

**COURS n°7** « Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique »**Les compétences à acquérir...**

- Transformations lentes et rapides.
 - Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.
 - Catalyse, catalyseur
 - Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.
 - Temps de demi-réaction $t_{1/2}$
 - Loi de vitesse d'ordre 1.
 - 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.
- Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur*
- À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.

**I- Introduction :**

Johannes Vermeer (1632-1675), détail de L'Art de la peinture, huile sur toile de 1665-1666 exposée au musée d'Histoire de l'Art de Vienne.

La couronne de laurier ne nous apparaît plus verte mais bleue car le pigment jaune qu'utilisait Vermeer s'est progressivement transformé.

Comment le chimiste peut-il étudier l'évolution de cette réaction chimique de manière à fournir des renseignements précieux aux historiens d'art ou aux restaurateurs ?

La **cinétique chimique** est le domaine de la chimie qui étudie *l'évolution des quantités des réactifs et des produits lors d'une transformation.*

- Une transformation est dite rapide si *elle se fait en une durée trop courte pour être observée à l'œil ou même avec l'appareil.*
Exemple : décomposition d'un explosif, réactions de précipitations et réactions *acide / base*

- Une transformation est dite lente si elle peut être *suivie à l'œil ou avec l'appareil de mesure.*

Exemple : *I^- avec $S_2O_8^{2-}$ (oxydo-réduction), la rouille (oxydation du fer)*

Une fois la transformation dite rapide ou lente, il nous faut d'autres « outils » pour caractériser *la vitesse de réaction et éventuellement pouvoir la modifier*

II- Suivi temporel d'une transformation chimique :**1- Objectif :**

- Connaître les concentrations des réactifs et produits lors de la transformation chimique au cours du temps
 $[réactifs] = f(t)$ et $[produits] = f(t)$

- Avoir des « outils » pour caractériser la vitesse de la transformation

Par la suite, nous verrons comment modifier cette vitesse de réaction ...

Plusieurs méthodes sont possibles :

- **Méthode chimique**, en utilisant une réaction chimique : *titrage*

- **Méthode physique** : *Mesure de grandeur.*

- Si un réactif ou un produit est responsable d'une coloration du mélange réactionnel : Mesure *Absorbance*

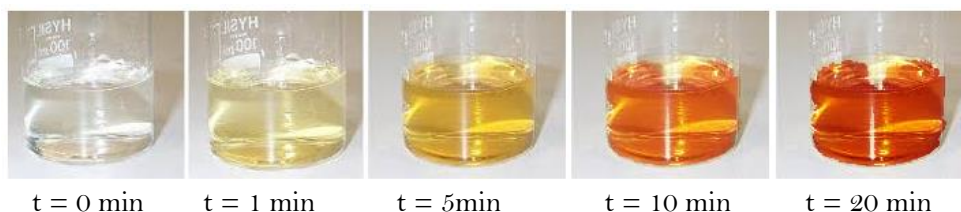
- Si le pH varie lors de la transformation (présence de l'ion *oposé à H_3O^+*) : Mesure *pH*

- Si le mélange réactionnel est composé d'ions : Mesure *la conductivité*

2- Suivi de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$:
voir TP

a- Contexte du TP :

On veut suivre l'évolution temporelle de la réaction entre une solution de peroxodisulfate de sodium $2Na^+ + S_2O_8^{2-}$ et une solution d'iodure I^- de potassium et déterminer son temps caractéristique.
Le mélange réactionnel est composé de $V_1 = 10,0$ mL de solution de peroxodisulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_8^{2-}$) concentration en ion peroxodisulfate $[S_2O_8^{2-}]_i = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ et de $V_2 = 10,0$ mL de solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration en ion iodure $[I^-]_i = 5,0 \times 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$



