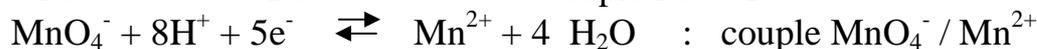


### I) Oxydoréduction (rappel de 1<sup>er</sup> S)

- Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électron(s).
- Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électron(s).
- Un couple oxydant/réducteur est formé d'un oxydant et d'un réducteur qui se correspondent dans une réaction d'oxydoréduction.

oxydant + n . e<sup>-</sup> ⇌ réducteur : couple oxydant/réducteur



Une oxydoréduction est une réaction où deux couples rédox échangent des électrons.



### II) Transformation rapide et transformation lente.

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution des systèmes chimiques au cours du temps.

#### 1) Transformation rapide :

Une transformation est rapide si elle se fait en une durée trop courte pour que son évolution puisse être suivie "à l'œil nu" ou avec les appareils de mesure courants.

Exemple : décomposition d'un explosif , réactions de précipitations et réactions acido-basiques.

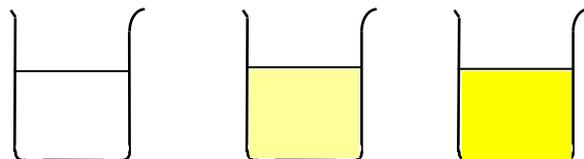
#### 2) Transformation lente :

C'est une transformation dont l'évolution peut être suivie "à l'œil nu" ou avec les appareils de mesure courants pendant quelques secondes (ou plus longtemps).

Exemple : Réaction des ions iodure avec l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène).

10 mL de solution K<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> + 10 mL d'eau oxygénée à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> acidifiée avec quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré

L'apparition du diiode est progressive comme en témoigne la coloration progressive de la solution.



Ecrire l'équation chimique : couples : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O et I<sub>2</sub> / I<sup>-</sup>



Exemples : formation de la rouille , fermentation alcoolique , réaction d'estérification

### III) Facteurs cinétiques.

#### 1) Définition :

Un facteur cinétique est une grandeur qui modifie la vitesse avec laquelle se produit une réaction.

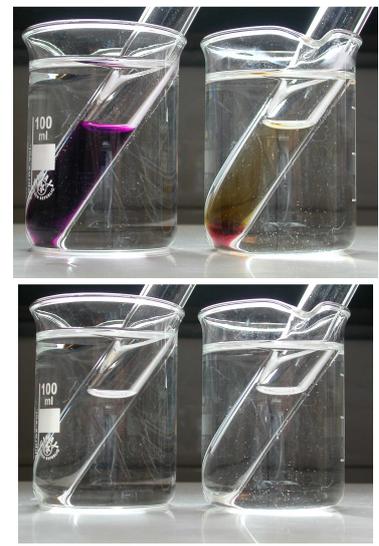
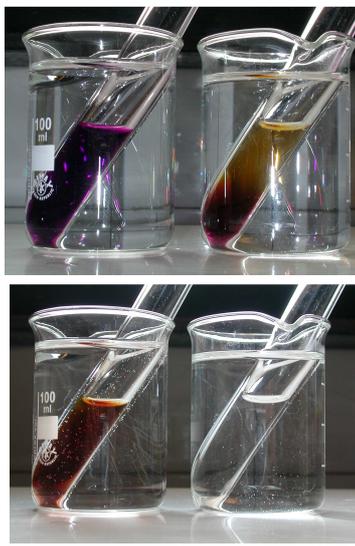
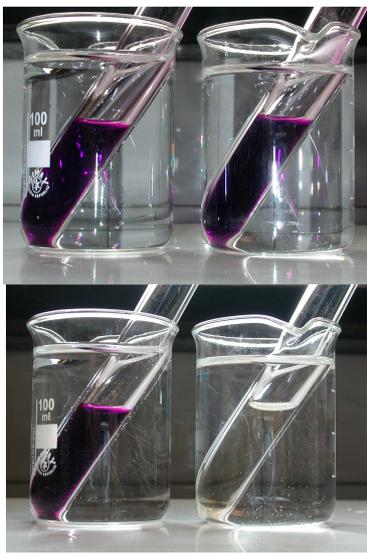
#### 2) Mise en évidence :

Question : Quel facteur pourrait modifier la vitesse d'une transformation chimique ?

