

Cinétique chimique

À l'instar des explosions, certaines transformations sont très rapides, et d'autres très lentes, comme la formation de la rouille par exemple.

Alors, qu'est-ce qu'une transformation lente pour le chimiste ?

Propriété

L'œil étant l'instrument de mesure de la vitesse pour le chimiste, une transformation chimique est considérée comme rapide pour une durée inférieure à une seconde.

I Facteurs influençant la vitesse d'une transformation chimique

i. Les concentrations

Définition

L'augmentation de la concentration de l'un des réactifs (au moins) augmente la vitesse de la transformation.

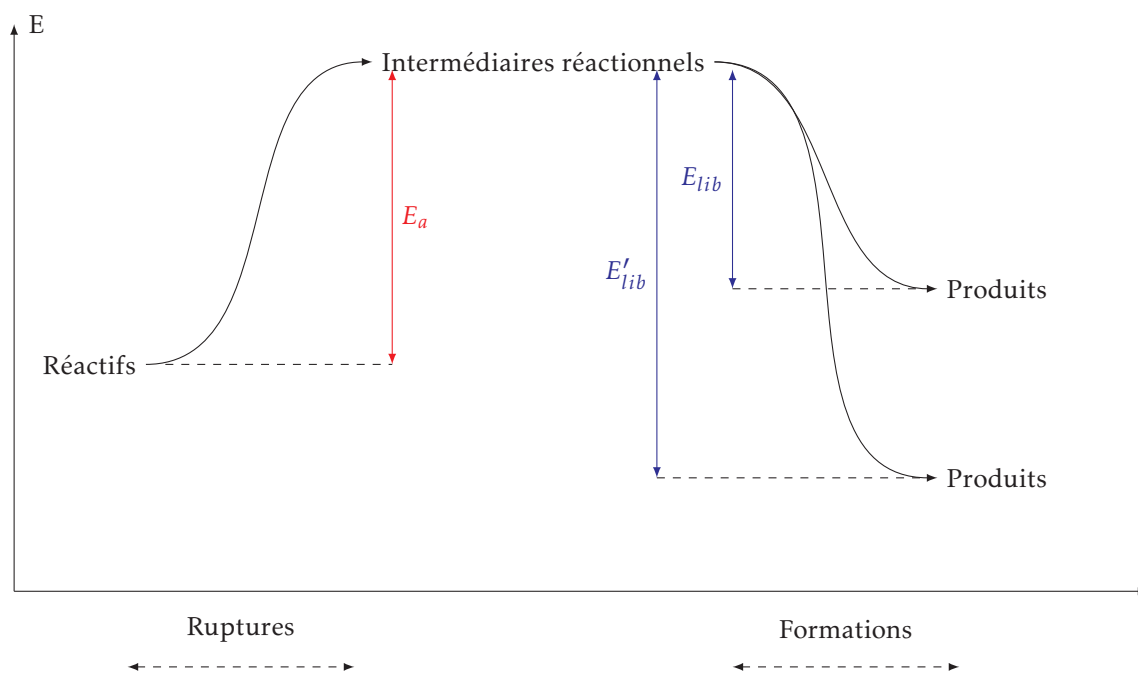
En effet, plus concentrés, les réactifs sont plus proches les uns des autres et ont davantage de probabilité de rencontres efficaces.

ii. La température.

Sous l'action de l'agitation thermique, les réactifs se heurtent. Si l'énergie cinétique est suffisante, des liaisons chimiques peuvent être rompues, et d'autres liaisons peuvent alors apparaître.

Définition

Plus la température augmente, plus l'énergie microscopique des réactifs augmente et donc la probabilité de chocs efficaces aussi : la transformation est donc plus rapide.



Le diagramme énergétique ci-dessus montre que les réactifs doivent posséder une énergie minimale dite énergie d'activation (E_a) pour rompre des liaisons.
La formation des nouvelles liaisons libère de l'énergie (E_{lib}).

- Si $E_{lib} < E_a$ la transformation est dite endoénergétique (ou endothermique).
- Si $E'_{lib} > E_a$ la transformation est dite exoénergétique (ou exothermique).

iii. Le solvant

Propriété

Tout soluté dissous dans un solvant est solvaté par ce dernier : c'est-à-dire que les molécules du soluté (réactif) sont entourées par les molécules du solvant (très souvent par des liaisons hydrogène).

Cette solvation ne facilite pas les rencontres entre réactifs.

