

CINETIQUE ET CATALYSE**I – REACTION RAPIDE OU LENTE ?****1) Durée d'une réaction chimique**

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

2) Réaction lentes ou rapides ?

Pour une observation à l'œil nu, une réaction est dite rapide lorsqu'elle paraît terminée dès la mise en contact. Dans le cas contraire, elle est dite lente.

Exemple de transformation rapide : Réaction entre les ions permanganate et les ions fer II :

$\text{MnO}_4^- (aq) / \text{Mn}^{2+} (aq)$: Réduction des ions permanganate :

$\text{Fe}^{2+} (aq) / \text{Fe}^{3+} (aq)$: Oxydation des ions Fe^{2+} :

Equation-bilan :

Exemple de transformation lente : Réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure I^-

$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$: Réduction de l'eau oxygénée :

$\text{I}^- (aq) / \text{I}_{2(aq)}$: Oxydation des ions iodure :

Equation-bilan :

3) Cinétique chimique

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

Pour décrire l'évolution d'un système chimique qui est le siège d'une réaction lente, il faut suivre l'augmentation de l'avancement au cours du temps. Il est aussi possible de suivre :

- ✓ la diminution de la quantité de matière d'un réactif
- ✓ l'augmentation de la quantité de matière d'un produit.

II – FACTEURS CINETIQUES D'UNE REACTION**1) Influence de la température****a) Aspect microscopique**

En augmentant la température, on augmente l'agitation moléculaire et donc le nombre de chocs efficaces (rencontres entre une molécule d'un réactif A et d'une molécule d'un réactif B) qui aboutissent à une réaction chimique.

b) Aspect macroscopique**c) Applications**

Utilisation de l'élévation de la température

- ✓ Certaines réactions industrielles, telles que les réactions d'estérification, de polymérisation, de polycondensation, d'halogénéation, permettent un gain de productivité lorsque la température du milieu réactionnel est élevée.

- ✓ Une élévation momentanée de la température permet également de déclencher une réaction cinétiquement trop lente, la température ensuite dégagée par la réaction elle-même permet ensuite de maintenir une température suffisante.

Utilisation de l'abaissement de la température

- ✓ Un abaissement brutal de la température d'un mélange réactionnel permet de ralentir brutalement la vitesse d'une réaction et de maintenir une certaine composition : cette opération est appelée la **trempe**.
- ✓ Le maintien de systèmes à une basse température permet également de limiter la vitesse de la réaction de leur décomposition : les réfrigérateurs et congélateurs assurent cette fonction pour les denrées alimentaires.
- ✓ A très basse température, le métabolisme cellulaire peut même être arrêté : les cellules sexuelles peuvent être gardées des années dans de l'azote liquide.
- ✓ Certaines réactions industrielles ayant spontanément tendance à s'emballer sont régulées en suivant attentivement la température du mélange réactionnel.

2) Influence de la concentration en réactifs

a) Aspect microscopique

L'agitation thermique d'une solution permet aux réactifs de s'entrechoquer, donc de réagir entre eux pour former les produits.

Plus la quantité de ces réactifs est importante par unité de volume, plus le nombre de chocs efficaces sera important, donc plus la vitesse de la réaction sera élevée.

b) Aspect macroscopique

3) Influence de la surface de contact entre réactifs

a) Aspect microscopique

Une transformation chimique est le résultat d'une succession de rencontres élémentaires se produisant à l'échelle de l'atome : le fait d'augmenter les lieux de rencontre conduit à accélérer la transformation chimique.

b) Aspect macroscopique

4) Influence du solvant

a) Aspect microscopique

Le solvant est le lieu de la réaction : présent en excès, il n'intervient pas mais n'est pas inactif pour autant.

Exemples :

- ✓ De par la polarité des molécules qui constituent le solvant, il peut, à l'échelle microscopique, favoriser ou défavoriser la rencontre des réactifs. La cinétique de la réaction s'en trouve alors modifiée.
La réaction de type $R-I + Cl^- \rightarrow R-Cl + I^-$ est un million de fois plus rapide dans une solution de DMF (diméthylformamide) que dans une solution de méthanol.
- ✓ Le solvant solubilise les réactifs et ainsi favorise leur contact.

b) Aspect macroscopique

III – CATALYSE

1) Définition d'un catalyseur

Exemple :

- ✓ Presque toutes les réactions biochimiques sont catalysées.
- ✓ Dans l'industrie, de nombreux catalyseurs sont développés pour augmenter la productivité.

2) Propriétés d'un catalyseur

3) Différents types de catalyse

a) Catalyse homogène

Exemple :

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions fer III.

La solution H_2SO_4 catalyse la réaction entre les deux solutions d'éthanol et d'acide éthanoïque.

b) Catalyse hétérogène

Exemple :

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée catalysée par un fil de platine

Le platine solide catalyse la réaction entre les gaz O_2 et H_2 .

c) Catalyse enzymatique

Exemple :

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée catalysée par le sang

4) Mode d'action d'un catalyseur

Exemple :

- ✓ L'oxydation des ions iodures $I^-(aq)$ par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ a pour équation :
 $S_2O_8^{2-}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$ (Réaction 1)
 Cette réaction est lente. Elle peut être catalysée par des ions fer(II) Fe^{2+} .
- ✓ L'expérience montre que l'oxydation des ions $Fe^{2+}(aq)$ par les ions $S_2O_8^{2-}(aq)$ est rapide selon l'équation suivante :
 $2Fe^{2+}(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$ (Réaction 2)
- ✓ L'expérience montre que l'oxydation des ions $I^-(aq)$ par les ions $Fe^{3+}(aq)$ est rapide selon l'équation :
 $2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$ (Réaction 3)
- ✓ Ainsi en présence des ions Fe^{2+} , la réaction 1 lente est remplacée par deux réactions rapides : réaction 2 et 3 de même bilan : Réaction 2 + Réaction 3 = Réaction 1
 La présence des ions Fe^{2+} a permis de remplacer une réaction lente par deux réactions rapides.

