

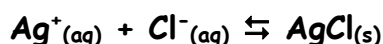
Evolution temporelle d'une transformation chimique

A- Evolution temporelle d'un système chimique

1- Transformation lente - Transformation rapide

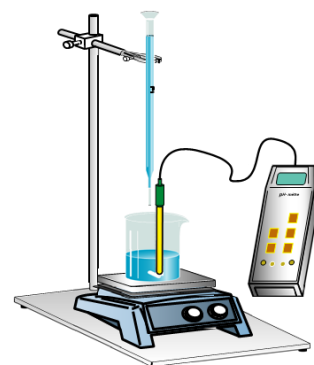
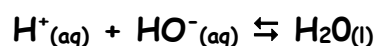
Une réaction est dite instantanée lorsque l'évolution du système s'effectue en une durée inférieure à celle de la persistance rétinienne (0,1 seconde environ).

C'est le cas de la réaction de précipitation du chlorure d'argent.



Lors de la réaction de dosage entre un acide fort et une base faible la réaction doit être rapide.

C'est le cas lors du dosage d'une solution de soude $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ de concentration $C_B=0,1\text{mol/L}$ par une solution d'acide chlorhydrique $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ de concentration $C_A=0,1\text{mol/L}$.



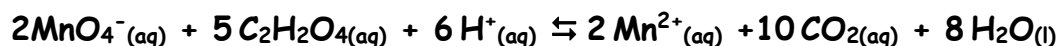
Une réaction est dite lente si elle dure de quelques secondes à quelques années.

C'est le cas de la réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ en milieu acide et l'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$.

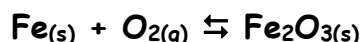
Dans le bécher de droite le mélange est plongé dans un bain Marie à 40°C . Dans le bécher de gauche le mélange est plongé dans un bain Marie à 20°C .



L'équation de la réaction chimique s'écrit:



La formation de rouille, qui est une réaction d'oxydoréduction entre le dioxygène de l'air et le métal fer qui donne de l'oxyde de fer, est une réaction lente (plusieurs jours).

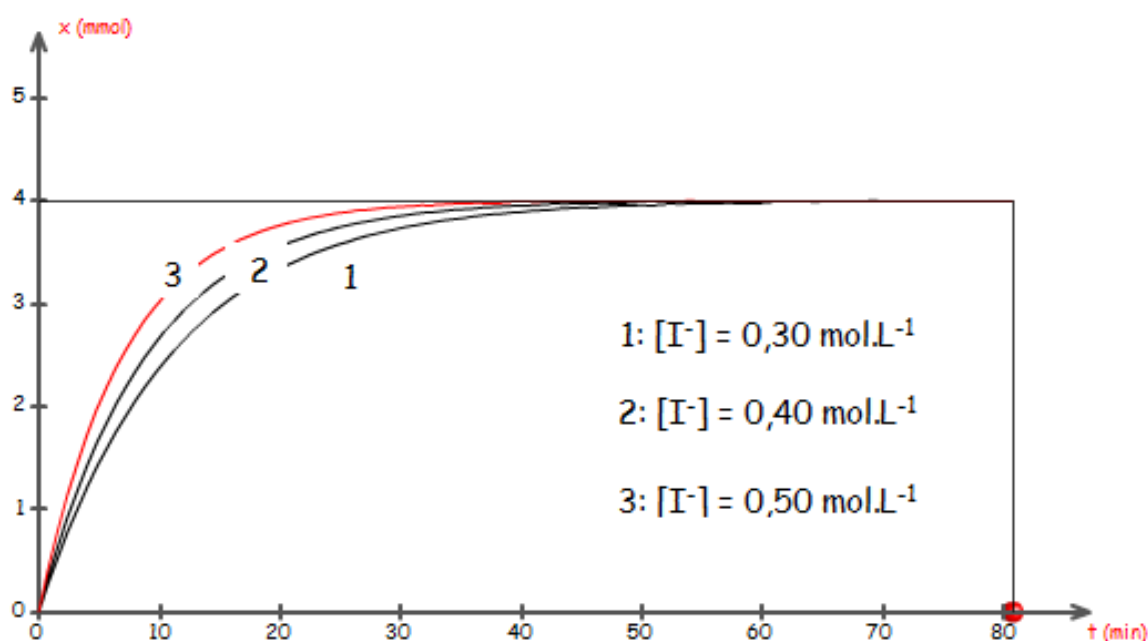


La durée d'évolution des systèmes chimiques est variable: la cinétique chimique est l'étude du déroulement temporelle des réactions chimiques.

