

Chapitre 01

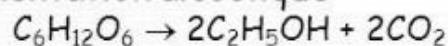
Une réaction chimique est-elle toujours rapide ?

I. Transformations lentes et rapides.

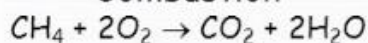
1. Lentes ou rapides ?



Fermentation alcoolique



Combustion



Chaque système chimique évolue à une certaine vitesse. L'étude de l'évolution temporelle de systèmes chimiques constitue la **cinétique chimique**.

- Une transformation est dite instantanée si la réaction semble achevée à nos yeux à l'instant où les réactifs entrent en contact. Sa durée est inférieure à la seconde.
- Une transformation est dite lente si elle dure entre quelques secondes à plusieurs minutes.
- Une transformation est dite très lente si elle s'achève au bout de plusieurs heures, voire plusieurs jours.

2. Des exemples de réactions rédox.

Rappels d'oxydo-réduction.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur.

- Un oxydant est une entité chimique capable de gagner un ou plusieurs électrons.
- Un réducteur est une entité chimique capable de perdre un ou plusieurs électrons.

Une oxydation est une perte d'électrons et une réduction est un gain d'électrons.

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, un oxydant est réduit et un réducteur est oxydé.

Un couple oxydant/réducteur est noté **Ox / Red**.

Le passage possible d'un oxydant à son réducteur conjugué est formalisé par une demi-équation électronique : $Ox + n e^- = Red$

Une réaction d'oxydoréduction fait intervenir l'oxydant Ox_1 et le réducteur Red_2 de deux couples oxydant réducteur Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2 .

Dans le bilan de la réaction, les électrons sont éliminés en multipliant chaque demi-équation par un nombre.

Expérience 1: Transformation entre les ions permanganate et les ions fer II en solution aqueuse acidifiée.

- Expérience : Verser une solution aqueuse de permanganate de potassium (burette – 0,01 mol/L) dans un bécher contenant une solution aqueuse acidifiée de sulfate de fer II. (sel de Mohr – 0,1 mol/L).
- Observations : il se produit une décoloration immédiate de la solution de permanganate de potassium (becher A). La coloration violette de la solution de permanganate de potassium (becher B) est due à la présence des ions permanganate en solution aqueuse.
- Interprétation : En présence des ions fer II en solution aqueuse, les ions permanganates disparaissent. Il se produit une réaction d'oxydoréduction. Cette réaction est **instantanée**.



Quel est le bilan de la transformation ? $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
Conservation de l'élément manganèse : $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{Mn}^{2+}$
Conservation de l'élément oxygène (on ajoute de l'eau) : $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Conservation de l'élément hydrogène on ajoute H^+ : $\text{MnO}_4^- + e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Conservation de la charge : $\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

On fait de même avec l'autre couple : $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$

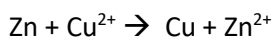
L'équation de la réaction :

$$\begin{array}{rcl} & \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^- & *5 \\ \text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} & & *1 \\ \hline \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} & & \end{array}$$

b) Expérience 2: Transformation entre les ions cuivre et le métal zinc.

- Expérience : Verser une solution aqueuse de sulfate de cuivre dans un bécher contenant du zinc en poudre.
- Observations : Il se produit une lente décoloration de la solution et un dépôt rougeâtre sur le zinc. La coloration bleue de la solution vient des ions cuivre.
- Interprétation : En présence de zinc, les ions cuivre réagissent. Il se produit une réaction oxydoréduction. Cette réaction est lente.

Quel est le bilan de la transformation ? $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$



Ex A1 : demi-équations.

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples suivants :

- $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$;
- $\text{MnO}_2 (\text{s}) / \text{Mn} (\text{s})$;
- $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{MnO}_2 (\text{s})$;
- $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn} (\text{s})$.

Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples suivants :

- $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{S} (\text{s})$;
- $\text{SO}_2 (\text{aq}) / \text{S} (\text{s})$;
- $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$;
- $\text{SO}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{S} (\text{aq})$.

Ex A2 : Etablir une équation.

Les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ réagissent avec les ions fer (II) pour donner des ions chrome (III) et fer (III).

