

Centre Régional des Métier d'Education et de Formation Casablanca-Settat

Filière : Préparation des laboratoires scolaires

La Cinétique Chimique et l'Electrochimie

2022-2023

Définition et généralités

1

2

Loi de vitesse

Electrolyse

6

PLAN

3

Ordres et énergie
d'activation

Pile électrochimique

5

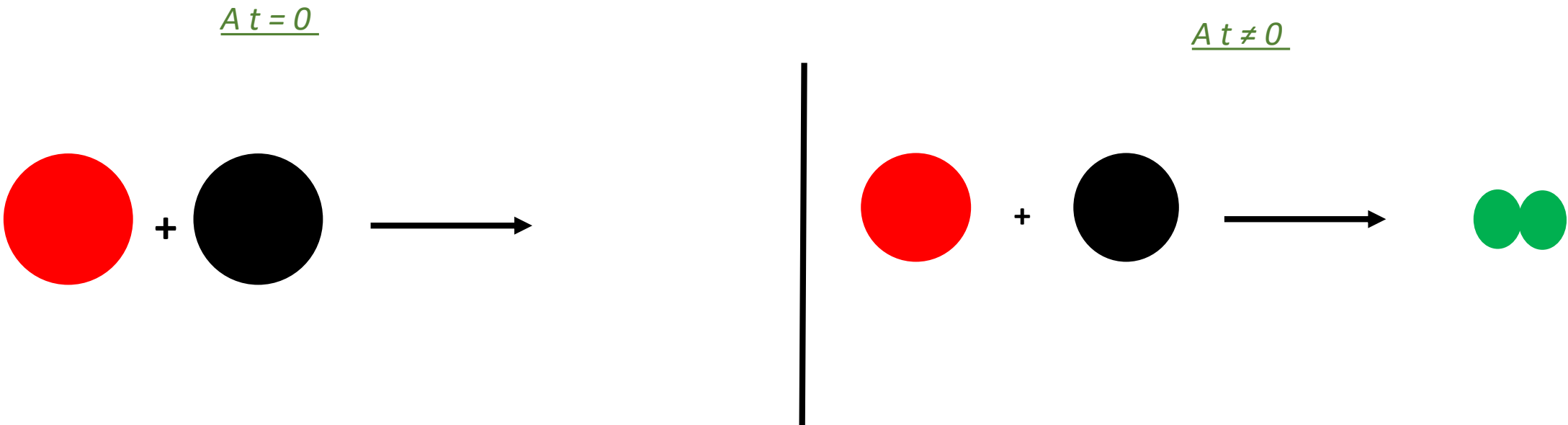
4

Tableau récapitulatif

Définition de la cinétique

La cinétique chimique est l'étude de la cinétique des réactions chimiques. En d'autres termes, la cinétique chimique permet d'étudier l'évolution temporelle des quantités des réactifs au sein d'un système.

C'est la vitesse de l'apparition des produits et de la disparition des réactifs en fonction du temps.



En adoptant le temps comme référence de mesure, on peut distinguer entre 2 types de réaction :

1- Lente:



2/ Rapide :



Mesure de la vitesse d'une réaction

1/ Expérimentalement

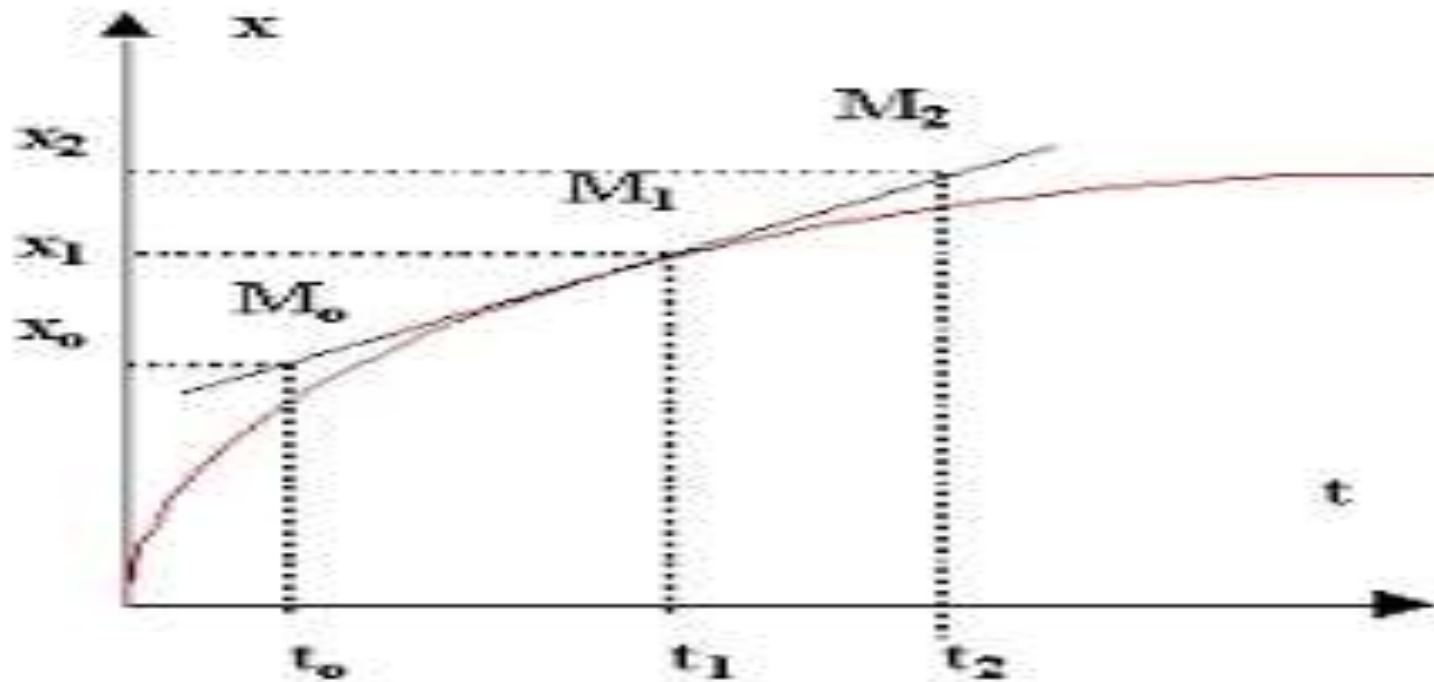


Figure1 : *Courbe de changement de quantité de matière en fonction du temps*

2/ Théoriquement :

La vitesse volumique $v(t)$ d'une réaction chimique est calculée à partir de la formule :

$$v(t) = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} \text{ en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

V : Le volume réactionnel du milieu en L

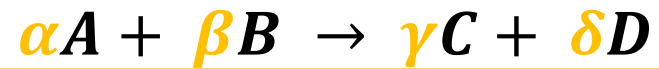
$\frac{dx}{dt}$: La dérivée de l'avancement de quantité de matière par rapport au temps

Remarque :

En général, la vitesse de la réaction diminue lors de l'évolution d'une transformation chimique.

Un mélange stœchiométrique

Un mélange est stœchiométrique si les quantités de matières sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques de l'équation chimique.



α ; β ; γ et δ Sont les coefficients stœchiométriques.

Dans ce cas si on veut calculer la vitesse d'apparition des produits :

$$V_R = \frac{1}{\gamma} \times \frac{d[C]}{dt}$$

Et la vitesse de disparition des réactifs est

$$V_R = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt}$$

Le temps de demi-réaction

C'est le temps où la concentration de ce réactif aurait diminué de moitié.

