

Cinétique chimique

Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :

Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction, schémas de Lewis, position dans le tableau périodique, électronégativité, polarité d'une liaison.

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Suivi temporel et modélisation macroscopique</p> <p>Transformations lentes et rapides.</p> <p>Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.</p> <p>Catalyse, catalyseur.</p> <p>Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p>	<p>Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.</p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.</p> <p>Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.</p> <p><i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i></p> <p>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.</p> <p><i>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></p>

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Loi de vitesse d'ordre 1.</p> <p>Modélisation microscopique</p> <p>Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.</p> <p>Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.</p> <p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.</p> <p>Capacité numérique : À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.</p> <p>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.</p> <p>Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.</p> <p>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.</p>

R N

C E

O N



L E



R E

1) Rappels d'oxydoréduction

Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons .

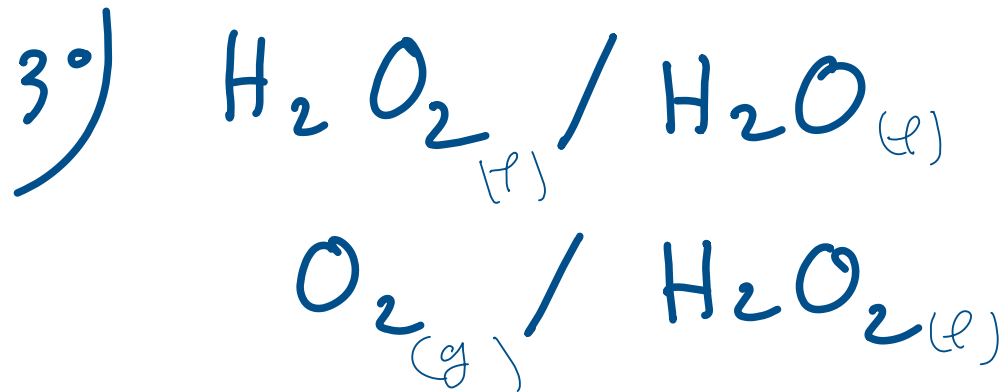
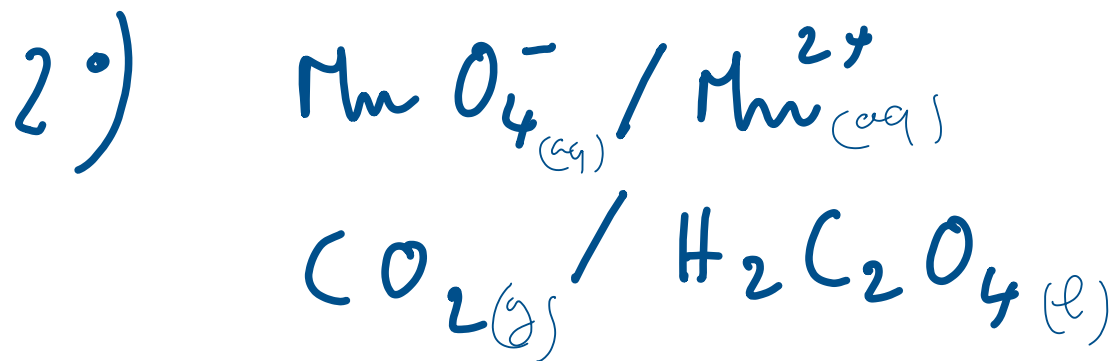
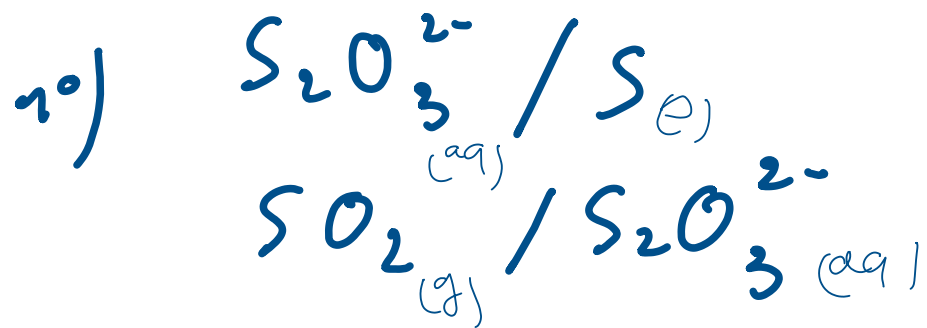
Demi équation d'oxydoréduction : $Ox + n e = Réd$

L'oxydation est une perte d'électrons et la réduction est un gain d'électrons.