1. Quels sont les couples oxydant / réducteur mis en jeu ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction.
2. Établir l'équation de cette réaction.

3. Choix du capteur de suivi temporel.

- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.

Pour étudier la cinétique d'une transformation, on suit l'évolution temporelle de la concentration d'une espèce X(aq) , réactif ou produit.

Pour suivre une cinétique de réaction, on peut réaliser :

- un suivi pH-métrique dans le cas d'une évolution de la concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$;
- un suivi conductimétrique dans le cas d'une évolution de la concentration des ions dans le milieu réactionnel ;
- un suivi spectrophotométrique dans le cas d'une évolution de l'absorbance de la solution.



LOI DES GAZ PARFAITS

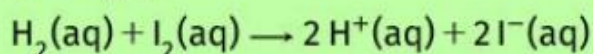
La pression p est en lien avec la quantité de matière d'espèce gazeuse occupant un volume V à la température T grâce à la loi des gaz parfaits étudiée au Chapitre ...

$$pV = nRT$$

9 Suivi de réaction

✓ APP : Faire des prévisions à l'aide d'un modèle

On s'intéresse à la réaction entre le diiode $I_2(aq)$ jaune et le dihydrogène $H_2(aq)$ incolore, solubilisé par un barbotage du gaz $H_2(g)$:



1. Proposer un ou plusieurs capteurs adaptés pour suivre l'évolution temporelle de cette transformation.
2. Pour chaque capteur, préciser comment évoluerait la grandeur suivie.

Exercice A3 : cristal violet

Le cristal violet, noté C^+ , est une espèce organique de couleur violette en solution aqueuse. Il réagit avec les ions hydroxyde pour former une espèce organique D incolore, selon la réaction d'équation : $C^+ + HO^- \rightarrow D$.

On réalise successivement trois expériences dans une cuve de spectrophotométrie. Le volume total de la solution est $V = 3,0 \text{ mL}$.

Expérience	Concentration initiale en cristal violet	Concentration initiale en ions hydroxyde ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
1	$c_0 = 15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	50	20
2	c_0	10	20
3	c_0	50	30

Proposer un ou plusieurs capteurs permettant de suivre l'évolution de la quantité $n(C^+)$ en fonction du temps.

Exercice A4 : Diode sous pression.

À 1000 K, et sous l'effet de la lumière, l'iodure d'hydrogène HI(g) se décompose pour former du diiode $\text{I}_2\text{(g)}$ et du dihydrogène $\text{H}_2\text{(g)}$. On définit dans ces conditions la concentration comme le rapport entre la quantité de matière et le volume total de gaz dans l'enceinte du milieu réactionnel. Avec une concentration initiale de $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en HI(g) , on suit l'évolution de la concentration en diiode gazeux $\text{I}_2\text{(g)}$ que l'on reporte dans le tableau ci-dessous.

Temps t (s)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Concentration $[\text{I}_2] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,00	0,24	0,40	0,51	0,58	0,64

1. Établir l'équation-bilan de la réaction.
2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
3. Comment suivre l'évolution du diiode gazeux formé ?

■ Diode gazeux

Le diiode, à pression atmosphérique, n'existe pas à l'état liquide.

Il se sublime en passant directement de l'état solide à gazeux.



L'iodure d'hydrogène (ou gaz iodhydrique) est un gaz incolore dans les conditions normales, fumant à l'air humide, doué d'une odeur suffocante et d'une saveur acide.

Il peut être facilement liquéfié ou solidifié. Sous sa forme solide, il a l'aspect d'une matière cristalline incolore, crevassée et de consistance neigeuse. Sous sa forme liquide, il est incolore quand il est pur mais la lumière en réagissant produit un peu d'iode qui le colore en violet ou en brun lorsqu'il contient de l'eau

Exercice A5 : Hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

En présence d'eau, le 2-chloro-2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ subit une transformation qui conduit à la formation d'un alcool. L'ensemble des produits est incolore. Cette transformation est totale mais relativement lente.

