

## PARTIE 5 : CINETIQUE ET CATALYSE CHIMIQUE

### Séquence 1 : Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

#### I. Les différents types de transformations

La durée d'une réaction est la durée nécessaire pour que le système chimique associé passe de son état initial à son état final dans lequel il n'y a plus d'évolution perceptible.

Cette durée est variable. L'étude du déroulement temporel des réactions chimiques est appelée **cinétique chimique**.

##### 1. Transformations lentes

Une transformation sera considérée comme lente si elle peut être suivie au cours du temps à l'œil nu ou par des instruments de mesure.

Exemples :

- la plupart des réactions d'oxydo-réduction (dismutation des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  en milieu acide)
- les réactions de fermentation.
- les réactions biochimiques.

##### 2. Transformations rapides

On considère une transformation chimique comme rapide quand on ne peut pas suivre son évolution, ni à l'œil nu, ni avec les instruments de mesure du laboratoire (dès que les réactifs sont mis en contact).

- les réactions de précipitation ( $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ )
- les réactions acido-basiques ( $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ )

#### II. Evolution temporelle d'un système chimique

##### 1. Évolution d'une quantité de matière

Pour décrire l'évolution d'un système chimique, siègent d'une réaction **lente**, il faut suivre **l'augmentation de l'avancement** au cours du temps.

On peut suivre la diminution (l'augmentation) de la quantité de matière d'un réactif (d'un produit).

Exemple :

Soit le système constitué initialement de  $n_0 = 1,60 \cdot 10^{-4}$  mol d'eau oxygénée  $H_2O_2$  (aq), de  $n_1 = 2,50 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions iodure  $I^-$  (aq) et d'un excès d'ions  $H^+$  (aq).

A un instant donné, la détermination de la quantité de matière d'un seul des constituants du système permet donc de déduire les valeurs de l'avancement et des quantités de matière de tous les autres.

Equation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$				
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)				
initial	$x = 0$	$n_0 = 1,60 \cdot 10^{-4}$	$n_1 = 2,50 \cdot 10^{-3}$	excès	0	solvant
intermédiaire	$x$	$n_0 - x$	$n_1 - 2x$	excès	$x$	solvant
final	$x_f =$	$n_0 - x_f = 0$	$n_1 - 2x_f$	excès	$x_f$	solvant

- **Détermination du réactif limitant :**

- Si  $\text{H}_2\text{O}_2$  alors  $1,60 \cdot 10^{-4} - x_{f1} = 0$  soit  $x_{f1} = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- Si  $\text{I}^-$  alors  $2,50 \cdot 10^{-3} - 2x_{f2} = 0$  soit  $x_{f2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$x_{f1} < x_{f2}$  donc  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réactif limitant

## 2. Suivi de l'évolution d'une réaction

- **Suivi qualitatif**

L'observation du système au cours du temps renseigne sur son évolution s'il y a un changement de couleur, un dégagement gazeux ou encore formation ou disparition d'un solide au cours de la réaction.

Estimation d'une durée de réaction par CCM :

Cette méthode consiste à réaliser des CCM à divers instants. Les taches correspondants aux réactifs (produits) disparaissent (apparaissent) : la réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus d'évolution entre deux plaques successives.

- **Suivi quantitatif**

Un tel suivi nécessite des mesures, à différents instants, d'une grandeur physique qui dépend de l'avancement.

Exemples :

- **La conductimétrie** : si la réaction produit ou consomme des ions (mesure de conductivité  $\sigma$  ou conductance  $G$ )
- **La pH-métrie** : si la réaction produit ou consomme des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  (mesure de pH)
- **La spectrophotométrie** dans le cas d'espèces colorées (mesure de l'absorbance  $A$ )

**Etude de la réaction lente d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  par spectrophotométrie.**

Équation de la réaction :  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Données :

- Le diiode  $\text{I}_2$  étant la seule espèce colorée, la loi de Beer – Lambert s'écrit  $A = k \times [\text{I}_2]$
- avec  $k = 114 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience.
- Le volume du système chimique est  $V = 30 \text{ mL}$

- Initialement le système est constitué de  $n_0 = 1,60 \cdot 10^{-4}$  mol d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq), de  $n_1 = 2,50 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions iodure  $\text{I}^-$  (aq)

Expérimentalement à différents instants on lira la valeur de l'absorbance pour en déduire celle de l'avancement  $x(t)$ .