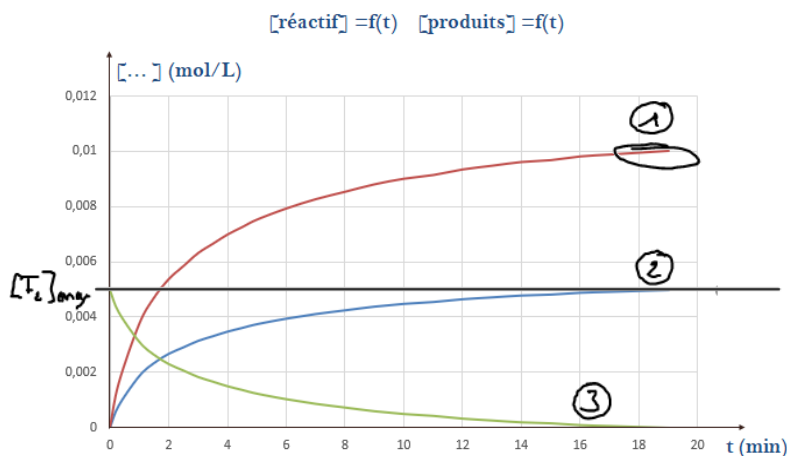
I_2 / I^-
 $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$
oxy / Red

L'équation de la réaction d'oxydo-réduction est :

	Formule	Couples Oxydant / réducteur	Demi- Equations électroniques d'oxydo-réduction	
			Réactifs	Produits
l'oxydant	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	
le réducteur	I^-	I_2 / I^-	$2I^- = I_2 + 2e^-$	
Equation bilan de la réaction :			$S_2O_8^{2-} + I^- \rightarrow SO_4^{2-} + I_2$	

b- Résultats de l'activité expérimentale :

- Le réactif limitant est l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$
- $[I_2]_{max} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
- Les [réactifs] et [produits] au cours du temps :



Sur les courbes 1 et 2, les [] augmentent : cela correspond aux produits
- la courbe 2 correspond à $[I_2] = f(t)$ car elle tend vers $[I_2]_{max} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

- La courbe 1 correspond à $[SO_4^{2-}] = f(t)$ d'après le coef 2 dans l'équation $[SO_4^{2-}]_{max} = 2 [I_2]_{max}$
- La courbe 3 est décroissante et tend vers 0. Cela correspond au réactif limitant : $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$

c- Quelques observations sur les concentrations des réactifs et des produits :

- Au début de la réaction : la vitesse de réaction est très élevée [produit] croît rapidement [réactif] décroît rapidement

- Au cours de la transformation : la vitesse de la réaction diminue [produit] croît plus lentement [réactif] décroît plus lentement

- A la fin de la réaction : la vitesse de la réaction est quasi nulle [] ne varie plus

3- Quelques outils pour caractériser l'évolution d'une transformation chimique :

a- Vitesse volumique de réaction :

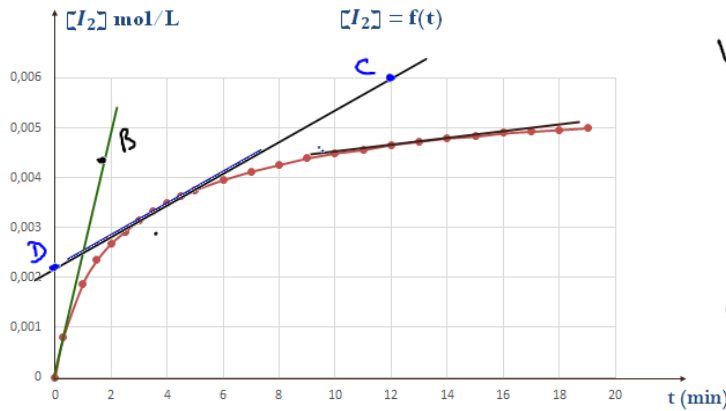
La vitesse volumique de formation d'un produit lors d'une transformation chimique en solution de volume constant, est égale à la dérivée temporelle de sa concentration en quantité de matière

$$V_{f,Produit}(t) = + \frac{d[\text{produit}]}{dt} \quad \left. \begin{array}{l} - [\text{produit}] \text{ en } \dots \text{ mol./L} \\ - t \text{ en } \dots \Delta \\ - V_{f,Produit} \text{ en } \dots \text{ mol.L}^{-1} \Delta^{-1} \end{array} \right\}$$

Remarque : La vitesse volumique de formation d'un produit est une grandeur **positive**.....