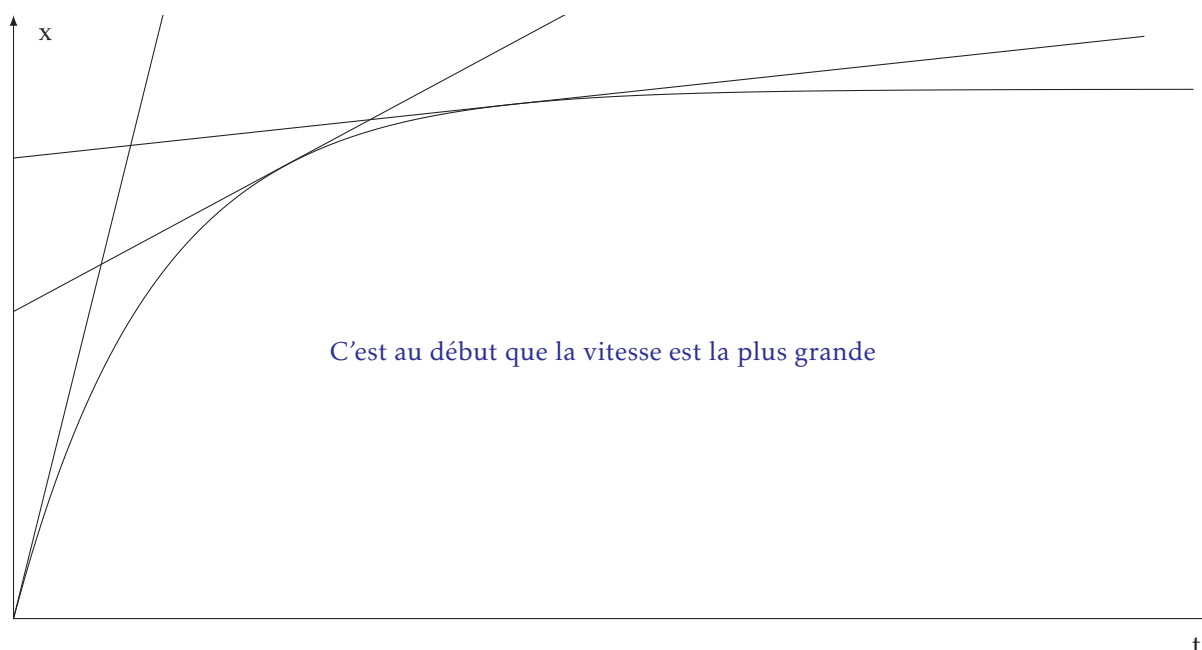
Plus la solvation est importante, plus les rencontres efficaces se font rares et la vitesse de la transformation diminue. Le choix du solvant a donc une grande importance.

II Introduction à la notion de vitesse

Lors d'une transformation chimique totale, l'avancement évolue de $x_0 = 0$ à x_M .

En général, la vitesse de la transformation diminue au cours du temps : en effet, les concentrations des réactifs diminuent au fur et à mesure de l'évolution du système... jusqu'à ne plus évoluer du tout (donc vitesse nulle).

L'évolution de l'avancement a souvent l'allure suivante :



La pente de la tangente à la courbe à une date donnée représente la vitesse de la transformation. Et elle diminue au cours du temps, puisque les concentrations des réactifs diminuent...

III Travaux pratiques : oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène

L'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène est une transformation lente. À part le diiode, toutes les espèces chimiques sont incolores. Cette transformation peut donc être suivie par spectrophotométrie.

On mesure donc l'absorbance en fonction du temps.

L'équation de la réaction (lente mais totale) est :

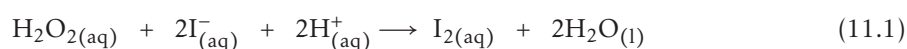


Tableau d'avancement :

n (mol)	H_2O_2	I^-	H^+	I_2	H_2O
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	Excès	0	Excès
En cours	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - 2x$	Excès	x	Excès
EF	$C_1 V_1 - x_f = 0$	$C_2 V_2 - 2x_f$	Excès	x_f	Excès

Dans cet exemple, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est réactif limitant, mais ce n'est pas une obligation.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l [I_2]$$

où :

- l'absorbance A est sans unité.
- ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
- l est la longueur de solution traversée exprimée en m.
- $[I_2]$ est la concentration de l'espèce chimique absorbante exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le coefficient d'absorption molaire ϵ dépend de l'espèce chimique absorbante, de la longueur d'onde choisie ainsi que de la température.

L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration de l'espèce :

$$A = k[I_2] \quad (11.2)$$

où le coefficient de proportionnalité k s'exprime en $L \cdot mol^{-1}$.

Quel lien existe-t-il entre l'absorbance A et l'avancement x ?

