

Chapitre 9 : Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

I. EVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTEME CHIMIQUE :

1) transformation lente ou 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)

Exemple :

- réaction de précipitation du chlorure d'argent. Ecrire l'équation chimique sachant qu'on verse une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) dans une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$)

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

Exemple :

- réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate et l'acide oxalique (quelques minutes). Couple redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- réaction d'oxydoréduction entre le dioxygène de l'air O_2 et le métal fer qui donne de l'oxyde de fer Fe_2O_3

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

2) rappel sur les réactions d'oxydoréduction :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction entre espèces chimiques qui échangent des électrons.

Une espèce a été oxydée si elle a perdu / gagné des électrons au cours de la réaction.

Une espèce a été réduite si elle a perdu / gagné des électrons au cours de la réaction.

Un oxydant est une espèce chimique susceptible d'en oxyder une autre. Au cours de la réaction il gagne / perd des électrons.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible d'en réduire une autre. Au cours de la réaction il gagne / perd des électrons.

Un couple d'oxydoréduction Ox/Red est constitué par un oxydant et son réducteur conjugué liés par une demi-équation d'oxydoréduction :

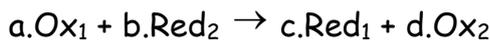


Avec n un nombre entier

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples d'oxydoréduction :



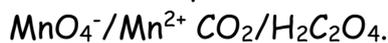
La réaction d'oxydoréduction peut s'écrire :



Une demi-équation d'oxydation correspond à une perte d'électron, une demi-équation de réduction à un gain d'électron.

Application :

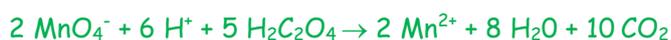
Équilibrer l'équation d'oxydoréduction entre les ions permanganate MnO_4^- et l'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Couples redox :



Rappel de la méthode :

Pour équilibrer une équation d'oxydoréduction:

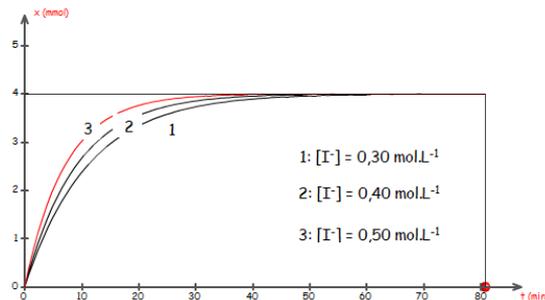
- 1) On commence par écrire les équations équilibrées des demi-réactions :
 - a) équilibrer le nombre d'atome de l'élément oxydé
 - b) équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène avec des molécules d'eau
 - c) équilibrer le nombre d'atome d'hydrogène avec les ions H^+
 - d) équilibrer les charges électriques avec les électrons
- 2) On multiplie la demi-équation de réduction par le nombre d'électron intervenant dans la demi-équation d'oxydation et inversement.
- 3) Enfin on additionne membre à membre.



3) le facteur cinétique: concentration des réactifs / surface de contact :

Animation : Cinétique d'une réaction

Exemple 1 : cas de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$). Plus la concentration en ion iodure est importante plus la vitesse de la réaction est importante.



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

Exemple 2 : lorsqu'on émiette un cachet, la surface de contact entre le solvant et le cachet augmente : la réaction chimique est plus rapide.

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

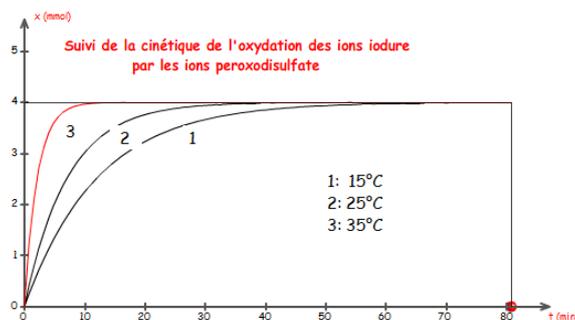
La probabilité de rencontre et donc de réaction augmente lorsque :

- la concentration des réactifs augmente
- la surface de contact entre les réactifs augmente

4) le facteur cinétique : température :

Animation : agitation thermique

Animation : Cinétique d'une réaction



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

Pourquoi ? A l'échelle microscopique, l'agitation des atomes ou molécules est d'autant plus importante que la température est élevée. La probabilité de chocs entre les réactifs augmente avec la température: la réaction chimique est plus rapide.

Exemple :

- le déclenchement de la combustion entre le méthane (ou l'essence) et le dioxygène de l'air nécessite une flamme pour augmenter fortement la température du milieu réactionnel.
- La trempe, refroidissement brutal d'un système chimique, stoppe la réaction chimique.