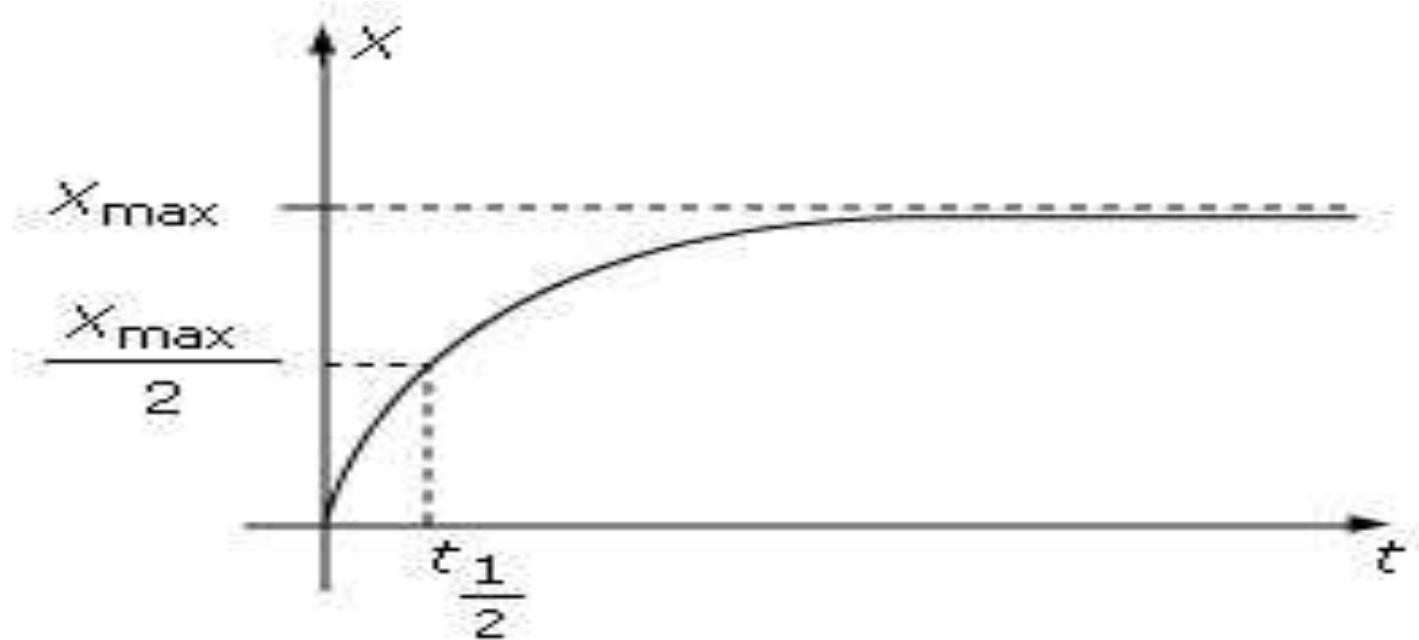


Figure2 : *Graphique montrant comment trouver le temps de demi-réaction graphiquement*

Définition de l'ordre d'une réaction

L'ordre de la réaction est un concept lié à la cinétique chimique et qui indique l'influence d'un réactif sur le déroulement d'une réaction.

On peut distinguer alors entre 3 ordres de réactions :

- Ordre 0
- Ordre 1
- Ordre 2

Les facteurs cinétiques

Pour agir sur une réaction quelconque, on peut jouer sur quelques facteurs sensibles qui peuvent avoir influence sur la vitesse de cette réaction soit l'accélérer ou la faire ralentir.

La concentration des réactifs : Lorsque la concentration est élevée ; la réaction est plus rapide

La température : Si la réaction se déroule dans un milieu chaud, la vitesse de cette réaction sera plus rapide que s'elle se déroule dans un milieu froid.

Le catalyseur : Si on ajoute un catalyseur à la réaction, sa vitesse sera plus grande.

L'agitation et l'état des réactifs sont aussi des facteurs cinétiques mais qui sont considérés moins importants que ceux précédents vu leurs faibles influence.

Complémentarité

Le suivi de l'évolution d'une réaction peut se faire autrement qu'à la base du temps.

On peut le suivre à travers des méthodes physiques à savoir : *Mesure de pH ; mesure de conductance et mesure d'absorbance.*

Loi de vitesse

La loi de vitesse est la relation entre la vitesse de la réaction et les concentrations des substances présentes dans un milieu réactionnel.

La loi de vitesse peut s'exprimer sous cette forme :

$$v = k(T, \dots) \cdot g(C_i)$$

K : coefficient de vitesse ou constante cinétique.

G : fonction des concentrations C_i des espèces participantes dans la réaction.

La température est le facteur ayant la plus grande influence sur la vitesse des réactions chimiques.

Loi d'Arrhénius : a été vérifiée pour un très grand nombre de réactions, est formulée ainsi :

Ea l'énergie d'activation est la quantité d'énergie minimale requise pour amorcer une réaction chimique qu'elle soit endothermique ou exothermique .

L'énergie d'activation est élevée indique que la réaction est lente mais lorsque la réaction est rapide l'énergie d'activation est faible.

Remarque :

Cette énergie peut être diminuée en utilisant un catalyseur.

$$k(t) = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

k : la constante de vitesse de la réaction,

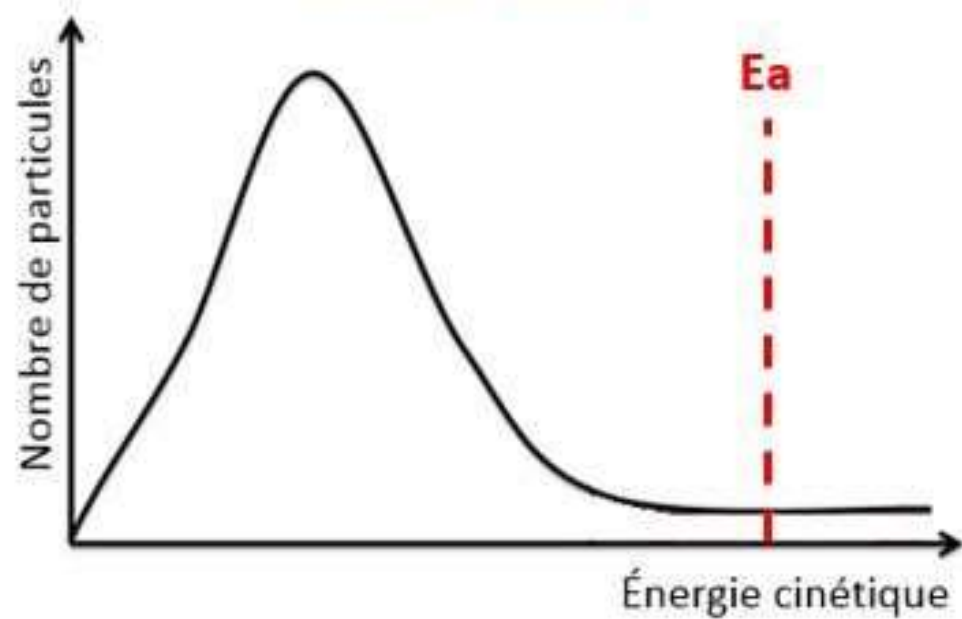
E_a : est appelé l'énergie d'activation de la réaction chimique,

R : la constante des gaz parfaits, ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

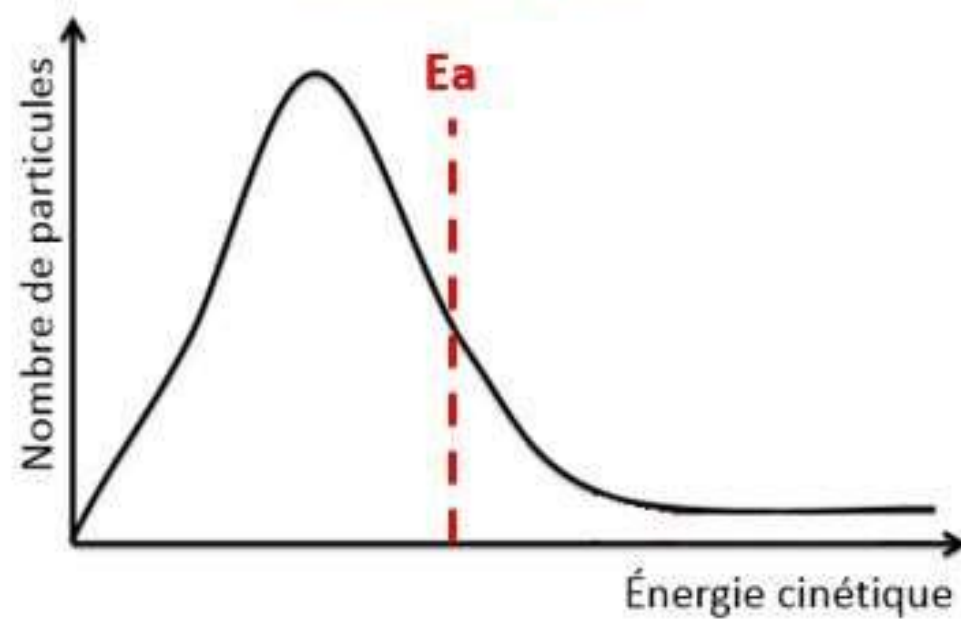
T : la température en kelvin,

A : un facteur pré-exponentiel dépendant de la réaction.

