

Chapitre TF3 : Cinétique chimique

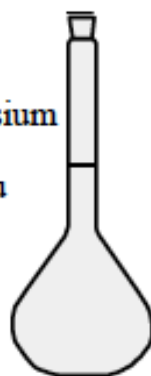


expérience de l'horloge bleue

Solution A :

0,25 g d'iodate de potassium

KIO_3 dans 150 mL d'eau



Solution B :

0,1 g de sulfite de sodium Na_2SO_3
dans 150 mL d'eau

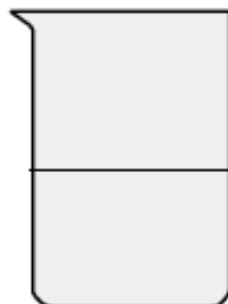
0,5 cm³ d'acide sulfurique 3 mol.L⁻¹ et
quelques gouttes de thiodène



BECHER 1

75 cm³ de A

75 cm³ de B

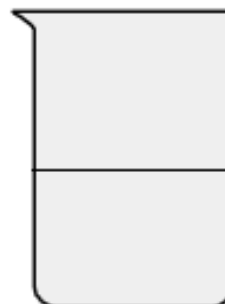


BECHER 2

75 cm³ de A

50 cm³ de B

25 cm³ d'eau



Solution A :

0,25 g d'iodate de potassium
 KIO_3 dans 150 mL d'eau



Solution B :

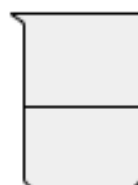
0,1 g de sulfite de sodium Na_2SO_3
dans 150 mL d'eau
0,5 cm³ d'acide sulfurique 3 mol.L⁻¹ et
quelques gouttes de thiodène



BECHER 1

75 cm³ de A

75 cm³ de B

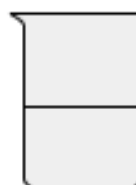


BECHER 2

75 cm³ de A

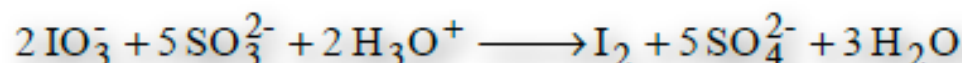
50 cm³ de B

25 cm³ d'eau

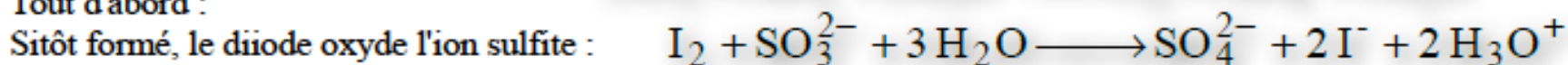


Réactions en jeu :

Tout d'abord :

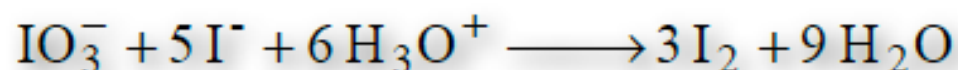


Sitôt formé, le diiode oxyde l'ion sulfite :



Il n'y a pas de diiode dans le milieu pendant le déroulement de cette phase.

Lorsque tout le sulfite de sodium a été consommé, alors il y a formation de diiode ; ce dernier forme un complexe diiode-thiodène qui donne la couleur bleue à la solution :



Dans le bécher B, la concentration du sulfite de sodium est plus faible, la solution est plus diluée : la vitesse des premières réactions est plus faible : c'est ce qui explique le retard de l'apparition de la couleur bleue dans ce bécher.

Réaction oscillante de Briggs-Rauscher

Préparation Solution 1 :

4,3 g d'iodate de potassium KIO_3 dans 80 mL d'eau + 0,45 mL d'acide sulfurique concentré.

Compléter avec de l'eau jusqu'à 100 mL.

Préparation Solution 2:

1,56 g d'acide malonique + 0,34g de sulfate de manganèse monohydraté.

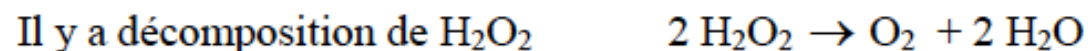
Dissoudre le tout dans 100 mL d'eau.

Préparation Solution 3:

40 mL d'eau oxygénée à 30%. Compléter avec de l'eau jusqu'à 100 mL.

Réaction oscillante de Briggs-Rauscher

La transformation chimique est visible, l'évolution semble complexe, pourtant la réaction associée a été présentée par une équation très simple :

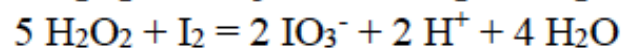
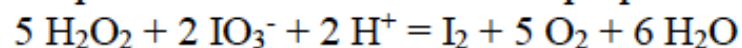


Mais que se passe-t-il au juste ?

En quoi consiste, concrètement, au niveau moléculaire, une transformation chimique ?

La réaction avance, inexorablement, mais selon deux chemins qui l'emportent alternativement l'un sur l'autre. L'un de ces deux chemins passe par la formation de diiode I_2 , l'autre par sa consommation...

On pourrait résumer tout cela en proposant :



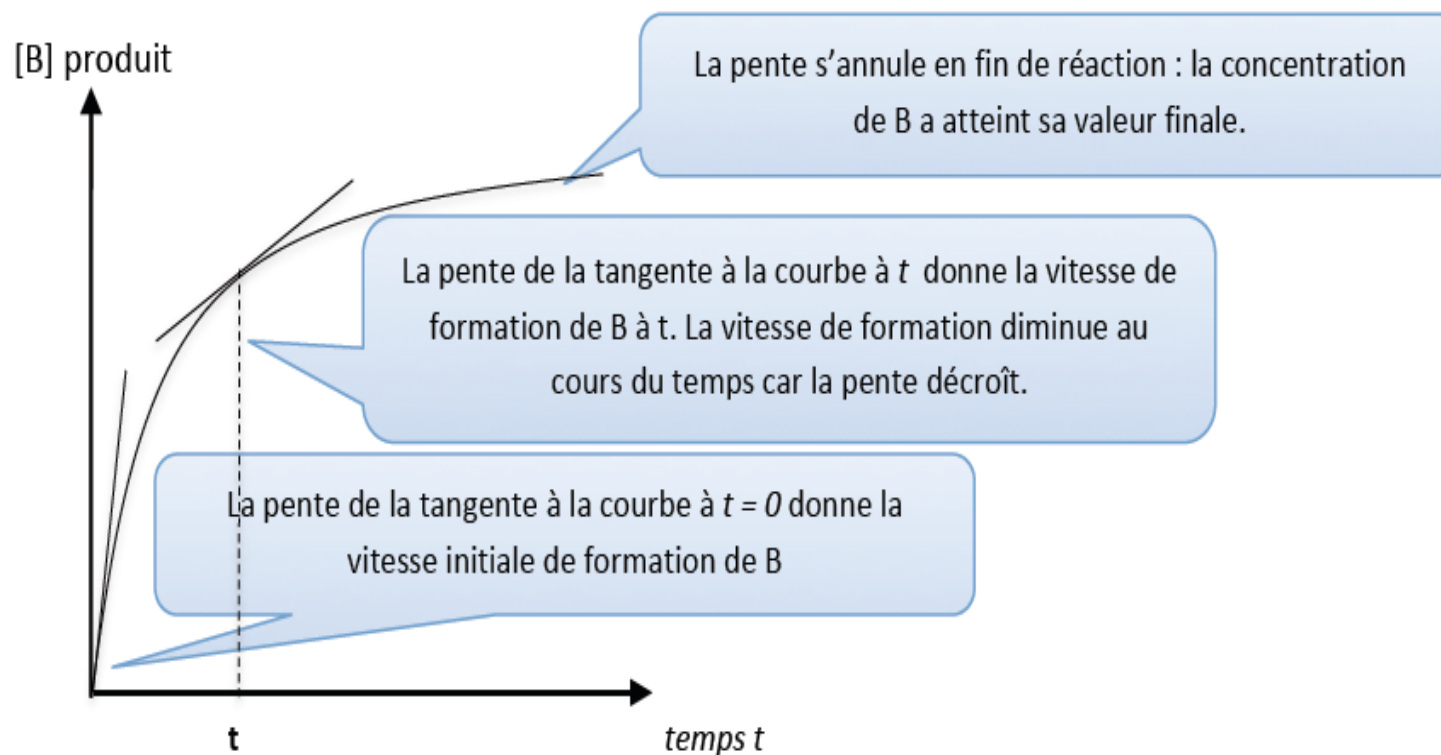
Réaction oscillante de Briggs-Rauscher

Bilan d'une réaction chimique à l'échelle macroscopique : **somme d'un grand nombre de réactions élémentaires à l'échelle microscopique.**

