

La cinétique chimique et la catalyse

« Ayez le culte de l'esprit critique. »

Louis Pasteur

La cinétique est un domaine de la chimie où l'on étudie la vitesse d'une réaction. Pouvoir « maîtriser » la cinétique est fondamental dans le domaine industriel... On utilise pour cela des catalyseurs. Ce sont des éléments solides ou liquides qui vont permettre d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique. De plus, étant très sélectif, le catalyseur peut favoriser la formation d'un produit souhaité par l'industriel. Cela abaisse considérablement les coûts de production.

Grâce aux catalyses, on économise de l'énergie et on réduit les temps de réactions. Le catalyseur est un acteur essentiel dans le développement de la chimie « verte ».



Je révise et je me perfectionne

I. Les réactions d'oxydoréduction

1.1 Définition

Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.
Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.
Un couple oxydant-réducteur (ou redox) est constitué d'un oxydant et d'un réducteur appartenant au même élément chimique. On le note : oxydant/réducteur.

Exemple

- a) Cu^{2+}/Cu : Cu^{2+} est l'oxydant et Cu est le réducteur.
- b) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: Fe^{3+} est l'oxydant et Fe^{2+} est le réducteur.

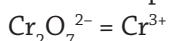
1.2 La demi-équation électronique d'un couple redox

- **1^{re} étape** : identifier l'oxydant et le réducteur au sein du couple redox.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'oxydant et Cr^{3+} est le réducteur.

- **2^e étape** : assurer la conservation des éléments chimiques.

On écrit en premier l'oxydant puis le réducteur séparer par un = :

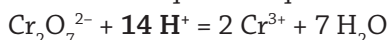


On ajuste les nombres stœchiométriques pour assurer la conservation des éléments chimiques : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+}$

On ajoute des molécules d'eau H_2O pour amener l'élément oxygène manquant, on ajoute autant de molécules d'eau qu'il manque d'élément oxygène :



On ajoute des ions H^+ pour amener l'élément hydrogène manquant, on ajoute autant de H^+ qu'il manque d'élément hydrogène :





- **3^e étape** : assurer la conservation de la charge électrique.
On ajoute des électrons afin d'assurer la conservation de la charge électrique.
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

On obtient alors la demi-équation électronique du couple redox étudié.

1.3 La réaction d'oxydoréduction

Une **oxydation** correspond à une perte d'électrons.

Une **réduction** correspond à un gain d'électrons.

La réaction d'oxydoréduction correspond à un transfert d'électrons d'un réducteur d'un couple vers un oxydant d'un autre couple.

Pour écrire l'équation modélisant la réaction d'oxydoréduction, il faut :

- **1^{re} étape** : identifier les couples oxydant – réducteur mis en jeu ainsi que l'oxydant et le réducteur jouant les rôles de réactifs.
Réaction entre les ions zinc Zn^{2+} et le métal argent Ag.
Couples redox : Zn^{2+}/Zn avec Zn^{2+} oxydant jouant le rôle de réactif
 Ag^+/Ag avec Ag réducteur jouant le rôle de réactif
- **2^e étape** : écrire les demi-équations électroniques de chaque couple.
 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$
 $\text{Ag}^+/\text{Ag} : \text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$
- **3^e étape** : réécrire les demi-équations électroniques en respectant les réactifs et éliminer les électrons qui n'existent pas en solution en multipliant par un nombre entier adapté afin d'avoir le même nombre d'électrons de chaque côté pour pouvoir les simplifier. Il y aura ainsi autant d'électrons cédés et captés.
$$\begin{array}{l} (\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}) \times 1 \\ (\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-) \times 2 \\ \hline \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag} \rightarrow \text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \end{array}$$

Remarque

Attention : Les électrons n'existent pas en solution !

2. Réactions lentes et réactions rapides

2.1 Réaction lente

Une réaction lente est une réaction qui peut être suivie à l'œil nu. Il est également possible de suivre ces transformations chimiques à l'aide d'instruments de mesure comme le spectrophotomètre, le pH-mètre, le conductimètre.

Une réaction infiniment lente est une réaction cinétiquement inerte pour laquelle l'évolution de la réaction chimique n'est pas appréciable même après un temps très long.

2.2 Réaction rapide

Une réaction rapide est une réaction chimique qui ne peut pas être suivie à l'œil nu ou avec des instruments de mesure. L'évolution de la réaction chimique est telle que la réaction semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

3. Les facteurs cinétiques

3.1 Concentration des réactifs

Une réaction chimique est d'autant plus rapide que la concentration initiale des réactifs est grande.

L'accroissement des concentrations des réactifs augmente le nombre total de chocs efficaces et par conséquent augmente également la vitesse de la réaction chimique.

Remarque

On appelle choc « efficace » la rencontre de réactifs aboutissant à la formation de produits... En effet, parfois, les réactifs sont en contact et il n'y a pas création de produits...

3.2 La surface de contact des réactifs

Plus la surface de contact entre réactifs est grande, plus la probabilité des chocs efficaces augmente. La transformation chimique est d'autant plus rapide que la surface de contact entre réactifs est grande.