Autres facteurs cinétiques :

- l'éclairement dans le cas des réactions chimiques photosensibles (synthèse chlorophyllienne)
- la nature du solvant
- les catalyseurs

II. LES DIFFERENTS TYPES DE CATALYSE :

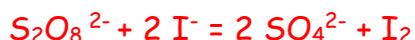
1) définition et propriétés d'un catalyseur :

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique. Il ne modifie pas le rendement de la réaction et est restitué intégralement en fin de réaction.

Le catalyseur modifie les étapes permettant de passer des réactifs aux produits. Il permet, par exemple, de remplacer une réaction lente par 2 rapides. Presque toutes les réactions biochimiques sont catalysées.

Exemple : soit les deux couples d'oxydoréduction:

I_2/I^- (diiode, iodure) et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (peroxodisulfate, sulfate). Dans cette réaction les ions iodure sont oxydés. Ecrire l'équation chimique de la réaction :



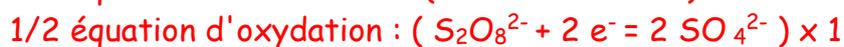
Cette réaction est lente et totale à température ordinaire. Pour accélérer cette réaction lente on la remplace par 2 réactions rapides. En présence de l'ion Fe^{3+} (couples Fe^{3+}/Fe^{2+}), la vitesse de réaction est plus importante. Il se produit 2

nouvelles réactions. Au cours de la première : les ions Fe^{3+} réagissent avec des ions iodure I^- , tandis qu'au cours de la seconde, l'ion Fe^{2+} formé à la fin de la première réaction réagit avec l'ion peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Écrire l'équation bilan de ces réactions. Vérifier que ces 2 réactions rapides sont équivalentes à la réaction lente.

Première équation :



Seconde équation :



En faisant la somme de la première et de la seconde équation, on obtient :



Les 2 réactions rapides sont identiques à la réaction lente en termes d'équation bilan !

2) catalyse homogène, hétérogène et enzymatique :

On distingue 3 types de catalyse :

La catalyse homogène : le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène (ils se trouvent sous la même forme physique (solide, liquide ou gazeuse))

Exemple : réaction vue précédemment entre les ions iodure et peroxydisulfate catalysée par les ions Fe^{3+} .

La catalyse hétérogène : le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène (ils ne se trouvent pas sous la même forme physique).

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 CO en CO_2 , la réduction des oxydes d'azote en diazote et l'oxydation des hydrocarbures non brûlés en CO_2 et H_2O .

La catalyse enzymatique : les réactions biochimiques sont catalysés par des macromolécules organiques appelées enzymes.

Exemple : la dégradation de l'éthanol dans l'organisme en ion éthanoate est réalisée en 2 étapes:

- étape 1: l'éthanol est oxydé en éthanal par l'enzyme ADH
- étape 2: l'éthanal est oxydé en ion éthanoate par l'enzyme ALDH

Dans l'industrie chimique on cherche des catalyseurs qui permettent de gagner du temps au cours de la fabrication de produits.

III. SUIVI DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE :

Pour déterminer l'avancement $x(t)$ de la réaction 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 :

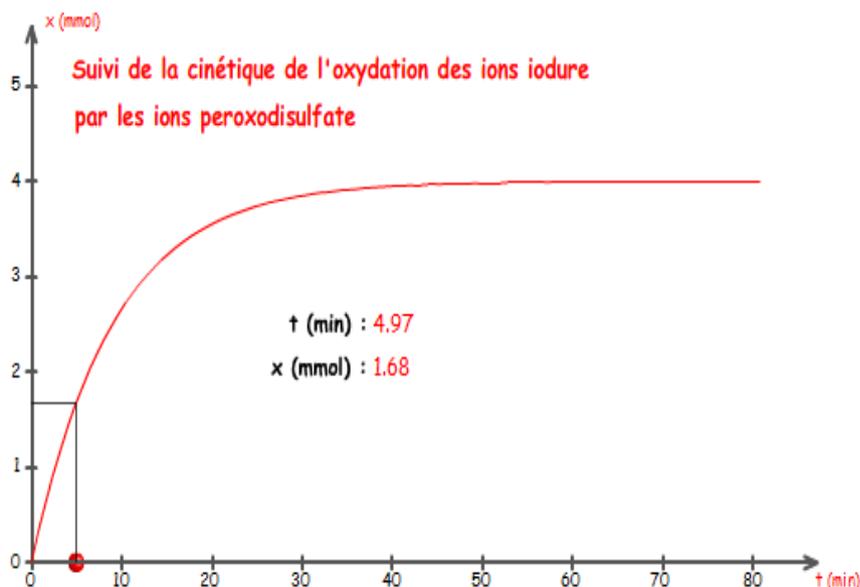
Animation : trempage

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

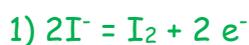
- 1) On effectue le mélange des réactifs.
- 2) A intervalle de temps régulier on prélève une partie du mélange, qu'on refroidit brutalement pour arrêter la réaction. Cette manipulation est appelée une trempe.
- 3) On dose l'échantillon prélevé avec une autre espèce chimique.