Ensuite on détermine, grâce au tableau d'avancement, les valeurs des différentes quantités de matière.

- **Détermination de la relation entre A et x(t)**

D'après le tableau d'avancement à un instant donné  $x(t) = n_{\text{I}_2}(t) = [\text{I}_2](t) \cdot V$  avec  $[\text{I}_2] = \frac{A}{k}$

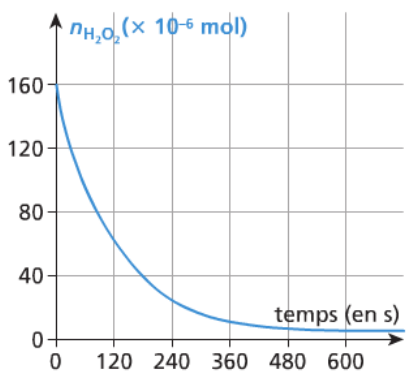
Soit  $x(t) = \frac{V}{k} \times A(t) = \frac{30 \cdot 10^{-3}}{114} \times A(t)$

$x(t) = 2,6 \cdot 10^{-4} \times A(t)$

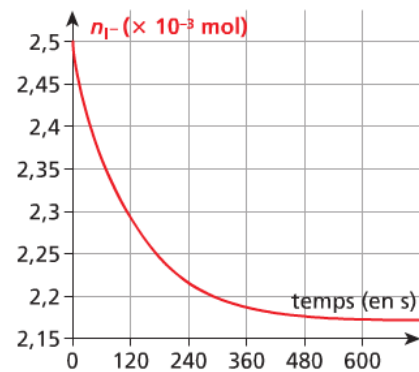
- **Tableau de mesures**

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	650
A	0	0,35	0,47	0,51	0,55	0,56	0,58	0,60
$x(t) = 2,6 \cdot 10^{-4} \times A(t)$	0	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0 - x$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0
$n(\text{I}^-) = n_1 - x$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$
$n(\text{I}_2) = x$	0	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$

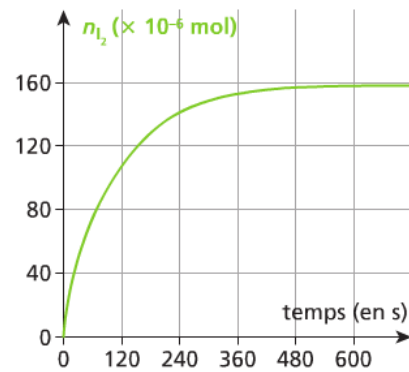
- **Représentations graphiques de l'évolution temporelle de la quantité de matière des réactifs et produits :**



**Fig. 8** Évolution temporelle de la quantité de matière de peroxyde d'hydrogène [réactif limitant].



**Fig. 9** Évolution temporelle de la quantité de matière d'iodure [réactif en excès].



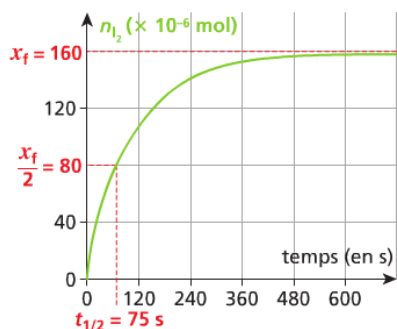
**Fig. 10** Évolution temporelle de la quantité de matière de diiode [produit].

### 3. Temps de demi-réaction

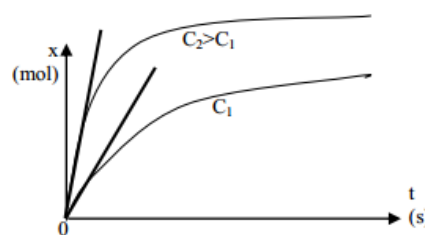
Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement final  $x_f$ .

