Objectifs et trame du chapitre

Partie A : Modélisation macroscopique

I. Durée de réaction

Cours (15 minutes)

Capacités visées :

- **Définir des transformations lentes et rapides**
- **A partir de données expérimentales, déterminer un temps de ½ réaction.**

II. Facteurs cinétiques

III. Catalyse

Activité expérimentale n°13.1 : A l'épreuve du temps (2 séances)

Capacités visées :

- **Définir des transformations lentes et rapides.**
- **Identifier, à partir de données expérimentales des facteurs cinétiques.**
- **Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.**
- **Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.**
- **Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.**
- **Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration.**

Partie B : Loi des vitesses

I. Vitesses de réaction

II. Loi d'ordre 1

Activité expérimentale n°13.2 : Suivi temporel d'une transformation chimique

Capacités visées :

- **Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.**
- **A 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.**
- **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.**
- **Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1**

Synthèse des activités :

Vidéo : Bilan de cours le la modélisation macroscopique de l'évolution d'un système (Stella)

https://www.youtube.com/watch?v=Jsnwg6SmWC8

Partie A : Modélisation macroscopique

I. Durée de réaction

TRANSFORMATIONS LENTES ET RAPIDES

Une **transformation chimique** est le phénomène qui fait passer un système chimique d'un état initial à un état final.

Ce phénomène peut prendre plus ou moins de temps.

Définition

La **cinétique chimique** est la science qui permet d'étudier la durée d'évolution des systèmes chimiques ainsi que la vitesse de leur transformation.

La transformation chimique peut ainsi être qualifiée de :

- **Lente** : on peut suivre l'évolution à l'œil nu.
  - Formation du pétrole (plusieurs millions d'années), formation de la rouille (quelques jours à plusieurs années), synthèses organique (quelques minutes à plusieurs jours), …
- **Rapide** : on ne peut pas suivre l'évolution à l'œil nu (moins d'un dixième de seconde).
  - Transformations acidobasiques, explosions, …

II. Facteurs cinétiques

On appelle **facteur cinétique** tout paramètre permettant d'influencer la vitesse d'une réaction.

Au niveau microscopique, une réaction entre deux entités chimiques a lieu lorsqu'elles :

- se rencontrent (choc) : il faut donc un nombre de choc important ;
- se heurtent avec suffisamment d'énergie pour qu'elles puissent interagir et se transformer (choc efficace).

1 - Température

Plus la température est élevée, plus le mouvement des entités chimique est rapide, et donc plus les chocs entre elles sont nombreux et violents. Ceci rend la réaction plus rapide.

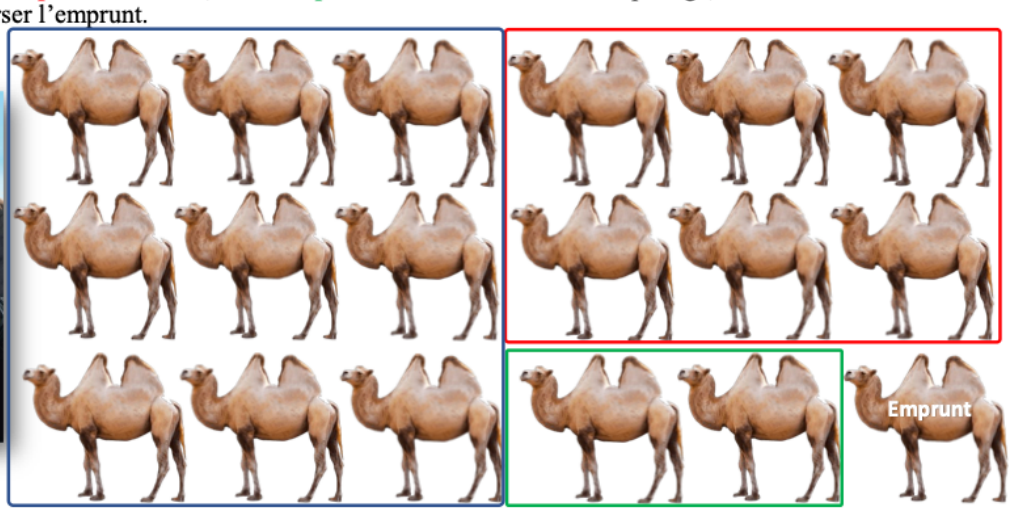
2 - Concentration des réactifs

Dans une solution, plus les réactifs sont concentrés, plus la probabilité qu'ils se rencontrent est grande et donc plus il y a de chocs entre eux. Ceci rend également la réaction plus rapide.