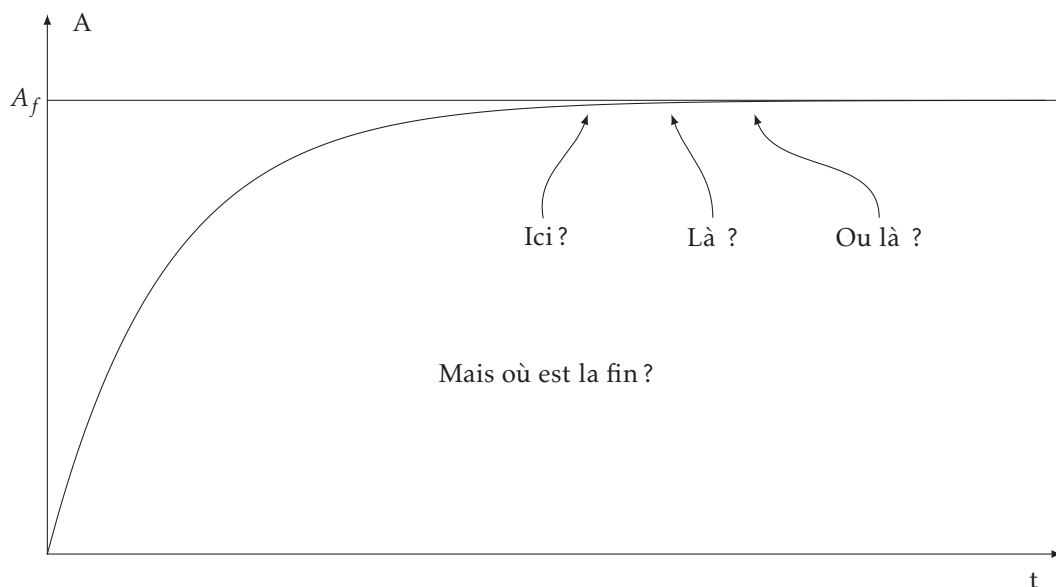
Par définition, la concentration en diiode s'écrit : $[I_2] = \frac{n(I_2)_t}{V_{total}}$

Or, d'après le tableau d'avancement : $n(I_2)_t = x$.

De plus, $[I_2] = \frac{A}{k}$

k est déterminé expérimentalement en mesurant l'absorbance A_0 d'une solution de diiode de concentration C_0 bien connue par : $k = \frac{A_0}{C_0}$.

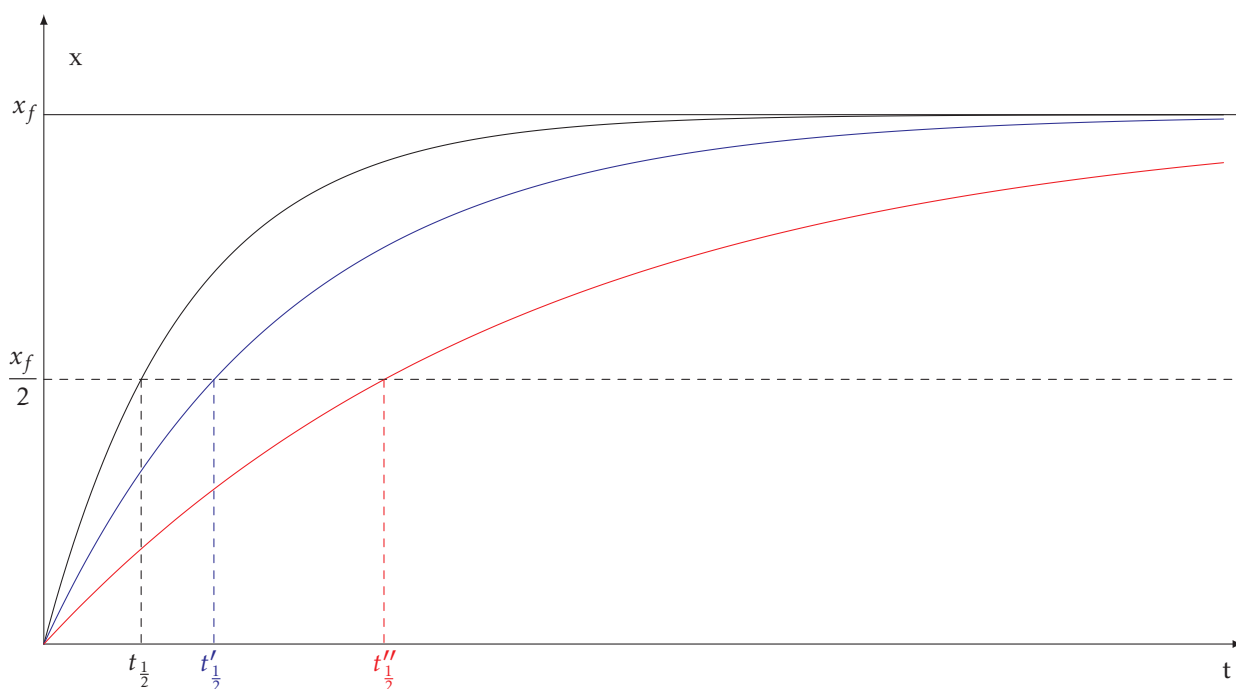
Comme le diiode est un produit de la transformation, l'absorbance augmente au cours du temps :



En général, il est difficile de repérer la fin d'une transformation chimique.

Mais, la fin de la transformation n'est pas indispensable pour comparer les vitesses de plusieurs réactions entre elles ! Certaines dates sont très faciles à déterminer avec précision.

IV Temps de demi-réaction



Définition

On appelle temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ la durée au bout de laquelle la moitié de l'avancement final est atteint.

Pour le déterminer :

- repérer $\frac{x_f}{2}$
- tracer la droite $x = \frac{x_f}{2}$
- le point d'intersection de cette droite avec la courbe de l'avancement $x = f(t)$ a pour abscisse $t_{\frac{1}{2}}$

La courbe précédente montre que les trois systèmes chimiques, ayant le même avancement final x_f , ont des durées de demi-réaction différentes...