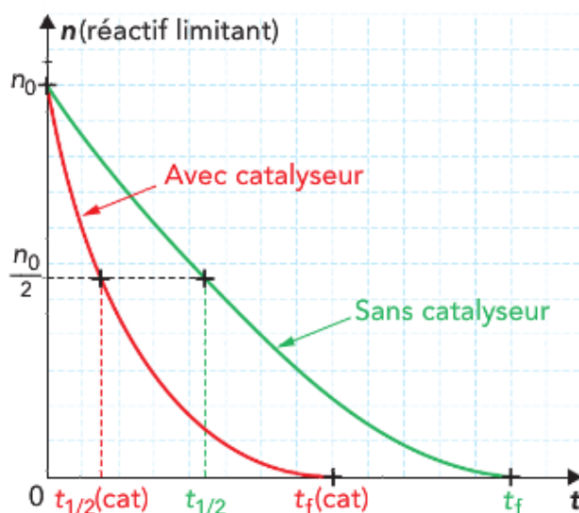


FIGURE 12.2 – Un catalyseur permet d'arriver plus rapidement à l'état final

- ▷ Lorsque le réactif et le catalyseur sont dans des états physiques différents, il s'agit d'une catalyse hétérogène. Le catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande.
- ▷ Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution, il s'agit de catalyse homogène. Le catalyseur est d'autant plus actif que sa concentration est grande.

### Activité 1.

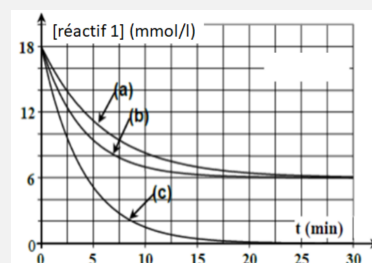
Les 3 courbes ci-contre correspondent à la même réaction entre un réactif 1 et un réactif 2.

2 des 3 courbes sont réalisées dans les mêmes conditions l'une avec catalyseur, et l'autre sans. La troisième a été réalisée avec des quantités de réactifs 2 différentes.

Attribuez à chaque courbe les bonnes conditions expérimentales.

Dans quel(s) cas, le réactif 1 est-il le réactif limitant ?

12, 13, 14 p 99



## II. Suivi temporel

### II. 1. Vitesse volumique

#### Définition 5

La vitesse volumique d'apparition d'un produit est la dérivée de l'évolution de la concentration du produit par rapport au temps. Elle est donnée par :

$$v_{\text{produit}} = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

$[\text{produit}]$  : concentration molaire du produit ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$v_{\text{produit}}$  : vitesse d'apparition du produit ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est opposée à la dérivée de l'évolution de la concentration du réactif par rapport au temps. Elle est donnée par :

$$v_{\text{réactif}} = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$

$[\text{réactif}]$  : concentration molaire du réactif ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$v_{\text{réactif}}$  : vitesse de disparition du réactif ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

## II. 2. Détermination graphique de la vitesse volumique

La vitesse volumique se détermine graphiquement par le coefficient directeur de la tangente à la courbe donnant  $[X] = f(t)$ .

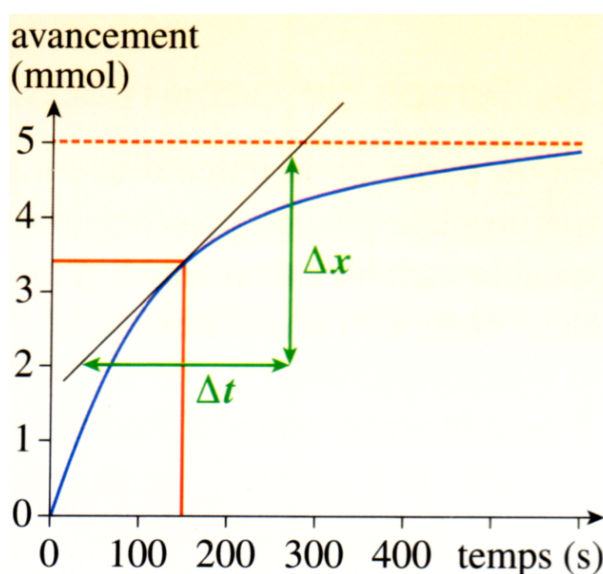


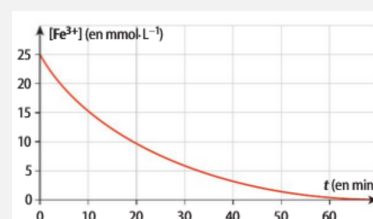
FIGURE 12.3 – Détermination d'une vitesse volumique

### Activité 2.

Le suivi cinétique d'une réaction de réduction de l'ion fer(III), permet le tracé de  $[\text{Fe}^{3+}]$  en fonction du temps.