III. Catalyse

LE CATALYSEUR

Un homme avait **trois enfants et dix-sept chameaux**. A sa mort, son testament attribuait **la moitié** des chameaux à son fils aîné, **le tiers** au second, et **le neuvième** au plus jeune **mais interdisait que l'on découpât un chameau**. Les frères consultèrent alors un sage qui leur conseilla d'emprunter un chameau et de faire le partage sur le tout, soit dix-huit chameaux : **neuf pour l'aîné**, **six pour le second**, et **deux pour le cadet**. Au terme du partage, il était resté alors un chameau indemne pour rembourser l'emprunt.

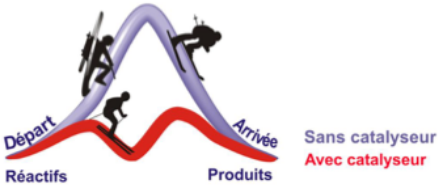


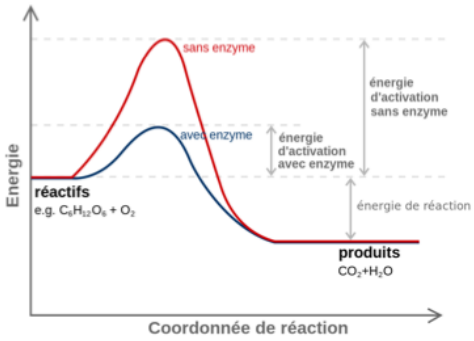
Définition

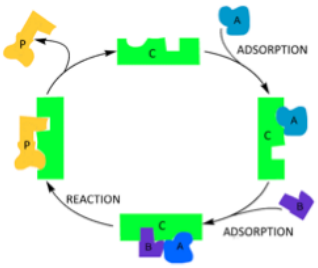
Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan de cette réaction. Il « n'est pas consommé » et se retrouve inaltéré à la fin de la réaction.

Il suffit alors d'une très petite quantité de catalyseur pour transformer rapidement une grande quantité de réactifs.

En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. En biologie, les **enzymes** sont des catalyseurs.







$$A + Cat \rightarrow AC$$
$$AC + B \rightarrow P + Cat$$
$$\overline{A + B \rightarrow P}$$

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :
- **catalyse homogène** : le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide) ;
- **catalyse hétérogène**, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide) ;
- **catalyse enzymatique**, si le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine.

Partie B : Loi des vitesses

I. Vitesses de réaction

VITESSE D'APPARITION D'UN PRODUIT / VITESSE DE DISPARITION D'UN REACTIF

Afin d'étudier l'évolution d'un système chimique, il est utile de pouvoir calculer la vitesse de disparition des réactifs ainsi que la vitesse d'apparition des produits.

Vitesse de disparition d'un réactif :

$$v_{d,réactif} = -\frac{dn_{réactif}}{dt}$$

mol.s^{-1} ; mol ; s

Vitesse d'apparition d'un produit :

$$v_{a,produit} = \frac{dn_{produit}}{dt}$$

mol.s^{-1} ; mol ; s

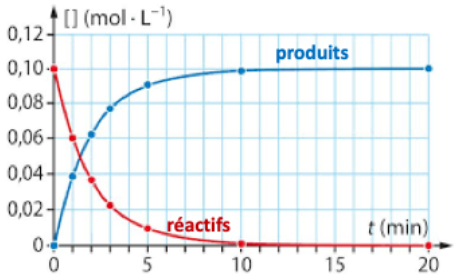
POURQUOI LE SIGNE « - » ?

La quantité de matière d'un réactif diminue avec le temps. Sa variation $\Delta n_{réactif}$ (ou sa variation infinitésimale $dn_{réactif}$) est donc négative.
On ajoute donc un signe « - » pour éviter d'avoir une vitesse négative.

Pour un produit, sa quantité de matière augment avec le temps, donc le problème ne se pose pas.

VITESSE VOLUMIQUE

Plutôt que d'utiliser une vitesse d'apparition de produit ou de disparition de réactif, nous étudierons la vitesse **volumique** d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif dans le cas d'une transformation chimique se déroulant **à volume constant**.