3.3 La température

Une transformation chimique est, en général, d'autant plus rapide que la température est élevée.

Quand on augmente la température, il y a agitation croissante des espèces chimiques, le nombre de chocs efficaces est alors de plus en plus important et provoque ainsi une augmentation de la vitesse de la réaction chimique.

Quand on veut bloquer une réaction chimique, on réalise une trempée chimique. Cette opération consiste à ajouter une grande quantité d'eau glacée au mélange réactionnel. On agit alors sur le facteur cinétique « température ».

Remarque

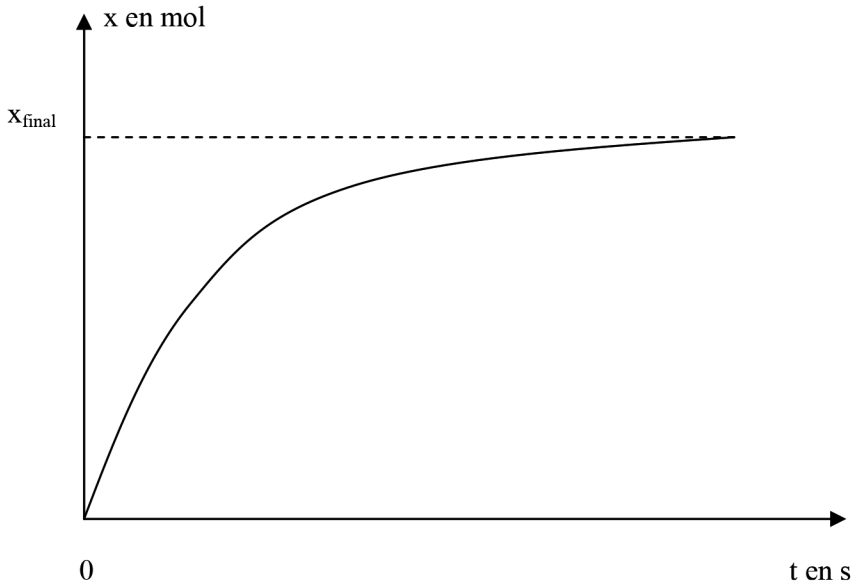
Ce processus est utilisé pour assurer la conservation des aliments. On ralentit en effet la dégradation des aliments lors de la congélation.

4. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps

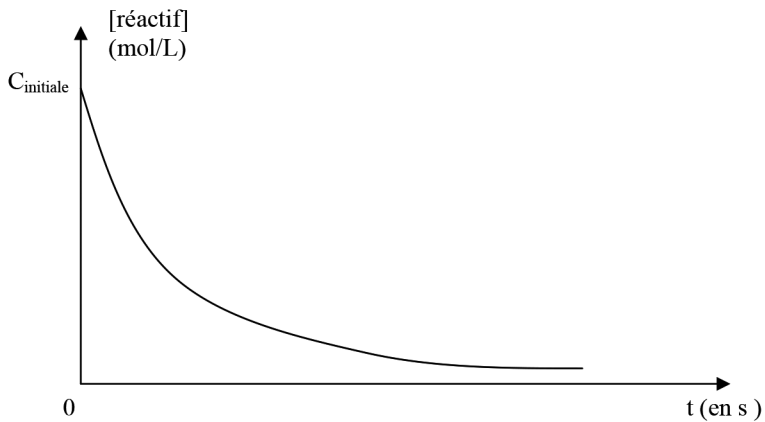
4.1 Principe

Afin de suivre l'évolution d'un système chimique, on peut étudier la variation de l'avancement chimique x au cours du temps. Ce suivi temporel d'une réaction chimique permet de déterminer la constitution du système chimique à chaque instant.

On peut également s'intéresser à l'évolution de la quantité de matière d'un réactif, d'un produit et même à la variation de la concentration molaire d'un réactif ou d'un produit.



Évolution de l'avancement chimique au cours du temps



Évolution de la concentration molaire d'un réactif au cours du temps

4.2 Vitesse volumique

La vitesse volumique de disparition d'un réactif R, s'exprimant en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, est

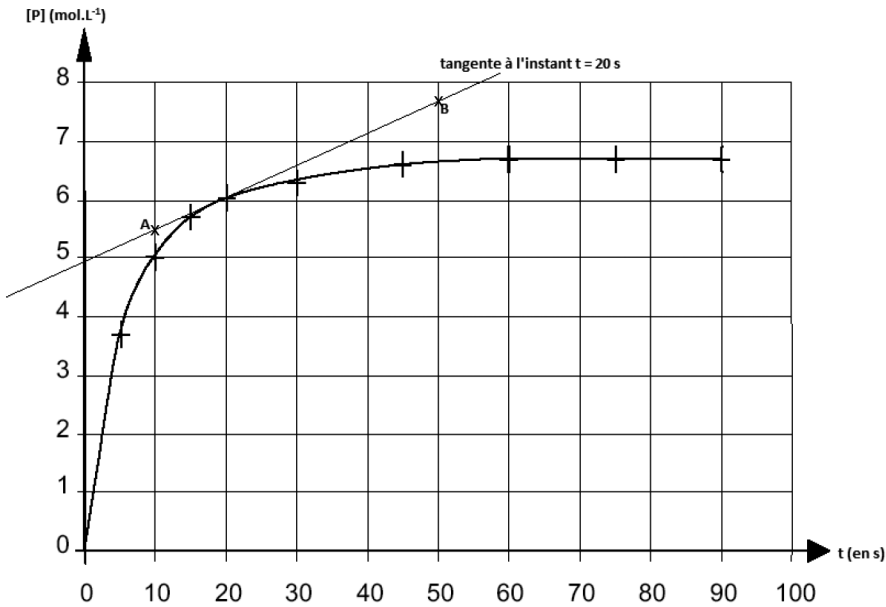
donnée par la relation : $v_{\text{d,R}} = -\frac{d[\text{R}]}{dt}$.



