

Chapitre 08 : Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique.

Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps.

Temps de demi-réaction.

Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.

- Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.
- Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.
- Déterminer un temps de demi-réaction.
- Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.
- Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.

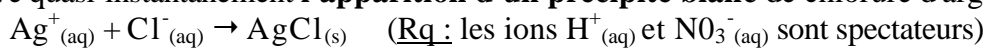
I Mise en évidence expérimentale des différents types de transformations

1) Transformations rapides :

a. Expériences : *Ecrire pour chaque expérience l'équation-bilan de la transformation (réponse en fin de page 4)*

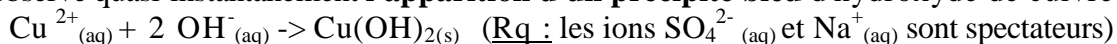
- Dans un tube à essais contenant du nitrate d'argent à 10^{-1} mol/L, on ajoute quelques gouttes de solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L.

On observe quasi-instantanément **l'apparition d'un précipité blanc** de chlorure d'argent :



- Dans un tube à essais contenant du sulfate de cuivre II à 10^{-1} mol/L, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L.

On observe quasi-instantanément **l'apparition d'un précipité bleu** d'hydroxyde de cuivre II



b. Définition

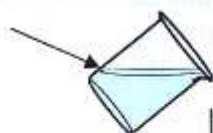
Une transformation est dite **rapide** lorsqu'elle se fait dans une **durée trop courte** pour que nous puissions **suivre l'évolution à l'oeil nu**.

Ex : Les réactions explosives, les réactions de précipitation, les réactions acido-basiques.

2) Transformations lentes :

a. Expériences : Exemple de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

20 mL H_2O_2 (10^{-2} mol.L $^{-1}$)
+ H_2SO_4 (qq gouttes)



20 mL de iodure de potassium ($5 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$)

projeter le résultat de l'expérience

On observe que l'apparition du diiode est progressive comme en témoigne la coloration progressive de la solution.

Ecrire l'équation-bilan de la transformation sachant que les couples mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et I_2 / I^-
 Que s'est-il passé ? *Voir le paragraphe II : rappel d'oxydoréduction*

b. Définition

Une transformation est dite **lente lorsque l'on peut la suivre à l'oeil nu**, comme ici. On pourra également suivre ces transformations à l'aide d'instruments de mesure (spectrophotomètre, conductimètre, capteur de pression).

Ex : Les réactions d'oxydoréduction sont souvent lentes.

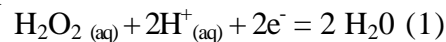
Rq : Il existe des transformations qualifiées d'infiniment lentes, ou ne nous pouvons apprécier l'évolution du système (ex : les transformations à l'origine du vieillissement du vin).

II Rappels d'oxydoréduction ^{(1) et (2)} :

Raisonnons à partir de l'exemple pris pour illustrer les réactions lentes : nous avons fait réagir de l'eau oxygénée avec des ions iodures.

1) Oxydant :

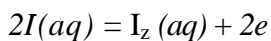
- On dit que l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est un **oxydant**, car c'est une espèce chimique **susceptible de gagner** de électrons selon l'équation



On obtient alors **forcément** un réducteur, $\text{H}_2\text{O}_{(1)}$, qui est appelé réducteur conjugué de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$.

2) Réducteur :

- On dit que l'ion iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ est un réducteur, car c'est une espèce chimique susceptible de perdre des électrons selon l'équation



On obtient alors **forcément** un oxydant, $\text{I}_{2(\text{aq})}$, qui est appelé oxydant conjugué de $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.

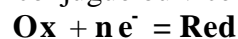
3) Couple oxydant réducteur et réaction d'oxydoréduction :

a. Couple oxydant réducteur :

Un oxydant et un réducteur conjugués forme un **couple oxydant/réducteur** noté Ox / Red.

Ici : $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(1)}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$

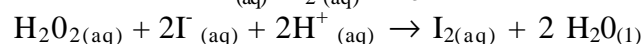
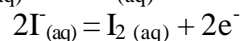
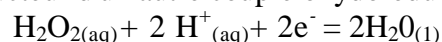
Le passage de l'oxydant au réducteur conjugué ou vice versa est formalisé par une demi équation :



b. Réaction d'oxydoréduction :

Une réaction d'oxydoréduction met enjeu un **transfert d'électrons** entre l'oxydant d'un couple oxydoréducteur le réducteur d'un autre couple oxydoréducteur.

Ici :



Deux ions iodures ont cédé deux électrons qui ont été gagnés par une molécule d'eau oxygénée.

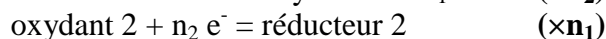
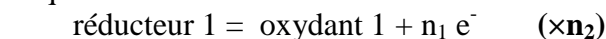
4) Méthodes d'écritures des réactions d'oxydoréduction :

➤ Méthode d'écriture des demi équations électroniques :

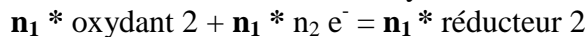
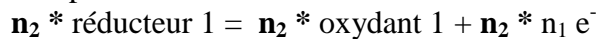
- Oxydant + e^- = réducteur
- Equilibrer tous les atomes autres que O et H.
- Equilibrer les O en ajoutant des molécules d'eau (on est en solution aqueuse).
- Equilibrer les H en ajoutant des protons $H^+_{(aq)}$ (quand il y en a besoin, c'est que l'on ait en milieu acidifié).
- Compléter le nombre d'électrons pour respecter les charges électriques.