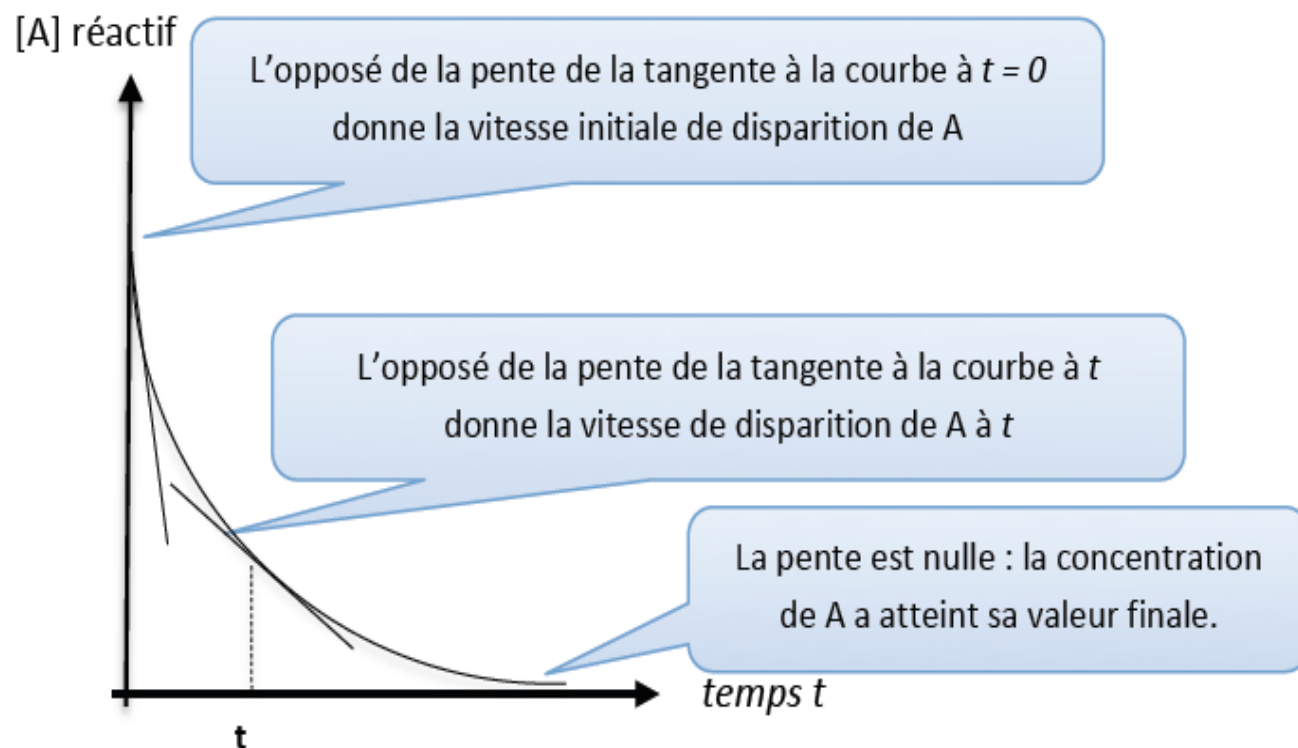
Celles-ci mettent en jeu des intermédiaires qui sont successivement créés, puis détruits.

- Dans la plupart des réactions chimiques, les concentrations de ces espèces dépendent du temps de façon monotone.
- Une réaction oscillante est une réaction au cours de laquelle les concentrations de certains composés augmentent, puis diminuent alternativement, pendant une certaine durée, entre deux limites.
 - La réaction peut s'accompagner d'une modification plus ou moins périodique de certaines propriétés du mélange comme la couleur, l'absorbance ou le potentiel redox moyen. Certains systèmes présentent une périodicité temporelle remarquablement stable et se comportent comme de véritables horloges chimiques.

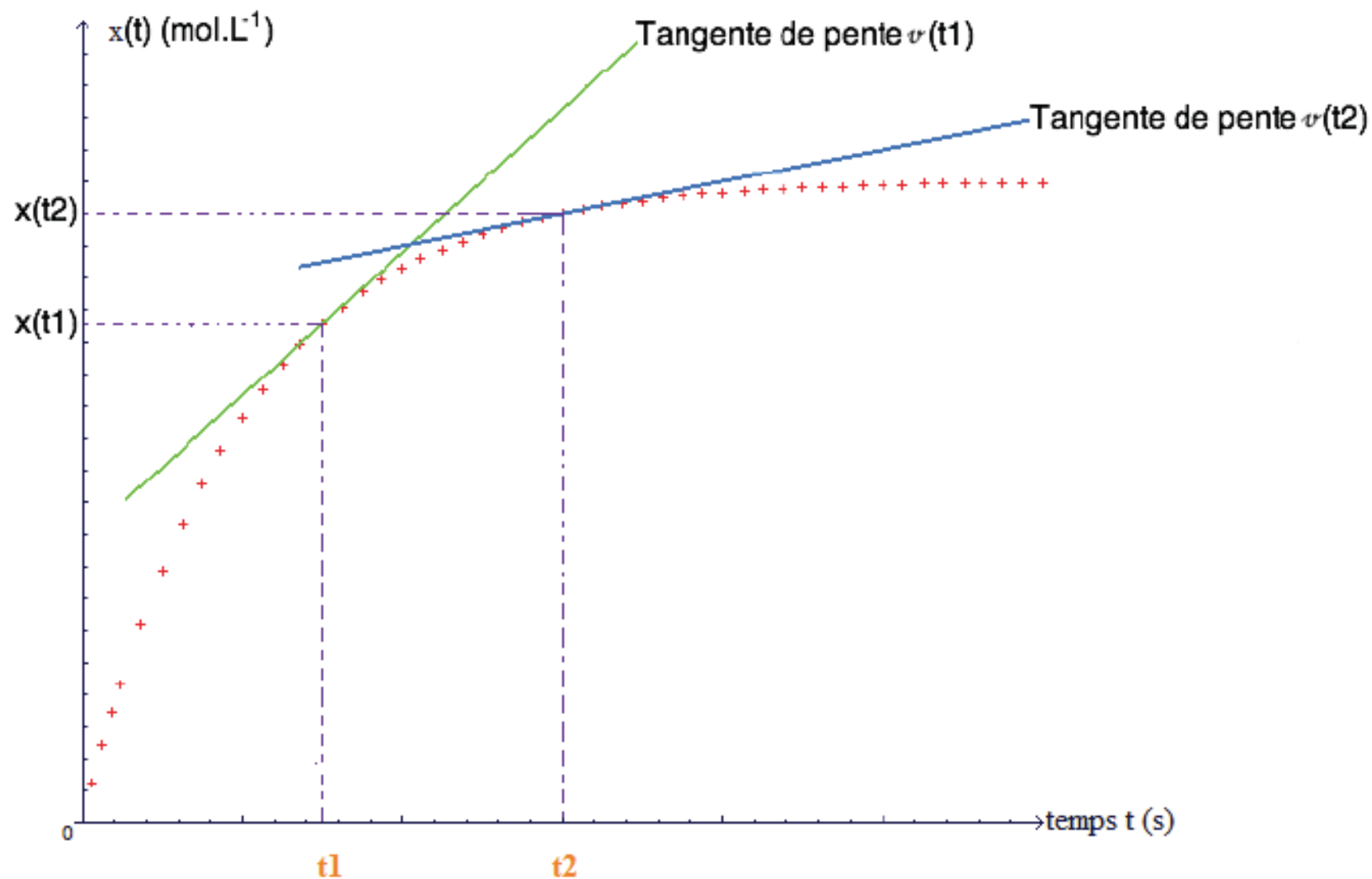
Vitesses volumiques de formation, de disparition



