

Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Comment évaluer la durée d'une réaction chimique ? Peut-on influencer l'évolution temporelle d'un système chimique ?

1) Qu'est-ce qu'une réaction rapide ou lente ?

→ TP : Réactions rapides, réactions lentes ...

1) Réactions rapides

Une réaction est **rapide** lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

Par exemple, lors de l'ajout de la solution acidifiée de permanganate de potassium à la solution de sulfate de fer (II), on observe une disparition immédiate de la coloration violette caractéristique des ions permanganate.

De nombreuses réactions sont rapides, comme qq réactions d'oxydoréduction, de précipitation ou des réactions acido-basiques.

2) Réactions lentes

Une réaction est **lente** lorsqu'elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

Par exemple, lors de l'ajout de la solution acidifiée de permanganate de potassium à la solution d'acide oxalique, on observe la disparition progressive de la coloration violette caractéristique des ions permanganate.

Les réactions aux cours desquelles de nombreuses liaisons sont rompues et formées sont généralement lentes.

C'est le cas de réactions en chimie organique, biochimie et en biologie.

Remarque : certaines réactions peuvent prendre des jours à se faire, dans ce cas, la réaction chimique qui s'y déroule est infiniment lente. Ce système est cinétiquement inerte.

3) La cinétique chimique

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

Divers paramètres agissent sur la rapidité d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique : ces paramètres constituent les facteurs cinétiques de la réaction.

2) Quels sont les facteurs cinétiques d'une réaction ?

→ T.P. : Facteurs cinétiques

1) Influence de la concentration des réactifs

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevées.

En effet, d'un point de vue microscopique, plus les concentrations des réactifs sont élevées et plus la probabilité pour qu'il y ait contact, et donc réaction, entre les réactifs est grande. De même, lorsqu'un des réactifs est solide, la réaction est d'autant plus rapide que le contact entre les réactifs est important.

Le facteur cinétique essentiel correspondant à un réactif solide est l'étendue de sa surface de contact avec les autres réactifs. La réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

2) Influence de la température

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que sa température est élevée.

En effet, d'un point de vue microscopique, plus la température soit l'agitation des molécules est élevée, plus il y a de chocs entre les réactifs et plus ces chocs sont efficaces.

Cette propriétés a de nombreuses applications pratiques :

- pour accélérer une réaction chimique (ex : lors de la synthèse de l'aspirine ; l'allumette où le frottement produit de la chaleur et permet ainsi la réaction de combustion entre comburant-combustible ...)
- pour ralentir ou arrêter une réaction chimique (ex : les aliments dans le réfrigérateur où les réactions de dégradations sont ralenties ...)

3) Autres facteurs cinétiques

L'éclairement du milieu réactionnel par une radiation de longueur d'onde appropriée est également un facteur cinétique. Comme par exemple : la synthèse chlorophyllienne, le bronzage ... ce sont des réactions photochimiques.

Le **solvant** peut être un facteur cinétique.

Dans certaines réactions, la présence de substances chimiques différentes des réactifs, permet d'accélérer l'évolution du système. Ces substances sont des **catalyseurs**, ils constituent des facteurs cinétiques très importants.

3) Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

1) Caractéristiques d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci ; sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction.

Une réaction catalysée est une réaction qui est accélérée par l'ajout d'un catalyseur. La catalyse est hétérogène si le catalyseur et au moins un des réactifs ne sont pas dans la même phase. La catalyse est homogène si le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase.

La catalyse est enzymatique si le catalyseur est une enzyme.

Dans une catalyse homogène, la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est élevée.

Dans une catalyse hétérogène (ex : les catalyseurs solides), la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; elle est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est importante.

2) Mode d'action d'un catalyseur

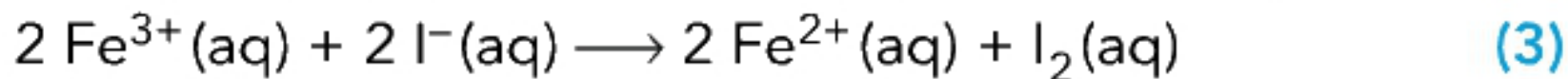
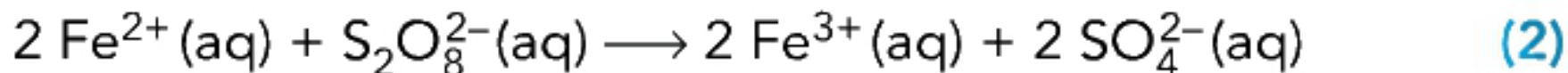
► L'oxydation des ions iodure $I^-(aq)$ par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ a pour équation :



C'est une réaction lente. Elle peut être catalysée par des ions fer (II) Fe^{2+}

► Comment interpréter cette catalyse ?