2- Facteur cinétique - Concentration des réactifs

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations en réactifs augmentent.

Dans le cas de la réaction entre les ions iodure $\text{I}^{-}(\text{aq})$ et les ions peroxosulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$, plus la concentration en ion iodure est importante plus la vitesse de la réaction est importante.



Lorsqu'un des réactifs est solide, la réaction est d'autant plus rapide que la surface de contact entre les réactifs est importante.

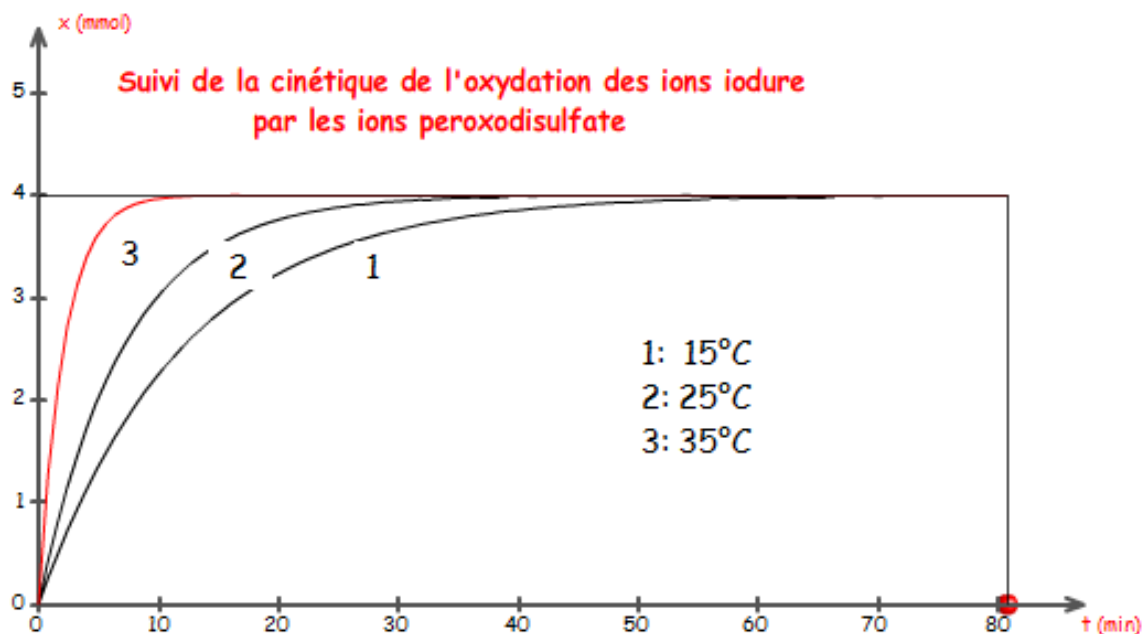
En effet, plus la concentration des réactifs est importante, plus la probabilité de rencontre entre eux, et donc la possibilité de réaction augmente.

Par exemple, lorsqu'on émiette un cachet, la surface de contact entre le solvant et le cachet augmente. De ce fait, la réaction chimique est plus rapide.

3- Facteur cinétique - Température

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la température du milieu réactionnel augmente.

Dans le cas de la réaction entre les ions iodure $I^-_{(aq)}$ et les ions peroxosulfate $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$, plus la température est importante plus la vitesse de la réaction est importante.



D'une façon générale, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la température est élevée.

