



MANIPULATION N°04

La Cinétique Chimique AUTO-CATALYSE



1- Introduction :

La cinétique chimique a pour objet d'étudier **la vitesse de formation**, de proposer des **mécanismes**, donc de définir des **chemins réactionnels**.

Les réactions chimiques ne sont pas toutes égales par rapport au temps : certaines réactions sont si **rapides** comme les réactions **acido-basiques**, d'autres sont **très lentes** comme par exemple la formation du **pétrole**.

Bien avant de s'intéresser aux constituants de la matière — atomes ou molécules — les chimistes se sont posés la question de ces différences : comment expliquer qu'une réaction (par exemple, une estérification) **prend 23 ans** à se réaliser dans la nature, mais se complète en **un quart d'heure** (15 min) si on **chauffe** et on **acidifie** le milieu ?

Avant même de pouvoir répondre, il faut se poser une question encore plus élémentaire : comment **mesurer** la « **vitesse** » d'une transformation chimique ?

2- But du travail :

- 1- Étude cinétique de l'évolution d'un système par analyse chimique « en continu ».
- 2- Quel est le rôle d'un catalyseur (**Autocatalyse**).

3- Partie théorique :

3-1 . Importance de la Cinétique Chimique :

La cinétique chimique est l'étude de **l'évolution** des systèmes chimiques et des **facteurs** qui peuvent **influencer la vitesse** des réactions chimiques. La connaissance par la thermodynamique de **la constante d'équilibre** de la réaction permet de dire si la réaction est **favorable** ou **non** .

Ainsi, Connaître le **mécanisme** de la réaction et la **vitesse** des réactions chimiques et être capable de la calculer.

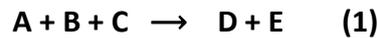
Exemples :(quelque domaine d'application),

- La vitesse de dégradation des matériaux, l'oxydation /réduction des métaux.
- La vitesse de prise des colles, des ciments.
- La vitesse des réactions chimiques dans les usines de production de produits chimique.
- La vitesse de combustion des mélanges utilisés dans les moteurs à explosion.

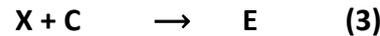
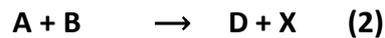
3-2 . Mécanisme de réaction :

La plupart des réactions chimiques se déroulent en plusieurs étapes. Elles évoluent par réactions chimiques élémentaires successives.

Par exemple :



Pourrait se passer en deux étapes :



Les deux étapes (2) et (3) sont des réactions élémentaires et auront une vitesse propre. La vitesse globale de la réaction (1) sera une fonction des vitesses des réactions élémentaires. La série de réactions élémentaires par laquelle la réaction a lieu s'appelle le mécanisme de la réaction. Dans certains cas, une des réactions élémentaires est beaucoup plus lente que les autres : la vitesse globale est alors pratiquement égale à la vitesse de cette réaction élémentaire.

3-3 . Facteurs Influençant la Vitesse des Réactions Chimiques :

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres : la **concentration** des réactifs, la **température**, la **pression**, le **solvant** et la présence éventuelle d'un **catalyseur** ou d'un **inhibiteur**.

a) Influence de la concentration:

Si on considère la réaction suivante :



La vitesse de la réaction (V) est donnée par la variation des concentrations de **A**, **B** ou **C** en fonction du temps :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad (\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$$

On trouve expérimentalement que la vitesse peut dépendre de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse suivante :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y$$

Où (k) est la constante de vitesse pour la réaction considérée (attention à ne pas confondre cette Constante de vitesse avec la constante d'équilibre de la réaction).

Les exposants x et y sont les ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à **A** et **B**. **L'ordre global** de la réaction est la somme des **ordres partiels** (soient $x + y$ dans le cas présent).

- **Ordre zéro ($x=0$) :** $V = k$ (constante indépendante de la concentration)

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{d'où} \quad d[A] = -kdt$$

L'intégration entre 0 et t donne : $[A]_t = [A]_0 - kt$.

$[A]_0$ est la concentration de A au temps 0 .

$[A]_t$ est la concentration de A au temps t .

Une réaction d'ordre zéro est caractérisée par une dépendance linéaire de la concentration **[A]** en fonction du temps **t**. La constante de vitesse k s'exprime en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

- **Premier ordre ($x=1$) :** $V = k \cdot [A]$

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{d'où} \quad \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

L'intégration entre 0 et t donne $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt$ une réaction du **premier ordre** est caractérisée par une dépendance linéaire du logarithme népérien de la concentration **[A]** en fonction du temps. Le constant **k** s'exprime en s^{-1} .