Vitesses volumiques de formation, de disparition



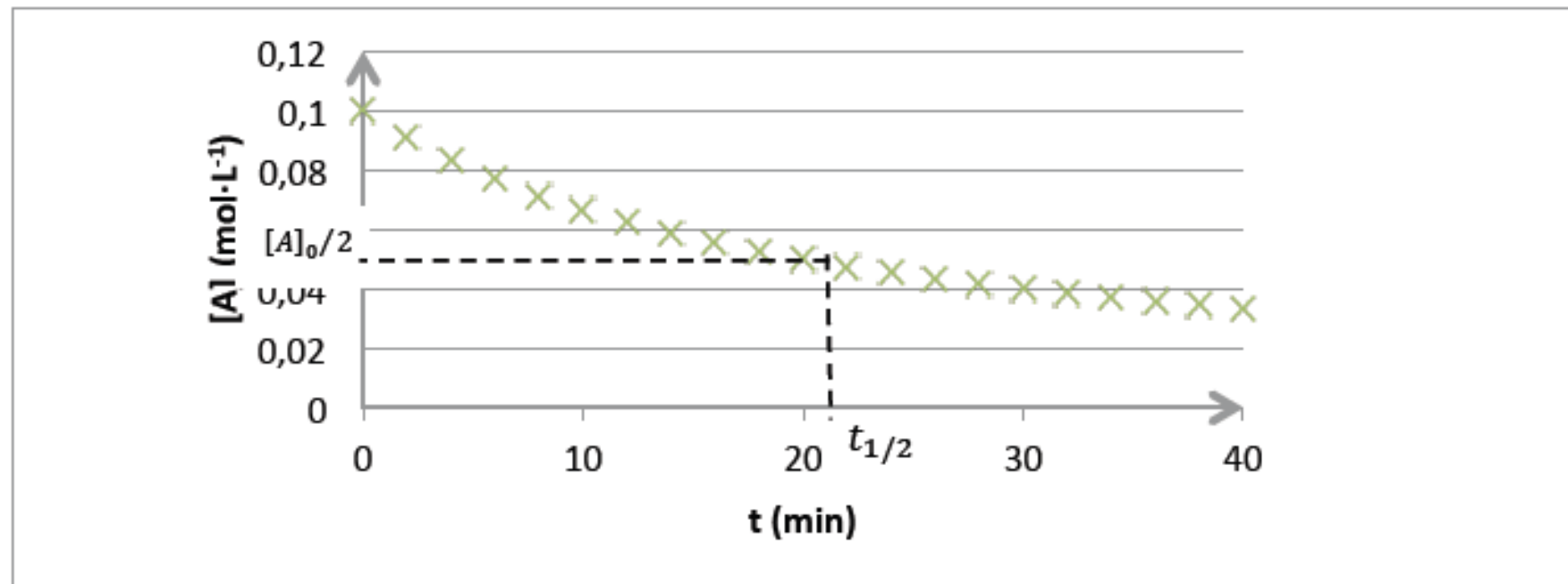
Vitesse volumique de réaction

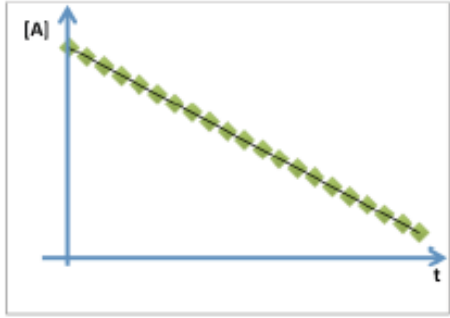
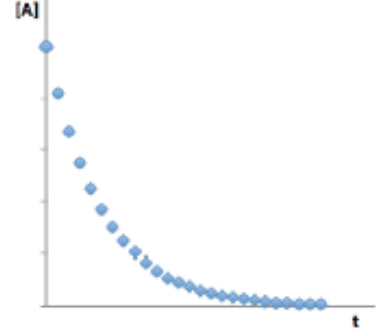
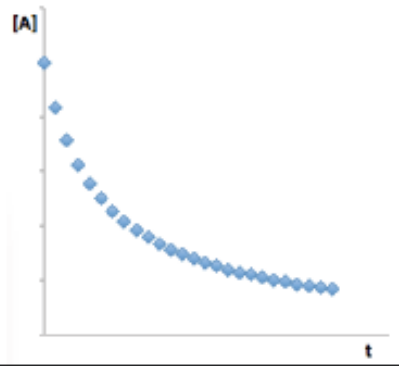
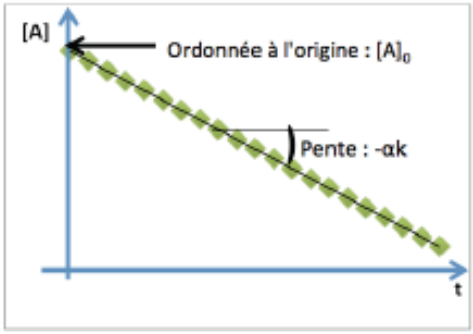
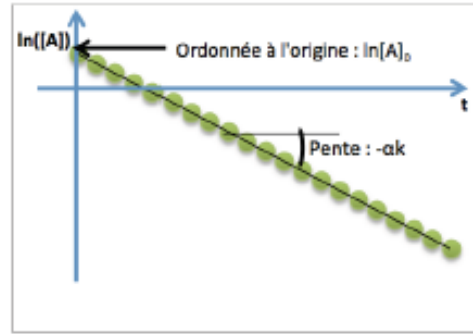
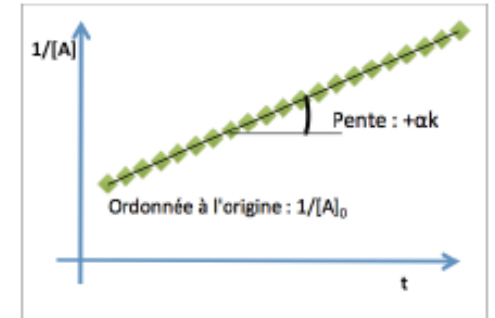


Réaction chimique	Loi de vitesse expérimentale	Ordre partiel par Ordre global de la réaction		
$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} = 2 \text{HI}_{(g)}$	$v = k.[\text{H}_2][\text{I}_2]$	H_2 1	I_2 1	2
$2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{NO}_{2(g)}$	$v = k.[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	NO 2	O_2 1	3
$\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} = \text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{(g)}$	$v = k.[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$	CH_3CHO 3/2		3/2
$\text{Cl}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Cl}_2\text{CO}_{(g)}$	$v = k.[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$	Cl_2 3/2	CO 1	5/2
$t\text{BuCl} + \text{HO}^- = t\text{BuOH} + \text{Cl}^-$	$v = k.[t\text{BuCl}]$	$t\text{BuCl}$ 1	HO^- 0	1