##### a) Influence de la température :

Les ions permanganate (5mL à 1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) en milieu acide ( 1 mL à 2 mol.L<sup>-1</sup> ) réagissent avec l'acide oxalique H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (éthanedioïque) ( 10mL à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> ).

A gauche le mélange est plongé dans un bain Marie à 20°C, à droite dans un bain Marie à 40°C



Demi-équations :  $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 10 \text{CO}_2 (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

**Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la transformation est rapide.**  
Inversement plus la température est basse plus la transformation est lente et peut être bloquée.

Applications:

- ✓ On accélère certaines transformations dans l'industrie pour les rendre plus rentables.
- ✓ On refroidit brutalement le milieu réactionnel pour stopper des transformations (trempe).
- ✓ Un réfrigérateur et un congélateur ralentissent la dégradation biochimique des aliments.
- ✓ La cuisson des aliments est accélérée dans un autocuiseur car la température y est élevée.

b) Influence de la concentration :

Réaction entre les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$

A droite la concentration initiale en ions thiosulfate est deux fois plus élevée qu'à gauche.



(à placer sur rétroprojecteur, dans le 1<sup>er</sup> bécher, 20 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans le 2<sup>ème</sup> bécher, 20 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  .

On ajoute dans les 2 , 20 mL de  $\text{HCl}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (durée  $\approx 1 \text{ min}$  )

Couples :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}$  et  $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{S} (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 2 \text{SO}_2 (\text{aq}) + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ (\text{aq})$

$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{S} (\text{s}) + 2 \text{SO}_2 (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq})$

$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{S} (\text{s}) + 2 \text{SO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Equation :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{S} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$  (dismutation de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  )

Cette réaction produit du soufre en suspension qui rend la solution opaque.

**Plus les concentrations initiales des réactifs sont élevées plus la transformation est rapide.**

Conséquences :

- \* On peut stopper une réaction par dilution à un instant où l'on veut faire l'analyse d'un mélange.
- \* Au cours d'une réaction, la vitesse diminue constamment car la concentration des réactifs décroît au cours de l'avancement. (à l'exception des réactions autocatalytiques (rares) qui produisent leur propre catalyseur, ce qui accélère la réaction).

c) Influence de la présence d'une substance chimique :

L'oxydation du dihydrogène  $H_2$  par le dioxygène  $O_2$  est infiniment lente à température ordinaire.

Le mélange d'un volume de  $O_2$  pour deux volumes de  $H_2$  est **cinétiquement inerte**.

Au bout de plusieurs jours, rien ne s'est passé.

Une réaction spontanée peut néanmoins avoir lieu dès que l'on met le mélange au contact d'un peu de mousse de platine. La réaction est alors explosive :



Le platine est un catalyseur de cette réaction.

**Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans la modifier, il est régénéré à la fin de celle-ci.**

d) Autres facteurs

L'éclairement et le solvant peuvent aussi être des facteurs cinétiques

3) Catalyses homogène, hétérogène et enzymatique :

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique. Elle est homogène lorsque le catalyseur est dans la même phase que les réactifs, sinon elle est hétérogène.

Exemples : La catalyse de l'estérification et l'hydrolyse avec l'acide sulfurique est homogène, on le mélange aux réactifs.

La catalyse de la synthèse de l'eau à partir de gaz dioxygène et dihydrogène avec du métal platine solide est hétérogène.

Pour la catalyse enzymatique, le catalyseur est une protéine élaborée par un organisme vivant, appelée enzyme.

