

Suivi temporel d'une réaction chimique : modèle macroscopique

Introduction :

La **cinétique chimique** consiste à étudier l'évolution, au cours du temps, d'un système chimique.

Dans ce cours, nous ferons la distinction entre une réaction rapide et une réaction lente puis nous définirons les notions de facteur cinétique et de catalyseur. Nous nous intéresserons ensuite au suivi temporel d'une transformation chimique et nous verrons qu'il est possible, à partir de données expérimentales, de déterminer plusieurs grandeurs telles que la vitesse volumique instantanée de formation d'un produit, la vitesse volumique instantanée de disparition d'un réactif ou encore le temps de demi-réaction. Enfin, nous donnerons la loi de vitesse pour des réactions particulières dites « d'ordre 1 » et nous montrerons qu'il est possible de vérifier l'ordre d'une réaction (ordre 1) à partir de données expérimentales.

1 Réaction rapide ou lente

Certaines réactions chimiques sont **rapides** alors que d'autres sont **lentes**.

a. Réaction rapide



Définition

Réaction rapide :

Une réaction est rapide si l'évolution du système chimique s'effectue en une durée trop courte pour être suivie « à l'œil nu » ou avec un appareil de mesure classique. Dès que les réactifs sont mis en contact, la

formation des produits nous semble instantanée et la réaction paraît terminée.

Exemples de réactions rapides : les réactions de précipitation, les réactions acido-basiques.

Réaction lente



Définition

Réaction lente :

Une réaction est lente si l'évolution du système chimique peut être suivie « à l'œil nu » ou avec un appareil de mesure classique pendant un certain temps. Les produits apparaissent progressivement pendant une durée qui peut aller de quelques secondes à plusieurs heures (voire plus longtemps).

Exemples de réactions lentes : les réactions d'estérification, certaines réactions d'oxydoréduction.

2 | Paramètres influençant la vitesse d'une réaction chimique

Facteurs cinétiques



Définition

Facteur cinétique :

Un facteur cinétique est un paramètre qui influe sur la vitesse d'une réaction chimique. C'est-à-dire qu'il modifie la durée d'évolution de la réaction.



À retenir

Il existe de nombreux **facteurs cinétiques**, mais les deux principaux à connaître sont la **température du milieu réactionnel** et la **concentration**

des réactifs.

● La température

De façon générale, l'augmentation de la température du milieu réactionnel accélère la réaction chimique. À l'inverse, la diminution de la température du milieu réactionnel ralentit la réaction chimique.

● La concentration des réactifs

De façon générale, l'augmentation des concentrations des réactifs accélère la réaction chimique.

Mais il existe **d'autres facteurs cinétiques**, comme par exemple la nature du solvant, la surface de contact entre les réactifs (réactif solide) ou encore l'éclairement.

b. La catalyse



Définition

Catalyseur :

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique, mais qui n'apparaît pas dans l'équation de la réaction. Il ne modifie pas le sens d'évolution d'un système et ne modifie pas la composition finale du système.

1 Propriétés

Un **catalyseur** ne peut pas agir sur la vitesse de n'importe quel type de réaction chimique. On dit qu'il est **spécifique** d'un type de réaction. Un catalyseur peut également être **sélectif**, c'est-à-dire que si plusieurs réactions sont possibles, il peut accélérer préférentiellement l'une d'entre elles et la favoriser par rapport aux autres.

2 Différents types de catalyse

On distingue trois types de catalyse.

- **La catalyse homogène**

Le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase. Ils forment un mélange homogène. C'est le cas, par exemple, lorsque le catalyseur et les réactifs sont gazeux (ils forment une seule phase gazeuse) ou lorsque le catalyseur et les réactifs sont en solution (ils forment une seule phase liquide).

- **La catalyse hétérogène**

Le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. Ils forment un mélange hétérogène. C'est le cas, par exemple, lorsque le catalyseur est solide et les réactifs gazeux ou en solution aqueuse.

- **La catalyse enzymatique**

Le catalyseur est une **enzyme**, c'est-à-dire une protéine. Les enzymes catalysent des réactions biochimiques.

3 | Suivi temporel d'une transformation chimique

L'évolution temporelle d'une transformation chimique peut être suivie à l'aide de courbes représentant l'évolution, dans le temps, de la concentration d'une espèce (réactif ou produit) ou de l'avancement. À partir de ces courbes, il est possible de déterminer la **vitesse volumique instantanée de formation** d'un produit, la **vitesse volumique instantanée de disparition** d'un réactif ou le **temps de demi-réaction**.

a. Vitesse de formation d'un produit et vitesse de disparition d'un réactif

La vitesse instantanée de **formation** d'un produit P est égale à la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Elle est définie par la relation :

$$V(P) = \frac{dn(P)}{dt}$$

La vitesse instantanée de **disparition** d'un réactif R est égale à l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Elle est définie

par la relation :

$$V(R) = -\frac{dn(R)}{dt}$$



Dans la vitesse instantanée de disparition d'un réactif, il ne faut pas oublier de mettre un signe « moins » afin que cette vitesse soit positive.