Rem : tBu représente le groupe *tertiobutyle* : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

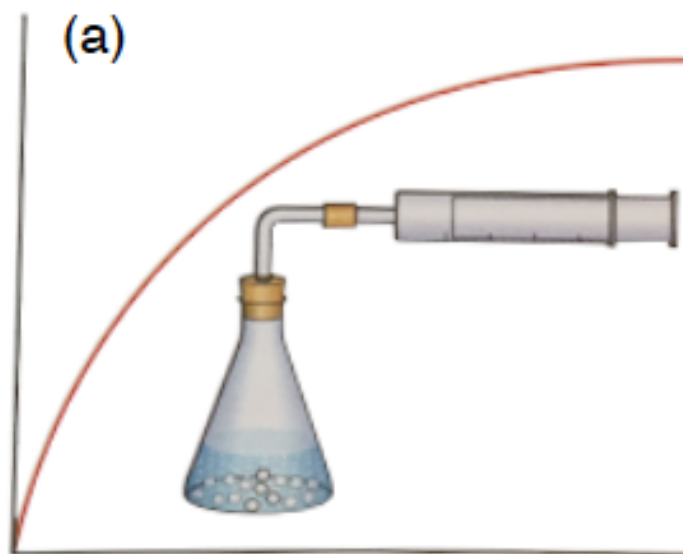
Temps de demi-réaction



Ordre q	0	1	2
$v(t)$ $= -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]_t}{dt}$ $= \dots$	k	$k[A]_t$	$k[A]_t^2$
Unité de k	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \dots$)	s^{-1} (ou $\text{min}^{-1} \dots$)	$\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1} \dots$)
Expression de $[A]_t$ obtenue par intégration	$[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$ 	$[A]_t = [A]_0 \exp(-\alpha k t)$ 	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t \Leftrightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 \alpha k t}$ 
Expression linéarisée	$[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha k t$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$
On obtient une droite en traçant...	$[A]_t = f(t)$ 	$\ln[A]_t = f(t)$ 	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ 
$t_{1/2}$	$[A]_0 / 2\alpha k$	$\ln 2 / \alpha k$	$1 / ([A]_0 \alpha k)$

volume
de
CO₂

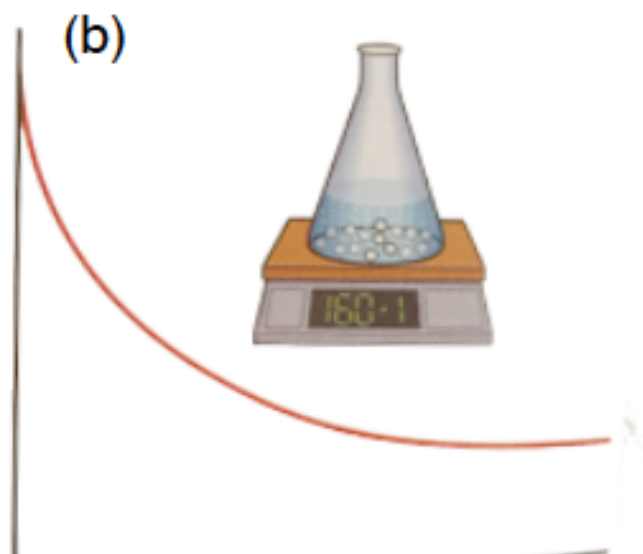
(a)



temps

masse
du
mélange
et du
récipient

(b)



temps



Conduc



comment
accéder à
[A] ?

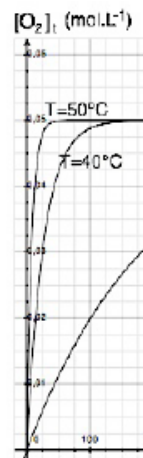


A - Mise en

On considère

On réalise tr

température:



Interprétation

Remarque : t

optimale de l



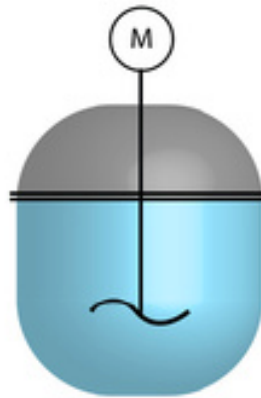
IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

un **réacteur** est un appareillage dans lequel se déroule une **transformation chimique** : des **réactifs** sont transformés en **produits**



IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

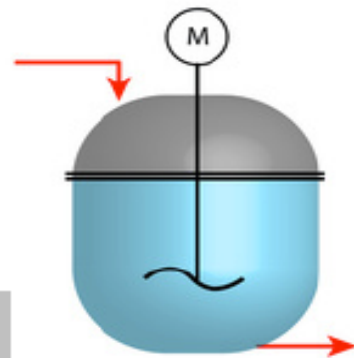
réacteur fermé : les réactifs sont introduits et on laisse le système évoluer.



IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

réacteur ouvert : les réactifs sont introduits tandis que les produits sont soustraits en même temps. L'agitation est parfaite : les conditions à l'intérieur du réacteur sont celles observées en sortie

Réacteur
Continu
ouvert
Parfaitement
Agité



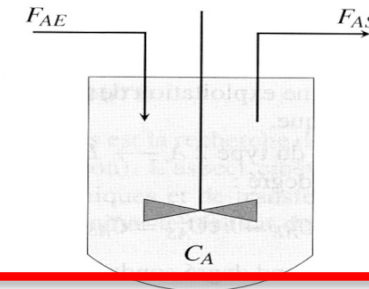
IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

1. Définitions

Deux types de réacteurs ouverts:

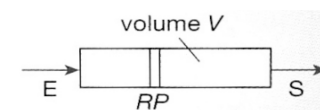
Le RCPA : Réacteur Continu Parfaitement Agité

- Agitation convenable donc **composition uniforme dans tout le réacteur**
- La concentration d'une espèce en sortie du réacteur sera considérée comme égale à la concentration DANS le réacteur



