

Chapitre CH 2 : Vitesse de réaction

I Méthodes de suivi temporel d'une transformation chimique.

Pour suivre la cinétique d'une réaction, on peut effectuer des dosages successifs utilisant différentes techniques :

- dosages acido-basique
- dosages redox
- dosages utilisant une courbe d'étalonnage (spectrophotométrie)

TP CH 3 Suivi temporel d'une transformation chimique par titrages successifs.

II Vitesse volumique de réaction

II.a Définition

La vitesse volumique de réaction, exprimée en unité de quantité de matière par unité de temps et de volume, est définie par :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

v : Vitesse volumique de réaction (en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
V : Volume de la solution (en m^3)
dx : Variation de l'avancement (en mol)
dt : Durée de la variation (en s)

Dans la pratique, le volume est le plus souvent exprimé en litres, v est alors exprimé en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour les transformations très lentes, on peut utiliser les unités : $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

II.b Détermination de la vitesse de réaction

II.b.1 Principe

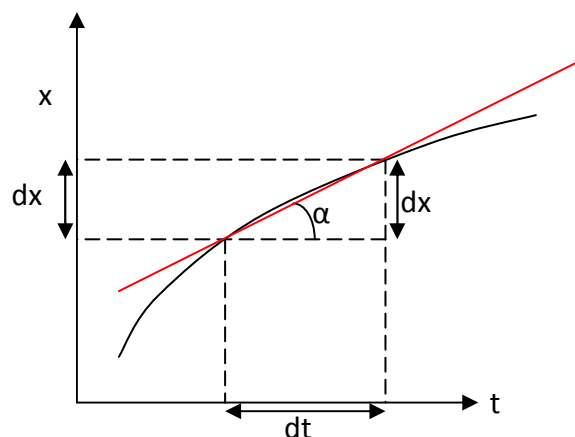
Cette détermination se fait à l'aide du tracé de la courbe $x = f(t)$. Dans la définition de la vitesse de réaction,

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

$\frac{dx}{dt}$ représente le coefficient directeur à un instant t

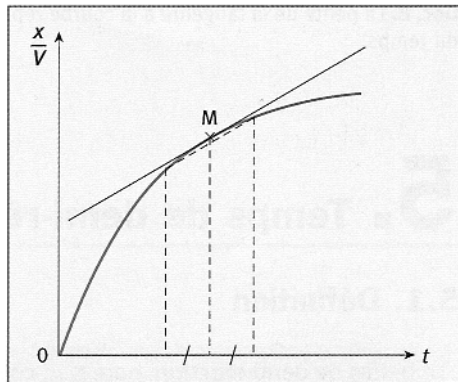
Comme le coefficient directeur est donné aussi par la dérivée, alors $\frac{dx}{dt}$ est la dérivée de la fonction $x(t)$ par rapport au temps t

$\frac{dx}{dt} = x'$ (notation que l'on n'utilisera plus par la suite)

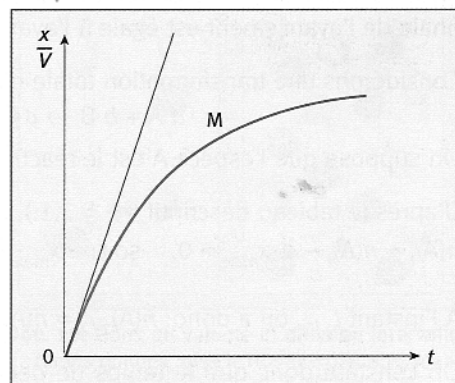


II.b.2 Méthode

- A un instant différent de $t = 0$, on admet que « le coefficient directeur de la tangente est égale au coefficient directeur de la corde correspondante »
- A $t = 0$ s, on trace « au jugé »



Doc. 6. Tracé de la tangente par la méthode de la corde.



Doc. 7. Tracé de la tangente « au jugé ».

II.c Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps.

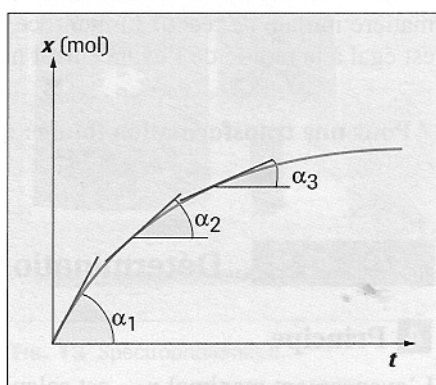


FIG. 8 Lorsque la transformation s'effectue, l'angle α diminue et le coefficient directeur de la tangente diminue.

On observe que la pente de la tangente à la courbe $x=f(t)$ diminue systématiquement au cours du temps. Donc quand la transformation chimique progresse, la vitesse de réaction diminue.