Remarque : les vitesses instantanées de formation et de disparition s'expriment généralement en mole par unité de temps, soit en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour des réactions qui s'effectuent à volume constant, on préfère utiliser les **concentrations** plutôt que les quantités de matière.

On définit alors la vitesse volumique instantanée de formation d'un produit et la vitesse volumique instantanée de disparition d'un réactif.



Vitesse volumique instantanée de formation :

La vitesse volumique instantanée de formation d'un produit P est égale à la dérivée de la concentration de ce produit par rapport au temps. Elle est définie par la relation :

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



Vitesse volumique instantanée de disparition :

La vitesse volumique instantanée de disparition d'un réactif R est égale à l'opposé de la dérivée de la concentration de ce réactif par rapport au temps. Elle est définie par la relation :

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

Remarque : les vitesses volumiques instantanées de formation et de disparition s'expriment généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b. Détermination graphique de la vitesse volumique instantanée

La **vitesse volumique instantanée de formation** d'un produit P peut être déterminée graphiquement à partir de la courbe $[P] = f(t)$ qui représente **l'évolution de la concentration** du produit P en fonction du **temps**.



À retenir

Méthode :

pour déterminer graphiquement la vitesse volumique instantanée de formation d'un produit P , est la suivante :

- 1 on trace la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ à un instant t donné ;
- 2 on détermine la pente de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ à l'instant t afin d'obtenir la vitesse volumique de formation du produit P à l'instant t : $v_P = \text{Pente}$.

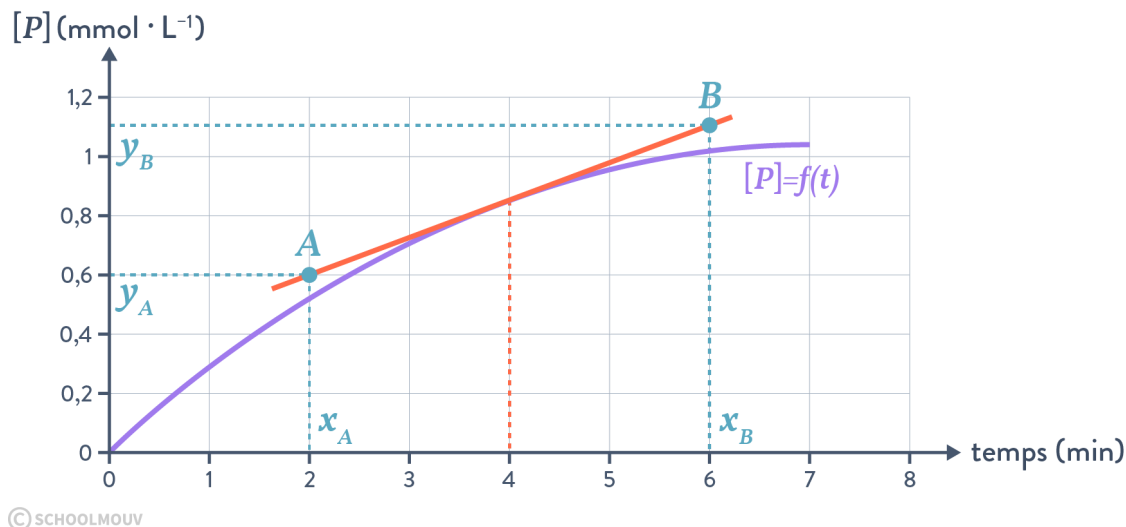


Exemple

À partir de la courbe $[P] = f(t)$, on veut déterminer la vitesse volumique de **formation** du produit P à l'instant $t = 4 \text{ min}$, soit 240 s .

Pour cela, on utilise la **méthode** précédente :

- 1 on trace la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ à l'instant $t = 4 \text{ min}$;
- 2 on détermine ensuite la pente de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ à l'instant $t = 4 \text{ min}$, afin d'obtenir la vitesse volumique de formation du produit P à l'instant $t = 4 \text{ min}$.



$$Pente = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$$

$$Pente = \frac{0,5}{4} \approx 0,13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

La vitesse volumique de formation du produit P à l'instant $t = 4 \text{ min}$ est :

$$v_P = 0,13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

.

$$\text{Soit : } v_P = 2,17 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La **vitesse volumique instantanée de disparition** d'un réactif R peut être déterminée de manière similaire à partir de la courbe $[R] = f(t)$ qui représente **l'évolution de la concentration** du réactif R en fonction du **temps**.