Réaction lente



Réaction rapide



Ordres de la réaction

Réaction de l'ordre zéro : $\alpha=0$

- La loi de vitesse :

- $v(t)=k[A]^0=k$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{t}^{-1}$

$$\text{On a } k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} d[A] = -\alpha k dt$$

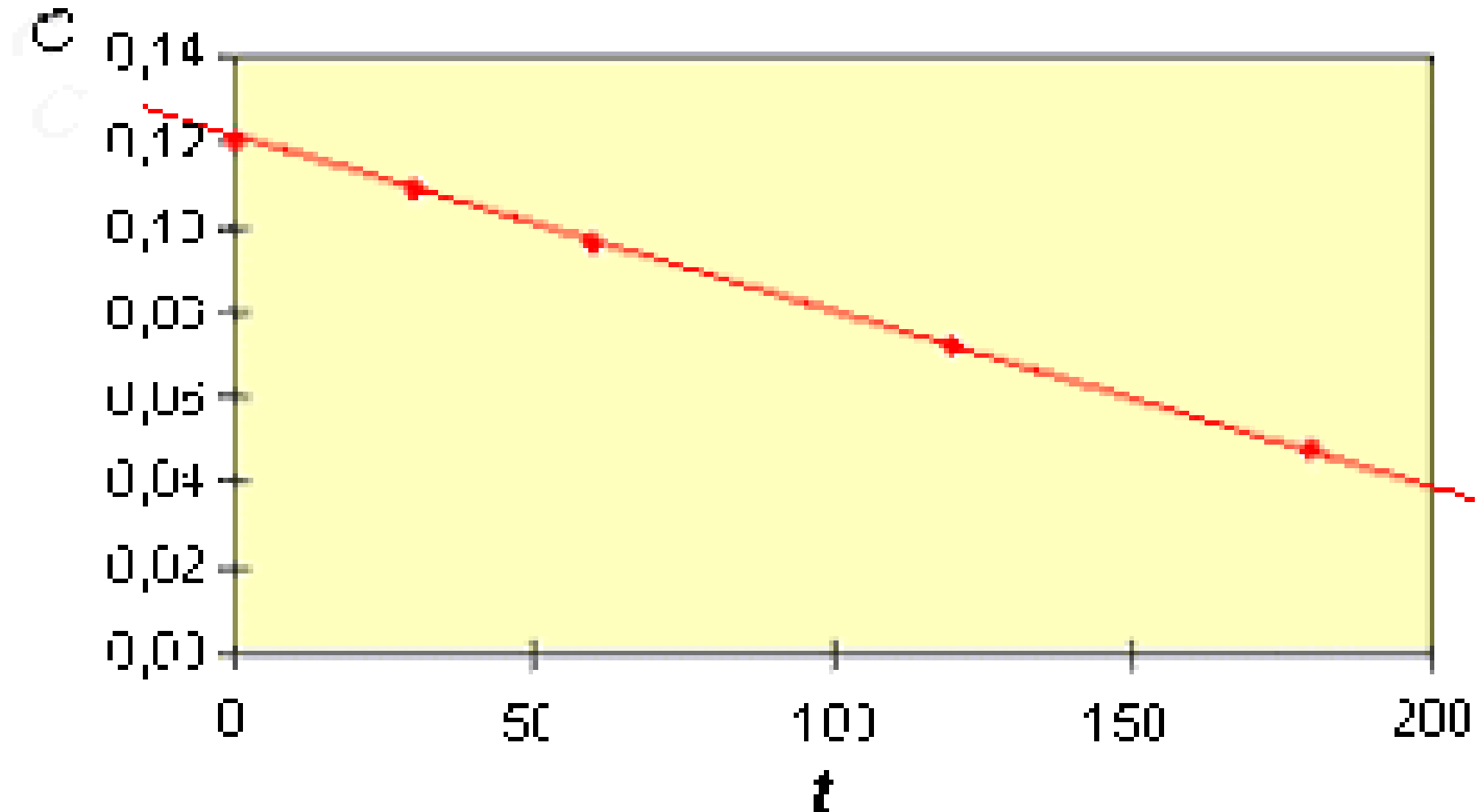
-L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$[A] = -\alpha k t + [A]_0$$

-Temps de demi réaction est donc:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$

Remarque : les réactions d'ordre 0 sont rares.



La représentation graphique de $C=f(t)$ est une droite de pente $-k$

Réaction d'ordre 1: $\alpha=1$

Loi de vitesse :

Pour une réaction : $A \rightarrow P$

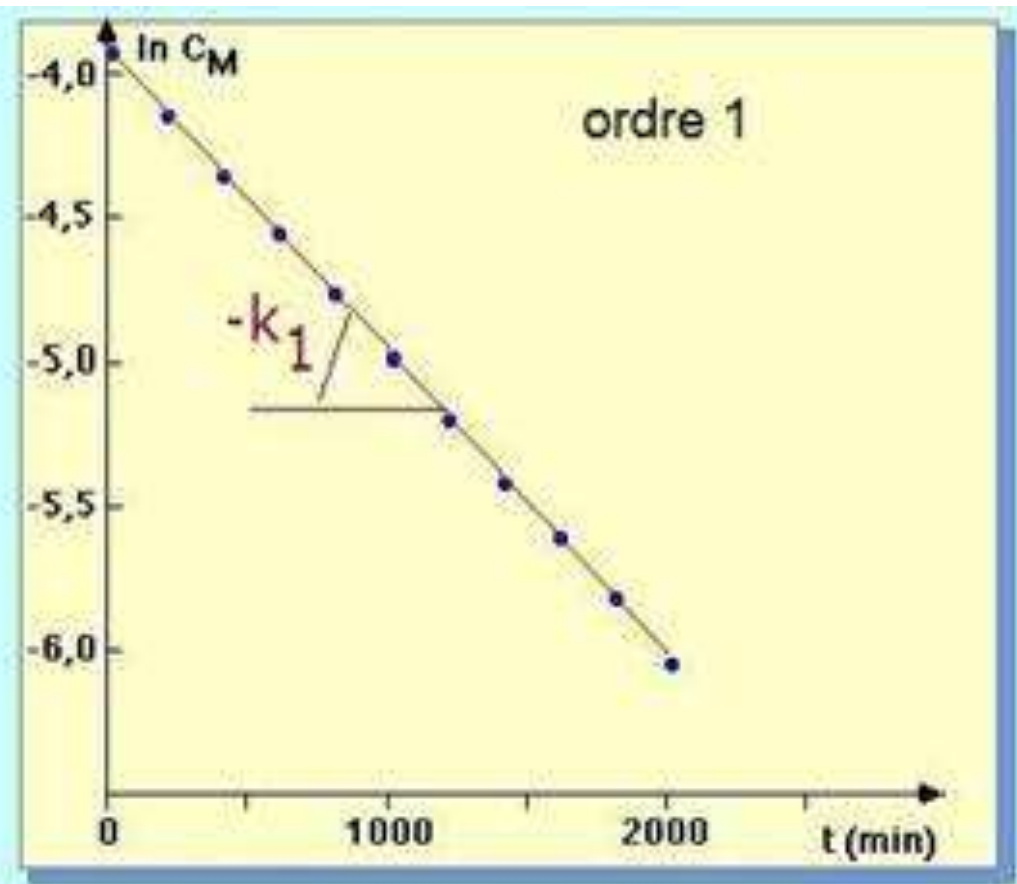
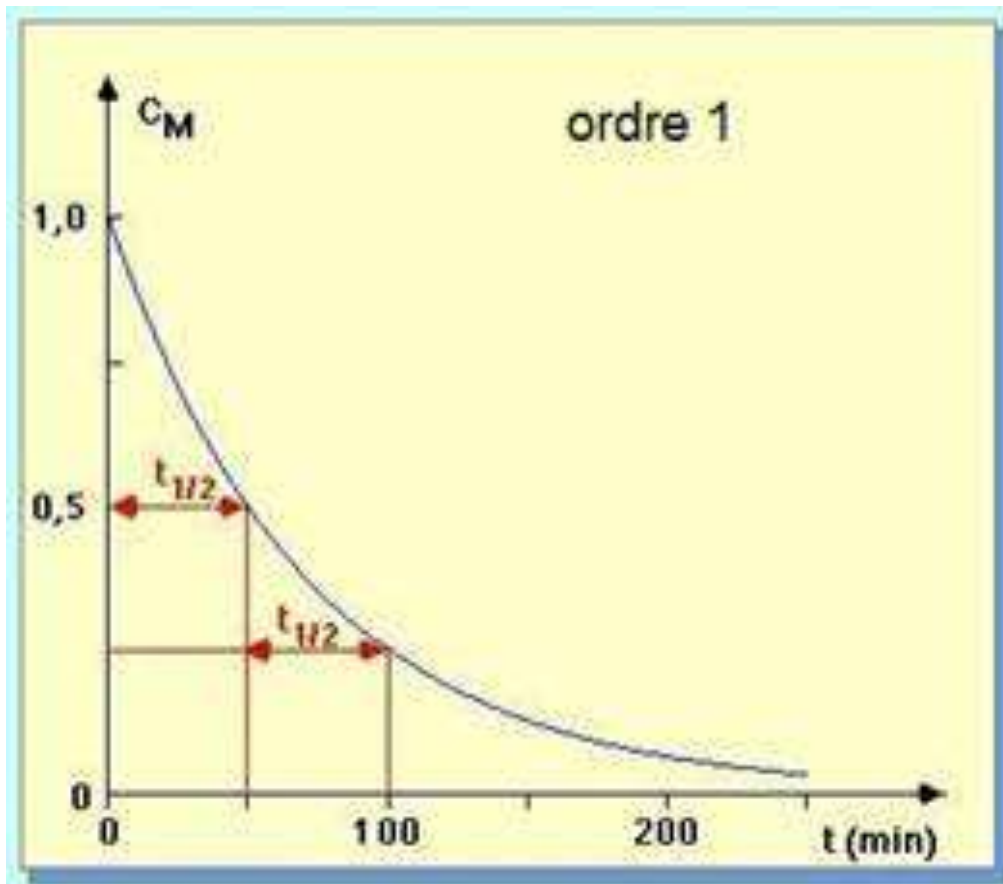
$$v(t)=k[A]=-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \text{ k en } t^{-1}$$