Cela s'explique aisément puisque au cours de la transformation, des réactifs sont consommés, donc leur concentration diminue. Or on a vu précédemment que la vitesse de la transformation chimique dépendait de la concentration initiale en réactifs.

II.d Influence de la concentration initiale des réactifs et de la température sur l'allure de la courbe

II.d.1 La température

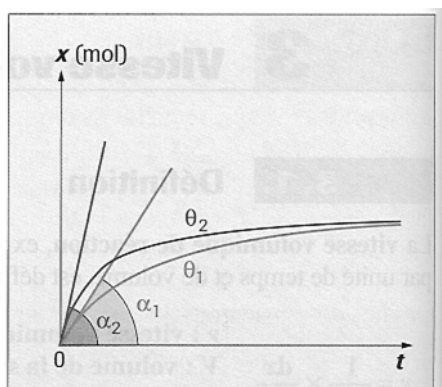


FIG. 9 Influence de la température sur la vitesse de réaction ; $\tan \alpha_2 > \tan \alpha_1$.

Remarque : le programme demande de savoir interpréter l'allure des courbes...

Allure du graphique d'une transformation chimique pour deux températures différentes ($\theta_2 > \theta_1$).

Dans les deux cas, la concentration initiale en réactifs est la même...

On observe que la pente de la tangente est supérieure quand la température est plus élevée donc v est supérieure aussi.

II.d.2 La concentration initiale des réactifs

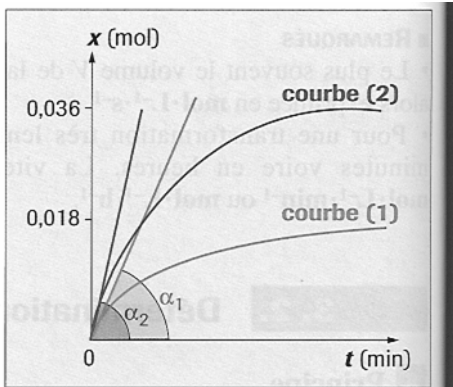


FIG. 10 Influence de la concentration initiale de l'ion peroxodisulfate sur la vitesse de réaction ; $\tan \alpha_2 > \tan \alpha_1$.

Ce n'est plus la concentration au cours du temps mais la concentration initiale qui est étudiée.

Dans les deux cas, la température est la même.

On observe que la pente de la tangente est supérieure quand la concentration initiale d'un des deux réactifs est plus grande (courbe 2) donc v est supérieure aussi.

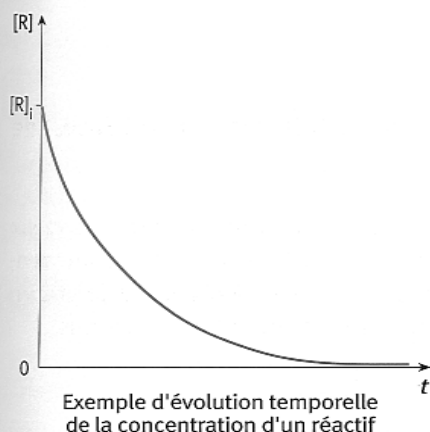
12P 50

III Comment tracer l'avancement à partir de grandeurs mesurables ?

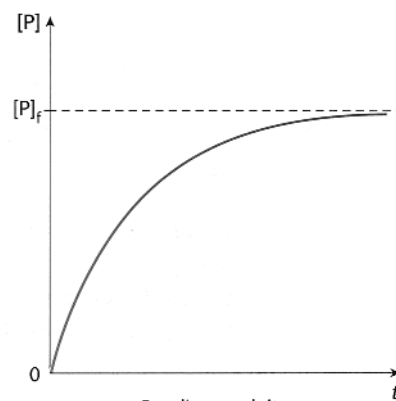
On ne peut pas obtenir directement la valeur de l'avancement, il faut passer par des mesures telles que la pression, la concentration ...

Exemple : exercice **13 P 50**

On pourra donc étudier la vitesse volumique de réaction à partir de graphique donnant des concentrations ou des pressions en fonction du temps



Exemple d'évolution temporelle de la concentration d'un réactif



Cas d'un produit

Allure du graphique pour un réactif et pour un produit de la réaction

IV Temps de $\frac{1}{2}$ réaction

IV.a Définition

Def : Le temps de demi-réaction correspond à la durée nécessaire, à partir de l'instant correspondant à l'état initial du système ($t=0$), pour que l'avancement de la réaction soit parvenu à la moitié de sa valeur finale x_f

