

I) Cinétique chimique et évolution d'un système au cours du temps

1°) Définitions et outils importants en cinétique :

a) Transformations lentes / rapides et nécessité d'un capteur :

Il existe 2 grands types de réaction :

→ Transformations rapides : le temps nécessaire à la réaction est trop grand pour que l'on puisse la suivre à l'œil nu et trop grand devant le temps de réponse d'un capteur.

→ Transformations lentes : le temps de réaction est suffisamment long pour être suivi à l'œil nu et par un capteur.

↳ Exemples : [Diapo n°2/3] + Expérience en direct (+vidéo).

(Maintenant que l'on a vu qualitativement la notion de réactions rapides / lentes, définissons proprement la vitesse d'apparition et de disparition des espèces mises en jeu)

b) Vitesses volumiques d'apparition et de disparition :

Soit une réaction chimique sous la forme $R \rightarrow P$
réactif(s) produit(s)

On peut définir 2 vitesses particulières :

→ Vitesse volumique d'apparition : $v_{app}(P)_t = \frac{d[P]}{dt}$ (mol.L⁻¹.s⁻¹)

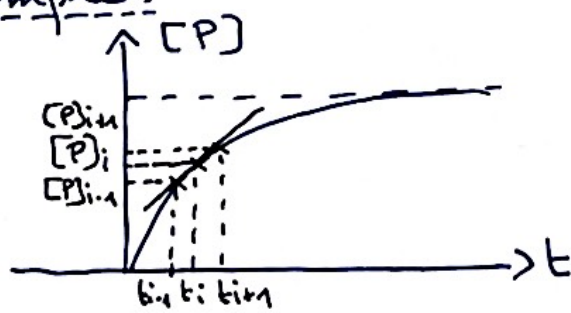
→ Vitesse volumique de disparition : $v_{disp}(R)_t = -\frac{d[R]}{dt}$ (mol.L⁻¹.s⁻¹)

Remarque : "+" ou "-" car $v_{app}/disp$ grandeurs positives

(On comprend l'utilité du capteur pour les réactions lentes car il va permettre de remonter à l'évolution des concentrations via la mesure d'une grandeur physique bien choisie)

Le plus souvent on calculera ces vitesses graphiquement :

↳ Exemple :



$$v_{app}(P)_i = \frac{[P]_{i+1} - [P]_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

(formule analogue à celle vue en mécanique du point)

c) Cas particulier : loi de vitesse d'ordre 1

Soit une réaction sous la forme $aA \rightarrow bB + cC$

On dit que la réaction suit une **loi de vitesse d'ordre 1** si $v_{\text{disp}}(A)(t) = k \times [A](t)$ où k est appelée constante de vitesse en s^{-1} .

On a donc $v_{\text{disp}}(A)(t) = k[A](t) = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0}$

(On a déjà vu plusieurs fois comment résoudre ce genre d'équation différentielle (cf) Électricité, Réactions nucléaires, ...)

On obtient alors $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$.

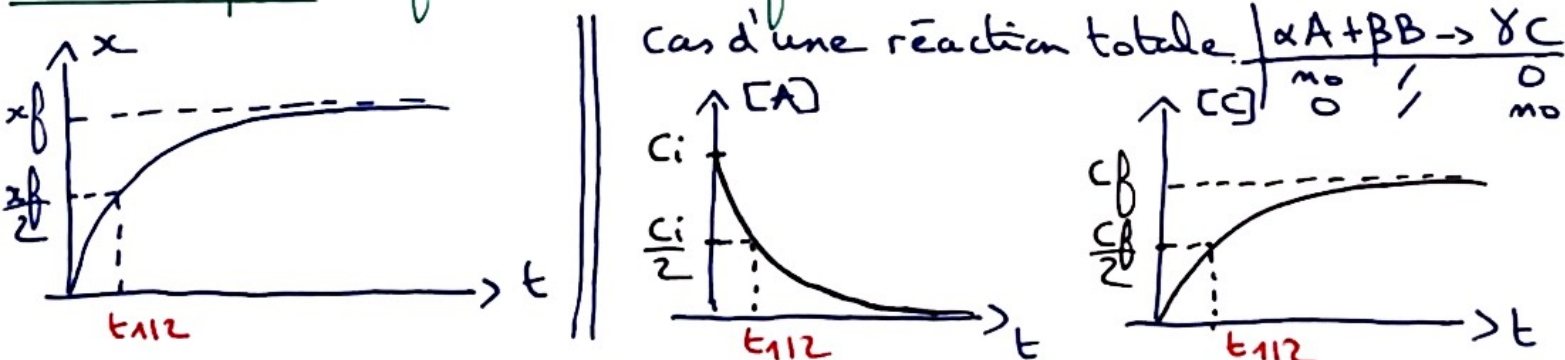
(Ainsi si on veut montrer qu'une réaction est d'ordre 1, soit on montre que $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, soit on montre que la vitesse se met sous la forme $v_{\text{disp}}(A)(t) = k[A](t)$)

(Enfin, un outil simple pour comparer la vitesse de deux réactions lentes est le temps de demi-réaction)

d) Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

C'est le temps qu'il faut pour que l'avancement d'une réaction atteigne la moitié de sa valeur finale $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

Remarque : $x_f \neq x_{\text{max}}$ sauf si réaction totale



* Plus $t_{1/2}$ est petit, plus la réaction est rapide!