$$\left(-\frac{d[A]}{[A]}\right)=\alpha \text{ k dt}$$

L'intégration de l'équation différentielle donne :

$$\ln[A]=-\alpha \text{ k t} + \ln[A]_0 \text{ ou } [A]=[A]_0 e^{-\alpha k t}$$

Temps de demi réaction est donc : $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{\alpha k}$



La représentation graphique de $C=f(t)$ est une droite de pente $-k$

Réaction d'ordre deux : $\alpha=2$

La loi de vitesse :

a/Un seul réactif : $A \rightarrow P$

$$v(t)=k[A]^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\alpha k dt$$

b/Deux réactifs : $A+B \rightarrow P$

La vitesse dépend de la concentration de chacun des réactifs dont l'ordre partiel est 1

$$v(t)=k[A][B] \quad k \text{ en mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{t}^{-1}$$

L'intégration d'une équation différentielle :

a/Un seul réactif:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

b/Deux réactifs:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Notons x la quantité consommée de A et de B à l'instant t, on exprime les concentrations A et B comme suit :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A][B]$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

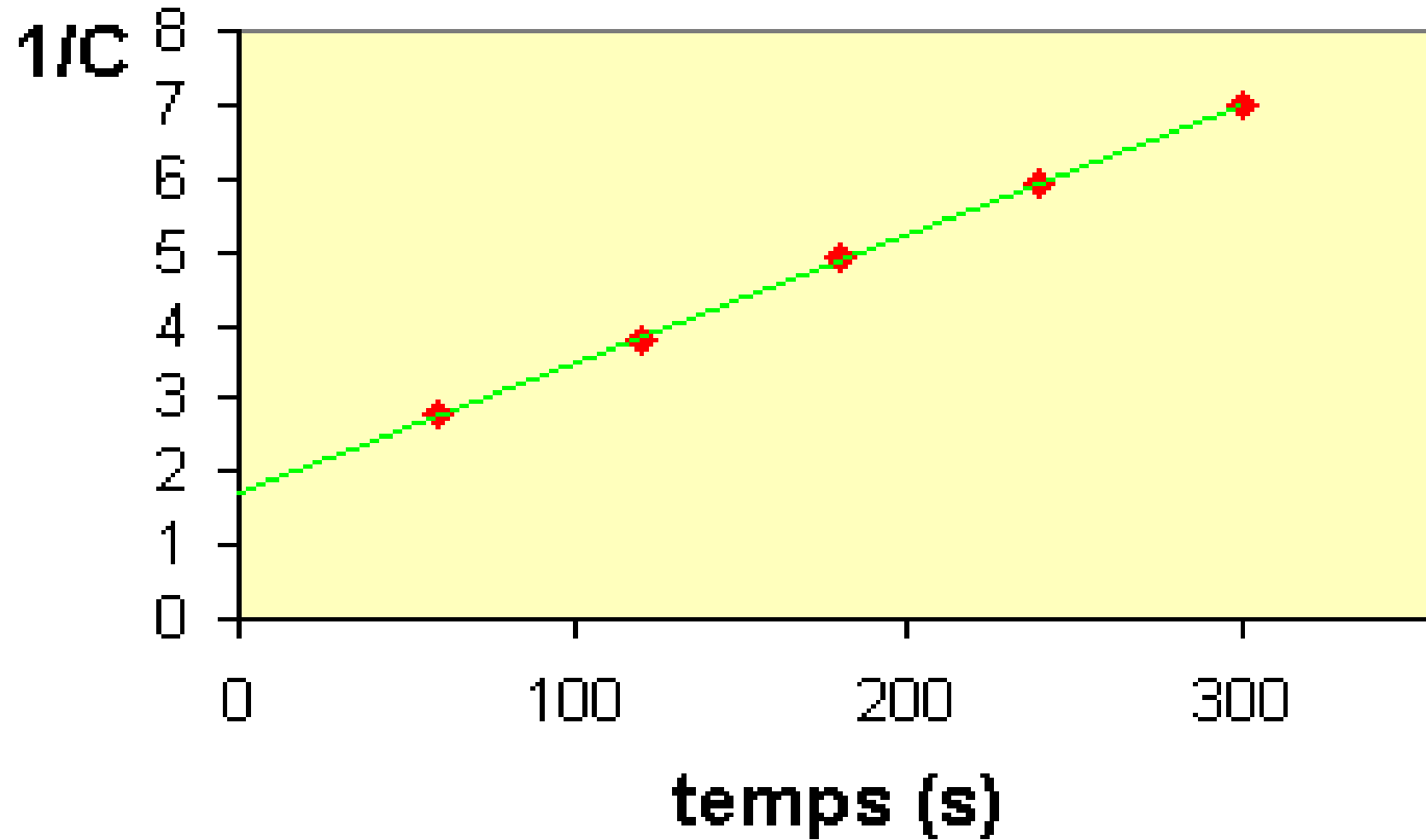
$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \, dt$$

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \ln \frac{([B]_0 - x) \cdot [A]_0}{([A]_0 - x) \cdot [B]_0} = k \, t$$

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \ln \frac{[B]_0 \cdot [A]_0}{[A]_0 \cdot [B]_0} = k \, t$$

Le temps de demi réaction :

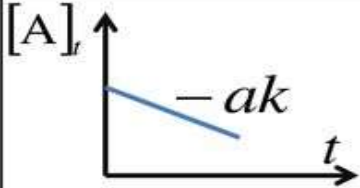
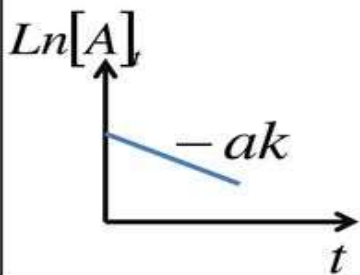
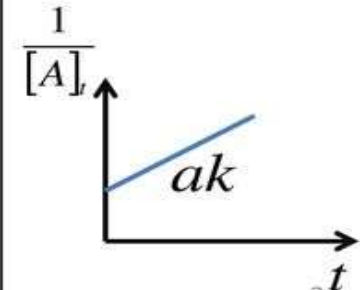
$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$