Méthode :

- 1 on trace la tangente à la courbe $[R] = f(t)$ à un instant t donné ;
- 2 on détermine la pente de la tangente à la courbe $[R] = f(t)$ à l'instant t afin d'obtenir la vitesse volumique de **disparition** du réactif R à l'instant t : $v_R = -Pente$.

→ Les courbes $[P] = f(t)$ et $[R] = f(t)$ peuvent être obtenues en utilisant des techniques telles que la conductimétrie ou la spectrophotométrie.

c. Temps de demi-réaction



Définition

Temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond à la durée au bout de laquelle l'avancement x de la réaction est égal à la moitié de l'avancement final x_f .

Lorsque la réaction est totale, l'avancement final x_f est égal à l'avancement maximal x_{\max} , alors $x_f = x_{\max}$. Ainsi, à $t = t_{1/2}$, nous avons $x = \frac{x_{\max}}{2}$.

Le temps de demi-réaction peut être déterminé graphiquement à partir de la courbe $x = f(t)$ qui représente l'évolution de **l'avancement** en fonction du **temps**.

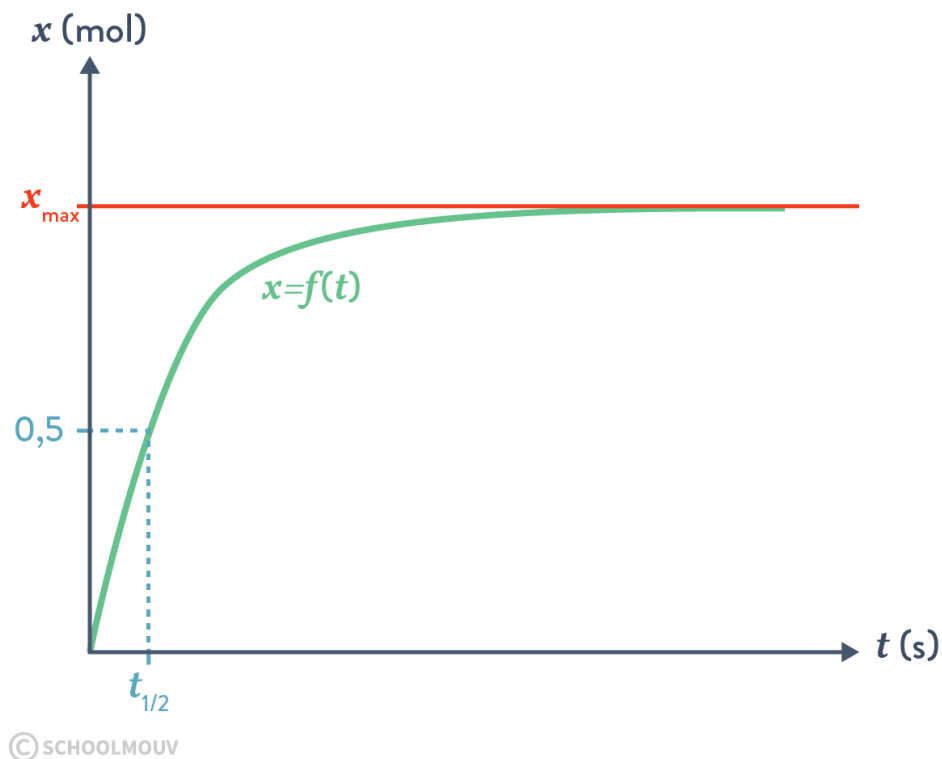


À retenir

Méthode :

pour déterminer graphiquement le temps de demi-réaction, est la suivante :

- 1 on détermine x_{\max} , puis $\frac{x_{\max}}{2}$;
- 2 on reporte sur la courbe $x = f(t)$ le point d'ordonnée $\frac{x_{\max}}{2}$ et on détermine le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ sur l'axe des abscisses.



→ La courbe $x = f(t)$ peut être tracée en utilisant, par exemple, la spectrophotométrie.

4 | Loi de vitesse d'ordre 1

Considérons la réaction d'équation :



A est le réactif, B est le produit.

La **vitesse volumique** de cette réaction (système fermé à volume constant) peut être définie par la relation :

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

Supposons que cette réaction soit d'ordre 1 par rapport au réactif A .



La loi de vitesse de cette réaction s'écrit :

$$v = k[A]$$

Avec :

- v la vitesse de disparition du réactif A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- k la constante de vitesse de la réaction ne dépendant que de la température en s^{-1} ;
- $[A]$ la concentration du réactif A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient alors l'expression :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Soit,

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

→ L'intégration de l'équation différentielle donne :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Avec :

- $[A]_0$ la concentration initiale du réactif A .

