

RESUME – CINETIQUE - Classe concernée : TS

Prérequis : réactions d'oxydoréduction et de précipitation, dosages rédox (1^{ère} S)

Introduction

Nous avons vu en seconde et en en 1^{ère} beaucoup de réactions chimiques. Ces dernières étaient généralement des réactions instantanées. Mais est ce vrai pour toutes les réactions ? Beaucoup ne le sont pas. Par exemple : la formation de rouille est-elle un processus instantané ? Non, fort heureusement. La transformation du carbone diamant en carbone graphite est-elle instantanée ? Non !!!... Processus infiniment lent, les diamants sont donc bien éternels alors qu'ils ne le devraient pas ! Au cours de ce montage, nous allons mettre en évidence la notion de vitesse de réaction, puis nous allons réaliser un suivi spectrophotométrique de cette vitesse. Comme il est parfois souhaitable soit d'accélérer une réaction (par exemple une synthèse industrielle, le temps c'est de l'argent !) soit de ralentir une réaction (l'oxydation d'aliments que l'on cherche à conserver), soit même d'empêcher une réaction (le coup de grisou dans une mine de charbon : $\text{CH}_4 + \text{O}_2$), nous nous intéresserons ensuite aux paramètres qui ont une influence sur la vitesse de réaction. Ces paramètres sont appelés facteurs cinétiques.

I. Réactions rapides et réactions lentes

I.1 Réaction instantanée

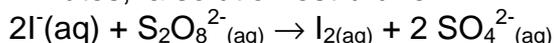
Précipité de chlorure d'argent

En bécher.

Solution de nitrate d'argent ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). On ajoute du chlorure de sodium ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). Précipité blanc instantané. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$

I.2 Réaction lente

Dans un bécher : 20 mL de KI ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) + 20 mL de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). Au bout de 3 minutes, la solution est brune.

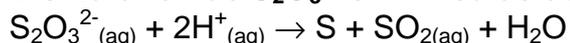


II. Facteurs cinétiques

II.1 Influence de la concentration des réactifs

TS Bordas Galiléo p.42 – (100 manip n°75 ou Souil T 1 p.186)

Dismutation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide



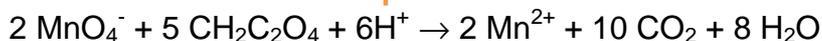
Pour que ce soit + visuel pour le jury, on peut faire cette expérience au rétroprojecteur en mettant sous le bécher un papier blanc avec une croix. Pour chaque bécher, on démarre le chronomètre au moment où on verse l'acide (penser à homogénéiser la solution) et on l'arrête quand la croix disparaît.

Observations : Au bout de quelques instants, la solution prend un aspect bleuté, puis la coloration devient jaune et le mélange perd sa transparence.

Interprétation : le soufre apparaît en suspension sous forme de fines particules solides. Celles-ci diffusent de la lumière, préférentiellement les radiations dont les longueurs d'ondes correspondent au bleu. Lorsque la quantité de soufre produit est suffisamment importante, le mélange perd sa transparence et sa coloration devient jaune, couleur du soufre dans les conditions d'observation.

II.2 Influence de la température

Livre TS Bordas Galiléo p.29



On lance l'expérience à température ambiante et à 40°C (les réactifs utilisés sont chauffés séparément à 40°C au bain marie avant de commencer la réaction)

On peut essayer de démarrer les 2 expériences en même temps en versant le dernier réactif ($\text{CH}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en même temps.

Rq : la température augmente la vitesse de réaction uniquement dans le cas de réactions endothermiques. Pour les réactions exothermiques, c'est l'inverse.

II.3 Applications

Déclenchement d'une réaction infiniment lente : on peut faire l'expérience du mélange tonnant $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$. On déclenche la réaction en élevant la température en un point du mélange à l'aide d'une flamme.

Blocage d'une réaction, on peut citer le principe de la trempe, du congélateur

III. Expression mathématique de la vitesse volumique de réaction. Suivi temporel d'une transformation par spectrophotométrie.

Accompagnement TS obligatoire doc A3 ou 100 manip n°79

III.1 Définition de la vitesse volumique de réaction

Il est intéressant de suivre l'évolution des quantités de matière au cours du temps.

En classe, On commence d'abord par réaliser un dosage pour suivre la transformation. On trace l'évolution des quantités de matière des réactifs, puis des produits au cours du temps, et on termine par tracer l'avancement en fonction du temps.

On définit ensuite la vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ avec x : avancement.

v en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Ensuite, on introduit la spectrophotométrie comme méthode de suivi d'une transformation lente. Attention, il ne faut pas balancer comme cette technique car c'est la première fois qu'ils la voient (si on n'a pas le temps de le faire le jour de l'oral, au moins resituer les choses dans leur contexte).

III.2 Suivi spectrophotométrique.

On fait la manip avec $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (cf 100 manip pour le protocole)

Temps d'acquisition = 6 minutes... il faut meubler...

Tracer

- $A=f(t)$
- $[\text{I}_2(\text{aq})]=f(t)$ si on visualise l'asymptote horizontale, on peut calculer $t_{1/2}$.
- $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]=f(t)$ on peut calculer $t_{1/2}$ pour une concentration $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})]_0$ divisée par 2. Faire remarquer que si on augmente la vitesse de la réaction, on aura une tangente à l'origine + pentue.
- Et les vitesses

Cette manipulation permet de visualiser la vitesse de réaction. On montre que la vitesse de réaction est donnée par la pente à la courbe $A = f(t)$ (car l'absorbance est proportionnelle à la concentration en I_2 formé) et que cette vitesse diminue quand la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ diminue conformément à l'étude faite en II.

Conclusion

Nous disposons à présent d'un outil mathématique de mesure de la vitesse de réaction. Pour suivre l'évolution d'une vitesse de réaction nous avons aujourd'hui choisi d'utiliser un spectrophotomètre, mais cela suppose que l'un des corps formé ou détruit soit coloré et faiblement. Il existe d'autres méthodes de suivi : par dosages d'échantillons prélevés auxquels on fait subir une trempe, par conductimétrie,... On réalisera en TP ces autres suivis.

Comme en chimie industrielle le paramètre temps de réaction est un paramètre essentiel pour des raisons comme nous l'avons dit dans l'introduction de coût financier, on fait appel industriellement et au laboratoire à un autre facteur cinétique très important : le catalyseur. L'étude de la catalyse fera l'objet d'une étude spécifique en fin d'année car à elle seule cette dernière revêt une importance considérable et fait l'objet de nombreuses recherches.

BIBLIO

- Accompagnement TS
- livre TS Bordas galiléo
- Souil T1
- 100 Manip T1 « générale et analytique »