- **Secend ordre (x=2) :** $V = k \cdot [A] \cdot [B]$ ou $V = k \cdot [A]^2$ ou $V = k \cdot [B]^2$

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad \text{d'où} \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

L'intégration entre 0 et t donne $1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt$ Une réaction du **second ordre** est caractérisée par une dépendance linéaire de l'inverse de la concentration **[A]** en fonction du temps **t**. La constante **k** s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) Influence de la température:

L'influence de la température a été établie par Arrhénius. La relation qui porte son nom relie la température à la constante de vitesse :

$$k = A_{\text{Arrhénius}} e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A_{Arrhénius} : constante indépendante de la température.

R : constante des gaz parfaits ($8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T : température exprimée en kelvin (k).

E_a : énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Lorsque la température augmente, la vitesse d'une réaction augmente. L'énergie d'activation correspond à l'énergie à fournir pour que la réaction se fasse.

c) Influence d'un Catalyseur:

Un catalyseur est une espèce qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction mais sans intervenir dans le bilan global de cette réaction. Comme il est régénéré, on ne l'utilise qu'en faibles quantités. Il intervient en fait dans le mécanisme et crée des intermédiaires réactionnels. Ceux-ci sont produits à partir de réaction à faible énergie d'activation, donc à grande vitesse. Le catalyseur transforme donc une étape lente en plusieurs étapes rapides.

On distingue souvent deux types de catalyseurs :

- **Un catalyseur homogène** est une substance qui se trouve dans la même phase que les réactifs.

Exemple : La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par les ions **fer (III)** en solution aqueuse.



Au cours de cette transformation, la couleur orange des ions **fer (III)** en solution disparaît puis réapparaît : les ions **fer (III)** ont participé à la transformation mais ont été régénérés en fin de réaction.

- **Un catalyseur hétérogène** est une substance qui se trouve dans une phase différente de celle des réactifs de la réaction qu'il catalyse.

Exemple : La réaction de décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par le platine solide en solution aqueuse.



Le platine n'est pas consommé. Le fil de platine n'est pas altéré par la réaction.

3-4 . Autocatalyse :

Une réaction auto catalytique est une réaction chimique dont le catalyseur figure parmi les produits de la réaction. On dit que cette transformation est "auto catalysée". De ce fait, l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps est peu habituelle, particulièrement pour les transformations chimiques lentes ou très lentes.

Exemples de réactions auto catalytiques : Réaction des ions permanganate MnO_4^- avec l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ auto catalysée par les ions Mn^{2+} .



Les ions Mn^{2+} formés catalysent la réaction qui, lente au départ, s'accélère progressivement à mesure que la concentration en ions manganeux augmente.

4- Partie Expérimentale :

1- **Principe:**

C'est une réaction d'oxydoréduction **auto catalysée** entre une solution oxydante (accepte des électrons) $KMnO_4$ et une réaction réductrice (cède des électrons) $H_2C_2O_4$.

2- **Mode Opératoire :**

- Placer dans un erlenmeyer **5 mL** d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ de **(0.1 N)**.
- Ajoute **50 mL** d'eau distillée et mettre environ **3 mL** d'acide sulfurique H_2SO_4 à **10%**.
- Ajoute chaque fois **2 mL** de $KMnO_4$ (**0.02 N**), la couleur de solution devienne rose framboise et agiter jusqu'à la **disparition** de couleur.

Volume de $KMnO_4$ ajouté V (mL)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	...
Temps de disparition de la couleur t (sec)											

- Continuer cette opération jusqu'à que la couleur rose ne disparaît pas.

3- **Questions:**

- Indiquer le **phénomène** observe ?
- Ecrire l'**équation bilan** de la réaction ?
- Déterminez le **réactif limitant** de cette réaction ?
- Que conclure quand au **rôle** de l'acide sulfurique H_2SO_4 ?
- Calculer la **concentration** de Mn^{2+} ?
- Calculer la **concentration** de $H_2C_2O_4$?

Volume de $KMnO_4$ ajouté V (mL)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	...
Temps de disparition de la couleur t (sec)											
La concentration de $[Mn^{2+}]$ (mol/l)											
La concentration de $[H_2C_2O_4]$ (mol/l)											

- Tracer la courbe $[H_2C_2O_4] = f(\text{temps})$. (Sur une feuille millimétrée).
- Tracer la courbe $[Mn^{2+}] = f(\text{temps})$. (Sur une feuille millimétrée).
- Discutez l'évolution de la disparition des ions permanganate au cours de cours de la réaction.