Dans le cas d'une transformation totale :

$$\text{Quand } t = t_{1/2} \text{ alors } x = \frac{x_{\max}}{2}$$

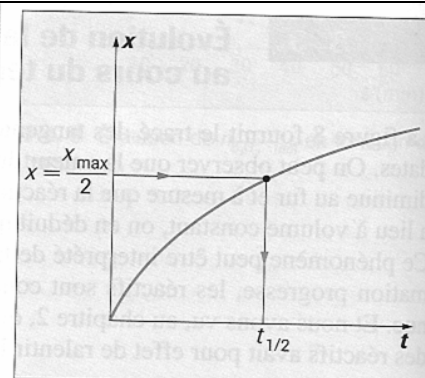


FIG. 11 Méthode de détermination du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

IV.b Détermination de $t_{1/2}$

L'avancement maximal est déterminé à partir du réactif limitant. Une fois cet avancement calculé, il faut déterminer $x = \frac{x_{\max}}{2}$. **14 P 50**

IV.c Intérêt de $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction donne une indication sur la vitesse d'une transformation. Sa valeur détermine le choix de la méthode expérimentale d'étude de la vitesse.

Si $t_{1/2}$ est trop petit, il est impossible de suivre la vitesse par une méthode de titrage. D'autre part, tous les appareils de mesure ont un temps de réponse. Si la transformation est trop rapide, ils ne peuvent suivre l'évolution du système chimique...

Exercices 12(vitesse de réaction sur graphique), 13(lien entre v et concentrations des différentes espèces), 14(temps de demi réaction), 18(v et étude graphique), 22(cinétique et gaz, pression) et 23(étude graphique, v et facteurs cinétiques) p 50 - 53

V Techniques utilisées

La vitesse d'une réaction peut être reliée à la concentration de toute espèce chimique intervenant dans cette réaction. Toute méthode chimique ou physique permettant de déterminer la concentration d'une espèce chimique particulière et suffisamment rapide par rapport à la vitesse d'évolution du système peut donc être utile pour étudier les vitesses de réaction.

V.a Méthode chimique :

Titration : les conditions ont été vues précédemment : totale, spécifique, rapide, trempe si nécessaire.

V.b Méthodes physiques : TP CH 4 : Suivi temporel d'une transformation chimique par SPECTRO

- Conductimétrie (cf 1^{ière})
- pH-métrie
- Mesure de pression dans le cas où un seul gaz apparaît ou disparaît ($PV=nRT \rightarrow P = f(n)$)
- Spectrophotométrie (à une λ donnée) (il faut au préalable faire l'étalonnage $A = f(C)$ pour une λ donnée).

Nous avons vu pendant le TP que l'absorbance A d'une solution, grandeur mesurée par le spectrophotomètre, est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée à condition **que la solution soit suffisamment diluée et pour une longueur d'onde λ donnée.**

Ex. 19 p. 51 - 52 (spectro)

VI Quelle interprétation donner au niveau microscopique ?

VI.a Agitation thermique :

La matière est composée d'entités microscopiques* (atomes, molécules) qui sont animés en permanence d'un mouvement désordonné, appelé agitation thermique (notion vue en seconde).

Comment se manifeste cette agitation ?

- Solides : vibration autour d'une position moyenne : les atomes sont « liés » par liaison ionique ou covalente (montrer modèle moléculaire d'un cristal)
- Liquides : mouvement « de glissement » des molécules les unes % aux autres.
- Gaz : molécules qui s'entrechoquent continuellement (500 m/s dans l'air). (Montrer modèles moléculaires de O_2 et N_2)

*Il est à signaler que le terme « microscopique » n'a pas la même signification en biologie → plutôt « invisible à l'œil nu »

VI.b Condition pour qu'une transformation chimique ait lieu.

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, les réactifs mis en jeu doivent subir au niveau microscopique des chocs **efficaces**. Les chocs sont efficaces lorsque les entités ont une énergie ($\rightarrow$ vitesse car énergie cinétique) suffisante.

La vitesse de réaction dépend de la probabilité qu'un choc efficace ait lieu dans un intervalle de temps donné. Plus cette probabilité est grande et plus la vitesse de réaction est élevée.

- Quand le nombre d'entités chimiques contenues dans un volume donné augmente, la fréquence des chocs augmente et la probabilité d'un choc efficace également. Ainsi, plus la concentration des réactifs est élevée, et plus la vitesse de réaction est grande.
- Lorsqu'on augmente la température d'un système chimique, l'agitation thermique augmente, donc la fréquence des chocs entre entités chimiques également. En outre, la vitesse, donc l'énergie cinétique de ces entités est plus importante, ce qui augmente encore la probabilité de chocs efficaces. Donc plus la température est élevée et plus la réaction est grande.

PS : penser relier à l'oral la vitesse de réaction avec la vitesse de disparition des réactifs et la vitesse d'apparition des produits en expliquant que $v_{\text{disp}} = f(x)$ et $v_{\text{app}} = f(x)$ aussi...