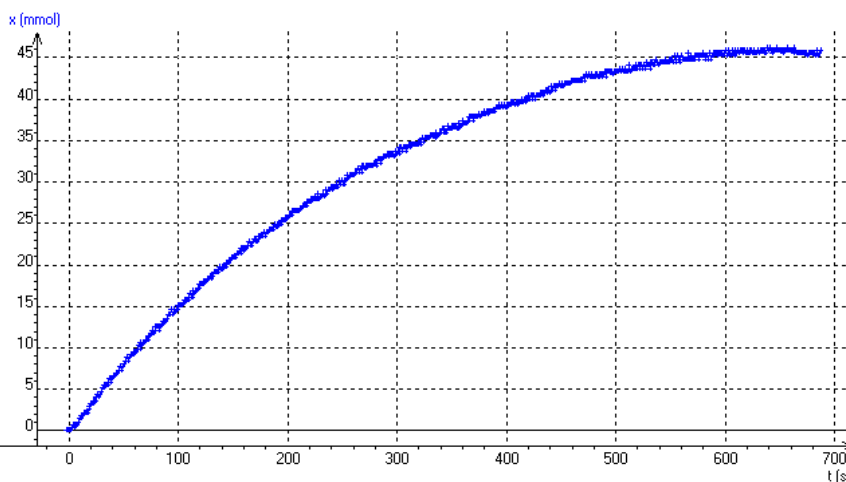
L'équation de cette transformation est : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl (l)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH (l)} + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$

Données physico-chimiques sur le 2-chloro-2-méthylpropane :

- masse volumique $\rho = 0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- masse molaire moléculaire : $M = 92,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Expérience :

Ajoutez 5,0 mL d'une solution S préparée à l'avance (5 mL de 2 chloro-2-méthylpropane + 45 mL d'éthanol) à 75 mL d'eau. On a donc ajouté 1/10 de la solution S soit 0,5 mL de dérivée halogénée et 4,5 mL d'alcool.



Questions.

1. Donner le nom de l'alcool formé.
2. Comment suivre cette transformation ?
3. La réaction est-elle terminée à $t = 700 \text{ s}$?

II. Facteurs cinétiques.

- Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.

Certains paramètres expérimentaux modifient la vitesse de réaction, à la hausse ou à la baisse. On les appelle les facteurs cinétiques.

1. La température

La vitesse d'évolution d'un système croît avec la température.

Si la température augmente, la vitesse de déplacement des réactifs est plus importante, la probabilité d'avoir plus de collision efficace est plus grande, donc la vitesse du système augmente.

Applications :

- Cuisson rapide à l'aide d'un autocuiseur
- Blocage de réaction : congélation ou trempe à froid qui arrête la réaction. Elle désigne le refroidissement brutal d'un milieu réactionnel pour le rendre cinétiquement inerte. On utilise ce procédé lors de dosages en séances de travaux pratiques pour arrêter la réaction à un instant donné t .

2. La concentration des réactifs.

La vitesse d'évolution d'un système croît si on augmente la concentration en réactif.

Les molécules doivent entrer en collision pour réagir.

La fréquence de collisions, Z , est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires. Si la concentration en réactif est plus importante, la probabilité d'avoir plus de collision efficace est plus grande, donc la vitesse du système augmente.

Exercice B1 : Quel facteur cinétique ?

On étudie la réaction entre les ions iodure I^- (aq) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (aq) en milieu acide. Pour cela, on prépare un tube témoin [Doc. 1] dans lequel on verse une solution de diiode de concentration $1,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. On réalise ensuite les mélanges suivants à partir d'une solution d'eau oxygénée à $0,060 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, et d'acide sulfurique à $0,40 \text{ mol} \cdot L^{-1}$:



	$V(H_2O_2)$	$V(H^+)$	$V(H_2O)$
Tube A	1,5 mL	2,5 mL	3,0 mL
Tube B	2,5 mL	2,5 mL	2,0 mL
Tube C	4,5 mL	2,5 mL	0,0 mL

On verse alors dans chaque tube 3,0 mL de solution d'iodure de potassium à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on relève le temps nécessaire pour que la coloration de chaque mélange coïncide avec la teinte du tube témoin :

	Tube A	Tube B	Tube C
Temps (s)	36	23	12

1. À quelle espèce est due la teinte brune qui apparaît ?
2. a. Pourquoi ajoute-t-on de l'eau dans les tubes A et B ?
b. Quel est le facteur cinétique mis en évidence ?

Exercice B2 : eau de Javel.