Déterminez la vitesse volumique de disparition des ions fer (III) à la date  $t=0$ s.

16, 18 p 100



## II. 3. Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  de la réaction est égal à la moitié de sa valeur finale :

$$x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$$

### Propriété 1

Une méthode de mesure est adaptée pour suivre une transformation chimique si la durée de la mesure est au moins 10 fois plus petit que le temps de demi-réaction.

La détermination du temps de demi-réaction s'effectue graphiquement.

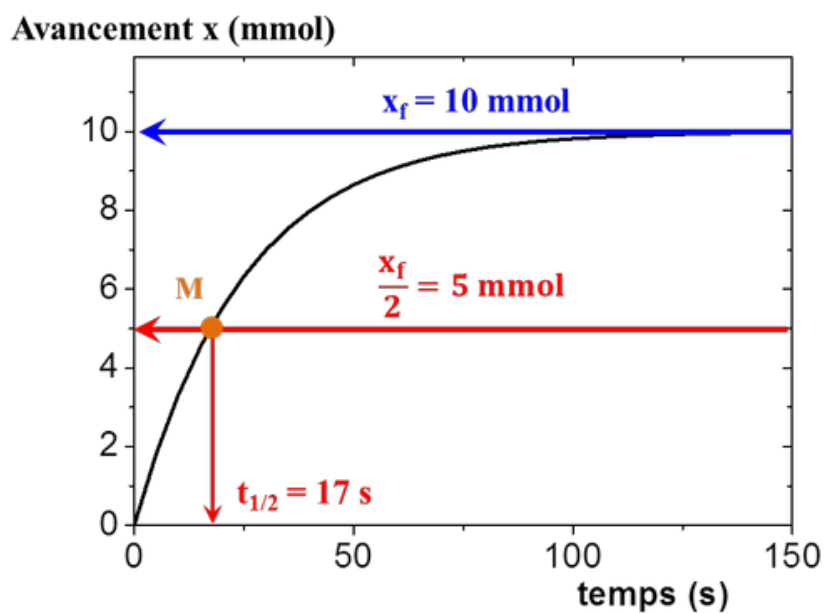
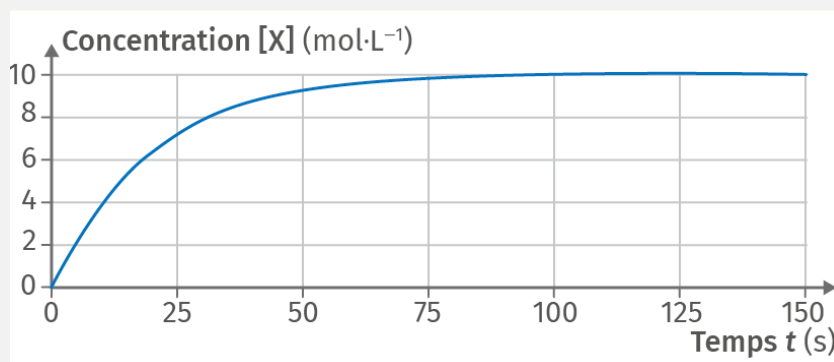


FIGURE 12.4 – Détermination du temps de demi-réaction

### Activité 3.

D'après le graphique ci-dessous, déterminez le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .



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

## II. 4. a. Définition

### Définition 8

Une réaction est dite d'ordre 1 par rapport à un réactif  $R$  si la vitesse volumique de disparition de  $R$  est proportionnelle à la concentration molaire de ce réactif. La vitesse volumique de réaction obéit à la loi :

$$v_R = -\frac{d[R](t)}{dt} = k \times [R](t)$$

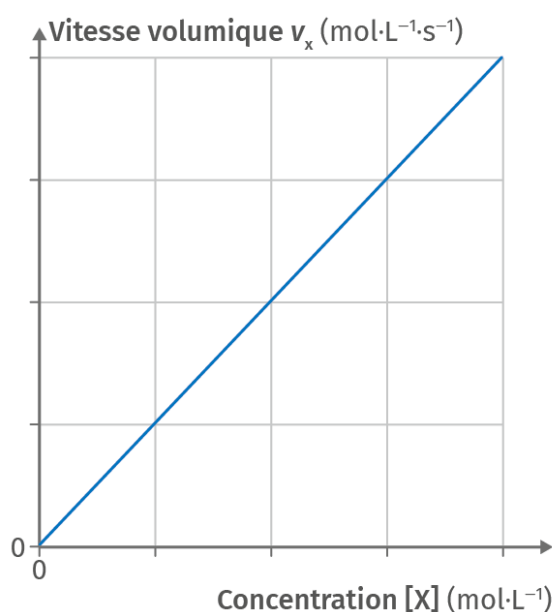
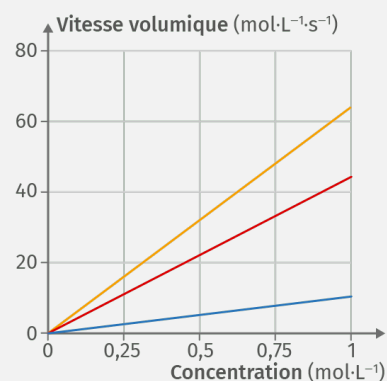