La vitesse volumique d'apparition (ou de formation) d'un produit P, s'exprimant en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, est donnée par la relation : $v_{f,P} = \frac{d[P]}{dt}$.

Pour déterminer la vitesse volumique à un instant t à partir de la courbe représentant l'évolution de la concentration en fonction du temps, on mesure la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse t. Pour cela :

- Tracer la tangente au point d'abscisse t.
- Choisir deux points A et B les plus éloignés possible se trouvant sur la tangente.
- Établir les coordonnées de ces deux points $A(x_A; y_A)$ et $B(x_B; y_B)$.
- Calculer le coefficient directeur qui correspond à la vitesse volumique à l'instant t : $v(t) = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$ avec $v(t)$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.



Exemple : Vitesse volumique à t = 20 s : A(10; 5,5) et B(50; 7,75)

$$v(20) = \frac{7,75 - 5,50}{50 - 10} \text{ donc } v(20) = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

► Interprétation graphique

On constate qu'au cours du temps la pente de la tangente à la courbe diminue jusqu'à devenir horizontale, cela signifie que la vitesse volumique de la réaction diminue au cours du temps jusqu'à devenir nulle quand la tangente est horizontale.

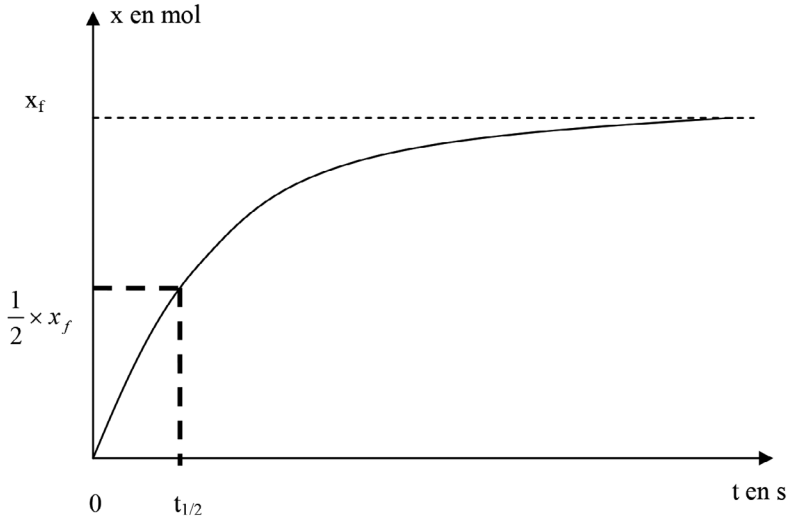
5. Le temps de demi-réaction

5.1 Définition

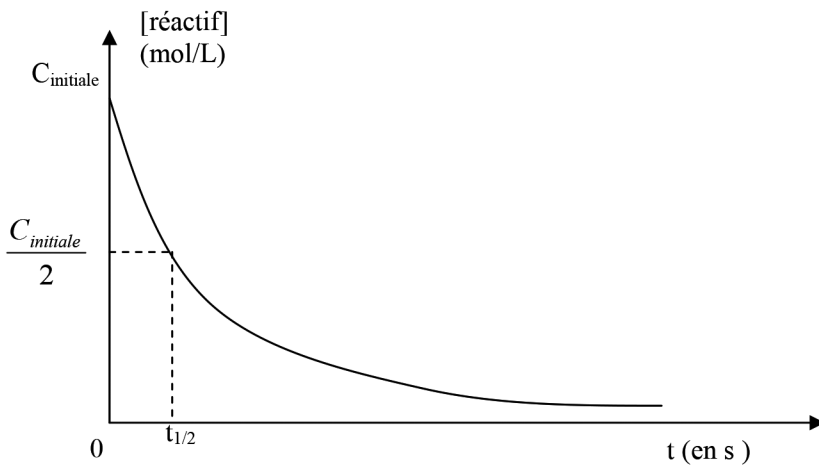
Le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est la durée pour laquelle l'avancement de la réaction x est égal à la moitié de son avancement final x_f .

$$\text{À } t = t_{1/2} \text{ on a } x = \frac{1}{2} \times x_f$$

5.2 Détermination graphique



Évolution de l'avancement chimique au cours du temps



Évolution de la concentration molaire d'un réactif au cours du temps