La représentation graphique de $1/C=f(t)$ est une droite de pente k

Ici $a=\alpha$

Récapitulatif

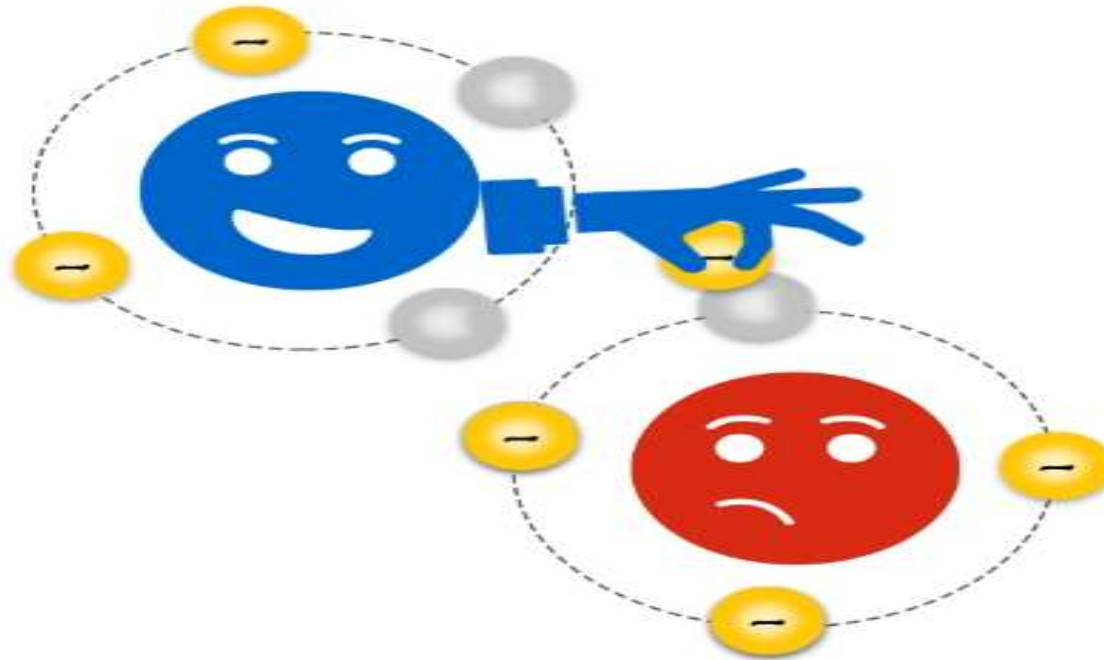
Ordre	Loi de Vitesse	Temps de $\frac{1}{2}$ réaction	Unité de (k)	Graphe
0	$V=k$ $[A]_t = -akt + [A]_0$	$[A]_0/2k$	$k = - \text{pente}$ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	
1	$V=k[A]^1$ $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - akt$	$\ln 2/k$	$k = - \text{pente}$ (s ⁻¹)	
2	$V=k[A]^2$ $\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/k[A]_0$	$k = \text{pente}$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	

Rappel

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle il y a un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur.

Un oxydant

est une espèce chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons



Un réducteur

est une espèce chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons.

Pile électrochimique



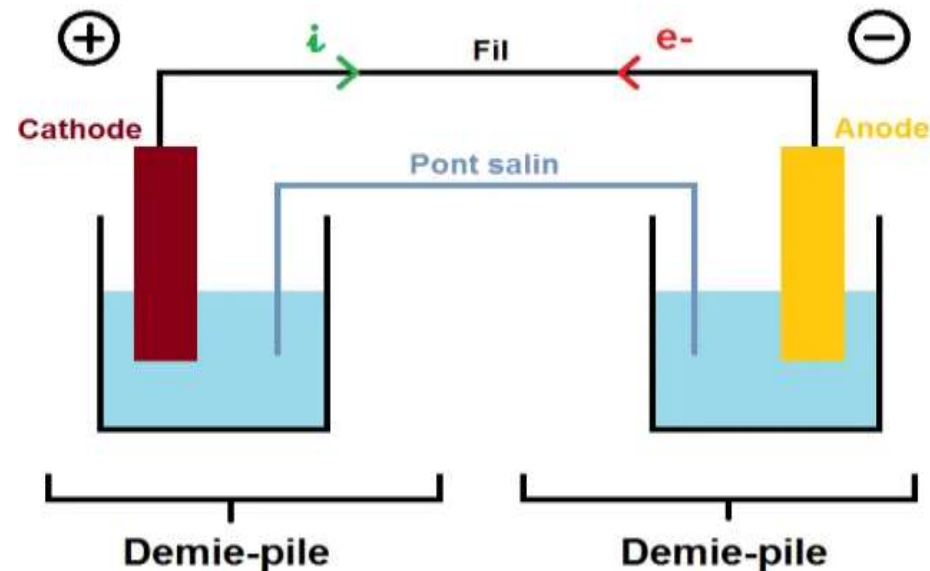
Pile électrochimique

1- Définition

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

2- Les différentes parties de la pile :

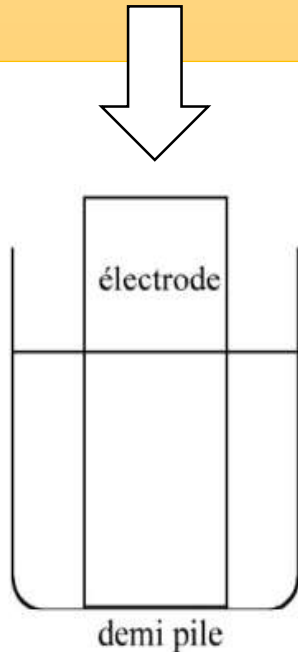
En général une pile est constituée, de **deux compartiments** chacun contient un couple oxydant-réducteur, qui sont reliées par **un pont salin**, chaque compartiment est appelé **une demi-pile**.



Pile électrochimique

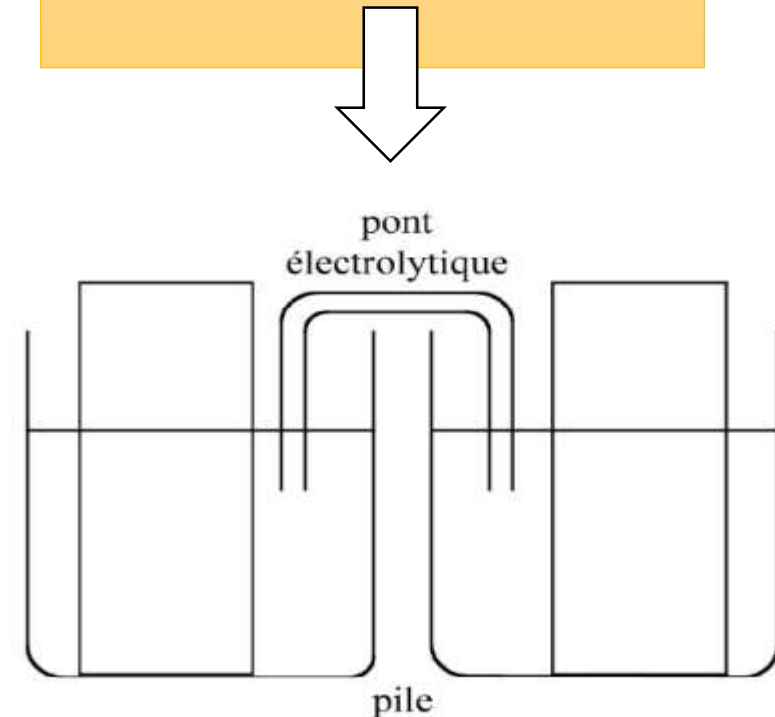
Une demi pile:

Correspond à un couple redox
est former
d'un conducteur électrique
(métal, graphite..) on
Contacte avec un conducteur
ionique(électrolyte)



Le pont salin :

Ou jonction électrochimique,
Leur rôle est de permettre le
passage du courant dans la pile
et d'assurer la neutralité
électrique des solutions