FIGURE 12.5 – Réaction d'ordre 1

### Activité 4.

Un étudiant sort d'une séance de travaux pratiques, la tête un peu ailleurs, avec pour tâche de terminer le compte-rendu pour le lendemain. Ce TP est très important pour son cursus et, avec le stress, il constate qu'il a mélangé tous ses résultats et a perdu les valeurs des constantes de vitesses associées à ses courbes. Il a réalisé la même réaction, mais à trois températures différentes ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).



1. Justifiez que la réaction suit une loi d'ordre 1.
2. Déterminez chaque constante de vitesse  $k$  sachant qu'il s'agit du coefficient directeur de la droite liant vitesse volumique de disparition et concentration du réactif.

## II. 4. b. Équation différentielle

La concentration  $[R]$  obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{d[R](t)}{dt} + k \times [R](t) = 0$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme  $[R](t) = Ae^{-kt}$  où  $A$  est une constante dépendant des conditions initiales.

Pour déterminer  $A$ , on procède de la façon suivante :

À  $t = 0$ , la concentration en réactif est  $[R]_0$ . La constante  $A$  vaut donc  $[R]_0$ .  
La solution de l'équation différentielle est donc :

$$[R](t) = [R]_0 e^{-kt}$$

#### II. 4. c. Identification graphique d'une réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1, la concentration du réactif  $R$  est donnée par la relation :

$$[R](t) = [R]_0 e^{-kt}$$

En passant au logarithme, on obtient ainsi que :

$$\ln([R](t)) = \ln([R]_0) - k.t$$

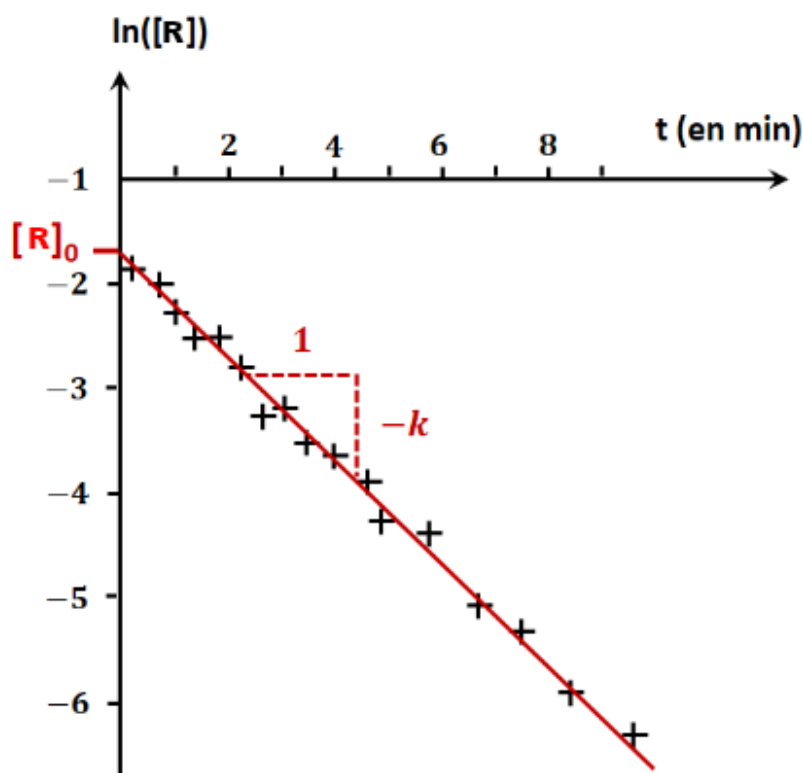


FIGURE 12.6 – Identification d'un réaction d'ordre 1

#### Remarque

Pour vérifier si une réaction est d'ordre 1, on trace la courbe représentative de la fonction  $\ln([R](t))$  en fonction du temps. Si la courbe obtenue est une droite, alors la réaction est d'ordre 1, sinon elle ne l'est pas.