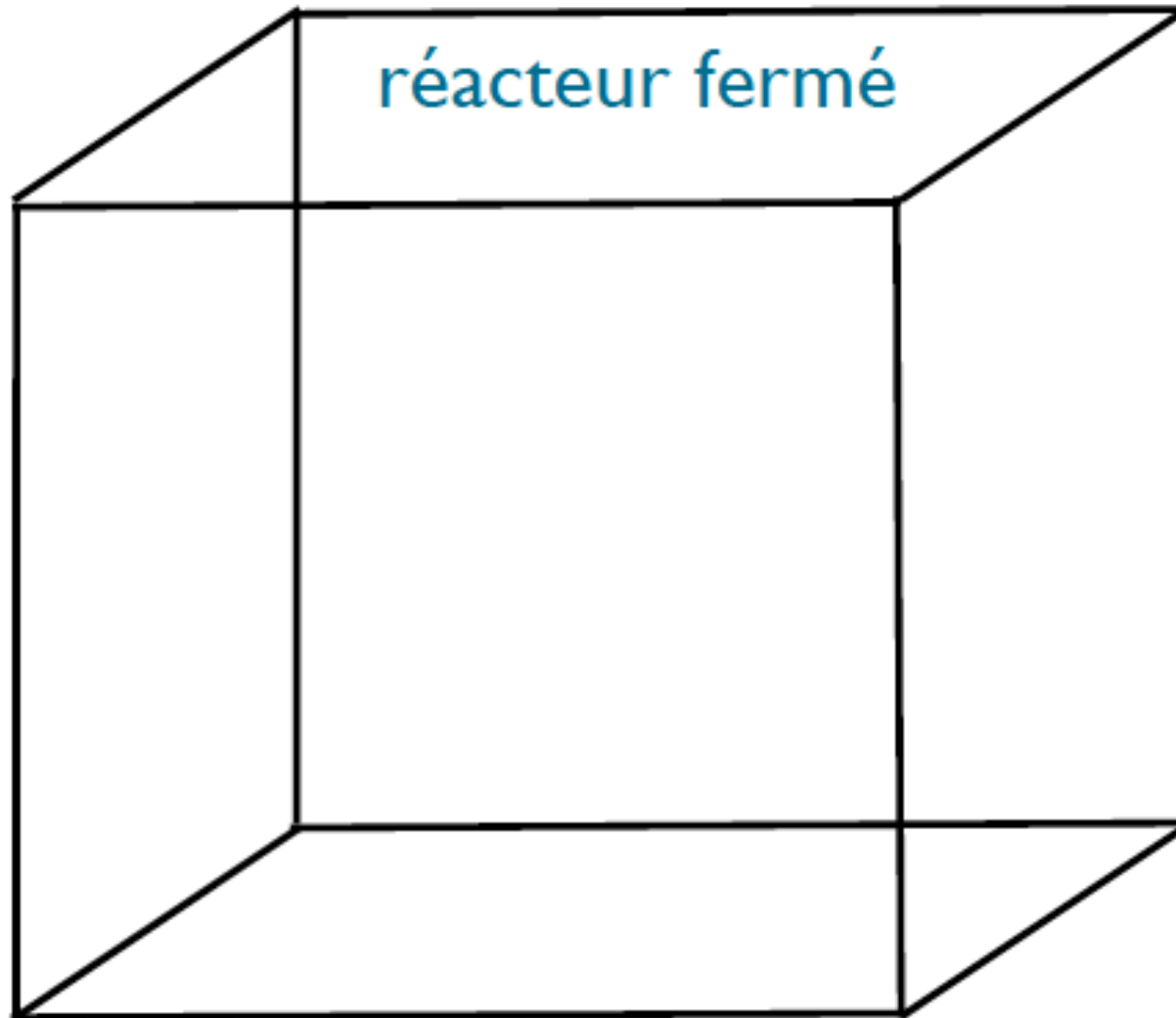
Le RP : Réacteur à Piston

- Les constituants avancent comme poussés par un piston
- La composition du système est donc modifiée par tranches successives.
- La composition **varie** dans tout le réacteur



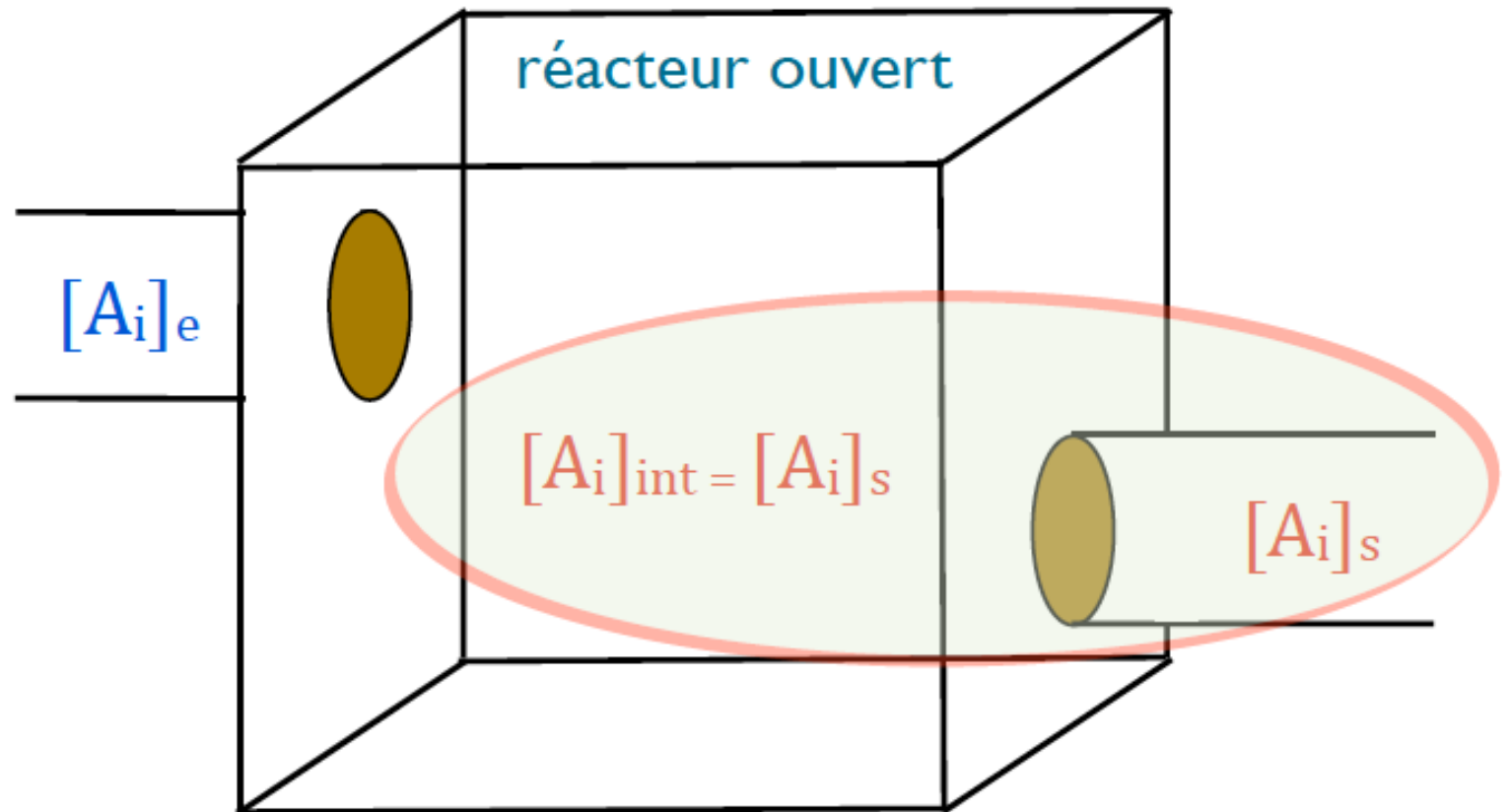
IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA



IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

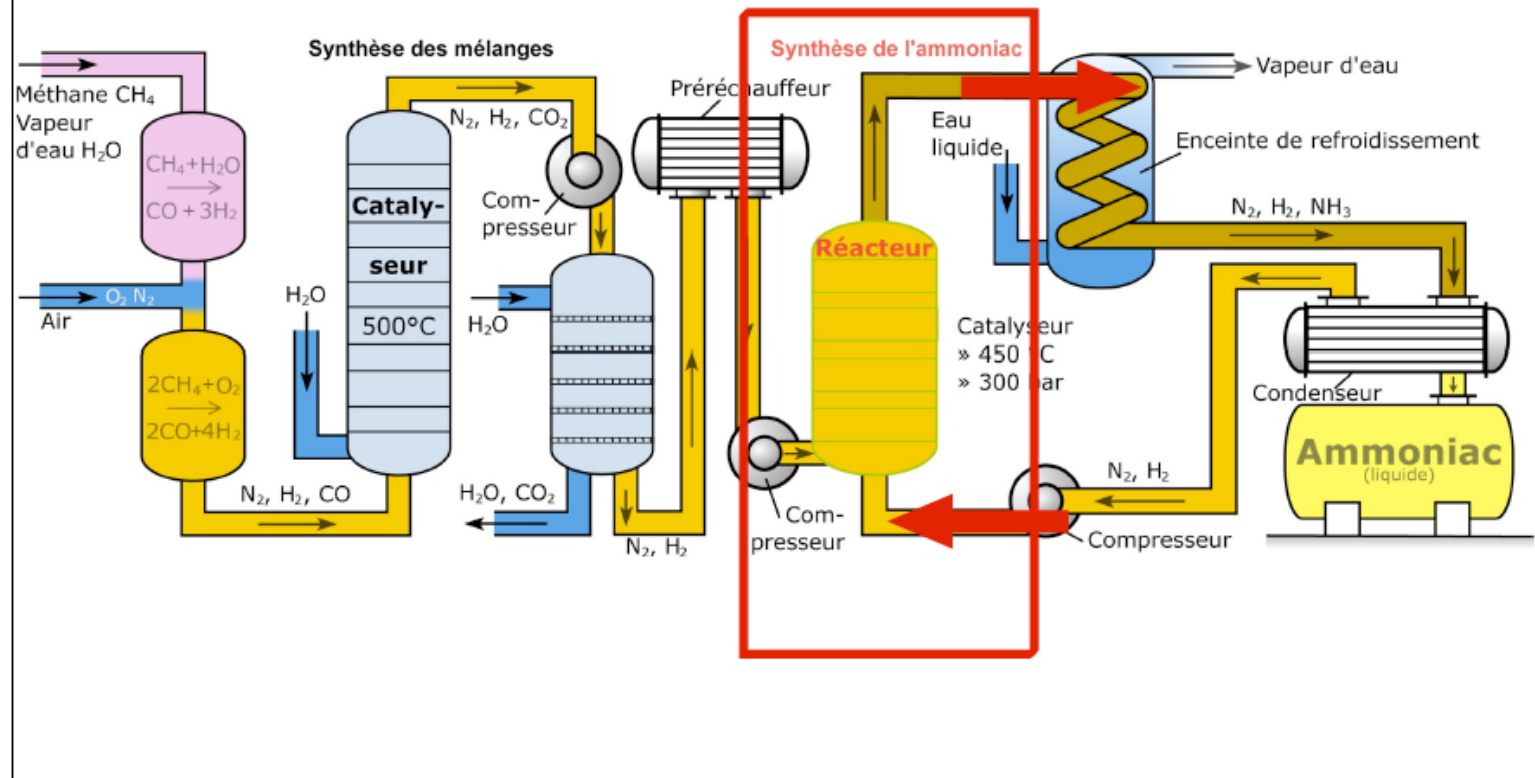
2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA



IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

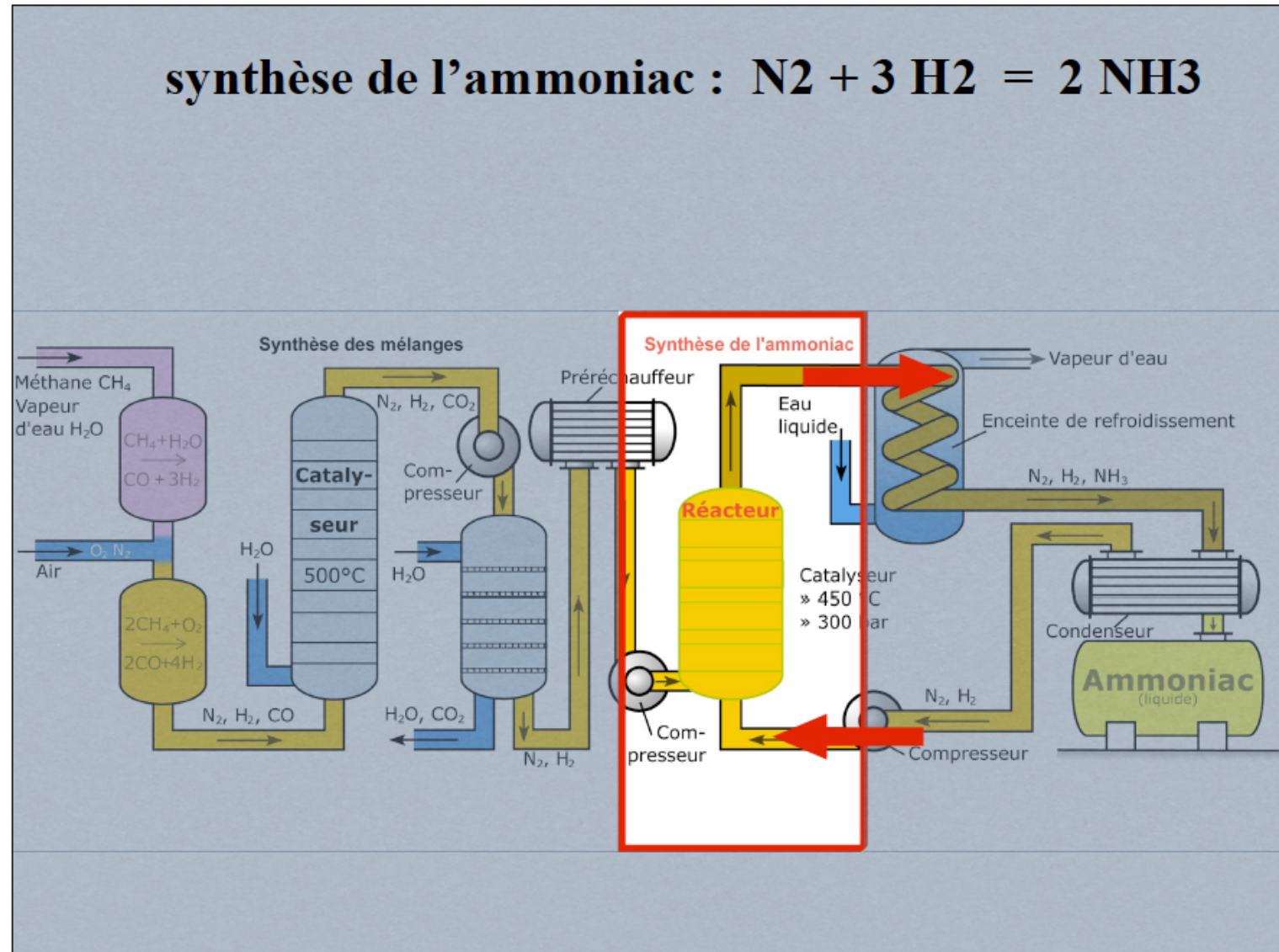
2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA

synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$



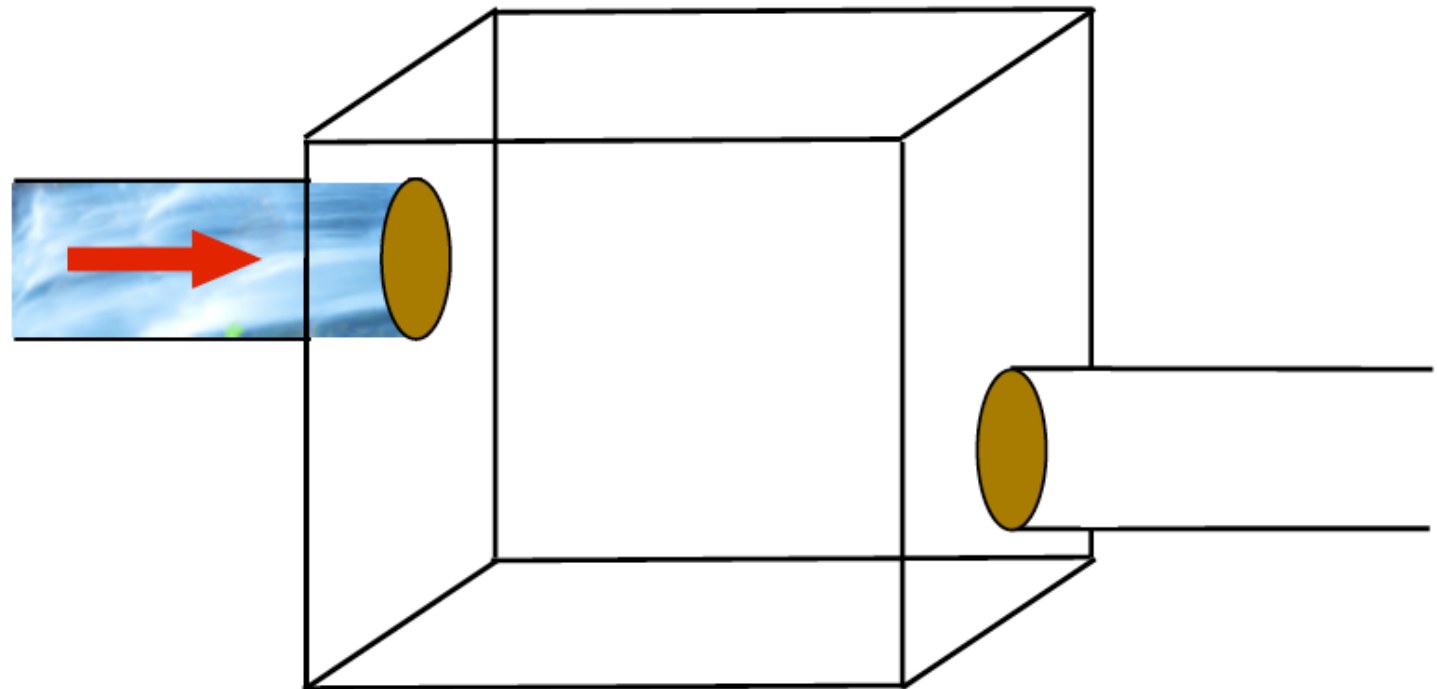
IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA



IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA

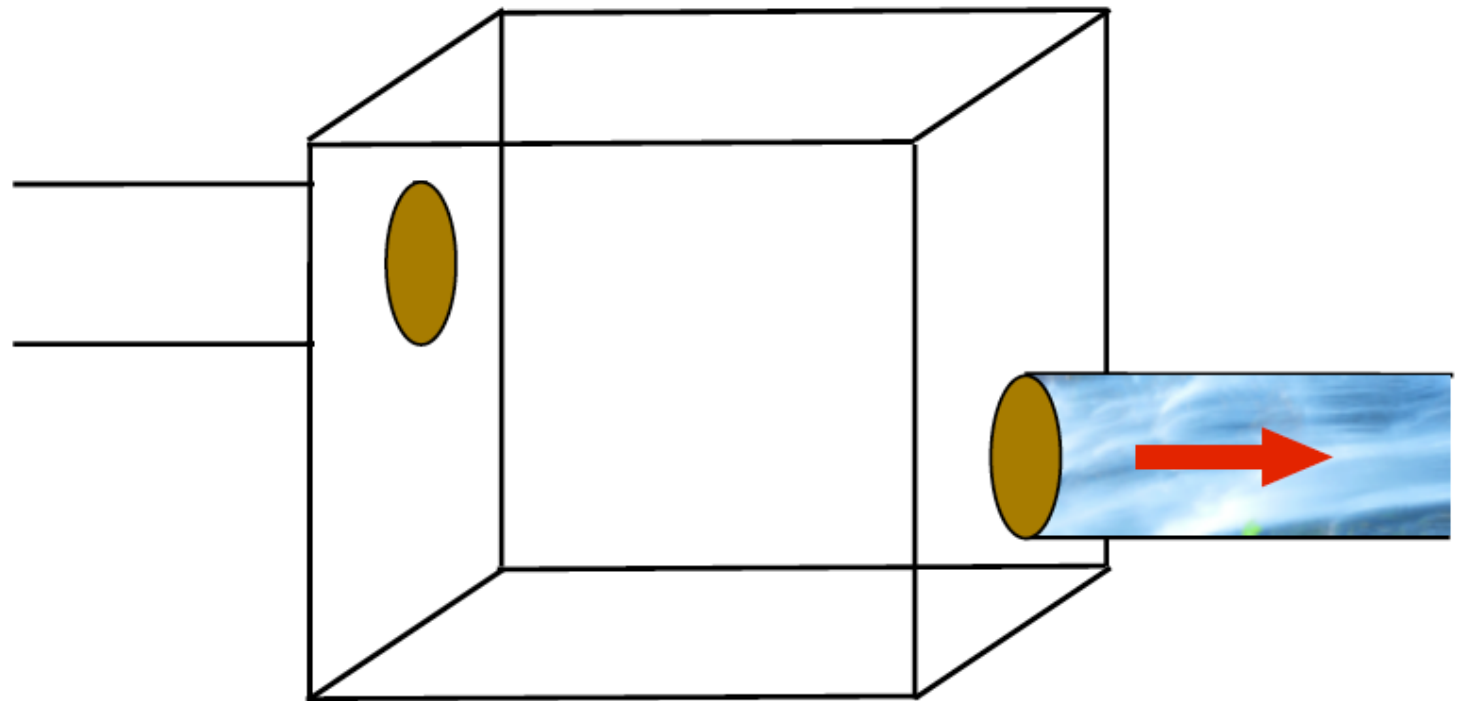


Q_e : débit volumique d'entrée
volume qui entre par unité de temps

Q_e : **en $L.s^{-1}$**

IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA

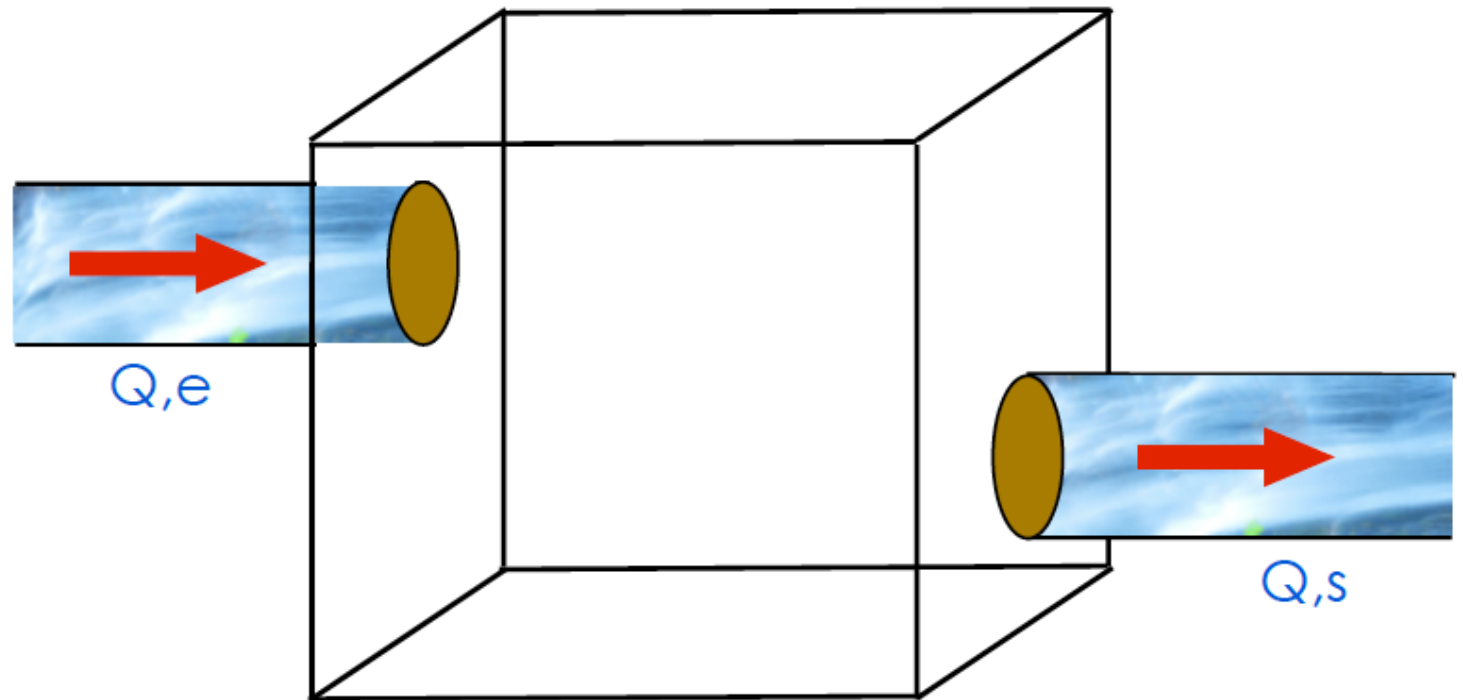


Q_s : débit volumique de sortie
volume qui sort par unité de temps

Q_s : **en L.s-1**

IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

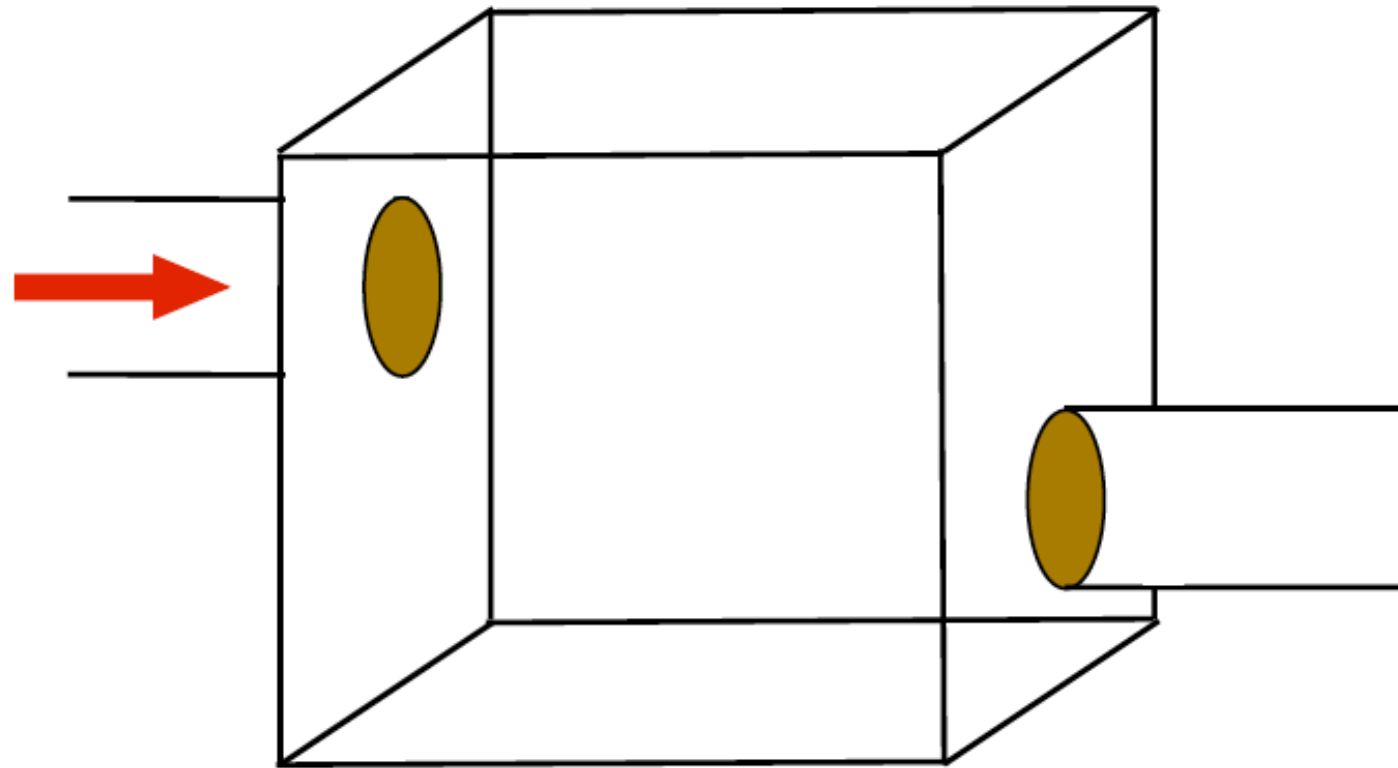
2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA



en pratique, souvent :
(le milieu a un volume constant : il n'est pas dilatable)

$$Q,e = Q,s = Q$$

IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

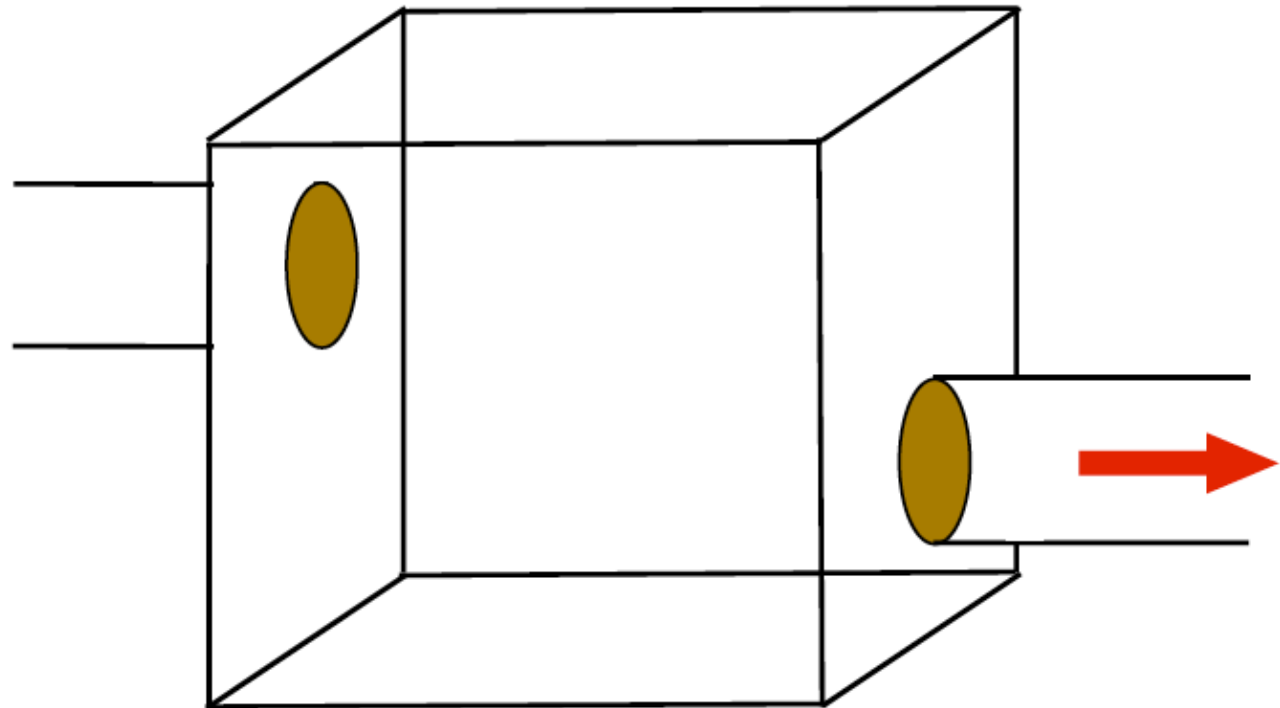


F_e : débit molaire d'entrée
quantité de matière qui entre par unité de temps

F_e : **en mol.s⁻¹**

IV. Approche de la cinétique en milieu ouvert

2 . Bilan de matière instantané dans un RCPA



F_s : débit molaire de sortie
quantité de matière qui sort par unité de temps

F_s : **en mol.s⁻¹**