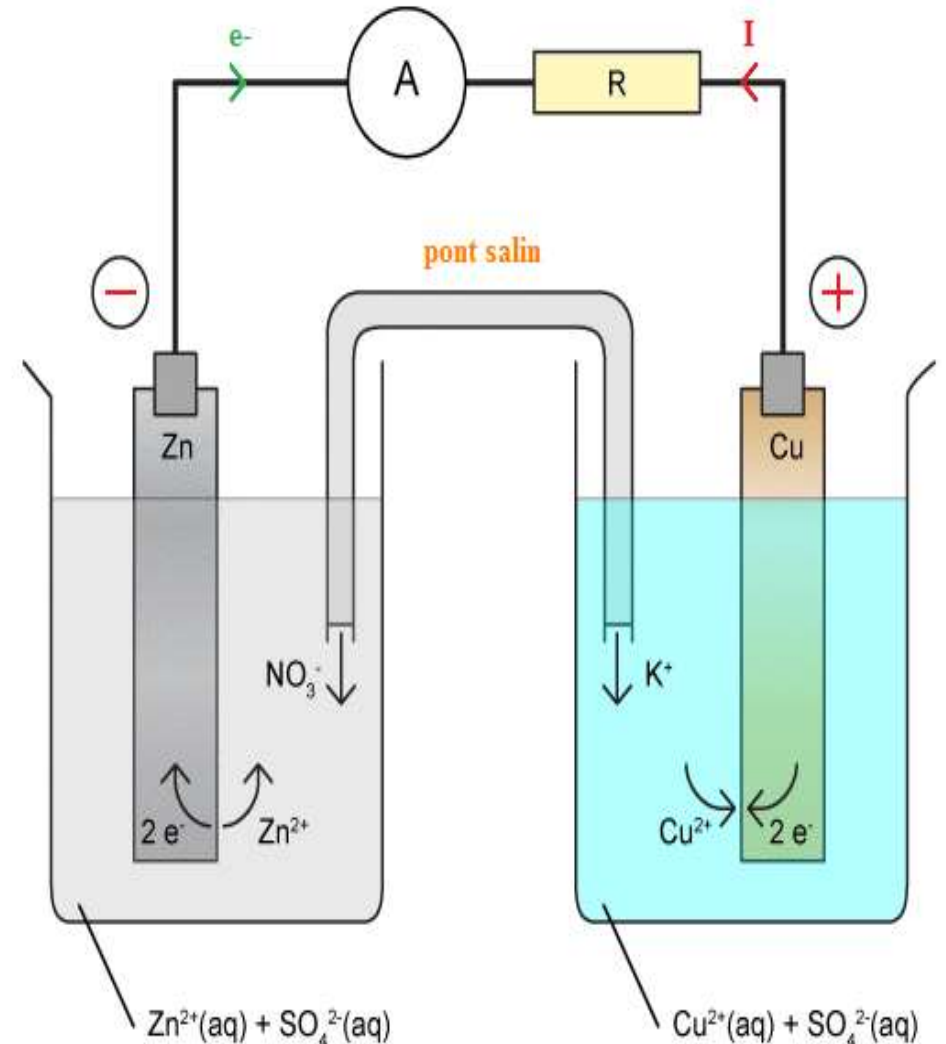
Pile électrochimique

3-Fonctionnement d'une pile

Exemple: La Pile Daniell

La pile Daniell est constituée de deux compartiments liés par un pont salin.

- Le premier compartiment se compose d'une plaque de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), ce qui constitue la 1ère demi-pile qu'on appelle électrode.
- Le deuxième compartiment se compose d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), c'est l'autre demi-pile qu'on appelle aussi électrode.

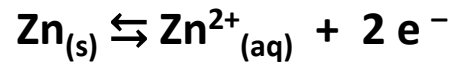


Pile électrochimique

↳ Réaction aux électrodes :

Les réactions qui se produisent aux électrodes se déduisent du sens de déplacement des électrons.

- Les électrons qui quittent l'électrode de zinc sont libérés par les atomes de zinc qui forment les ions Zn^{2+} :



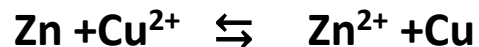
- Les électrons qui arrivent à l'électrode de cuivre sont captés par les ions cuivre (II) qui forment du cuivre métal :



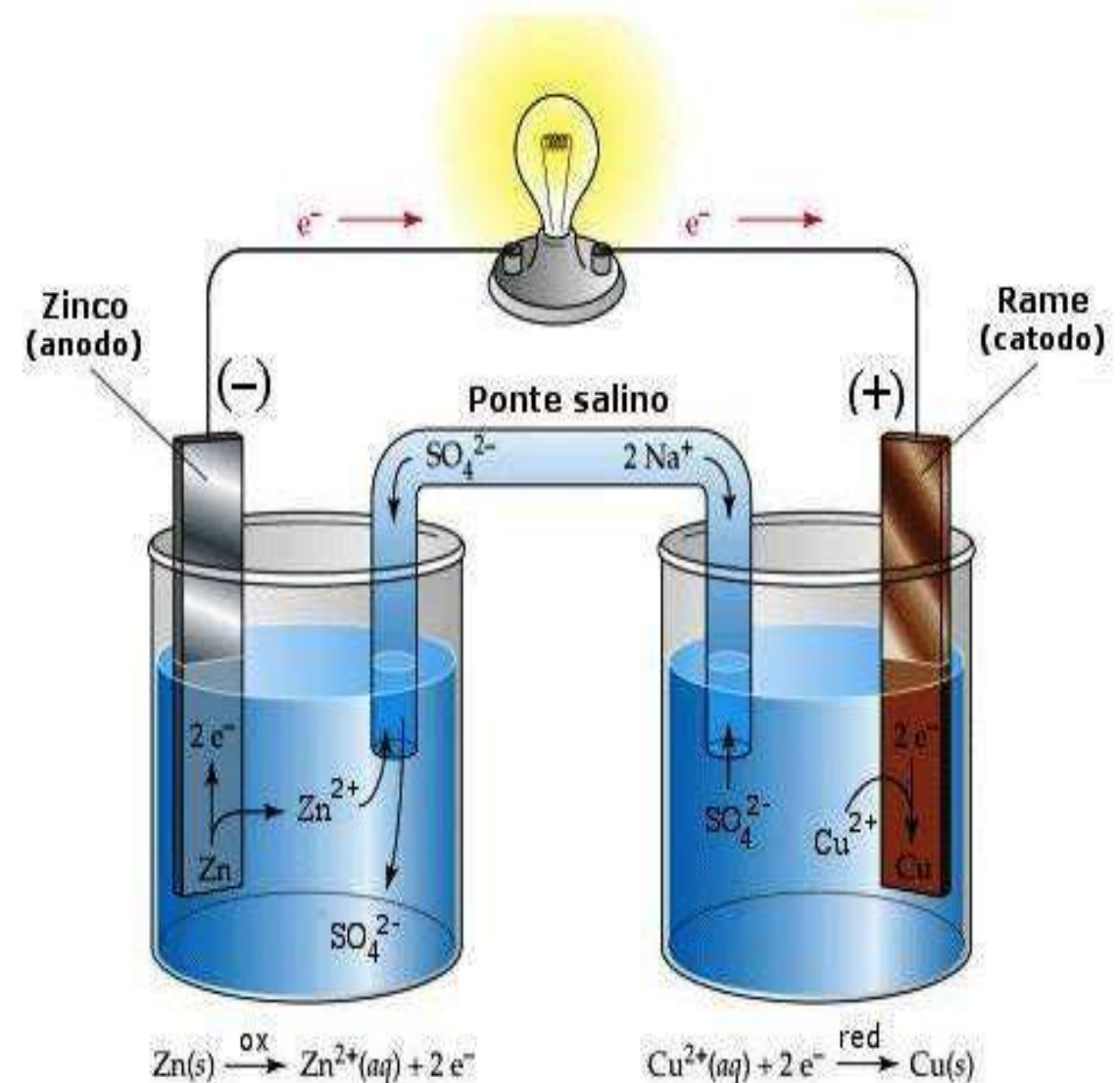
↳ A l'intérieur de la pile :

Le passage du courant est assuré par les ions : les cations se déplacent dans le sens du courant et les anions dans le sens inverse.

↳ L'équation globale de la réaction :



↳ Représentation de la pile : $\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \oplus$

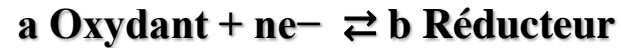


Pile électrochimique

4- Le potentiel d'oxydo-réduction:

❑ La loi de Nernst

W. Nernst a établi la loi qui permet de calculer le potentiel d'un couple d'oxydo-réduction dans des conditions quelconques pour des températures et molarités quelconques.



a et **b** sont des coefficients stœchiométrique

La relation de nernest s'écrit comme suit :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} * \log\left(\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}\right)$$

Avec:

E : le potentiel en Volt

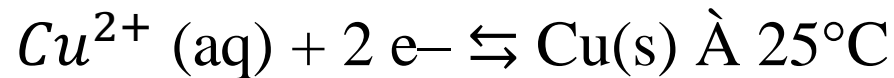
E°: le potentiel standard en Volt

n: le nombre d'électron échangés

Pile électrochimique

- Exemples:

L'ion cuivre (II) : Cu^{2+} (aq) et le cuivre Cu(s) sont liés par la demi-équation électronique :



le potentiel du couple $Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$ s'écrit :

$$E(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = E^{\circ}(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) + \frac{0.06}{2} \log([Cu^{2+}])$$

$$\text{Avec } E^{\circ}(Cu^{2+}(aq)/Cu(s)) = 0,34V$$

Pile électrochimique

5. Quantité d'électricité fournie :

- Au cours d'une durée de fonctionnement d'une pile Δt , le circuit extérieur du pile est traversé par un courant électrique continue I , on appelle Q , la quantité d'électricité qui traverse le circuit pendant cette durée, est donnée par la relation suivante : $Q = N \times e$

Avec N est le nombre des électrons qui traverse le circuit pendant cette durée et e la charge élémentaire $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C.