Ox/Red constitue un couple oxydant/réducteur. Même si l'on dit couple « redox »

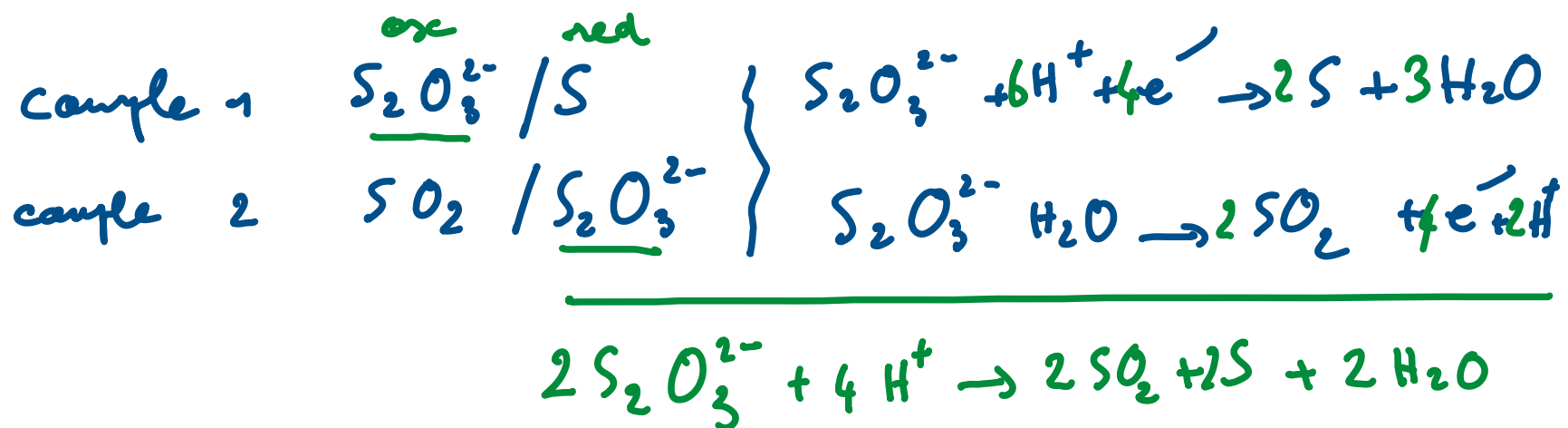
Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre deux couples.

Écrire les trois équations d'oxydoréduction du TP



1°) corrigé

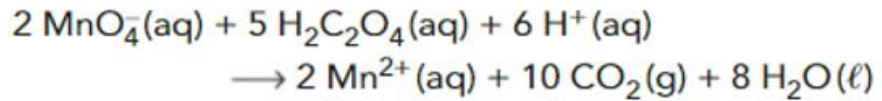
Réaliser le **protocole 1**. Le thiosulfate oxydant du couple $S_2O_3^{2-}(\text{aq})/S(\text{s})$ réagit avec le thiosulfate réducteur du couple $SO_2(\text{g})/S_2O_3^{2-}(\text{aq})$.
Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction correspondante.
Quelle est l'espèce solide dont l'apparition rend la solution opaque dans le bécher ?