Le coefficient directeur de la droite est  $-k$ , et nous donne accès à la constante de vitesse. L'ordonnée à l'origine  $[R]_0$  la concentration initiale du réactif  $R$ .

### III. Interprétation microscopique

D'un point de vue microscopique, une réaction a lieu uniquement si des molécules des deux réactifs se rencontrent.

#### III. 1. Notion de chocs efficaces

Lorsque 2 molécules se rencontrent, elles peuvent réagir ou ne pas réagir ensemble. Dans le cas où elles réagissent ensemble, on appelle cela un choc efficace.

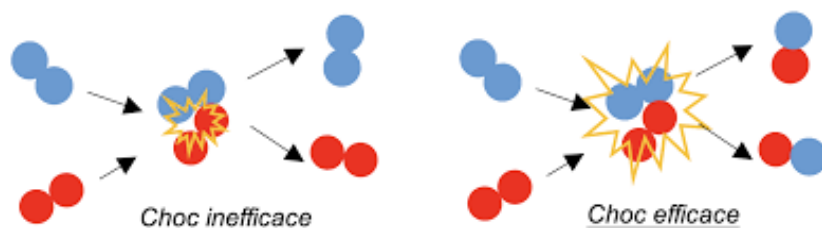


FIGURE 12.7 – Chocs efficaces et inefficaces

Déf.9

Les chocs efficaces sont les chocs qui engendrent une transformation chimique.

#### III. 2. Influence de la température

Plus la température est élevée, plus la vitesse des particules est importante. On a alors des chocs qui sont plus nombreux et plus efficaces.

##### Propriété 2

Lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augmente.

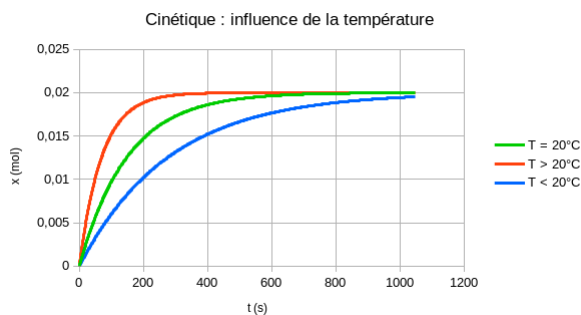


FIGURE 12.8 – La température est un facteur cinétique

#### III. 3. Influence de la concentration

Plus la concentration des réactifs est importante, plus le nombre de molécules dans un même volume  $V$  est important. La probabilité de chocs est plus importante.



### Propriété 3

Lorsque la concentration des réactifs augmente, la vitesse de réaction augmente.

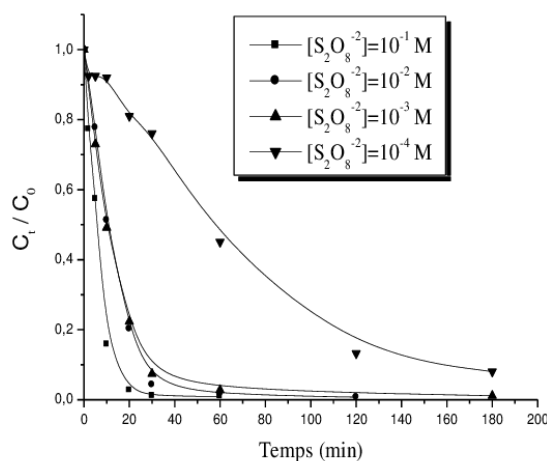


FIGURE 12.9 – La concentration est un facteur cinétique

## III. 4. Mécanisme réactionnel

### Activité 5.

Activité 2 p 91

### III. 4. a. Actes élémentaires

Une réaction complexe peut être décomposée au niveau moléculaire en étapes élémentaires ou **actes élémentaires**. L'ensemble de ces étapes constitue le **mécanisme réactionnel**.

#### Définition 10

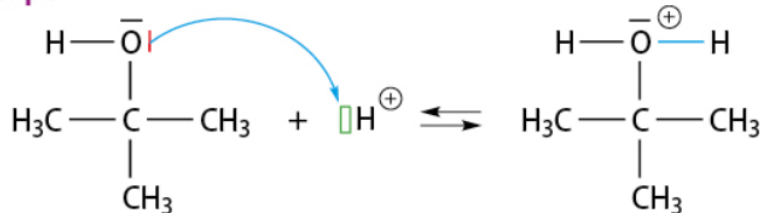
Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique formée au cours d'une étape élémentaire, puis consommée au cours d'une étape ultérieure.