L'expérience montre que l'oxydation des ions $Fe^{2+}(aq)$ par les ions $S_2O_8^{2-}(aq)$, d'équation (2), et celle des ions $I^-(aq)$ par les ions $Fe^{3+}(aq)$ d'équation (3), sont rapides :



Ainsi en présence d'ions Fe^{2+} , la réaction lente d'équation (1) est remplacée par les deux réactions rapides d'équation (2) et (3) de même bilan :



La présence des ions fer(II) Fe^{2+} a permis de remplacer **une réaction lente** par **deux réactions plus rapides**.

Conclusion : Un catalyseur modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits : la réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapides.

Remarque : Certaines réactions chimiques sont catalysées par un de leurs produits ; ces réactions sont dites autocatalytiques.

3) Catalyse et industrie

Un même mélange réactionnel peut donner plusieurs réactions conduisant à des produits différents. Dans l'industrie un choix judicieux de catalyseur permet d'accélérer spécifiquement l'une des réactions au détriment des autres.

Un catalyseur est sélectif : son action est spécifique.

3) Catalyse et biologie

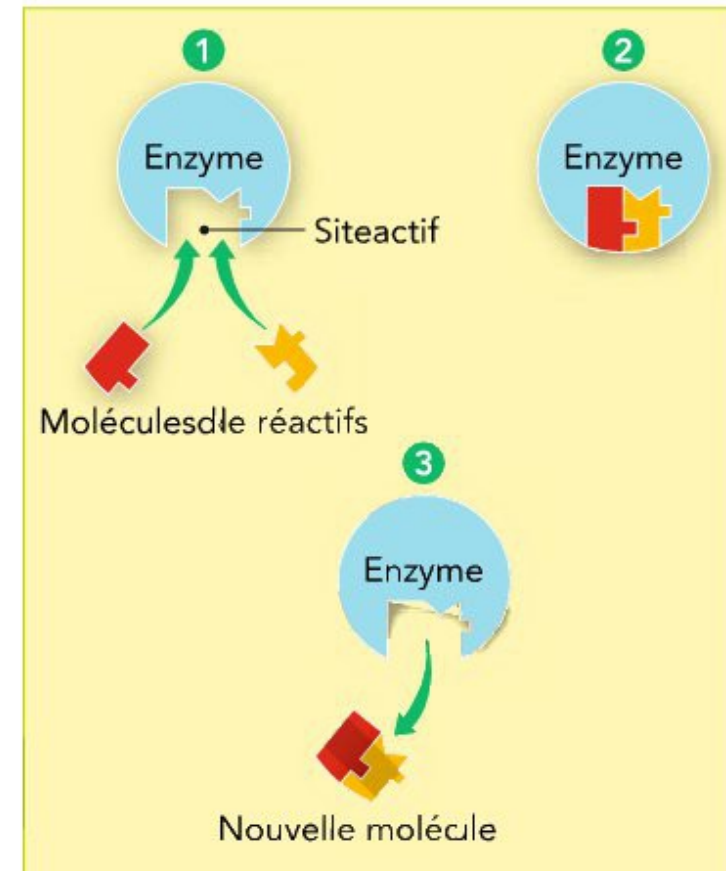
Les réactions se produisant dans les organismes vivants ou **réactions biochimiques** sont souvent catalysées par des macromolécules organiques appelées « **enzymes** ». Les enzymes sont des protéines.

Leur sélectivité est très importante; elle est liée à la structure spatiale de ces molécules (**doc. 13**).

Le nom d'une enzyme indique souvent la nature ou la transformation mise en jeu : ainsi, l'*amylase* transforme l'*amidon* en maltose, la *saccharase* catalyse l'hydrolyse du *saccharose* en glucose et fructose et les *réductases* favorisent les *réductions* des groupes carbonyles, acides, esters.

Les enzymes sont très utilisées dans l'industrie agroalimentaire (fabrication du pain, préparation de boissons fermentées, conservation des aliments et des boissons, etc.), l'analyse médicale et la synthèse de médicaments.

Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces; ainsi la *catalase* est, à concentration égale, 10^6 fois plus efficace que les ions fer (III) pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (voir § 3.1) et l'*uréase* est, dans les mêmes conditions, 10^{14} fois plus performante que les ions hydrogène H^+ (aq) pour hydrolyser l'urée.



