

Chapitre 7 : Les transformations lentes

Extrait Programme Tspé

Transformations lentes et rapides	- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système
Facteurs cinétiques : Température, concentration des réactifs Catalyse, catalyseur	- Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques. - Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales. - <i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur</i>
Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit Temps de demi-réaction	- 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>Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer une vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.</i>
Loi de vitesse d'ordre 1	- Identifier à partir de données expérimentales si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1. - PYTHON : 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.
Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.	- 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. - Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens. - 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.
Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques	

I- Généralités sur les transformations chimiques

Expérience de cours :

- Dans un bécher A, verser 10 mL d'une solution de sulfate de fer (II) ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) à une concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Dans un bécher B, verser 10 mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(\text{aq})}$ à une concentration $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Ajouter **simultanément** dans chaque bécher 5 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}$) à une concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Voir TP n°1 : Facteurs cinétiques

1- Définitions

Une réaction est rapide lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact. Une réaction est lente lorsqu'elle dure plus de quelques secondes.

Lorsque l'on n'observe plus aucune évolution du système dans le temps, il a atteint son état final, caractérisé par son avancement final x_f .

La durée d'une réaction est la durée nécessaire pour que le système passe de son état initial à son état final.

2- Choix du capteur pour le suivi temporel

La cinétique chimique est l'étude du déroulement temporel des réactions chimiques. On effectue alors un suivi temporel de la réaction en cherchant à connaître à chaque instant l'état du système chimique.

Ce suivi peut être réalisé :

- En dosant une des espèces à des dates connues (c'est la méthode chimique)
- En mesurant à l'aide d'un capteur une grandeur physique qui varie avec la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit :
 - o Si une des espèces chimiques est colorée, on utilise la spectrophotométrie et on mesure l'absorbance.
 - o Si une des espèces chimiques est un gaz, on utilise la pressiométrie et on mesure la pression.
 - o Si une des espèces chimiques est un ion, on utilise la conductimétrie et on mesure la conductivité.

3- Et au niveau microscopique ?

Voir animation sur le lien suivant : <http://www.qcbk.fr/cinetique.php>

Les entités d'un système sont en mouvement incessant, aléatoire et désordonné appelé mouvement brownien.

Elles peuvent entrer en collision et ces chocs peuvent être à l'origine de réactions chimiques.

Pour qu'une réaction ait lieu :

- Les entités constituant les réactifs doivent entrer en collision
- Les chocs doivent être efficaces, c'est-à-dire permettre la formation des produits.

Au moment du choc, les entités doivent posséder une énergie suffisante pour rompre les liaisons existantes (dans les réactifs) et/ou en former de nouvelles (dans les produits).

II- Les facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques sont des paramètres **contrôlables par l'expérimentateur** susceptibles de modifier la durée d'une transformation chimique.

Pour étudier l'influence d'un paramètre sur la durée d'une réaction donnée, on ne fait varier que ce seul paramètre et on maintient les autres constants.

1- Influence de la température

Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la transformation est rapide.

D'un point de vue microscopique, la température est la mesure de l'agitation des molécules.

Lorsque la température augmente, les molécules sont plus agitées : le nombre de chocs entre les réactifs augmente, mais ces chocs sont également plus efficaces.

Applications :

- La réfrigération/congélation des aliments ralentit les transformations chimiques responsables de la dégradation de leur dégradation.
- La combustion dans les moteurs de voiture est une réaction infiniment lente à température ambiante, on la déclenche par une élévation de température. C'est le rôle de l'étincelle jaillissant entre les électrodes des bougies des moteurs.

2- Influence de la concentration des réactifs

Plus les concentrations des réactifs sont élevées, plus la transformation est rapide.

D'un point de vue microscopique, la concentration est la mesure du nombre de molécules dans un volume donné.

Plus les concentrations des réactifs sont élevées, plus la probabilité pour qu'il y ait chocs entre les entités est grande.

Remarque : lorsque l'un des réactifs est solide, plus la surface de contact avec les autres réactifs est grande et plus la transformation est rapide.

Application en autonomie : n°28 p 134

III- Les catalyseurs

Regarder la vidéo suivante : <https://www.youtube.com/watch?v=axffOTFZIH4>

Un catalyseur est une espèce qui accélère (ou oriente) une réaction chimique sans être consommée au cours de celle-ci. Sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction.

Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, la catalyse est dite homogène.