Exercice :

Calculer les vitesses volumiques de formation du diiode :



• A $t = 0 \Delta$

$$V_{f, I_2}(0) = \frac{[I_2]_B - [I_2]_D}{t_B - t_D} = \frac{0,004 - 0}{2 \times 60 - 0} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Delta^{-1}$$

$$V_{f, I_2}(t=4) = \frac{[I_2]_C - [I_2]_D}{t_C - t_D}$$

$$V_{f, I_2}(t=4) = \frac{0,006 - 0,0022}{12 \times 60 - 0}$$

$$V_{f, I_2}(t=4) = 0,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Delta^{-1}$$

$$[V_{f, I_2}(t=4) < V_{f, I_2}(t=0)]$$

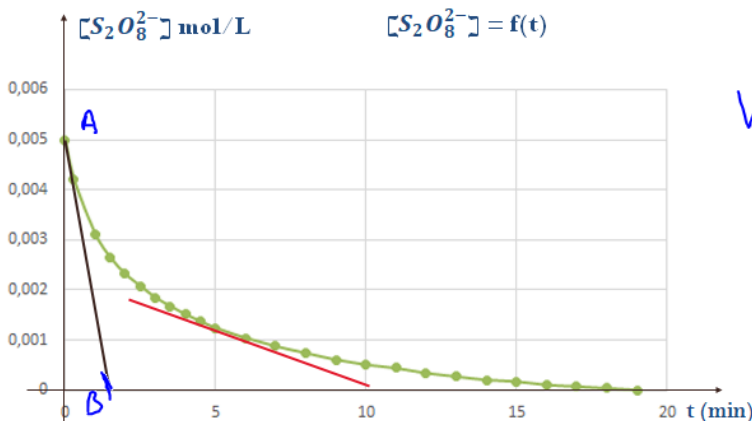
La vitesse volumique de disparition d'un réactif lors d'une transformation chimique en solution de volume constant, est égale à la dérivée temporelle de sa concentration en quantité de matière

$$V_{d,réactif}(t) = - \frac{d[\text{réactif}]}{dt} \quad \left. \begin{array}{l} - [\text{réactif}] \text{ en } \dots \text{ mol./L} \\ - t \text{ en } \dots \Delta \\ - V_{d,réactif} \text{ en } \dots \text{ mol.L}^{-1} \Delta^{-1} \end{array} \right\}$$

Remarque : La vitesse volumique de disparition d'un réactif est une grandeur **positive**.....

Exercice :

Calculer les vitesses volumiques de disparition de l'ion peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$:



$$V_{d, S_2O_8^{2-}}(t=0) = - \frac{[S_2O_8^{2-}]_B - [S_2O_8^{2-}]_A}{t_B - t_A} = - \frac{0 - 0,005}{2 \times 60 - 0} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Delta^{-1}$$

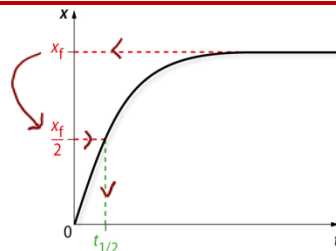
$$\Rightarrow V_{f, I_2}(0) = V_{d, S_2O_8^{2-}}(0) = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Delta^{-1} \Rightarrow \text{m\^eme coeff. stoechiométrique}$$

b- Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale.

Le temps de demi-réaction est défini par la relation littérale :

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



Méthode pour déterminer graphiquement $t_{1/2}$:

Sur la courbe $x=f(t)$:

- Repérer l'ordonnée $\frac{x_f}{2}$
- Tracer un trait vertical qui coupe la courbe $x=f(t)$ en un point
- l'abscisse de ce point correspond à $t_{1/2}$