$1F = 1N_A \cdot e$: Quantité de matière d'une mole d'électron.

$$n(e) = \frac{N}{N_A} = \frac{Q}{N_A \cdot e} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$Q = I \cdot \Delta t = n(e) \cdot F = N \cdot e$$

Pile électrochimique

6- Capacité d'une pile:

Au cours de son fonctionnement, une pile est un système chimique hors équilibre qui évolue dans le sens spontané.

Quand l'équilibre est atteint, alors $Q_{r,eq} = K$, ce qui signifie que la pile est «usée» : sa f.é.m. s'annule, la quantité d'électricité mise en jeu a atteint la valeur maximale Q_{max} pendant la durée t_{max} .

La capacité d'une pile C'est la quantité d'électricité maximale qu'elle peut fournir avant d'être utilisée.

■

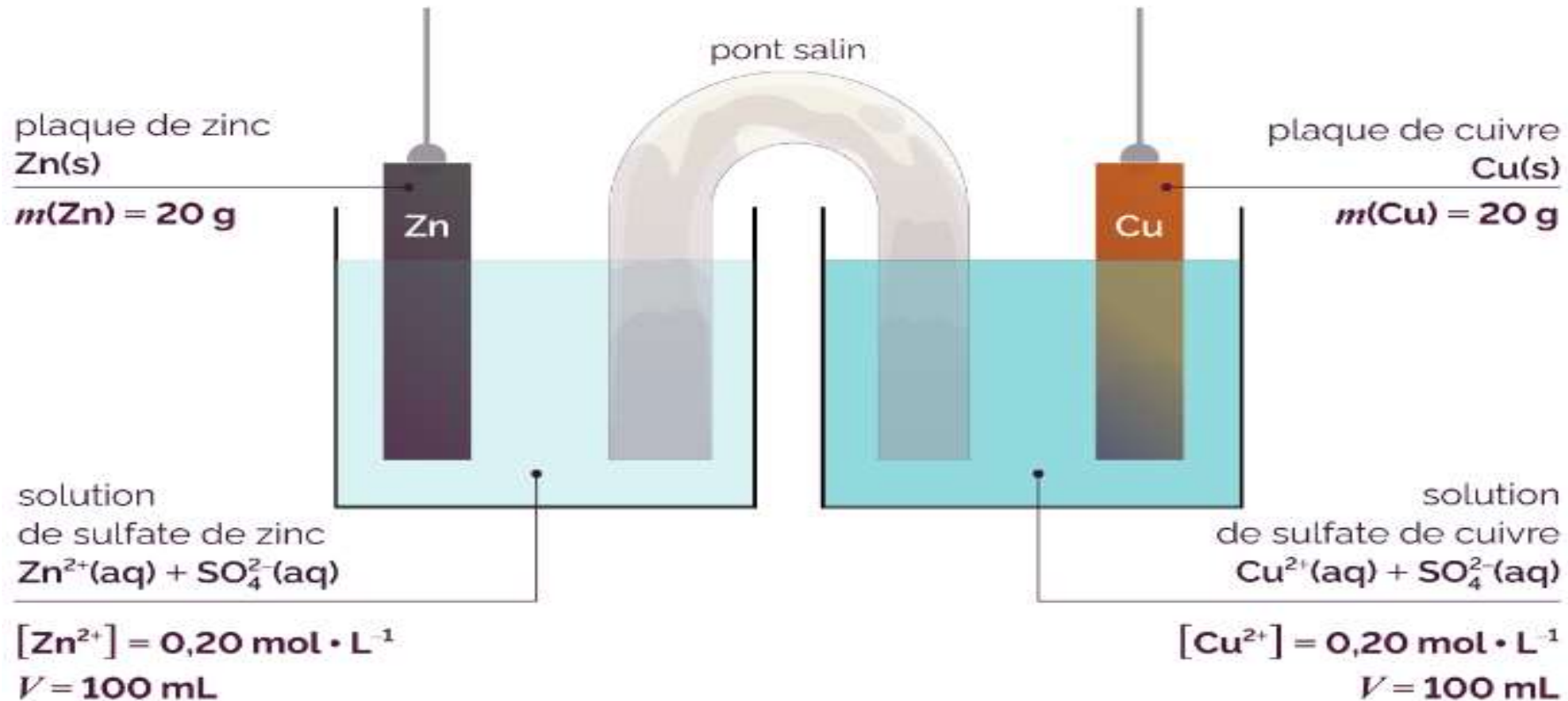
$$C = Q_{max} = I \cdot t_{max}$$

Avec: Q_{max} en coulomb (C) ; I en ampère (A) ; t_{max} en seconde (s) ;

Avec: Q_{max} en ampère heure (A. h). ; I en ampère (A) ; t_{max} en heure (h).

Pile électrochimique

↳ Exemple : Calcul de la capacité électrique d'une pile zinc-cuivre



L'équation de fonctionnement de la pile est la suivante : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Pile électrochimique

Étape 1 : Identifier le réactif limitant :

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}] \times V = 0,20 \times 0,100 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_i(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{20}{65,4} = 3,1 \times 10^{-2}, \text{ donc } n_i(\text{Cu}^{2+}) < n_i(\text{Zn})$$

On en déduit que l'ion cuivre (II) est le réactif limitant.

Étape 2 : Calculer la quantité maximale $n_{\max}(\text{e}^-)$:

L'équation électrochimique à la cathode s'écrit : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

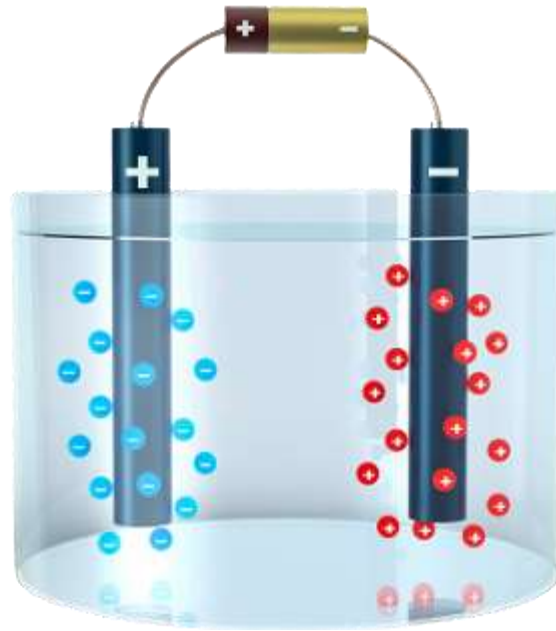
$$\frac{n_{\max}(\text{e})}{2} = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{2} = n_{\max}(\text{e}) = 2 \times n_i(\text{Cu}^{2+}) = 4.10^{-2} \text{ mol}$$

Étape 3 : Calculer la capacité Q_{\max} de la pile :

On calcule la capacité Q_{\max} de cette pile : $Q_{\max} = n_{\max}(\text{e}^-) \times e \times N_A$

$$\text{A.N : } Q_{\max} = 4,0 \times 10^{-2} \times 1,60 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} = 3,9 \times 10^3$$

Transformation forcée : Electrolyse



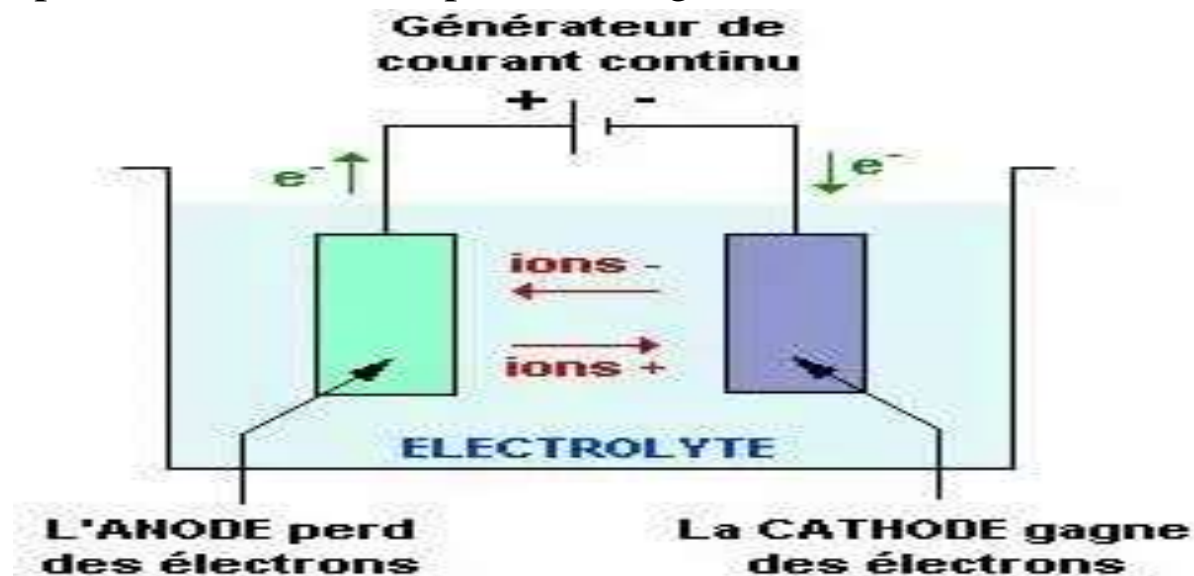
Électrolyse

1- Définition:

- ❑ l'électrolyse est une transformation chimique forcée qui résulte du passage d'un courant électrique, imposé par un générateur de tension continue.
- ❑ Le système qui est composé de récipient qui contient la solution aqueuse et les deux électrodes est appelé électrolyse.