Un **catalyseur** est une espèce chimique consommée au cours d'une étape élémentaire, puis régénérée au cours d'une étape ultérieure

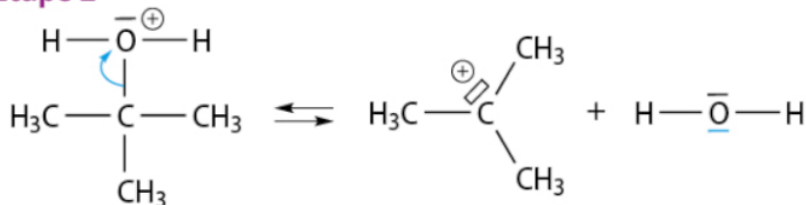
### Remarque

Le catalyseur est consommé au cours d'un acte élémentaire, puis il est produit au cours d'un nouvel acte élémentaire.

• Étape 1



• Étape 2



• Étape 3

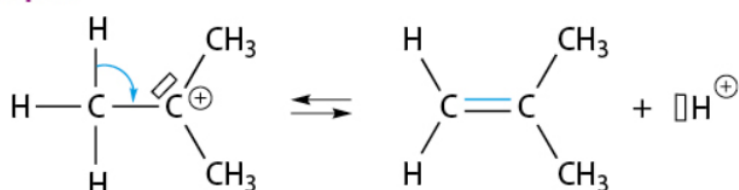


FIGURE 12.10 – La transformation d'un alcool en alcène catalysée par des ions  $\text{H}^+$  peut être décomposée en 3 actes élémentaires.

### III. 4. b. Symbolisme de la flèche courbe

Lors des étapes élémentaires, la formation et/ou la rupture de liaisons s'explique par le déplacement d'un ou de plusieurs doublets d'électrons. Ce déplacement est modélisé par le formalisme de la flèche courbe.

Déf.11

Un site **donneur** de doublet d'électrons est un site de forte densité électronique.

Un site **accepteur** de doublet d'électrons est un site de faible densité électronique.

#### Propriété 4

Un site **accepteur** de doublet d'électrons est l'atome le moins électronégatif (celui qui possède une charge  $\delta^+$ ).

Un site **donneur** de doublet d'électrons est l'atome le plus électronégatif (celui qui possède une charge  $\delta^-$ ).

Une liaison multiple constitue un site **donneur** de doublet d'électrons.

Un doublet non liant constitue un site **donneur** de doublet d'électrons.

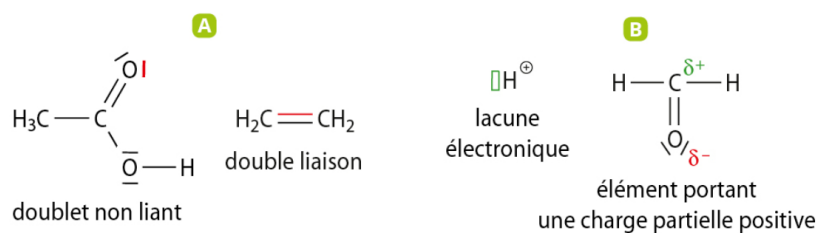


FIGURE 12.11 – Sites donneur (A) et accepteur (B) de doublets d'électrons

**Définition 12**

Chaque mouvement de doublet d'électrons est représenté par une flèche courbe allant d'un site **donneur** vers un site accepteur de **doublet** d'électrons.

Lorsqu'une liaison est rompue, l'atome le plus électronégatif récupère le doublet d'électrons. La flèche courbe part de la liaison, et va jusqu'à l'atome le plus électronégatif.

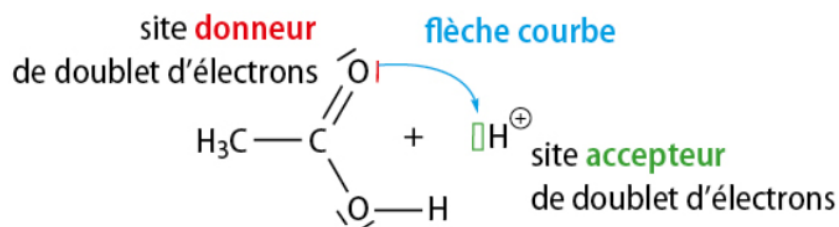


FIGURE 12.12 – Flèche courbe allant d'un site donneur vers un site accepteur de doublets d'électrons

**Activité 6.**

19, 20, 21, 22 p 100

## IV. Exercices

- ▷ 28 p 105
- ▷ 29 p 105
- ▷ 34 p 106
- ▷ 37 p 107