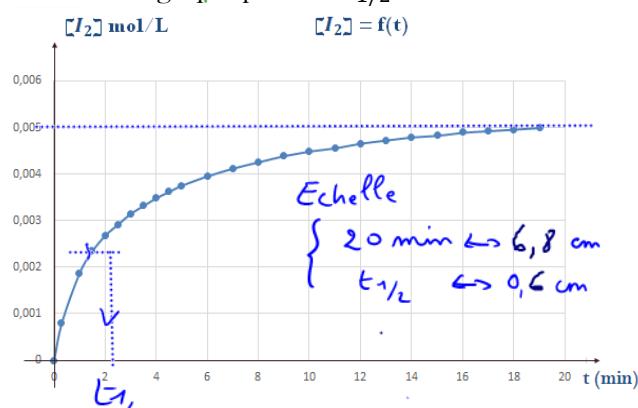
Sur la courbe $[\text{produit}] = f(t)$

- Repérer l'ordonnée $\frac{[\text{produit}]_f}{2}$
- Tracer un trait vertical qui coupe la courbe $[\text{produit}] = f(t)$ en un point
- l'abscisse de ce point correspond à $t_{1/2}$

Sur la courbe $[\text{réactif-limitant}] = f(t)$

- Repérer l'ordonnée $\frac{[\text{réactif-limitant}]_i}{2}$
- Tracer un trait vertical qui coupe la courbe en un point
- l'abscisse de ce point correspond à $t_{1/2}$

Déterminer graphiquement $t_{1/2}$

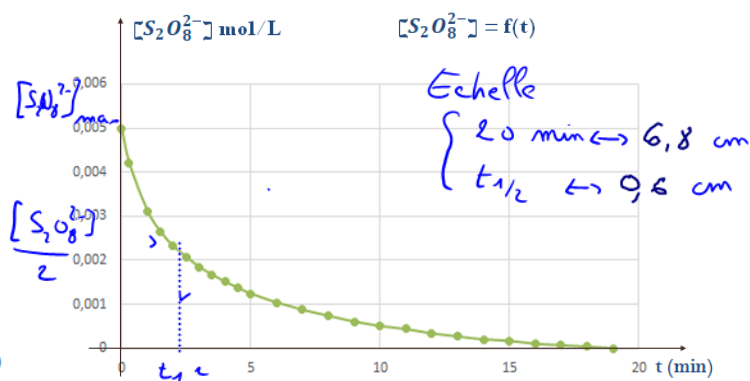


Graphiquement on lit $[I_2]_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

donc $[I_2]_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

graphiquement $t_{1/2} = \frac{20 \times 0,6}{6,8}$

$$t_{1/2} = 1,7 \text{ min} = 60 + 60 \times 0,7 = 102 \text{ s}$$



Graphiquement $[S_2O_8^{2-}]_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow \frac{[S_2O_8^{2-}]_{\max}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

graphiquement $t_{1/2} = \frac{20 \times 0,6}{6,8} = 1,7 \text{ min}$

c- L'ordre d'une réaction :

Une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à un réactif si la vitesse volumique de disparition du réactif ($v_{d,\text{réactif}}(t)$) est proportionnelle à la concentration molaire du réactif :

$$v_{d,\text{réactif}}(t) = k \cdot [\text{réactif}](t)$$

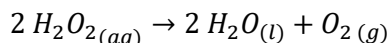
- $[\text{réactif}](t)$ en mol/L
- $v_{d,\text{réactif}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- k exprimé en s^{-1}

$$[k] \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} = \text{s}^{-1}$$

La constante k est appelée **constante de vitesse**.

Remarque : L'ordre d'une réaction se déduit uniquement de l'expérience.

Exercice : La décomposition du peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$ contenue dans l'eau oxygénée selon la réaction d'équation :



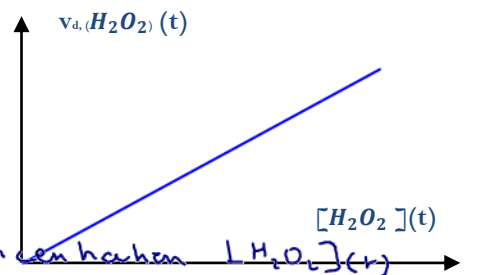
est une réaction d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$

Exprimer la vitesse volumique de disparition de H_2O_2 $v_{d,(H_2O_2)}(t)$

Tracer l'allure de la courbe $v_{d,(H_2O_2)}(t) = f([H_2O_2])$

C'est une droite qui passe par l'origine.