2- Les réactions au niveau des électrodes:

- ❑ Le générateur pousse les électrons vers l'électrode liée à son pôle négatif qui seront captés par une autre espèce chimique existante dans la solution, cette espèce chimique subit ainsi une réduction.
- ❑ A l'opposé de cela il existe une autre espèce chimique qui s'oxyde à la surface de l'électrode liée au pôle positif du générateur en libérant des électrons qui se déplacent vers la borne positive du générateur.

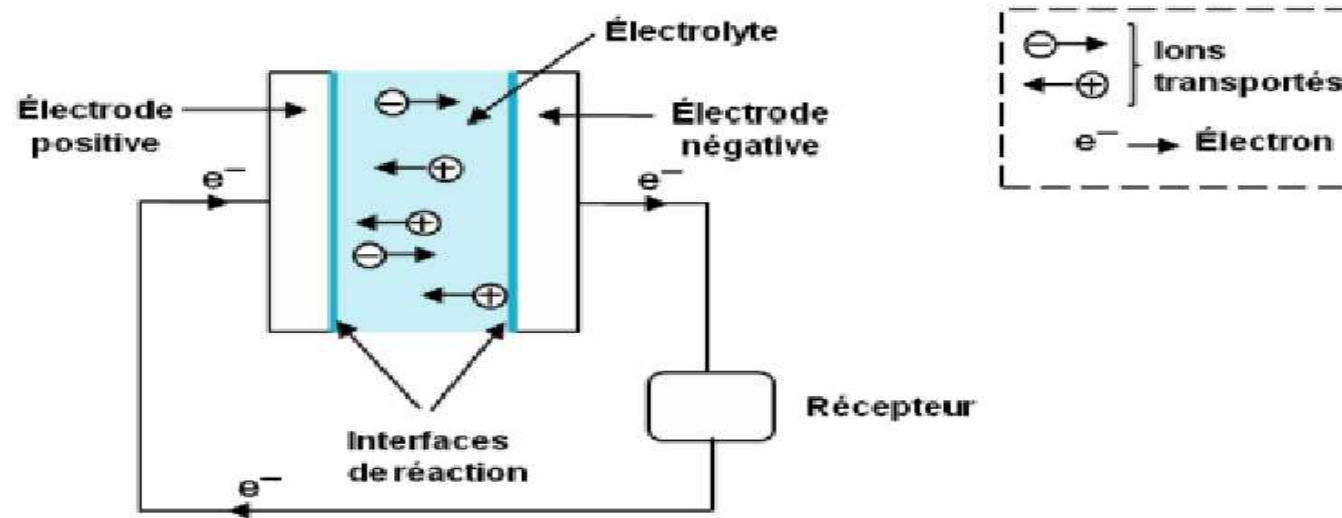


Le Mouvement Des Porteurs De Charges ET Quantité D'Electricité Echangée

- Les électrons se déplacent dans la circuit extérieur de la cathode vers l'anode, tandis que les ions dans la solution se déplacent dans deux sens opposés, où les cations se déplacent dans le sens du courant électrique et les anions dans le sens opposé
- Au cours d'une électrolyse quand le générateur fonctionne pendant une période Δt donnant un courant électrique dont l'intensité est constante I , la quantité d'électricité échangée avec le système chimique est : $Q=I \times \Delta t$
- Pour la pile électrochimique : $Q=n(e) \times F$

L'accumulateur

- l'accumulateur est une pile rechargeable, en plus de sa fonction en tant que générateur d'énergie électrique lorsque le système chimique interne évolue d'une manière spontanée.
- Les accumulateurs sont nombreux, les plus simple et les plus répandus sont les accumulateurs à plomb, qui sont utilisés pour faire les moteurs des voitures.



Exercice d'application

On réalise une pile en émergeant une plaque de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre II, et on émergeant une plaque d'argent dans une solution de nitrate d'argent, puis on relie les deux demi pile par un pont salin.

Au cours du fonctionnement de la pile le courant électrique passe à l'extérieur de la pile , de la plaque d'argent vers la plaque de cuivre.

- 1. Déterminer les deux pôles de la pile positif et négatif**
- 2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo réduction qui se produit dans la pile au cours de son fonctionnement en montrant où se produit l'oxydation et où se produit la réduction**
- 3. Donner la représentation de la pile**

Correction

1. A l'extérieur de la pile le courant passe du pôle + (plaque d'argent) vers le pôle négatif (la plaque de cuivre)

2.

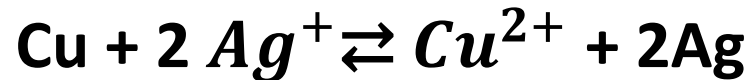
- L'oxydation se produit à l'anode (le pôle -) c'est la plaque de cuivre :



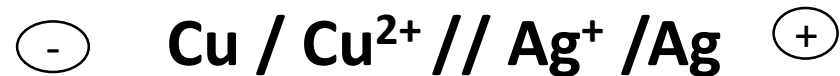
- La réduction se produit à la cathode (le pôle +) c'est la plaque d'argent:



- L'équation bilan d'oxydoréduction est:



3. La représentation de la pile est :



Exercice d'application

On réalise une électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivreII ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$) de concentration $C=0,10\text{mol/L}$ en utilisant un générateur du courant contenu qui donne un courant électrique d'intensité $I=20\text{mA}$.

L'équation de réaction de l'électrolyse est: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Br}_2$

l'électrolyse fonctionne , pendant $\Delta t = 10 \text{ min}$

- 1. Calculer la quantité d'électricité qui traverse le circuit pendant de la période Δt .**
- 2. Calculer la quantité de matière du dibroumeformée .**

Correction

1. $Q = I \times \Delta t$ A.N $Q = 12 \text{ C}$

2. En considérant la demi équation d'oxydoréduction à l'anode :



Il est constaté que la quantité de matière des électrons échangés entre les ions de bromure et les ions de cuivre II est égale au double de la quantité de matière de dibrome formée :

$$n(\text{e}^-) = 2n(\text{Br}_2)$$

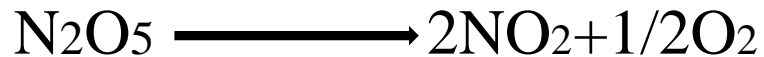
Et puisque : $Q = 2n(\text{Br}_2) \cdot \Delta t$

Par conséquent : $n(\text{Br}_2) = \frac{Q}{2\Delta t}$

A.N $n(\text{Br}_2) = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$

Exercice 3 : ordre d'une réaction

Lors de la décomposition par la chaleur, à volume constant, du pentaoxyde de diazote, en phase gazeuse et suivant la réaction :



on constate que le temps t_1 au bout duquel la moitié de N_2O_5 initial a disparu est indépendant de la pression initiale.

1/ En déduire l'ordre de la réaction

2/ A 55°C , on constate que ce temps t_1 est de 460 secondes. Calculer la constante de vitesse k de décomposition de N_2O_5

Correction de l'exercice 3 :

1/ En déduire l'ordre de la réaction

« le temps t_1 au bout duquel la moitié de N_2O_5 initial a disparu est indépendant de la pression initiale » : C'est donc une réaction d'ordre 1

2/A 55°C , on constate que ce temps t_1 est de 460 secondes. Calculer la constante de vitesse k de décomposition de N_2O_5

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \text{ d'où : } k = \ln 2 / 460 = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$