Prenons l'exemple de la transformation chimique dont l'équation de réaction est :

$$A + B \rightarrow C + D$$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif :

$$v_{d,A} = -\frac{1}{V}\cdot\frac{dn_A}{dt} \Leftrightarrow v_{d,A} = -\frac{d\left(\frac{n_A}{V}\right)}{dt} \Rightarrow \boxed{v_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt}}$$

$$v_{d,B} = -\frac{1}{V}\cdot\frac{dn_B}{dt} \Leftrightarrow v_{d,B} = -\frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} \Rightarrow \boxed{v_{d,B} = -\frac{d[B]}{dt}}$$

mol.L^{-1} ; mol.L^{-1}.s^{-1} ; s

Vitesse volumique d'apparition d'un produit :

$$v_{a,C} = +\frac{1}{V}\cdot\frac{dn_C}{dt} \Leftrightarrow v_{a,C} = +\frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt} \Rightarrow \boxed{v_{a,C} = +\frac{d[C]}{dt}}$$

$$v_{a,D} = +\frac{1}{V}\cdot\frac{dn_D}{dt} \Leftrightarrow v_{a,D} = +\frac{d\left(\frac{n_D}{V}\right)}{dt} \Rightarrow \boxed{v_{a,D} = +\frac{d[D]}{dt}}$$

VITESSE VOLUMIQUE

POINT METHODE

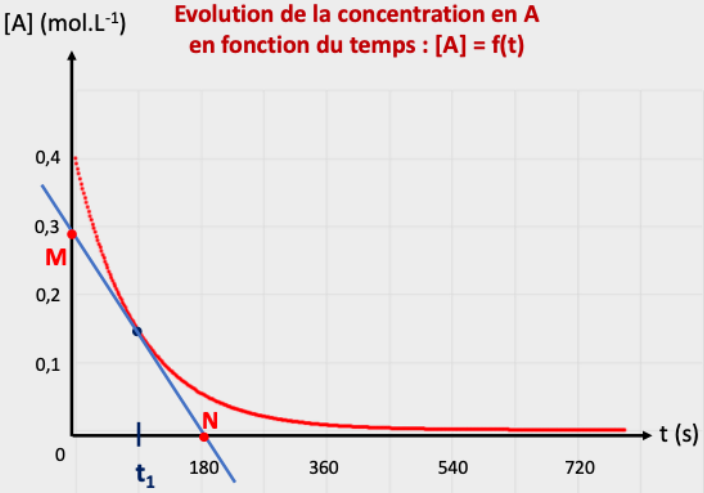
Afin de calculer la vitesse volumique de disparition d'un réactif A (ou d'apparition d'un produit C) à un instant t précis à partir de la courbe [A] =f(t) donnant l'évolution de la concentration en quantité de matière (ou molaire) du réactif A au cours du temps, il faut procéder de la manière suivante :

1. **Tracer la tangente** à la courbe à l'instant t ;
2. **Choisir deux points M et N** de cette tangente dont les coordonnées sont simples
3. La vitesse volumique de disparition du réactif A étant la dérivée de la concentration molaire de A par rapport au temps (au signe près), il correspond donc au **coefficient directeur de la tangente à l'instant t** :

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

$$\Rightarrow \boxed{v_{d,A} = -\frac{[A]_N - [A]_M}{t_N - t_M}}$$

Evolution de la concentration en A en fonction du temps : [A] = f(t)



$$\Rightarrow v_{d,A} = -\frac{0 - 0{,}29}{180 - 0} \Rightarrow v_{d,A} = 1{,}6.10^{-3} mol.L^{-1}.s^{-1}$$

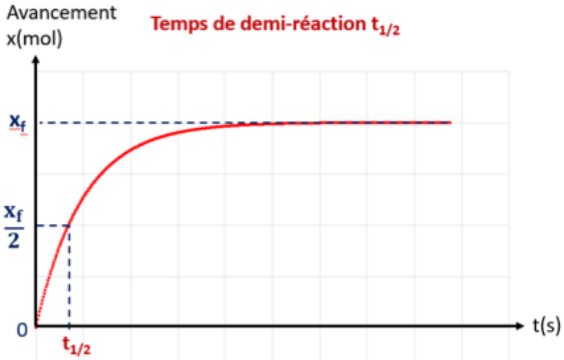
TEMPS DE DEMI-REACTION $t_{1/2}$

Définition

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

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

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

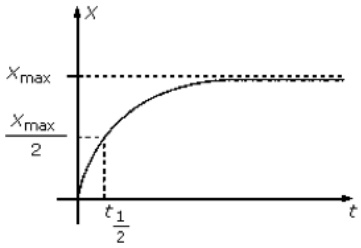


Cas d'une réaction totale :