Il y a proportionnalité entre v_{d,H_2O_2} et la concentration $[H_2O_2](t)$



En plus ! Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à un réactif, on peut donc écrire que :



ça va faire mal à la tête !

$$V_{d,\text{réactif}}(t) = - \frac{d[\text{réactif}]}{dt}(t) = k [\text{réactif}](t)$$

donc
$$\frac{d[\text{réactif}]}{dt}(t) + k [\text{réactif}](t) = 0$$

L'expression de $[\text{réactif}](t)$ doit vérifier cette équation appelée **..équation..**.....
..différentielle.......

On montre que $[\text{réactif}](t) = [\text{réactif}]_0 \times e^{-k \times t}$ est **..solution..de..l'eq..diff**
 avec $[\text{réactif}]_0$ étant la concentration molaire du réactif à $t=0$ s

En classe de Première Spécialité Mathématiques, la fonction exponentielle a été définie comme unique fonction dérivable sur \mathbb{R} vérifiant $f' = f$ et $f(0) = 1$.
 Ainsi pour $g: t \mapsto e^{-kt}$ alors $g': t \mapsto -k \times e^{-kt}$

$$\frac{d[\text{réactif}]}{dt}(t) + k [\text{réactif}](t) \quad \text{avec} \quad \frac{d[\text{réactif}]}{dt}(t) = [\text{réactif}]_0 \times (-k) e^{-kt} = -k [\text{réactif}]_0 e^{-kt}$$

$$= -k [\text{réactif}]_0 e^{-kt} + k [\text{réactif}]_0 e^{-kt}$$

$$= 0 \quad \text{Donc} \quad [\text{réactif}](t) \text{ est bien solution de l'équation différentielle}$$

Expression de $t_{1/2}$ dans le cas d'une réaction d'ordre 1

$\text{à } t = t_{1/2} \quad [\text{réactif}](t_{1/2}) = \frac{[\text{réactif}]_0}{2}$ $\text{donc } [\text{réactif}](t_{1/2}) = [\text{réactif}]_0 e^{-k t_{1/2}} = \frac{[\text{réactif}]_0}{2}$	$\Rightarrow e^{-k t_{1/2}} = \frac{1}{2}$ $\Rightarrow \ln(e^{-k t_{1/2}}) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$ $\Rightarrow -k t_{1/2} = -\ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$\left. \begin{aligned} \ln 1/2 &= \ln 1 - \ln 2 \\ &= 0 - \ln 2 \\ &= -\ln 2 \end{aligned} \right\}$
--	--	---

III- Facteurs cinétiques et catalyseur :

1. Définition d'un facteur cinétique :

Un facteur cinétique est paramètre qui influe sur **..la durée..d'évolution..d'un système..**
chimique

a-Température

En général, plus la température du milieu réactionnel est élevée, **..plus..la..transformation..chimique..**
est rapide.

Inversement plus la température du milieu est basse plus la transformation est lente et peut même être bloquée.

Applications :

- Accélérer certaines transformations dans l'industrie pour les rendre plus rentables.
- Refroidir brutalement certains milieux réactionnels pour stopper certaines transformations (cela s'appelle une "trempe").
- Un réfrigérateur et un congélateur permettent de ralentir les transformations de dégradation biochimiques des aliments.
- La cuisson des aliments est accélérée dans un autocuiseur car la température y est élevée.