En effet, à l'échelle microscopique, l'agitation des atomes ou molécules est d'autant plus importante que la température est élevée. De ce fait, la probabilité de chocs entre les réactifs augmente avec la température et la réaction chimique est plus rapide.

Le déclenchement de la combustion entre le méthane et le dioxygène de l'air nécessite une flamme pour augmenter fortement la température du milieu réactionnel.

La trempé, refroidissement brutal d'un système chimique, stoppe la réaction chimique.

4- Autres facteurs cinétiques

L'éclairement dans le cas des réactions chimiques photosensibles (synthèse chlorophyllienne) permet d'augmenter la cinétique de la transformation de photosynthèse.

La nature du solvant, donc son choix, joue un rôle essentiel sur la cinétique d'une transformation.

B- Les différents types de catalyse

1- Définition et propriétés d'un catalyseur

Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée.

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation de cette réaction

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction étudiée, c'est-à-dire la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits. En aucun cas, il ne pourra modifier le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre.

Un catalyseur influe uniquement sur la cinétique de la réaction chimique considérée. Il n'est pas consommé et se retrouve inaltéré à la fin de la réaction. Il suffit alors d'une très petite quantité de catalyseur pour transformer rapidement une grande quantité de réactifs.

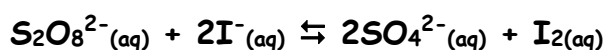
Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. On dit qu'un catalyseur est spécifique d'un type de réaction.

Un catalyseur peut également être sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles.

Remarque: Presque toutes les réactions biochimiques sont catalysées.

Il permet, par exemple, de remplacer une réaction lente par deux réactions plus rapides.

Considérons, par exemple, la réaction entre les ions iodures et les ions peroxydisulfate:



Au cours de cette réaction, qui fait intervenir les couples oxydant/réducteur I_2/I^{-} (diode, iodure) et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ (peroxydisulfate, sulfate), les ions iodure sont oxydés.

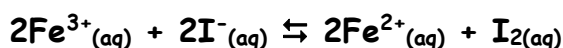


Cette réaction est lente et totale à température ordinaire. Pour accélérer cette réaction lente on la remplace par deux réactions rapides.

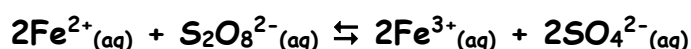
En présence de l'ion Fe^{3+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), la vitesse de réaction est plus importante.

Il se produit ainsi deux nouvelles réactions.

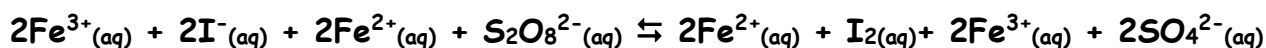
Au cours de la première réaction, les ions Fe^{3+} réagissent avec des ions iodure I^- :



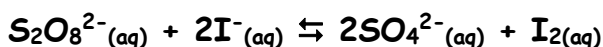
Au cours de la seconde, l'ion Fe^{2+} formé à la fin de la première réaction réagit avec l'ion peroxodisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$):



En faisant la somme de ces deux réactions on obtient l'équation de la réaction:



D'où l'équation bilan:



Les deux réactions rapides sont conduites à la réaction lente en termes d'équation bilan.

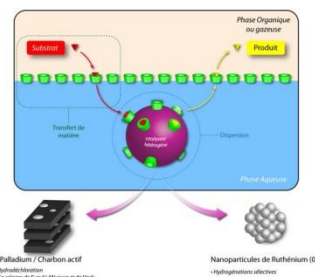
2- Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique

On distingue trois types de catalyse:

- La catalyse homogène.
- La catalyse hétérogène.
- La catalyse enzymatique.

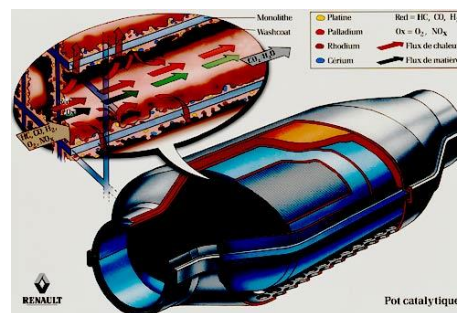
Lors de la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène, c'est à dire qu'ils se trouvent sous la même forme physique (solide, liquide ou gazeuse).