Une étiquette d'eau de Javel porte, entre autres, les recommandations suivantes :

*À conserver au frais
et à l'abri de la lumière.*

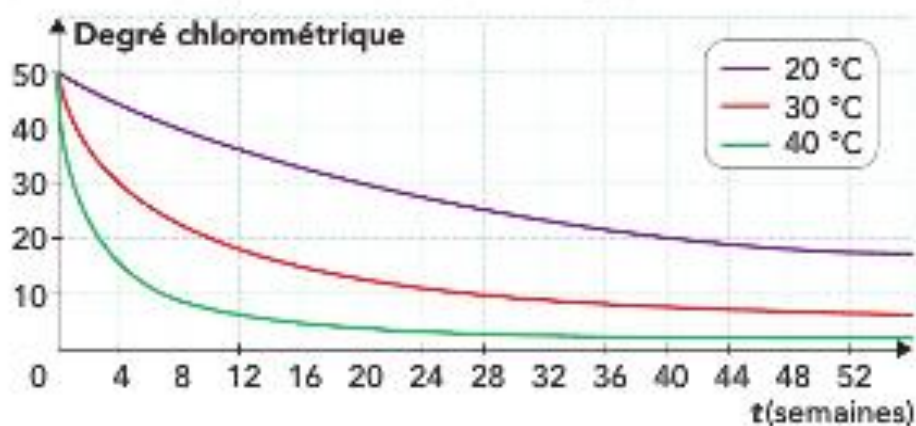
L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, et d'hypochlorite de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$.

Les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel sont dues à l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$. La concentration d'une eau de Javel est définie par le degré chlorométrique ($^{\circ}\text{Chl}$) : plus le degré chlorométrique est élevé, plus la concentration en ions hypochlorite est grande.

Les ions hypochlorite réagissent en présence d'eau en milieu basique selon l'équation :



Le graphique suivant représente l'évolution du degré chlorométrique en fonction du temps :



1. a. Un facteur cinétique est mis en évidence : lequel ?
b. La recommandation « À conserver au frais » vous semble-t-elle justifiée ?
2. Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel (12 °Chl) contrairement aux berlingots (48 °Chl). Justifier cette différence. Quel facteur cinétique est alors mis en évidence ?
3. a. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques. Pourquoi ?
b. Quel facteur cinétique est mis en évidence ici ?
c. Quelle recommandation mentionnée sur l'étiquette est en accord avec cette observation ?

III. Catalyse, catalyseur

- Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
- Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible. Il n'intervient pas dans le bilan réactionnel.

Il existe trois types de catalyse :

- la **catalyse hétérogène**, le catalyseur est dans un état physique différent des réactifs de la réaction qu'il catalyse
- la **catalyse homogène**, le catalyseur est dans le même état physique que les réactifs de la réaction qu'il catalyse
- la **catalyse enzymatique** est une catalyse en présence d'amylase

Pas de malentendu 
→ Un catalyseur est une substance chimique. Elle n'est pas un facteur cinétique contrairement à la température ou la lumière par exemple.

- **Les principales caractéristiques de la catalyse :**

Quantité de catalyseur nécessaire :

On remarque, si on établit l'équation de la transformation catalysée, que le catalyseur n'y intervient pas. En effet, même si ce catalyseur est consommé à un moment donné, il sera régénéré par la suite.

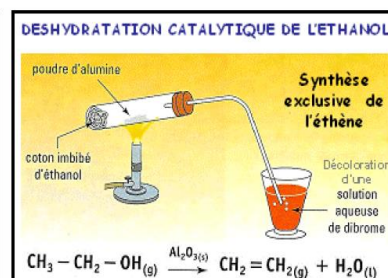
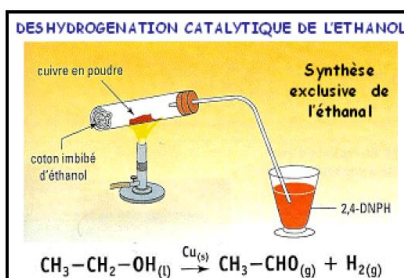
On n'a besoin d'utiliser que peu de catalyseur dans une réaction afin de la catalyser et réaliser une transformation d'une grande quantité de réactifs.