Lorsque le catalyseur et le mélange réactionnel ne sont pas dans la même phase, la catalyse est hétérogène. (Par exemple : un catalyseur solide dans un mélange réactionnel liquide).

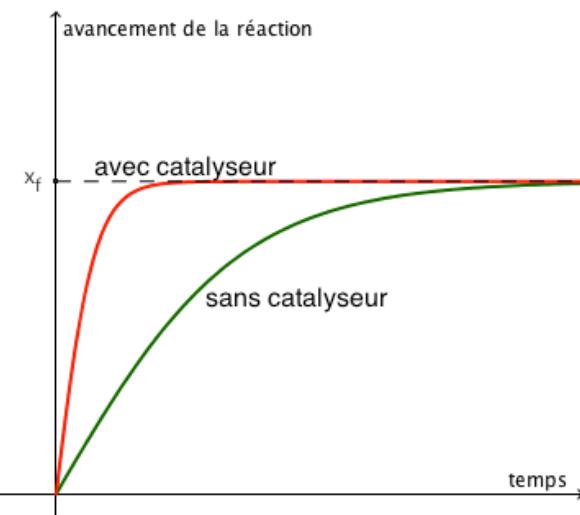
La catalyse est enzymatique si le catalyseur est une enzyme.

Remarques :

- En catalyse hétérogène, la surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction : un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande. (Utilisation sous forme de poudres, mousses ou fils très fins tissés sous forme de toile)
- En catalyse homogène, l'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration est grande. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus.

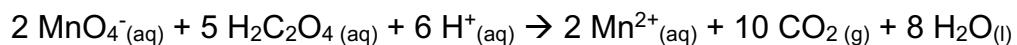
Un catalyseur modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits : la réaction globale, lente est remplacée par plusieurs réactions plus rapides.

Attention ! Le catalyseur, comme les facteurs cinétiques, ne modifie pas l'état final du système.



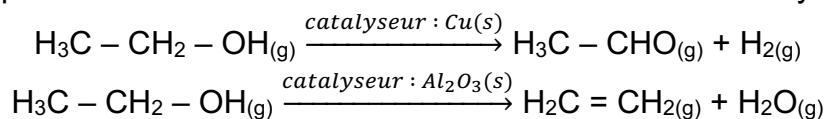
Remarque : Certaines réactions chimiques sont catalysées par un de leurs produits : on dit que ce sont des réactions autocatalytiques.

C'est le cas pour la réaction entre l'acide oxalique et l'ion permanganate, les ions Mn^{2+} étant les catalyseurs :



Selon la nature du catalyseur, un système chimique peut évoluer différemment : on parle de sélectivité du catalyseur.

Exemple : la décomposition à chaud de l'éthanol est différente selon le catalyseur :



Applications : n°29 p 134, n°38 p 135

IV- Étude de la vitesse volumique

Voir TP n°2 : *Suivi cinétique*

1- Définition

La vitesse volumique d'apparition d'un produit (ou de disparition d'un réactif) est liée à l'évolution de la concentration en quantité de matière du produit (ou du réactif) au cours du temps.

Apparition d'un produit :

La vitesse volumique de formation d'un produit P est définie par : $v_f = \frac{d[P](t)}{dt}$

Au cours du temps, la concentration en quantité de matière du produit $[P](t)$ augmente donc la vitesse v_f est bien positive.

Disparition d'un réactif :

La vitesse volumique de disparition d'un réactif R est définie par : $v_d = -\frac{d[R](t)}{dt}$

Au cours du temps, la concentration en quantité de matière $[R](t)$ diminue donc il y a besoin d'un signe « - » afin que la vitesse v_d soit positive.

En pratique, pour trouver la vitesse volumique d'apparition d'un produit à un instant donné, il suffit de calculer le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$ à cet instant.

De même, pour trouver la vitesse volumique de disparition d'un réactif à un instant donné, il suffit de calculer l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R] = f(t)$ à cet instant.