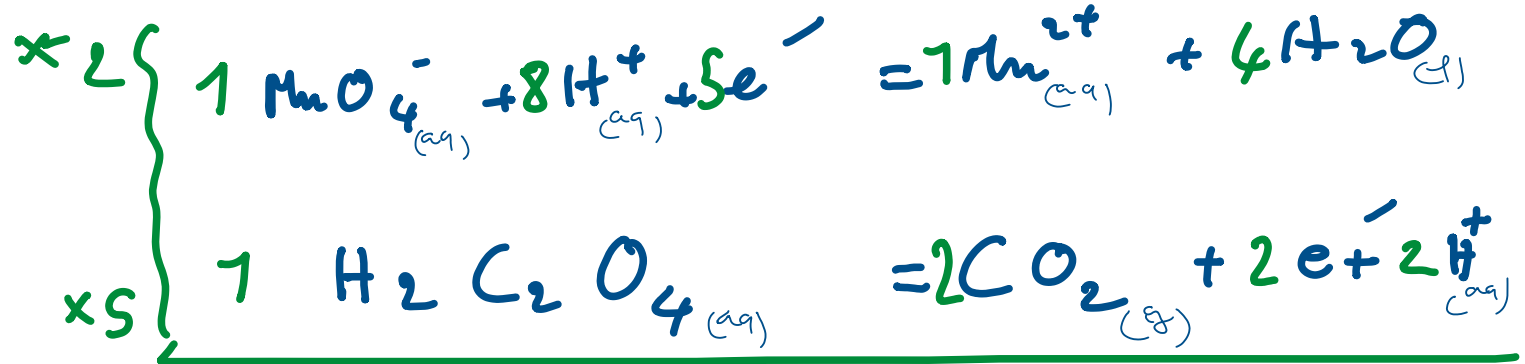
2°) corrigé

Réaction étudiée

La réaction étudiée est la réaction entre les ions permanganate, MnO_4^- (aq), et l'acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq), d'équation :



Lorsque l'ion permanganate est le réactif limitant, la disparition, dans le mélange réactionnel, de la couleur violette indique la fin de la réaction.



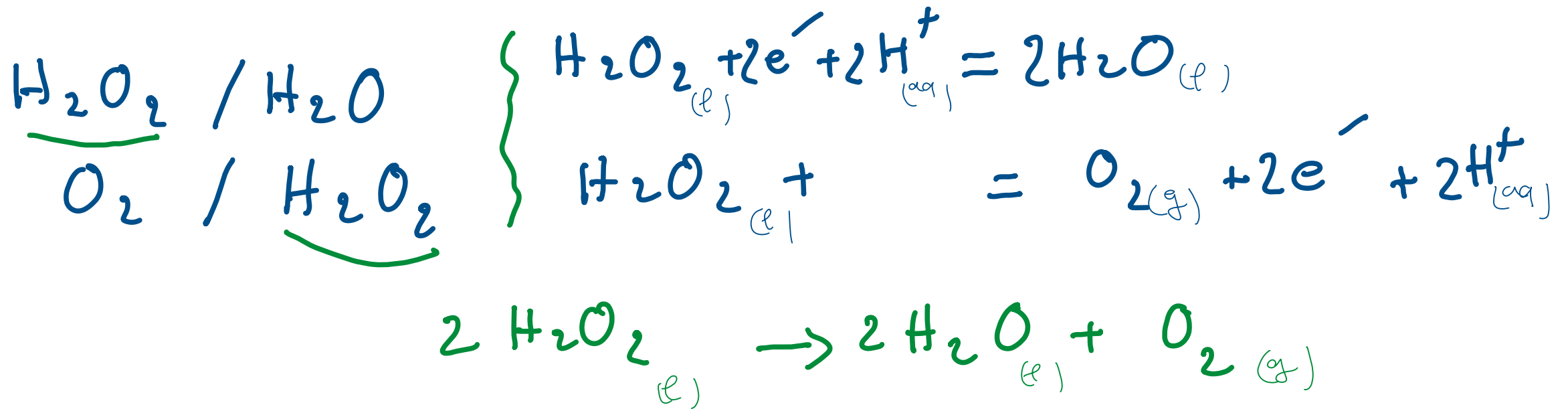
couple 1 MnO_4^- / Mn^{2+}

couple 2 CO_2 / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Plus petit multiple commun
 $\left\{ \begin{array}{l} 2, 4, 6, 8, \textcircled{10}, 12 \\ 5, \textcircled{10}, 15, 20 \end{array} \right.$

3) corrigé

Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée H_2O_2 se décompose selon la réaction : $2 \text{H}_2\text{O}_{2(l)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$
En verser 5 mL dans quatre tubes à essais et introduire dans chacun l'espèce indiquée dans le tableau ci-dessous.



2) Transformations lentes et rapides

Une Transformation lente peut être suivie à l'œil nu ou par les instruments de mesure usuels disponibles au laboratoire.