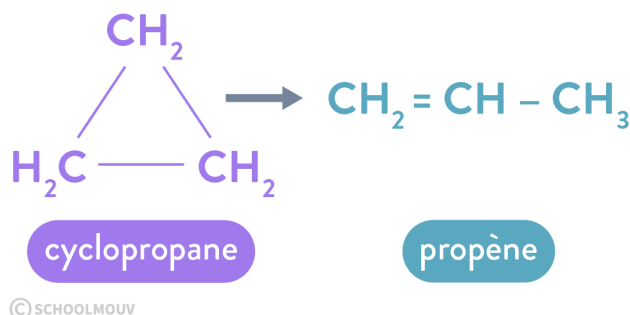


La réaction d'équation $A \longrightarrow B$ suit une loi de vitesse d'ordre 1, si sa vitesse de disparition évolue de façon proportionnelle à sa concentration.

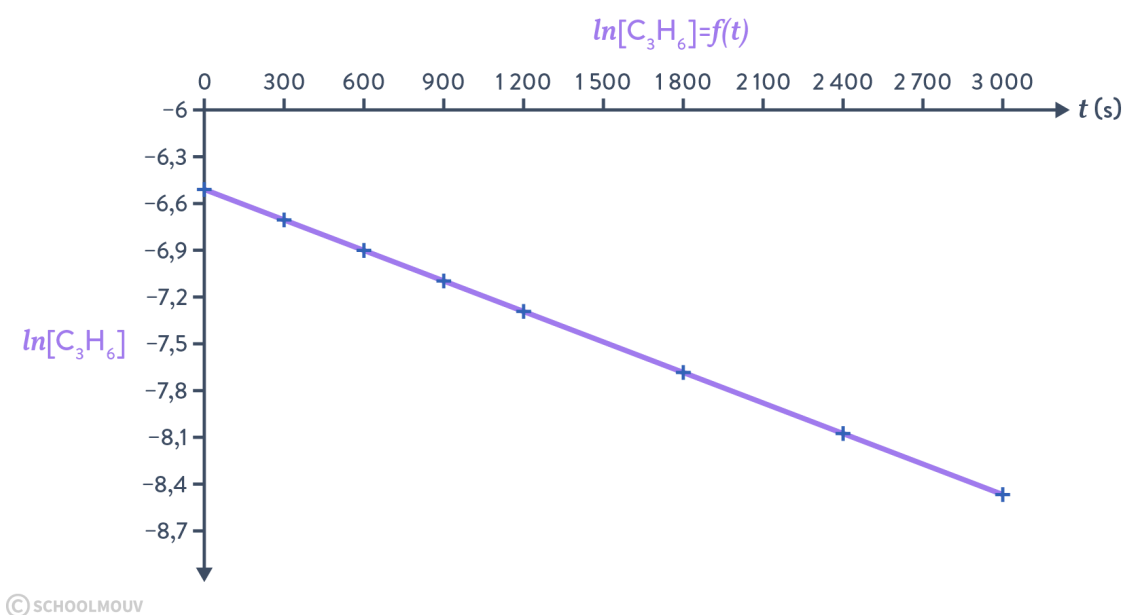
Pour vérifier que la réaction d'équation $A \longrightarrow B$ suit une loi de vitesse d'ordre 1, il faut tracer la fonction : $\ln [A] = f(t)$.

→ Si la réaction est d'ordre 1, on doit obtenir une droite de pente $-k$.

On s'intéresse à la transformation du cyclopropane en propène à **773 K** dans un réacteur de volume constant :



On veut vérifier que cette réaction est d'ordre 1. Pour cela, on détermine la concentration du cyclopropane C_3H_6 au cours du temps, puis on trace la courbe $\ln [\text{C}_3\text{H}_6] = f(t)$.



En traçant $\ln [\text{C}_3\text{H}_6] = f(t)$, on obtient une droite. On peut donc en conclure que la réaction est d'ordre 1 par rapport au cyclopropane.

Conclusion :

La cinétique chimique consiste à étudier l'évolution temporelle d'une transformation chimique. Pour cela, on utilise des courbes représentant l'évolution, dans le temps, de la concentration d'une espèce (réactif ou produit) ou de l'avancement. À partir de ces courbes, il est possible de

déterminer plusieurs grandeurs telles que la vitesse volumique instantanée de formation d'un produit, la vitesse volumique instantanée de disparition d'un réactif ou le temps de demi-réaction. À partir des données expérimentales, il est également possible de vérifier l'ordre d'une réaction.