Lors de la catalyse hétérogène, le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène, c'est à dire qu'ils ne se trouvent pas sous la même forme physique. (liquide-solide, liquide-gazeux, solide-gazeux).



Par 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 .



Lors de la catalyse enzymatique, les réactions biochimiques sont catalysés par des macromolécules organiques appelées enzymes.

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).

C- Suivi de l'évolution d'un système chimique

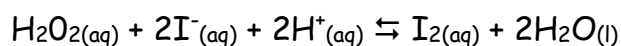
Pour déterminer l'avancement $x(t)$ d'une réaction chimique au cours du temps, les concentrations $C(t)$ ou quantités de matières $n(t)$ des réactifs et produits on utilise des méthodes chimiques ou physiques.

1- Méthode chimique - Trempe et dosage

Pour déterminer par un dosage la concentration d'une espèce au cours du temps:

- On effectue le mélange des réactifs.
- A intervalle de temps régulier on prélève une partie du mélange, qu'on refroidit brutalement pour arrêter la réaction. Cette manipulation est appelée une trempe.
- On dose l'échantillon prélevé avec une autre espèce chimique.

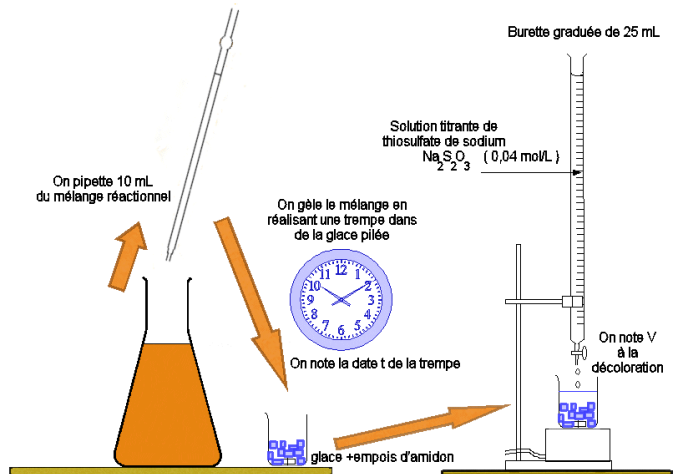
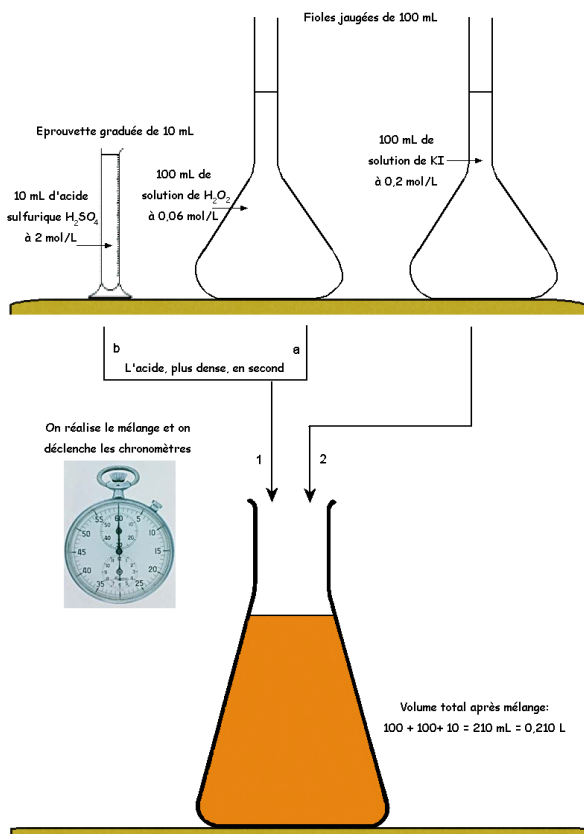
Considérons, par exemple, la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée:



L'avancement $x(t)$ est donné par la quantité de diiode I_2 formée:

$$x(t) = n(\text{I}_2)_t$$

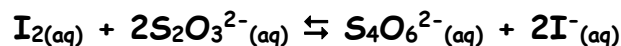
Pour déterminer la quantité de diiode formée à l'instant t , on utilise la méthode d'iodométrie, qui consiste à doser le diiode formés à l'instant t par du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(aq)}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}_{(aq)}$).