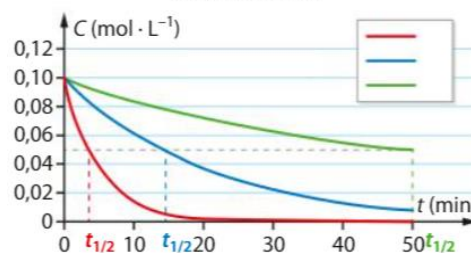
b- Concentration initiale des réactifs

D'une manière générale, plus les concentrations initiales des réactifs sont élevées plus la transformation est **..rapide..**

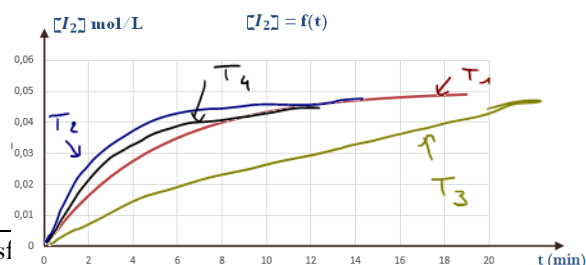
Applications :

- On peut stopper une réaction par dilution à un instant où l'on veut faire l'analyse d'un mélange.
- Au cours d'une transformation, la vitesse diminue constamment car la concentration des réactifs **..diminuent..au..cours..**
..de..la..transformation..

Évolution de la concentration des ions peroxydisulfate au cours du temps par différentes concentrations initiales en ions iodure



Exercice : Considérons 3 cas différents pour la transformation $S_2O_8^{2-(aq)} + 2 I^-(aq) = I_2(aq) + 2 SO_4^{2-(aq)}$ que nous avons réalisée à une température de $T_1 = 20^\circ C$ et pour laquelle le réactif limitant était l'ion $S_2O_8^{2-}$



- La transformation est effectuée avec le même état initial mais à une température supérieure $T_2 = 40^\circ\text{C}$.
 $T_2 > T_1$ donc la vitesse de formation du diiode est plus élevée et $[I_2]_{\text{max}}$ est inchangée.

- La transformation est effectuée avec le même état initial mais à une température inférieure $T_3 = 15^\circ\text{C}$.
 $T_3 < T_1$ donc la vitesse de formation est plus faible avec $[I_2]_{\text{max}}$ inchangé.
 - La transformation est effectuée une température $T_4 = T_2$ mais avec une concentration $[I^-] > [I^-]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[I^-]_4 > [I^-]$ la vitesse de formation est plus élevée (facteur cinétique.)

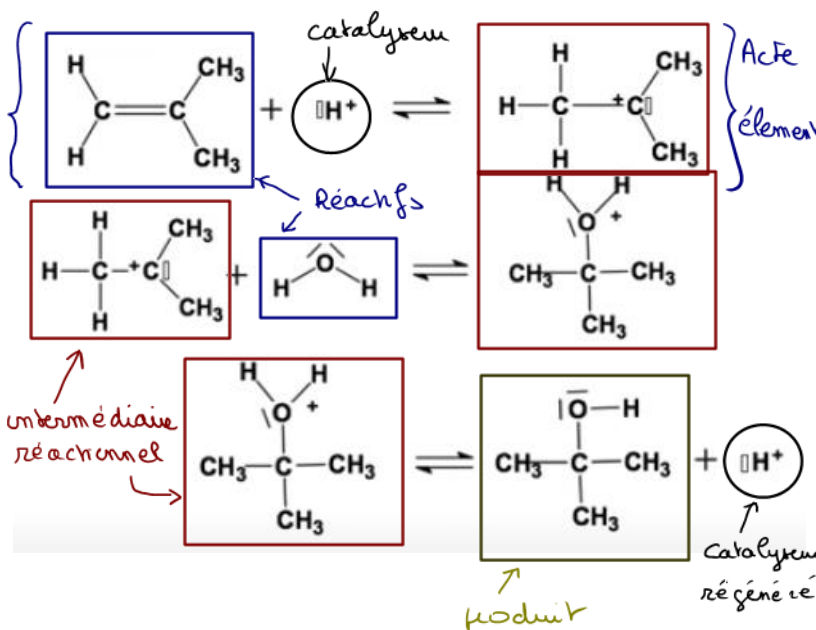
II- Modélisation microscopique d'une transformation :

1-Mécanisme réactionnel :

L'équation de réaction chimique ne rend pas compte du mécanisme réactionnel à l'échelle microscopique, mais modélise la transformation chimique à l'échelle macroscopique.