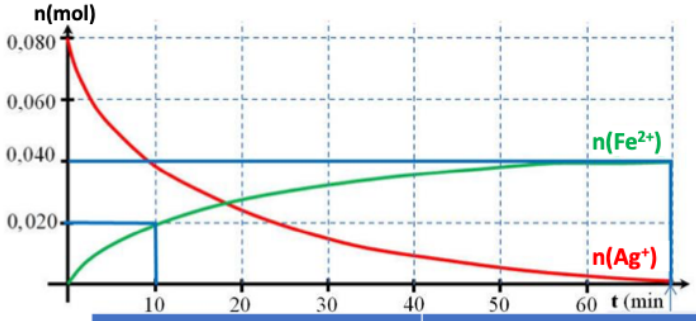
Dans le cas d'une réaction totale, il existe un réactif limitant et l'avancement final de la réaction correspond à son avancement maximal. Dans ce cas, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond à la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant est consommé.

A cet instant, l'avancement $x(t_{1/2})$ est donc :

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



TEMPS DE DEMI-REACTION $t_{1/2}$



Attention !

$$t_{1/2} \neq \frac{t_f}{2}$$

Ici, $t_{1/2} = 10$ min alors que $t_f = 70$min

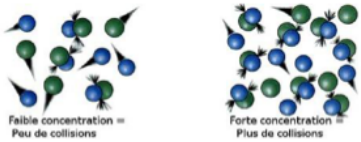
Equation de la réaction :		$2Ag^+_{(aq)}$ +	$Fe_{(s)}$ →	$2Ag_{(s)}$ +	$Fe^{2+}_{(aq)}$
Etat du système	Avancement de la réaction	Quantités de matière présentes dans le système			
Initial	x = 0	$n_i(Ag^+) = 0{,}080$	$n_i(Fe)$	$n_i(Ag) = 0$	$n_i(Fe^{2+}) = 0$
En cours	x	$n(Ag^+) = 0{,}080 - 2x$	$n(Fe) = n_i(Fe) - x$	$n(Ag) = 2x$	$n(Fe^{2+}) = x$
Final	x_{max}	$n_f(Ag^+) = 0{,}080 - 2x_{max}$	$n_f(Fe) = n_i(Fe) - x_{max}$	$n_f(Ag) = 2x_{max}$	$n_f(Fe^{2+}) = x_{max}$
Si le réactif limitant est Ag^+ : $x_{max} = 0{,}040$ mol		$n(Ag^+) = 0{,}000$ mol		$n(Ag) = 0{,}080$ mol	$n(Fe^{2+}) = 0{,}040$ mol

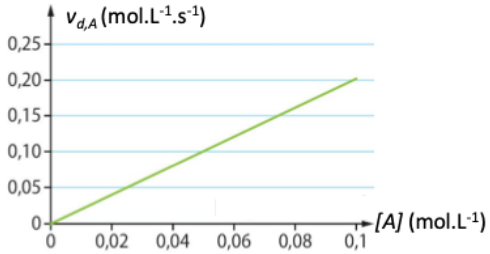
II. Loi d'ordre 1

LOI DE VITESSE D'ORDRE 1

Une transformation chimique obéit à une **loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à un réactif A** si la vitesse volumique de disparition du réactif A est **proportionnelle à la concentration en quantité de matière [A] du réactif A** au cours du temps :

$$v_{d,A} = k.[A]$$





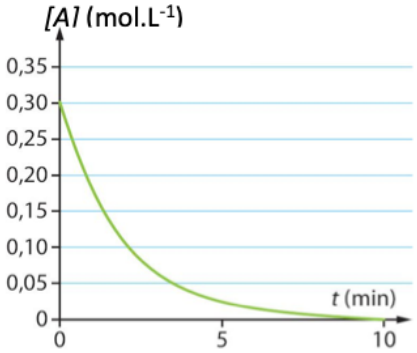
Nous avons donc deux équations :

$$\begin{cases} v_{d,A} = -\dfrac{d[A]}{dt} \\ v_{d,A} = k.[A] \end{cases} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k.[A]$$