Une Transformation rapide se fait en une durée trop courte pour être suivie à l'œil nu ou par les instruments de mesure usuels disponibles au laboratoire.

3) Facteurs cinétiques

Les grandeurs qui modifient la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelées facteurs cinétiques.

La température est un facteur cinétique. (voir TP)

En général la vitesse de formation d'un corps augmente avec la température.

La trempe chimique consiste en un refroidissement brutal du milieu réactionnel . Elle fige le système dans l'état où il se trouve et permet d'analyser le système dans cet état. La conservation des aliments se fait à basse température.

La cuisson des aliments est accélérée dans un autocuiseur car la température y est plus élevée.

La concentration est un facteur cinétique (voir TP)

En général la vitesse de formation d'un produit augmente si l'on fait croître la concentration des réactifs.

4) Catalyse et catalyseurs

Un catalyseur est une substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Il participe aux étapes intermédiaires mais est régénéré à la fin de la réaction .

Le catalyseur n'est donc pas un réactif .Il n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction.

80% des réactions chimiques industrielles sont catalysées

Engrais azotés? ammoniac

Pots catalytiques ? dépollution

Beurre allégé ? hydrogénation

Pétrole ? craquage

Il y a trois types de catalyses :

Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs ,la catalyse est dite **homogène. Elle est **hétérogène** dans le cas contraire.**

**La catalyse est enzymatique si le catalyseur est une enzyme.
Citez des exemples**

Les organismes vivants sont le siège d'un grand nombre de réactions biochimiques très diverses. Ces réactions s'effectuent dans des conditions douces. Normalement (sans catalyseur) elles seraient très lentes.

Si elles ont lieu, c'est parce qu'elles sont catalysées par des macromolécules biologiques : les enzymes.

Lorsqu'un système peut évoluer selon diverses réactions, un catalyseur permet d'accélérer spécifiquement l'une de ces réactions.

5) Evolution temporelle d'un système chimique

5-1) Vitesse volumique

Pour étudier une réaction chimique en solution aqueuse il faut effectuer un suivi cinétique.

Cela signifie effectuer des mesures dans le temps pour déterminer l'évolution de la concentration d'un réactif ou d'un produit.

On peut citer trois méthodes

Conductimétrie

Spectrophotométrie

Titration (trempe chimique si nécessaire)

Pour caractériser l'évolution de la concentration on définit la vitesse volumique de formation d'un produit ou la vitesse volumique de disparition d'un réactif.

Vitesse volumique de formation d'un produit

Si $C(t)$ est la concentration d'un produit de la réaction

$V(t)$ est la vitesse de formation du produit

$$V(t) = \frac{dC}{dt}(t)$$

$V(t)$ est la fonction dérivée de la concentration C par rapport au temps.

Elle s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif.

Si $C(t)$ est la concentration d'un réactif de la réaction

$V(t)$ est la vitesse de disparition du réactif

$$V(t) = -\frac{dC}{dt}(t)$$

$V(t)$ est la fonction dérivée de la concentration C par rapport au temps.

Elle s'exprime aussi en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

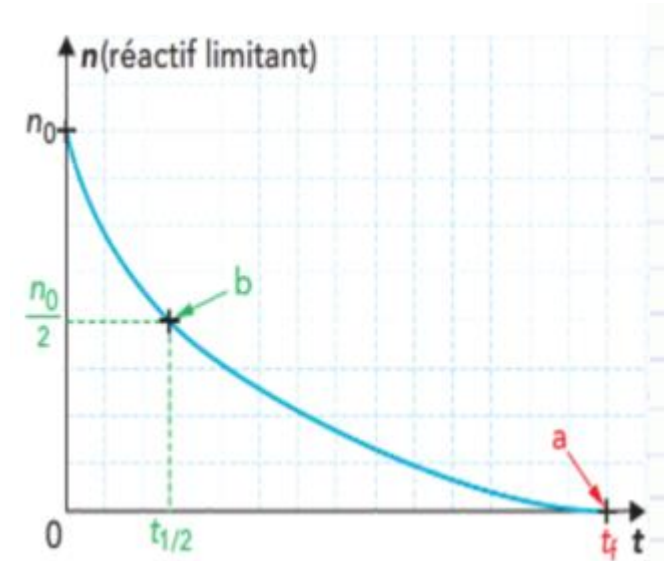
5-2) Temps de demi-réaction

L'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique permet d'obtenir la relation existant entre l'avancement chimique du système et le temps.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que la moitié d'un réactif limitant soit consommée. Pour $t = t_{1/2}$, l'avancement, noté $x_{1/2}$, a atteint la moitié de sa valeur finale x_f