Exemple : le 2-méthylpropan-2-ol est synthétisé à partir du 2-méthylpropène (isobutène)

Une réaction chimique complexe peut être décomposée en une succession d'actes élémentaires appelée mécanisme réactionnel



Un acte élémentaire est une réaction se déroulant à l'échelle microscopique en une seule étape modélisée par un choc efficace entre 2 entités chimiques.

Ici, il y a **3** actes élémentaires

Les espèces qui n'apparaissent qu'une seule fois dans les différents actes élémentaires sont :

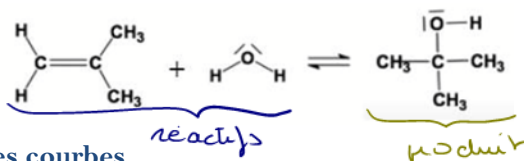
- à gauche les **réactifs**.....
- à droite les **produits**.....

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce qui apparaît en tant que produit dans un acte élémentaire et réactif dans l'acte suivant.

Un **catalyseur** est une espèce qui apparaît en tant que réactif dans le premier acte élémentaire et en tant que produit dans le dernier. Il est consommé puis régénéré à la fin.

Il permet le plus souvent d'accélérer la réaction.

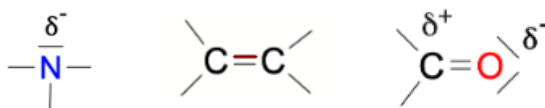
L'équation de réaction chimique s'écrit :



2- Sites donneurs, sites accepteurs et flèches courbes

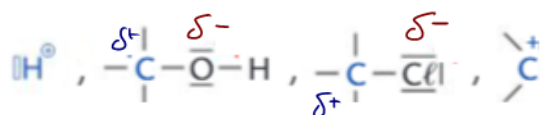
Un **site donneur de doublet d'électrons** peut être

- un **doublet non liant**
- ou une **liaison polarisée**
- ou une **doublet... liaison**



Un **site accepteur de doublet d'électrons** peut être

- un atome avec **une lacune électronique**
 - ou un atome avec **une charge formelle**
 - ou un atome avec **une charge partielle**
- relié à un autre atome électronégatif

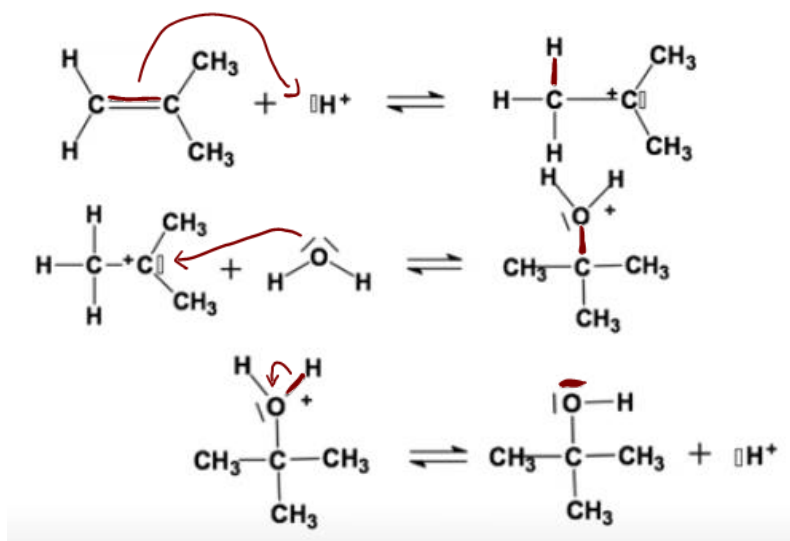


Liaison polarisée ? $X(C) = 2,55$ $X(O) = 3,44$ $X(Cl) = 3,16$

$\Delta X = X(Cl) - X(C) = 3,16 - 2,55 = 0,61$ la liaison $C-Cl$ est polarisée δ^+ δ^-
 3- Les flèches courbes :

Une flèche courbe part toujours du site donneur..... vers le site ..accepteur.....

Exemple 1 :



Exemple 2 :