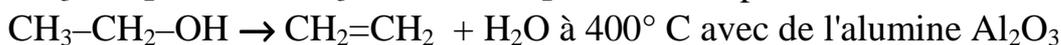
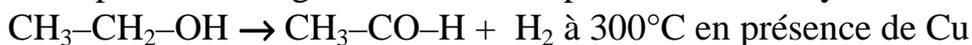
Dans un bécher contenant de l'eau oxygénée, on ajoute un morceau de navet ou du jus de viande : il se forme des bulles, l'eau oxygénée se décompose.

L'enzyme est contenue dans le sang ou dans le jus de certains légumes .

4) Catalyseur sélectif :

Un catalyseur peut être sélectif, spécifique à une réaction. En choisissant bien le catalyseur, on peut orienter vers une réaction ou vers une autre à partir du même mélange réactionnel.

Exemple : Chauffage de l'éthanol en présence de catalyseurs différents :



Un catalyseur n'agit que sur la vitesse de la réaction.

#### IV ) Suivi temporel d'une transformation chimique: vitesse de réaction

Une transformation chimique peut être quantitativement suivie à l'aide de courbes traduisant l'évolution, dans le temps, de la quantité de matière d'une espèce du système.

La cinétique chimique est l'étude du déroulement temporel des réactions chimiques.

1 ) Avancement d'une réaction chimique : (Rappels)

Equation :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  (A, B : réactifs ; C, D : produits )

x (avancement) ; n(A) : quantité de matière A

Tableau (d'avancement) d'évolution de la réaction : ( [animation avancement.swf](#) )

Equation chimique		$a A + b B \rightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(A)_0$	$n(B)_0$	$n(C)_0 = 0$	$n(D)_0 = 0$
En cours de transformation	x	$n(A)_0 - a \cdot x$	$n(B)_0 - b \cdot x$	$c \cdot x$	$d \cdot x$
Etat final	$x_f$	$n(A)_0 - a \cdot x_f$	$n(B)_0 - b \cdot x_f$	$c \cdot x_f$	$d \cdot x_f$

## 2) Méthodes utilisées en cinétique chimique. :

### a) Méthode chimique :

C'est une méthode étudiée en TP, peu commode pour les raisons suivantes:

- Il faut titrer l'un des réactifs ou l'un des produits pour déterminer  $x = f(t)$  avec le tableau.
- L'étude est effectuée en discontinu,
- Il faut effectuer des prélèvements dans le milieu réactionnel ou disposer de plusieurs échantillons. Dans tous les cas il faut travailler sur des quantités relativement importantes.

### b) Méthodes physiques :

Il est possible d'utiliser ces méthodes lorsque certaines grandeurs physiques mesurables dans le milieu réactionnel dépendent de la concentration de certaines espèces présentes.

Voici quelques unes de ces méthodes :

- Conductimétrie: Pour les milieux réactionnels contenant des ions subissant une transformation, la mesure de la conductivité permet d'accéder à la concentration de ces ions.
- pH-métrie: Pour les milieux réactionnels contenant des ions oxonium  $H_3O^+$  subissant une transformation, la mesure du pH donne accès à la concentration de ces ions.
- Mesure de volume ou de pression lorsqu'un gaz est mis en jeu.
- Spectrophotométrie: Utilisée lorsque l'une des espèces mises en jeu (réactif ou produit) est colorée. C'est la méthode mise en jeu dans le TP de cinétique chimique

Ces méthodes sont de plus en plus utilisées pour les raisons suivantes:

Les mesures se font en continu, elles sont rapides, elles nécessitent de faibles quantités de matière.

## 3) Durée d'une réaction

La durée d'une réaction est le temps  $t_f$  nécessaire à la consommation totale du réactif limitant.

A l'instant  $t_f$ , l'avancement  $x$  est maximal et vaut  $x_{max}$ .

## 4) Temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement  $x$  est égal à la moitié de l'avancement maximal :  $t = t_{1/2}$ ,  $x_{1/2} = x_{max} / 2$

On calcule  $x_{max}$  à partir du réactif limitant dans le tableau d'avancement.

$$x_{1/2} = x_{max} / 2$$

En reportant cette valeur sur la courbe  $x=f(t)$  on déduit par simple lecture graphique la valeur de  $t_{1/2}$ .