5) Spécificité et sélectivité d'un catalyseur

IV – COMMENT SUIVRE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME ?

1) Suivi qualitatif

a) Par observations

L'observation du système au cours du temps peut donner des renseignements sur son évolution par :

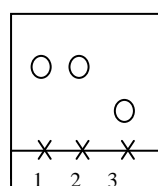
- ✓ un changement de couleur
- ✓ un dégagement gazeux
- ✓ formation ou disparition d'un solide au cours de la réaction.

b) Par une CCM

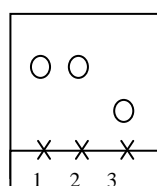
Une autre méthode qualitative consiste à réaliser des CCM à divers instants. Les tâches correspondant aux réactifs disparaissent progressivement, tandis que les tâches correspondant aux produits apparaissent : la réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus d'évolution entre deux plaques successives.

Exemple :

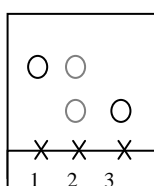
CCM réalisée lors de la réaction entre la fluorescéine (dépôt 1) et du dibrome (dépôt 2), qui réagissent pour donner de l'éosine (dépôt 3).



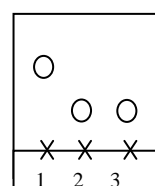
t = 0 min



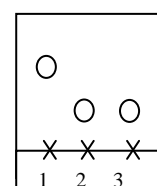
t = 30 mn



t = 60 mn



t = 90 mn



t = 120 mn

2) Suivi quantitatif

Un suivi quantitatif nécessite des mesures, à différents instants, d'une grandeur physique qui dépend de l'avancement, comme l'absorbance, la conductivité.

a) Méthode chimique

A intervalles de temps régulier, on prélève un échantillon du mélange réactionnel, on bloque son évolution à un instant t grâce à une trempe et on détermine la concentration de l'un des réactifs ou de l'un des produits par titrage. On n'en déduit alors l'avancement de la réaction dont on étudie la cinétique..

Les méthodes chimiques sont utilisées pour des systèmes dont l'évolution est relativement lente.

b) Méthode physique

L'avancement du système est déterminé à partir de la mesure de grandeur physique (absorbance, conductivité...)

➤ Mesure d'absorbance ou spectrophotométrie

Lorsque l'un des réactifs (ou l'un des produits) est coloré, l'absorbance du système évolue dans le temps. L'application de la loi de Beer Lambert permet de déterminer la concentration de ce réactif (ou de ce produit) et d'en déduire l'avancement.

➤ Mesure de la conductivité ou conductimétrie

Lorsque la réaction consomme ou produit des espèces ioniques, la conductivité électrique varie. L'application de la loi de Kohlrausch permet de déterminer la concentration des espèces ioniques en solution et donc de déterminer la composition du système et son avancement.

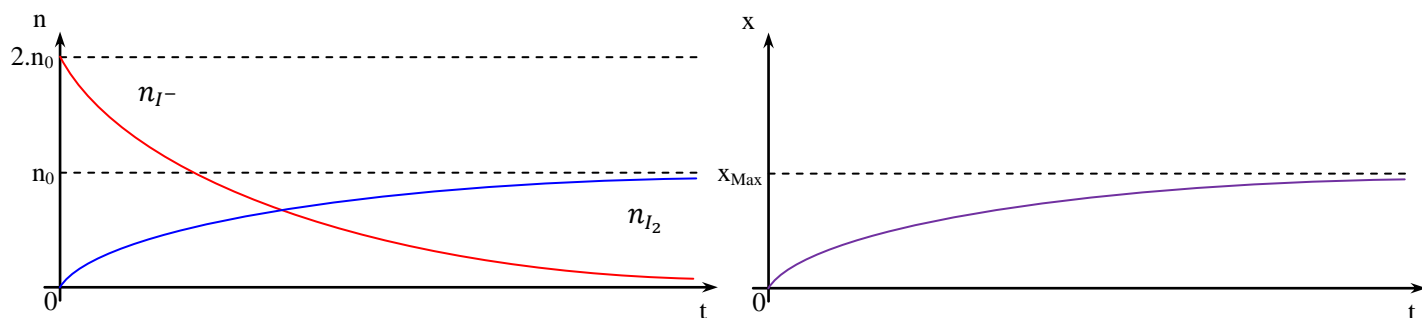
c) Evolution des quantités de matière au cours du temps

Considérons la réaction entre les ions iodure $I^-_{(aq)}$ et peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ mélangés dans les proportions stœchiométriques avec des quantités de matière respectivement égales à $2.n_0$ et n_0 .

➤ Tableau d'avancement

Équation chimique		$2 I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$2.n_0$	n_0	0	0
Intermédiaire	x	$2.n_0 - 2x$	$n_0 - x$	x	$2x$
Final	x_f	0	0	$x_{Max} = n_0$	$2x_{Max} = 2n_0$

➤ Graphes $n = f(t)$ et $x = f(t)$



d) Durée d'une réaction

On appelle durée d'une réaction chimique le temps nécessaire à la consommation totale du réactif limitant.

e) Temps de demi-réaction

Lorsque le système évolue très lentement, il est souvent difficile de savoir à quel moment la réaction est terminée. Pour caractériser l'évolution d'un tel système, on considère alors le temps de demi-réaction.