Pour une réaction totale : $x_f = x_{\max}$

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



30 Dans un bécher, les concentrations initiales introduites sont $[S_2O_8^{2-}]_0 = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[I^-]_0 = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On détermine la concentration en diiode formé à la date t par la réaction $S_2O_8^{2-}(\text{aq}) + 2 I^-(\text{aq}) \rightarrow 2 SO_4^{2-}(\text{aq}) + I_2(\text{aq})$.

t (en min)	10	20	30	40	50	60	70
$[I_2]$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	8,5	12	14	15	16	17	17

- a. Tracer la courbe donnant $[I_2]$ en fonction de t .
- b. Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

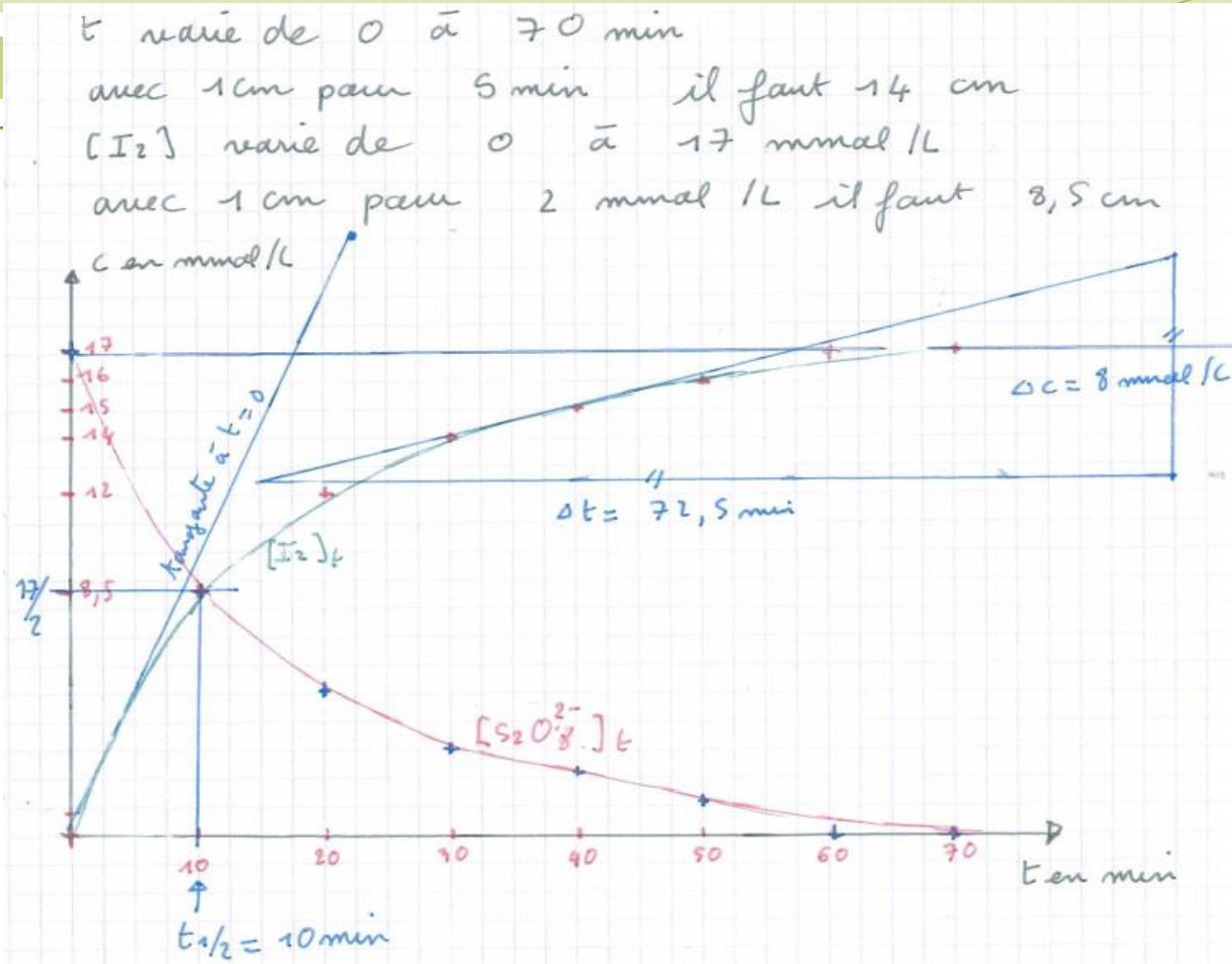
c. Déterminer graphiquement la vitesse initiale de formation de I_2 , puis celle à $t=40\text{min}$