La résolution de cette équation donne l'évolution de la concentration en quantité de matière de A :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

La courbe obtenue à l'aide de cette équation est donnée ci-contre :



LOI DE VITESSE D'ORDRE 1

POINT METHODE 1

Afin de démontrer que la vitesse volumique de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, trois méthodes sont envisageables :

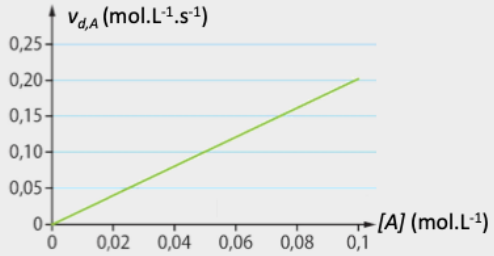
Méthode 1 :

Une transformation chimique obéit à une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à un réactif A si la vitesse volumique de disparition du réactif A est **proportionnelle à la concentration en quantité de matière [A] du réactif A** au cours du temps :

$$\boxed{v_{d,A} = k.\,[A]}$$

On a bien une fonction affine de la forme y = a.x avec :

$$\begin{cases} y = v_{d,A} : \text{sur l'axe des ordonnées} \\ x = [A] : \text{sur l'axe des abscisses} \\ a = k : \text{coefficient directeur (pente ascendante)} \end{cases}$$



Si la vitesse volumique de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, il faut donc **vérifier que la courbe $v_{d,A}$ = f([A]) soit une fonction linéaire** :

- en la traçant sur **papier millimétré** ;
- en la traçant sur un **tableur** : afficher une courbe de tendance en choisissant le mode « linéaire » puis en affichant l'équation de la courbe ainsi que le coefficient de corrélation R^2. Si ce coefficient est proche de 1 (ex : R^2 = 0,998), les points sont bien alignés et la courbe peut effectivement être modélisée par une fonction affine
- Par **régression linéaire** sur une calculatrice graphique (même mode opératoire que sur un tableur)

LOI DE VITESSE D'ORDRE 1

POINT METHODE 2

Afin de démontrer que la vitesse volumique de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, trois méthodes sont envisageables :

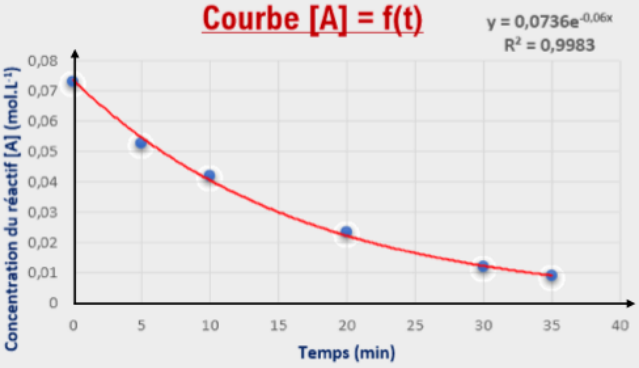
Méthode 2 :

Evolution de la concentration en quantité de matière du réactif A :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

On a une fonction exponentielle de la forme y = a.e^{bx} avec :

$$\begin{cases} y = [A] : \text{sur l'axe des ordonnées} \\ x = t : \text{sur l'axe des abscisses} \\ a = [A]_0 \\ b = -k \end{cases}$$



Si la vitesse volumique de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, il faut donc **vérifier que la courbe [A] = f(t) soit une fonction exponentielle** :

- en la traçant sur un **tableur** : afficher une courbe de tendance en choisissant le mode « exponentiel » puis en affichant l'équation de la courbe ainsi que le coefficient de corrélation R^2. Si ce coefficient est proche de 1 (ex : R^2 = 0,998), les points sont bien alignés et la courbe peut effectivement être modélisée par une fonction affine

LOI DE VITESSE D'ORDRE 1

POINT METHODE 3

Afin de démontrer que la vitesse volumique de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, trois méthodes sont envisageables :

Méthode 3 :