[Application : n°32 p 134](#)

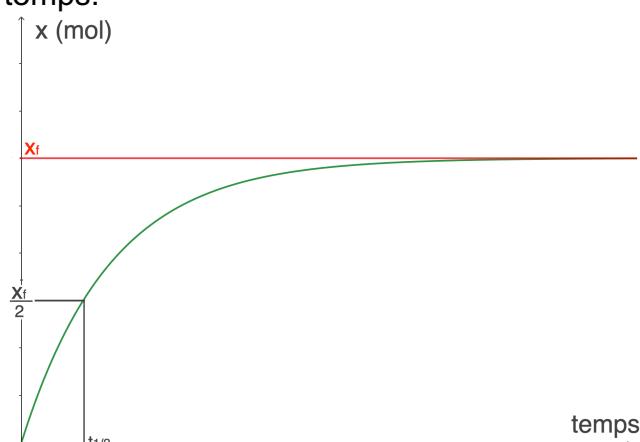
[Application en autonomie : n°31 p 134](#)

2- Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ le temps au bout duquel l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement final x_f : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

ATTENTION : le temps de demi-réaction n'est pas égal à la moitié de la durée de réaction !

Le temps de demi-réaction s'obtient graphiquement à partir de la courbe d'évolution de l'avancement au cours du temps.



Le temps de demi-réaction fournit une échelle de temps caractéristique du système étudié : on considère que celui-ci cesse d'évoluer au bout de six à sept $t_{1/2}$.

Application en autonomie : n°30 p 134

Applications BILAN : n°44 p 136, n°50 p 138

Applications BILAN en autonomie : n°22, 23 et 24 (partie1) p 130-132 (corrigés détaillés), n°37 p 135

3- Loi de vitesse d'ordre 1

Soit une transformation chimique : $A + B \rightarrow C$

La transformation est d'ordre 1 par rapport au réactif A si la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à sa concentration : $v_d = k \times [A](t)$

Dans la relation précédente, k est la constante de vitesse, qui s'exprime en s^{-1} .

Remarques :

- La constante k ne dépend que de la température.
- En reprenant la définition de la vitesse volumique de disparition v_d , on peut écrire :

$$v_d = -\frac{d[A](t)}{dt} = k \times [A](t)$$

Soit : $\frac{d[A](t)}{dt} + k \times [A](t) = 0$

C'est ce qu'on appelle une équation différentielle d'ordre 1.

La solution d'une telle équation est décrite par une fonction exponentielle :

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

Nous étudierons les solutions de ces équations dans un chapitre ultérieur.

Application en autonomie (à faire pendant les révisions de fin d'année) : n°24 partie 2 p 132 (corrigé détaillé manuel)

Exercice type bac à faire en DM : n°61 p 142

V- Le mécanisme réactionnel

1- Les actes élémentaires

Au niveau microscopique, une transformation chimique peut être vue comme une réorganisation de la matière. Soit par exemple, la transformation $A - A + B - B \rightarrow 2 A - B$.

Afin que cette transformation ait lieu, il faut d'abord rompre les deux liaisons dans les molécules A_2 et B_2 , puis former les deux liaisons $A - B$.

Un acte élémentaire est un événement à l'échelle microscopique qui se traduit par un choc entre deux entités. Lors de cette rencontre, des liaisons se brisent, d'autres se forment et de nouvelles espèces chimiques apparaissent.

La transformation chimique, souvent complexe est décomposée en une succession d'actes élémentaires appelée mécanisme réactionnel.

Le mécanisme réactionnel fait apparaître des entités particulières :

- Les intermédiaires réactionnels sont des entités formées lors d'une des étapes du mécanisme puis complètement consommés dans une autre.
- Les catalyseurs sont apportés (souvent au début du mécanisme réactionnel) au système chimique, consommés, et régénérés lors d'une autre étape du mécanisme.

Applications :

1) Identifier l'intermédiaire réactionnel dans le mécanisme suivant :

- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
- $\text{C}_4\text{H}_9^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

2) Synthèse du phosgène

Le phosgène $\text{COCl}_2(\text{g})$ est synthétisé par un mécanisme en quatre étapes qui fait intervenir une espèce instable $\text{Cl}^\bullet(\text{g})$, espèce dite radicalaire.

- $2 \text{Cl}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet(\text{g})$
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}^\bullet(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}(\text{g})$
- $\text{COCl}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g}) + \text{Cl}^\bullet(\text{g})$
- $2 \text{Cl}^\bullet(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

- a. Y-a-t-il un catalyseur ou non ?
- b. Y-a-t-il des intermédiaires réactionnels ? Si oui lesquels ?
- c. Quelle est l'équation bilan ?