d. Construire la courbe donnant $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps.
Déterminer la vitesse initiale de disparition de $S_2O_8^{2-}$

30 Dans un bécher, les concentrations initiales introduites sont $[S_2O_8^{2-}]_0 = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[I^-]_0 = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On détermine la concentration en diiode formé à la date t par la réaction $S_2O_8^{2-}(\text{aq}) + 2 I^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 SO_4^{2-}(\text{aq}) + I_{2(\text{aq})}$.

t (en min)	10	20	30	40	50	60	70
$[I_2]$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	8,5	12	14	15	16	17	17

- Tracer la courbe donnant $[I_2]$ en fonction de t .
- Définir et déterminer le temps de demi-réaction.
- Déterminer graphiquement la vitesse initiale de formation de I_2 , puis celle à $t=40\text{min}$.
- Construire la courbe donnant $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps. Déterminer la vitesse initiale de disparition de $S_2O_8^{2-}$.



la vitesse initiale de formation de I_2 est égale à la pente de la tangente à la courbe à $t=0$

$$v_0 = \frac{21}{22,5} = 0,93 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

pour $t=40$: $v_{40} = \frac{8}{72,5} = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

Soit V le volume de la solution

	$S_2 O_8^{2-}$	$2 I_{(aq)}^-$	$2 SO_4^{2-}$	$I_2 (aq)$
$x=0$	$0,017 V$	$0,200 V$	0	0
$x(t)$	$0,017V - x$	$0,200V - 2x$	$2x$	x
x_{max}	0	$0,166 V$	$0,034 V$	$0,017 V$

$x_{max} = 0,017 V$ réactif limitant ou $x_{max} = \frac{0,200 V}{2} = 0,100 V$

D'après le tableau d'avancement

$$[I_2]_t = \frac{x}{V} \quad \text{et} \quad [S_2 O_8^{2-}]_t = \frac{0,017 V - x}{V}$$

$$[S_2 O_8^{2-}]_t = 0,017 - \frac{x}{V} = 0,017 - [I_2]_t$$

$$[S_2 O_8^{2-}]_t = 0,017 - [I_2]_t$$

On voit sur la courbe que la vitesse de formation de I_2 est égale à la vitesse de disparition de $S_2 O_8^{2-}$ pour chaque instant

Soit V le volume de la solution

	$S_2O_8^{2-}$	$+$	$2 I_2^-$	\rightarrow	$2 SO_4^{2-}$	$+$	I_2
$x=0$	$0,017 V$		$0,200 V$		0		0
$x(t)$	$0,017V - x$		$0,200V - 2x$		$2x$		x
x_{max}	0		$0,166 V$		$0,034 V$		$0,017 V$

$x_{max} = 0,017 V$ réactif limitant ou $x_{max} = \frac{0,200 V}{2} = 0,100 V$

$$v_{S_2O_8^{2-}} = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

$$\text{car } [S_2O_8^{2-}] = 0,017 - [I_2]t$$

$$\text{d'où } \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = 0 - \frac{d[I_2]}{dt} = - \frac{d[I_2]}{dt}$$

$$v_{S_2O_8^{2-}} = \frac{d[I_2]}{dt} = v_{I_2}$$

5-3) Loi de vitesse d'ordre 1

Soit la réaction chimique : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a,b,c et d sont des coefficients stœchiométriques

A, B, C et D sont des espèces chimiques et on suppose que B est en large excès.