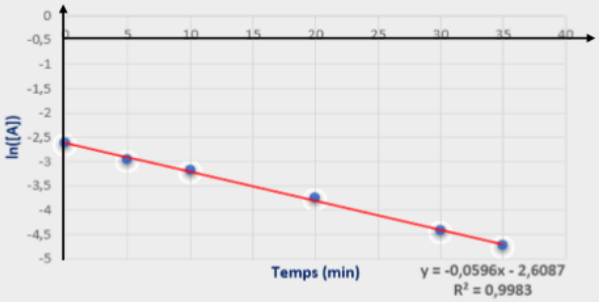
Evolution de la concentration en quantité de matière du réactif A :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln([A]) = \ln\left([A]_0 e^{-kt}\right)$$
$$\Rightarrow \ln([A]) = \ln\left([A]_0\right) + \ln\left(e^{-kt}\right)$$
$$\Rightarrow \ln([A]) = \ln([A]_0) - kt$$
$$\Rightarrow \mathbf{\ln([A]) = -kt + \ln([A]_0)}$$

On a bien une fonction affine de la forme y = a.x + b avec :

$$\begin{cases} y = \ln([A]) : \text{sur l'axe des ordonnées} \\ x = t : \text{sur l'axe des abscisses} \\ a = -k : \text{coefficient directeur (pente descendante)} \\ b = \ln([A]_0) : \text{ordonnée à l'origine} \end{cases}$$

Courbe ln([A]) = f(t)



Si la vitesse volumique de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, il faut donc **vérifier que la courbe ln([A]) = f(t) soit une fonction affine** :

- en la traçant sur **papier millimétré** ;
- en la traçant sur un **tableur** : afficher une courbe de tendance en choisissant le mode « linéaire » puis en affichant l'équation de la courbe ainsi que le coefficient de corrélation R^2. Si ce coefficient est proche de 1 (ex : R^2 = 0,998), les points sont bien alignés et la courbe peut effectivement être modélisée par une fonction affine
- Par **régression linéaire** sur une calculatrice graphique (même mode opératoire que sur un tableur)

COEFFICIENT DIRECTEUR

POINT MATHS

Une fonction affine est une droite d'équation :

$$y = \mathbf{a}.x + \mathbf{b}$$

Coefficient directeur — **ordonnée à l'origine**

L'ordonnée à l'origine est déterminée par la valeur de l'ordonnée pour laquelle la droite coupe l'axe des ordonnées : **b = 3**

Le coefficient directeur est déterminé en choisissant **deux point A et B** de la droite et en calculant le rapport suivant :

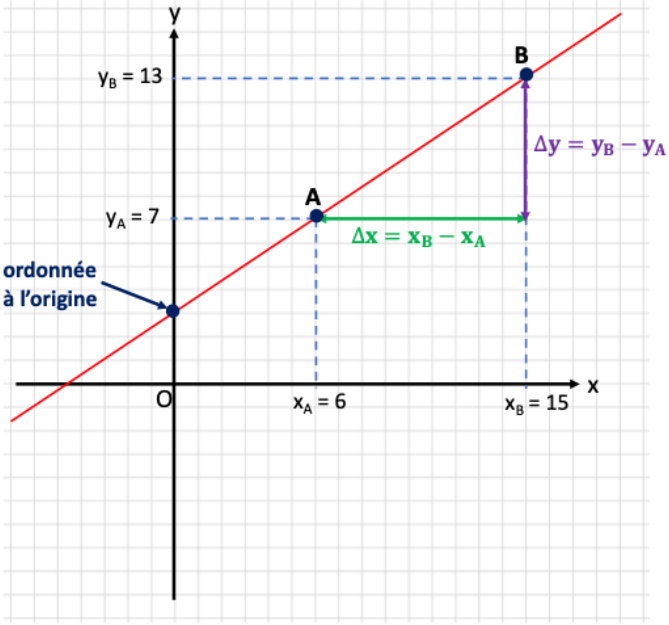
$$\mathbf{a} = \frac{\Delta y}{\Delta x} \Rightarrow \mathbf{a} = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$$