Doc. 13 Les molécules de réactifs trouvent des places complémentaires sur le site actif, ce qui favorise la réaction. Seuls les réactifs ayant la bonne structure peuvent réagir.

4) Comment suivre l'évolution d'un système ?

L'étude de l'évolution temporelle d'un système consiste à déterminer expérimentalement la relation entre l'avancement x du système et le temps t . Cette étude peut faire appel à des méthodes chimiques ou à des méthodes physiques.

→ T.P. : Suivi temporel d'une réaction par spectrophotométrie

1) Les méthodes chimiques

A intervalles de temps égaux, on prélève un échantillon, on bloque son évolution à un instant t grâce à une **trempe** (= un refroidissement brutal) et on détermine la concentration de l'un des réactifs (ou des produits) par **titrage**. On en déduit alors l'avancement de la réaction dont on étudie la cinétique. Ces méthodes sont utilisés pour les réactions lentes.

2) Les méthodes physiques

Elles consistent à déterminer l'avancement du système à partir de la mesure d'une grandeur physique (absorbance, pression ...).

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

* Mesure de la conductivité : Lorsque la réaction consomme ou produit des espèces ioniques, la conductivité électrique varie. Sa mesure permet donc de déterminer la composition du système et son avancement.

* Mesure de la pression : Lorsque la réaction consomme ou produit des gaz, la pression varie. Sa mesure permet donc de déterminer la composition du système et son avancement.

Ces méthodes sont utilisées pour les réactions rapides.

3) La durée d'une réaction

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

Pour $t = t_f$, l'avancement x a atteint sa valeur maximale x_{\max} .

Elle caractérise la rapidité d'évolution d'un système. Lorsque la réaction est terminée, la quantité de matière d'au moins un des produits de la réaction n'évolue plus.

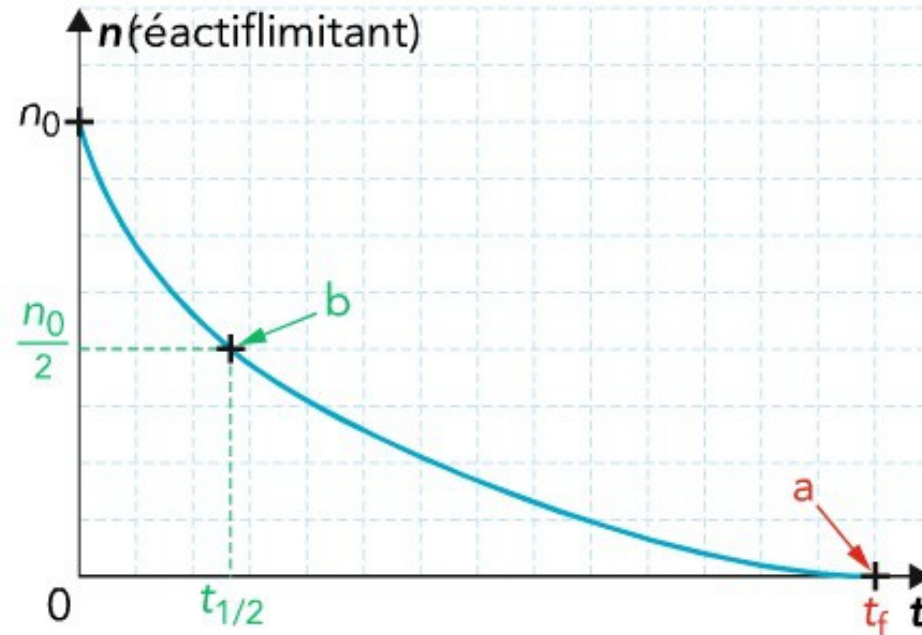
4) Le temps de demi-réaction

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

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommée.

Pour $t = t_{1/2}$, l'avancement $x_{1/2}$ a atteint la moitié de sa valeur maximale

x_{\max} donc $x_{1/2} = x_{\max} / 2$.



- a. Pour $t = t_f$, le réactif limitant a été entièrement consommé.
- b. Pour $t = t_{1/2}$, la moitié du réactif limitant a été consommée.

Le temps de demi-réaction fournit une échelle de temps caractéristique du système étudié.

On admet qu'un système, siège d'une réaction chimique, cesse d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de quelques $t_{1/2}$.

$$t_f \neq 2 t_{1/2}$$