Remarque : la réaction n'est pas terminée au bout de  $2 \times t_{1/2}$

$t_{1/2}$  est une grandeur qui permet de connaître l'ordre de grandeur de la durée qu'il faut consacrer à la réaction.



**Fig. 11** Détermination graphique d'un temps de demi-réaction.



### III. Existence de facteurs cinétiques

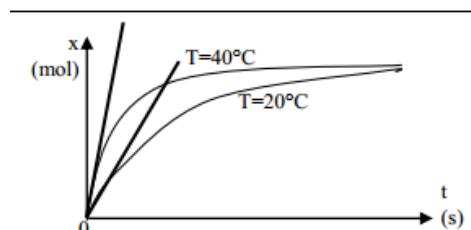
Un facteur cinétique est une grandeur qui modifie la durée et donc la vitesse d'une transformation chimique.

#### 1. Température

**Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus l'état final est atteint rapidement, plus la durée de la transformation diminue et inversement.**

Elle agit de deux façons sur une transformation chimique :

- en l'accélérant (cuisson des aliments) ou en la déclenchant par élévation de température (moteur à explosion)
- en la ralentissant (conservation par le froid) ou en la bloquant par refroidissement (**trempe chimique**).



Au niveau microscopique, une transformation chimique résulte des chocs efficaces (énergie suffisante pour rompre les liaisons chimiques) entre réactifs. Mais certains chocs sont sans conséquence chimique.

L'augmentation de la température se traduit au niveau microscopique par l'augmentation de l'agitation moléculaire. Il y a donc une augmentation de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs sont plus énergétiques et plus fréquents.

Remarque : quelle que soit la température, l'état final du système est le même c'est le temps pour l'atteindre qui va changer.

#### 2. Concentration initiale des réactifs

**L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations initiales des réactifs sont grandes.**

Explication : Bien que les chocs entre molécules soient aléatoires, plus la concentration des réactifs est élevée, plus la probabilité qu'ils se rencontrent est grande.

Donc, la fréquence des chocs augmente, et ainsi la réaction est plus rapide.

Remarque :

- La trempes chimique consiste à ajouter une grande quantité d'eau glacée à un mélange réactionnel conjuguant ces deux facteurs cinétiques. Elle bloque instantanément la transformation *qui garde la composition qu'elle avait à haute température*.
- L'état final dépend de la concentration initiale des réactifs.

### 3. L'état de surface d'un réactif solide

**Dans le cas où l'un des réactifs est un solide, l'avancement temporel de la transformation est d'autant plus grand que ce réactif est divisé, c'est-à-dire que le nombre de ses atomes en contact avec l'autre réactif est élevé.**

Exemple : Un morceau de cuivre de 1g réagira moins vite avec de l'acide nitrique qu'un gramme de cuivre en poudre (surface de contact plus importante donc réaction plus rapide).

### 4. Présence d'un catalyseur

On distingue 3 types de catalyse :

- **La catalyse homogène :** le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène (ils se trouvent sous le même état physique (solide, liquide ou gazeuse).  
Exemple : réaction entre les ions iodure  $I^-$  et peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  catalysée par les ions  $Fe^{3+}$ .
- **La catalyse hétérogène :** le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène (ils ne se trouvent pas dans le même état physique).  
Exemple : le pot catalytique est recouvert de métaux nobles (platine, palladium). Lorsque les gaz d'échappement passent à travers le pot les métaux accélèrent l'oxydation du monoxyde de carbone en  $CO_2$ , la réduction des oxydes d'azote en diazote et l'oxydation des hydrocarbures non brûlés en  $CO_2$  et  $H_2O$ .
- **La catalyse enzymatique :** les réactions biochimiques sont catalysés par des macromolécules organiques appelées enzymes.

Exemple : la dégradation de l'éthanol dans l'organisme en ion éthanoate est réalisée en 2 étapes :

n°1 : l'éthanol est oxydé en éthanal par l'enzyme ADH ;

n°2 : l'éthanal est oxydé en ion éthanoate par l'enzyme ALDH.

Dans l'industrie chimique on cherche des catalyseurs qui permettent de gagner du temps au cours de la fabrication de produits (le temps c'est de l'argent).