Dans l'exemple ci-contre, on a donc :

$$\mathbf{a} = \frac{13 - 7}{15 - 6} \Rightarrow \mathbf{a} = \frac{2}{3}$$

La droite a donc pour équation :

$$y = \frac{2}{3}.x + 3$$



FONCTIONS LOGARITHME

POINT MATHS

Les fonctions **logarithme décimal (log)** et **logarithme népérien (ln)** sont liés par la relation :

$$\boxed{\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}}$$

De ce fait, ils ont plusieurs propriétés communes qui nous seront utiles en physique-chimie :

$$\ln(a) + \ln(b) = \ln(a.b) \quad \text{ou} \quad \log(a) + \log(b) = \log(a.b)$$
$$\ln(a) - \ln(b) = \ln\left(\frac{a}{b}\right) \quad \text{ou} \quad \log(a) - \log(b) = \log\left(\frac{a}{b}\right)$$
$$x.\ln(a) = \ln(a^x) \quad \text{ou} \quad x.\log(a) = \log(a^x)$$

De plus, la fonction exponentielle est la fonction « inverse » (bijection réciproque) de la fonction logarithme népérien alors que la puissance de 10 est la fonction « inverse » (bijection réciproque) de la fonction logarithme décimale :

$$\ln(e^x) = x \quad \text{et} \quad \log(10^x) = x$$
$$e^{\ln(x)} = x \quad \text{et} \quad 10^{\log(x)} = x$$

EQUATION DIFFERENTIELLE

POINT MATHS

Une équation différentielle est une équation dans laquelle sont regroupées **une fonction (ex : f(x))** et **une ou plusieurs de ses dérivées (ex : f'(x), f''(x), ...)**.

Exemple :

$$f(x) + 2f'(x) - 5f''(x) = 3$$

Dans le cas de la loi de vitesse d'ordre 1 :

Fonction [A]

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A] \quad \text{ou} \quad -[A]'(t) = k.[A]$$

Dérivée de la fonction [A] par rapport au temps

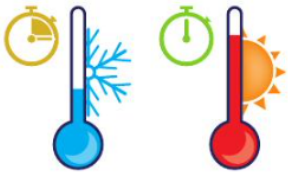
Résolution de l'équation (à revoir plus tard dans l'année) :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A]$$
$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k.dt$$
$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k.dt$$
$$\Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k.dt$$
$$\Rightarrow [\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]} = [-k.t]_0^t$$
$$\Rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -k.t - (-k.0)$$
$$\Rightarrow \ln[A] = -k.t + \ln[A]_0$$
$$\Rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 e^{-k.t}}$$

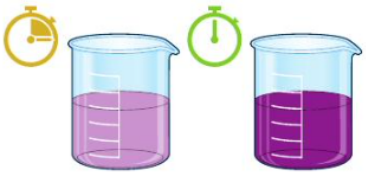
L'essentiel

Les facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques agissent sur la rapidité d'une réaction chimique.



Température du système



Concentration des réactifs

Catalyseur

- **Accélère une réaction chimique** sans être consommé par celle-ci.
- Sa formule n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Homogène

Hétérogène

Enzymatique

La vitesse d'évolution d'un système

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P

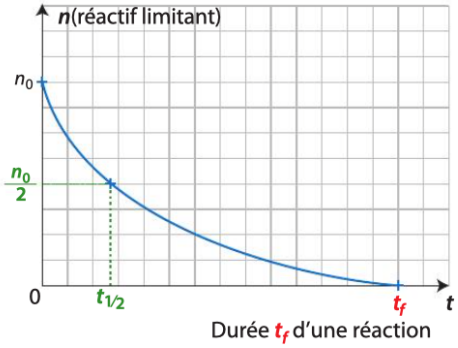
$$v_{app}(P)_t = \frac{d[P]}{dt}$$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif R

$$v_{disp}(R)_t = -\frac{d[R]}{dt}$$

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.



Suivi cinétique d'une réaction chimique

- Par mesure d'une grandeur physique (**absorbance**, **conductivité**, **pression**, **volume**, etc.).
- Par **titrages successifs** de l'une des espèces.

La loi de vitesse d'ordre 1

Lorsque le réactif B est en large excès, la réaction d'équation $aA + bB \rightarrow cC + dD$ est **d'ordre 1 par rapport à A** si :

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale $[A]_0$

Vitesses volumiques proportionnelles à $[A]_t$
$v_{disp}(A)_t = k_1 \times [A]_t$ et $v_{app}(C)_t = k_2 \times [A]_t$

Loi exponentielle :
$[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$