Spécificité et sélectivité du catalyseur

Un catalyseur est **spécifique d'un type de réaction chimique**.

Un des grands intérêts des réactions catalysées, c'est qu'un catalyseur est spécifique à une réaction donnée.

Exemple :



- **La catalyse dans le monde industriel.**

a. Catalyse hétérogène et préparation de l'ammoniac :

La réaction de préparation est la suivante : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$

Une augmentation de la température lors de cette réaction augmenterait la vitesse d'obtention de l'état d'équilibre, mais est défavorable au taux d'avancement de la réaction (le rendement diminue).

Pour trouver un compromis, on utilise un catalyseur, Fe(s), et on travaille à une température intermédiaire : 450°C.

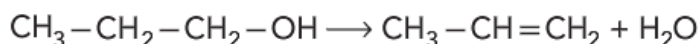
b. Catalyse enzymatique pour la préparation de la bière :

Les enzymes **protéases et amylases** sont ajoutés lors de la phase de brassage de la bière, elles **permettent de transformer plus rapidement l'amidon de l'orge en acides aminés et en sucres.**

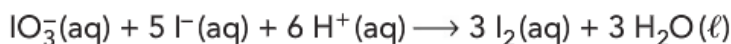
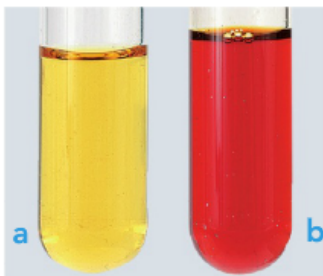
Le souci industriel est la fragilité de ces enzymes, qui freinent leur fréquence d'utilisation.

Exercice C1 : Qui est le catalyseur ?

- Chauffé en présence d'ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$, le propan-1-ol se déshydrate pour donner le propène et de l'eau, selon la réaction d'équation :



- En ajoutant quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à une solution d'iodate de potassium, le mélange obtenu jaunit très faiblement **(a)** par formation de diiode, selon la réaction d'équation :

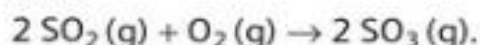


En présence d'ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$, cette coloration devient rapidement très intense **(b)**.

1. Pourquoi peut-on affirmer que les ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ ne jouent pas le même rôle dans ces deux réactions?
2. Préciser leur rôle dans chaque cas.

Exercice C2 : Synthèse industrielle

La production mondiale d'acide sulfurique H_2SO_4 dépasse les 200 millions de tonnes par an, dont plus de la moitié est utilisée pour la synthèse d'engrais phosphatés. L'une des étapes fondamentales de la synthèse de l'acide sulfurique est l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre selon la réaction d'équation :



Le rendement de cette synthèse est défini par le rapport :

$$\frac{\text{quantité de } \text{SO}_3 \text{ produite}}{\text{quantité de } \text{SO}_2 \text{ consommée}}.$$

Le tableau suivant rassemble les valeurs du rendement de cette synthèse pour différentes températures.

T (K)	300	600	700	800	900
Rendement (%)	100	100	99,7	97,3	87,2

a. Pourquoi la synthèse industrielle n'est-elle pas effectuée à une température supérieure à 700 K ? Proposer deux justifications.

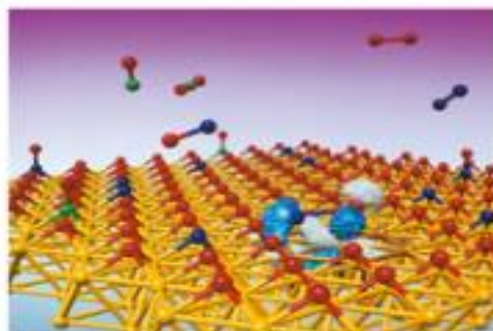
b. La transformation est réalisée en présence de catalyseur à base d'oxyde de vanadium V_2O_5 déposé sur un support solide.

De quel type de catalyse s'agit-il ?

c. En présence de catalyseur, la réaction s'effectue en deux étapes. La première étape a pour équation :



Proposer une équation pour la seconde étape, qui conduit à la régénération du catalyseur.



Vue d'artiste de la transformation des réactifs sur la surface d'un catalyseur.