3) On étudie une transformation dont le mécanisme réactionnel est donné ci-dessous :

- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8\text{I}^{3-}(\text{aq})$
- $\text{S}_2\text{O}_8\text{I}^{3-}(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$

- a. Combien d'actes élémentaires composent le mécanisme réactionnel ?
- b. Citer un intermédiaire réactionnel.
- c. Retrouver l'équation de la réaction ci-dessus à l'aide du mécanisme réactionnel.

Application : n°53 p 139

2- Le mécanisme d'une réaction catalysée

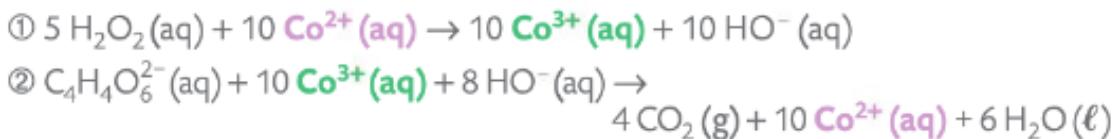
La présence d'un catalyseur accélère la transformation chimique en modifiant le mécanisme réactionnel : elle augmente généralement le nombre d'étapes du mécanisme. Ainsi, le catalyseur a pour effet de remplacer une étape d'un mécanisme par une succession d'étapes plus rapides.

Exemple : Expérience prof : réaction entre les ions tartrate et l'eau oxygénée.

On considère la réaction lente entre les ions tartrate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$ et le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ selon l'équation :



Cette transformation est catalysée par les ions cobalt Co^{2+} suivant le mécanisme réactionnel suivant :



Les ions Co^{2+} sont de couleur rose et les ions Co^{3+} sont de couleur verte.

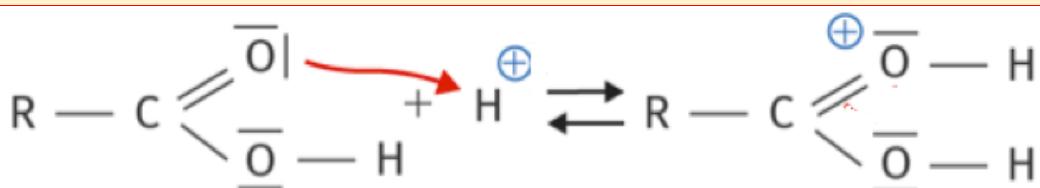
Au cours de la réaction, la solution passe de la couleur rose à la couleur verte, puis à nouveau à la couleur rose.

3- Le formalisme de la flèche courbe

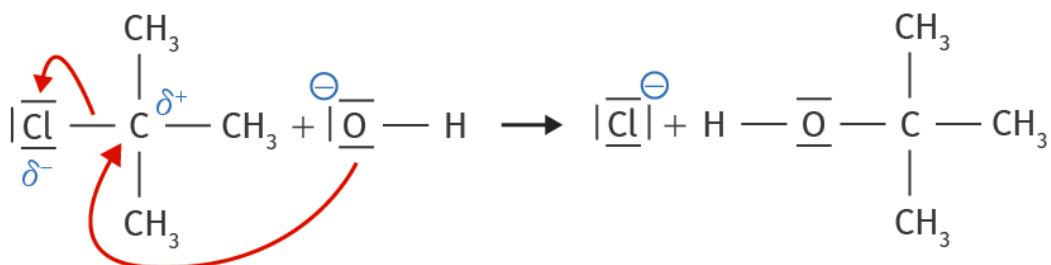
Lorsque dans une liaison covalente, il y a une différence d'électronégativité entre les atomes engagés, alors la liaison est polarisée. L'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative δ^- et l'atome le moins électronégatif porte une charge partielle positive δ^+ .

- Un site accepteur de doublet d'électrons est un atome présentant un défaut d'électrons, c'est-à-dire une charge partielle positive ou une charge entière positive.
- Un site donneur de doublet d'électrons est : un atome possédant un excès d'électrons, c'est-à-dire une charge partielle négative ou une charge entière négative. Cela peut être une liaison multiple ou un atome portant un doublet non liant.

Lors d'un acte élémentaire, afin de modéliser la rupture ou la formation d'une liaison, on utilise le formalisme de la flèche courbe. Il symbolise le mouvement de doublets d'électrons depuis un site donneur vers un site accepteur.



Application : Expliquer le sens des flèches courbes ci-dessous.



Applications : n°36 p 134, n°54 p 139, n°55 p 139 et n°56 p 139

Application en autonomie : n°35 p 134

Activité sur les mécanismes réactionnels