On prélève une petite quantité du mélange réactionnel.

On le dilue dans l'eau glacée de manière à effectuer une trempe pour stopper la réaction

On effectue ensuite alors une réaction de dosage entre le diiode et les thiosulfate:



Cette réaction permet de déterminer la quantité de matière de diiode formée $n(\text{I}_2)_t$ à l'instant t . La réaction de dosage est quasi instantanée.

L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur bleue que prend la solution de diiode avec l'empois d'amidon.

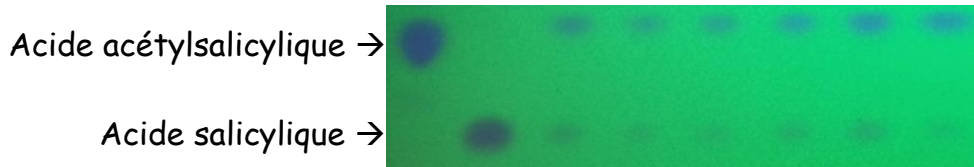
2- Méthodes physiques

L'avancement d'une réaction chimique peut être déterminée grâce à des mesures physiques prises au cours du temps comme:

- L'absorbance $A(t)$ au cours du temps; dans le cas où la concentration d'une espèce chimique colorée varie au cours du temps.
- La conductivité $\sigma(t)$ au cours du temps, dans le cas où la concentration d'un ou plusieurs ions varient au cours du temps.
- La pression du mélange réactionnel $P(t)$, dans le cas où la quantité de matière de gaz varie au cours du temps.
- Le volume de gaz produit $V(t)$, dans le cas où la quantité de matière de gaz varie au cours du temps.

On peut également utiliser une méthode qualitative qui consiste à réaliser une CCM (Chromatographie Couche Mince) à différents instants t .

Par exemple, lors de la synthèse de l'aspirine, l'acide salicylique réagit avec l'anhydride éthanóïque pour donner de l'acide acétylsalicylique. Les tâches correspondant aux réactifs disparaissent progressivement alors que celle correspondant aux produits sont de plus en plus foncées. Quand les tâches des réactifs ont disparu, la réaction est terminée.



3- Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Soit t_f la durée d'une réaction chimique nécessaire à la consommation totale du réactif limitant. A $t = t_f$, l'avancement $x(t_f) = x_f$.

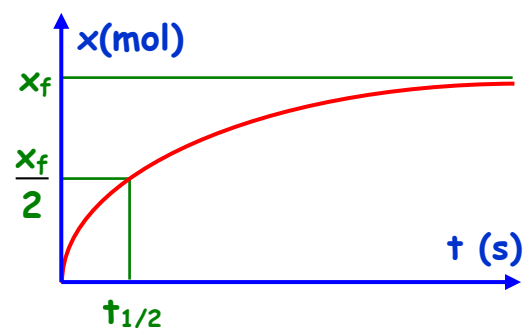
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour que l'avancement x soit parvenu à la moitié de sa valeur finale x_f .

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

Dans le cas d'une transformation considérée comme totale, il correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant.

Pour déterminer $t_{1/2}$, on calcule x_f à partir du réactif limitant dans le tableau d'avancement. On calcule ensuite la valeur de $x_{1/2} = \frac{x_f}{2}$.

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



Au bout d'une durée égale à quelques $t_{1/2}$, la réaction est terminée.

Remarque: Le temps de demi-réaction augmente quand la vitesse de réaction diminue