On dit que la réaction chimique est d'ordre 1 par rapport au réactif A si la vitesse de disparition de A est proportionnelle à sa concentration.

$$V_A(t) = k \cdot [A]_t$$

k est la constante de vitesse

$$V_A(t) = k[A]_t \quad \text{or} \quad V_A(t) = -\frac{d[A]_t}{dt}(t)$$

$$\text{D'où} \quad k[A]_t = -\frac{d[A]_t}{dt}(t)$$

$$\text{Soit} \quad \frac{d[A]_t}{dt}(t) + k[A]_t = 0$$

Equation différentielle linéaire d'ordre 1

La loi d'évolution de $[A]_t$ solution de l'équation différentielle est une exponentielle de la forme :

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k.t}$$

Ou

$$[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k.t)$$

Comment peut on montrer qu'une réaction chimique est d'ordre 1 par rapport à un réactif A ?

Méthode 1 :montrer que :

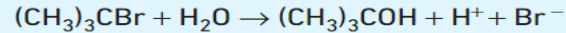
$$V_A(t) = k[A]_t$$

Méthode 2 : montrer que la loi d'évolution est de la forme : $[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Méthode 3 : montrer que la représentation graphique de $\ln([A]_t)$ en fonction du temps est une droite.
La pente de cette droite est égale à -k

24 Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane

L'hydrolyse d'une molécule est une réaction entre l'eau et cette molécule. On étudie la réaction entre l'eau et le 2-bromo-2-méthylpropane en solution à 20 °C dans un mélange eau-acétone :



Partie 1. Étude cinétique expérimentale

Le 2-bromo-2-méthylpropane est noté ici RBr. On prélève une petite quantité du mélange réactionnel à différentes dates t , on réalise une trempe et on dose le RBr. On en déduit le tableau suivant.

t (en h)	0	3	6	10	13	18	26	31	40
[RBr] (en mmol·L ⁻¹)	104	90	78	64	54	42	27	21	11

- Comment déterminer [RBr] en fonction de t à partir d'un suivi conductimétrique ?
- Tracer la courbe de [RBr] en fonction de t .
- Déterminer la vitesse volumique de disparition de RBr à $t = 0$ h puis à $t = 15$ h. Comparer ces deux vitesses. Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?
- Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

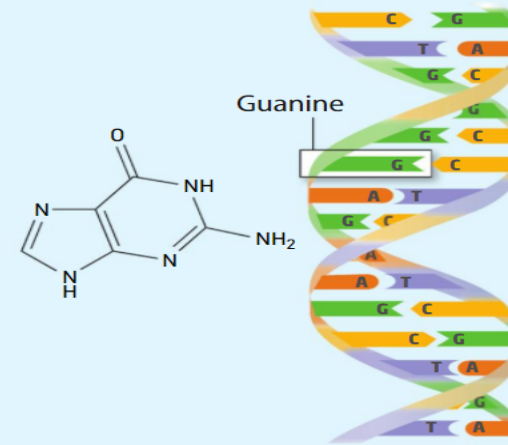
Partie 2. Ordre de la réaction

- On fait l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à RBr :

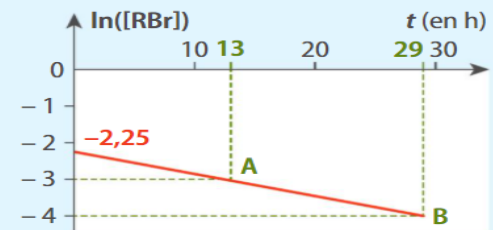
$$v_{\text{D(RBr)}} = k[\text{RBr}]$$

Montrer que $[\text{RBr}](t) = [\text{RBr}]_0 e^{-kt}$.

- Le tracé de $\ln([\text{RBr}])$ en fonction de t est donné ci-contre. En déduire que la réaction est bien d'ordre 1 et calculer la constante de vitesse k .



Le 2-bromo-2-méthylpropane est un agent susceptible de provoquer la dégradation (on parle de déadénylation) de la guanine, l'une des quatre bases fondamentales de l'ADN (avec l'adénine, la cytosine et la thymine)



Corrigé sur le livre page132