Remarque : pour une loi d'ordre 1 on a $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

(On se rend compte que pour utiliser tous ces outils il faut connaître l'évolution de la concentration des espèces au cours du temps $\rightarrow$ Intervenons nous aux lois cinétiques possibles)

2°) Mesure de vitesse et évolution temporelle

a) liste exhaustive de suivi cinétique possible :

[Diapo n°4].

b) Exemple concret vu en TP : suivi conductimétrique

[Diapo n°5 et 6].

(Maintenant que l'on a vu comment caractériser une vitesse de réaction, on peut alors se demander s'il existe des facteurs qui permettent d'accélérer / diminuer la vitesse d'une réaction)

II) Comment influencer la durée d'une réaction ?

1°) Différents facteurs cinétiques

a) Théorie des collisions :

Supposons la réaction $A + B \rightarrow C$. Pour que C soit formé, il faut qu'il y ait une mise en contact / des chocs entre les entités A et B. Chaque collision n'aboutit pas forcément à la création du produit C mais plus les collisions sont importantes, plus on a de chance de le former.

(Ainsi, cherchons les paramètres qui peuvent augmenter ce nombre de choc)

b) Influence de la température :

[Diapo n°7] (Animation)

↳ Plus la température est importante, plus la transformation chimique est rapide (agitation thermique).

c) Influence de la concentration :

[Diapo n°7] (Animation)

↳ Plus la concentration des réactifs est importante, plus la transformation chimique est rapide (plus de chance de provoquer un choc)

2°) Les catalyseurs:

a) Définition d'un catalyseur:

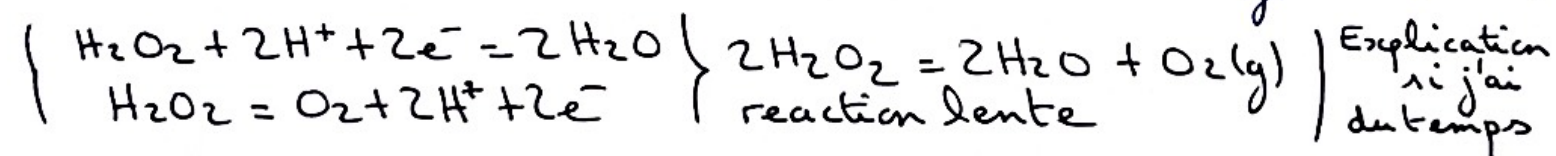
Catalyseur: espèce chimique capable de diminuer la durée d'une réaction.

- Un catalyseur est spécifique à une transformation donnée et il n'intervient pas dans le bilan final de la réaction (consommé puis régénéré)

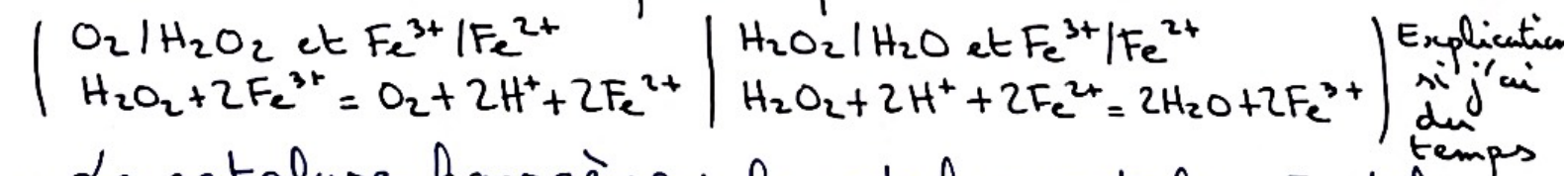
b) Expériences avec plusieurs types de catalyseur:

Expériences en direct: dismutation de l'eau oxygénée.

La réaction étudiée est $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$ [Diapo 8/9].



Avec des ions Fe^{3+} , un bout de platine, un bout de radis on observe une réaction plus rapide.



- la catalyse homogène: le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (gazeuse ou liquide).

Dans notre exemple ici $\underline{\text{R}}$: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ et $\underline{\text{C}}$: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

- la catalyse hétérogène: le catalyseur et les réactifs sont dans des états physiques différents.

Dans notre exemple ici $\underline{\text{R}}$: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ et $\underline{\text{C}}$: $\text{Pt}(\text{s})$.

- la catalyse enzymatique: le catalyseur utilisé est une enzyme (protéine qui accélère les transformations)

Dans notre exemple ici $\underline{\text{R}}$: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ et $\underline{\text{C}}$: Radis.