Application :

On réalise la réaction entre les ions iodure I^- et peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. On détermine à l'instant $t = 4,97$ min la valeur de l'avancement $x = 1,68$ mmol.



- 1) Etablir l'équation chimique connaissant les couples redox I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$
- 2) Dresser le tableau d'avancement en mmol sachant que les quantités de matière initiales de $S_2O_8^{2-}$ et I^- sont respectivement $n_1 = 4,0$ mmol et $n_2 = 8,0$ mmol.
- 3) Déterminer les quantités de matière à l'instant $t = 4,97$ min et à t_{final} .
- 4) Comment appelle-t-on le mélange réactionnel ?



2) et 3)

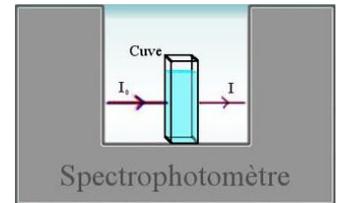
mmol	avancement	$S_2O_8^{2-}(\text{aq})$	+	$2I^-(\text{aq})$	=	$2SO_4^{2-}(\text{aq})$	+	$I_{2(\text{aq})}$
E.I. (t = 0)	x = 0	$n_1 = 4,0$		$n_2 = 8,0$		0		0
E.C.T. (t)	x = 1.7	$n_1 - x$ = 2.3		$n_2 - 2.x$ = 4.6		2.x = 3.4		x = 1.7
E.F. (t = ∞)	x_{max} = 4.0	$n_1 - x_{\text{max}}$ = 0		$n_2 - 2.x_{\text{max}}$ = 0		2.x _{max} = 8.0		x_{max} = 4.0

4) Le mélange est stœchiométrique

4) méthode physique :

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

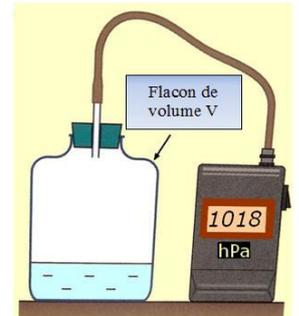
- l'absorbance au cours du temps $A(t)$, dans le cas où la concentration d'une espèce chimique colorée varie au cours du temps



- la conductivité $\sigma(t)$ au cours du temps, dans le cas où la concentration d'un ou plusieurs ions varie au cours du temps.

- la pression du mélange réactionnel $P(t)$, cas où la quantité de matière de gaz varie au cours du temps.

- le volume de gaz produit $V(t)$, 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'.

Exemple: La fluorescéine réagit avec le dibrome pour donner de l'éosine. 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!

5) 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 $x(t_f) = x_{\max}$.

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal :

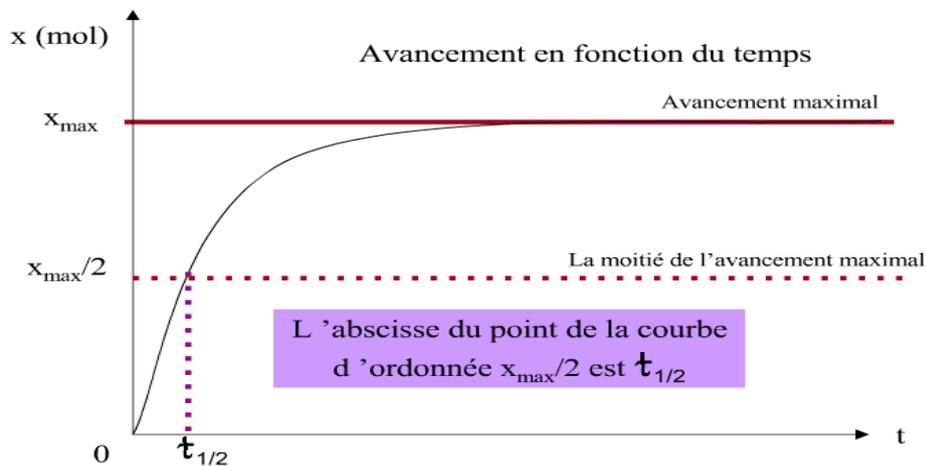
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

Autrement dit c'est la durée pour laquelle la moitié du réactif limitant est consommé

Méthode graphique pour déterminer le temps de demi-réaction :

- tracer la courbe $x(t)$

- déterminer graphiquement le point d'ordonnée $x = x_{\max}/2$. Son abscisse est $t = t_{1/2}$



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

Exercices en autonomie : 1 à 6 p 241-243

Exercice 9 -13 - 14 - 22 - 23 - 24 - 25 p 244

Faire le point avec l'exercice type bac et la fiche BAC p 253 - 254