➤ Méthode pour écrire les réactions d'oxydoréduction :

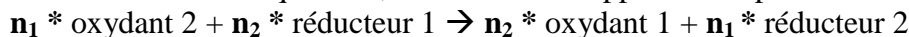
- On écrit les deux demi équations :



- On s'arrange pour avoir le même nombre d'électrons transférés dans les deux équations : pour cela, on multiplie par n_2 la première et par n_1 la seconde :



- On additionne alors les deux demi équations, les électrons n'apparaissent plus :



III Influence de paramètres sur la vitesse de réaction : facteurs cinétiques :

1) Définition :

Nous allons voir dans ce paragraphe les **grandeurs qui peuvent influencer sur la durée donc la vitesse** d'une transformation chimique : on les appelle les **facteurs cinétiques**.

2) La température :

a. Expérience :

On prépare une solution dans un bécher avec 20 mL de liqueur de Fehling et une spatule de glucose en poudre. On fait trois parts de cette solution dans trois tubes à essais

- Le premier est laissé à température ambiante.
- Le deuxième est mis dans un bain marie à 40°C environ.
- Le troisième est chauffé au bec électrique.

b. Observations

Le mélange réactionnel n'a pas évolué dans le premier tube, il met quelques minutes à réagir dans le deuxième tube et la couleur du milieu change très rapidement dans le dernier tube.

c. Conclusion

L'évolution du système chimique est **d'autant plus rapide** que la **température** du milieu est **grande**.

d. Applications

- Cette expérience nous fait comprendre pourquoi nous cuisons les aliments aisément dans une cocotte minute (P importante = T importante).
- Elle explique aussi pourquoi on **met les aliments au frais afin de les conserver** (on ralentit les transformations chimiques responsables de la dégradation des aliments).

3) La concentration initiale des réactifs :

a. Expérience :

Reprenons notre réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodures

- On prépare trois béchers avec 30 mL d'eau oxygénée à 10^{-1} mol/L acidifiée par quelques gouttes d'acide sulfurique.
- On prépare trois autres béchers (A, B, C) avec respectivement 10 mL, 30 mL et 60 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0.5 mol/L. On complète ceux-ci à 70 mL avec de l'eau distillée.
- Dans le même temps que l'on déclenche un chronomètre, on verse les 30 mL d'eau oxygénée dans chaque bécher A, B et C ; on homogénéise.

b. Observations :

- Au début de l'expérience, à un instant précis, la coloration de C est plus intense que celle de B qui est elle-même plus intense que celle de A.
- Au bout d'un certain temps, la coloration cesse de s'accroître, il faut 5 min pour que C atteigne la coloration maximum, 11 min à B et plus de 30 min à A. les trois béchers ont alors la même couleur.

c. Conclusion :

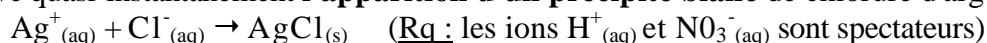
L'évolution du système chimique est **d'autant plus rapide que les concentrations initiales des réactifs sont grandes.**

4) Autres facteurs :

Il existe d'autres facteurs cinétiques : les catalyseurs (étudiés par la suite), la lumière, le solvant dans lequel est effectuée la réaction ...

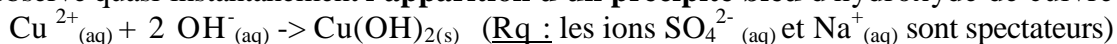
- Dans un tube à essais contenant du nitrate d'argent à 10^{-1} mol/L, on ajoute quelques gouttes de solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L.

On observe quasi-instantanément **l'apparition d'un précipité blanc** de chlorure d'argent :



- Dans un tube à essais contenant du sulfate de cuivre II à 10^{-1} mol/L, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L.

On observe quasi-instantanément **l'apparition d'un précipité bleu** d'hydroxyde de cuivre II



IV Exemple du suivi d'une transformation :

1) Les différentes méthodes :

Soit une transformation qui se déroule à **volume constant**, pour effectuer son suivi, on **mesure à différents instants successifs la concentration d'un réactif ou d'un produit** dans le milieu réactionnel.

On peut pour cela utiliser plusieurs méthodes :

- Une méthode chimique : le **titrage**.
- Des méthodes physiques : **pH-métrie, conductimétrie ou spectrophotométrie**.

2) Ce que l'on cherche à obtenir :

Notre but est d'obtenir des courbes d'évolution temporelle : on peut chercher à obtenir **[R] = f(t)**, concentration d'un réactif au cours du temps ; ou bien **[P] = g(t)**, concentration d'un produit au cours du temps ; ou encore **x = h(t)**, évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps.

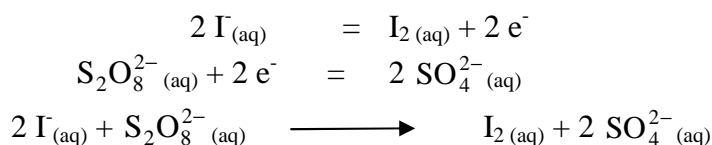
3) Exemple de la réaction entre les ions iodures et les ions peroxydisulfate suivi par titrage ^{(1) et (2)} : *Fiche élève*

a. Equation de la réaction :

Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction entre les deux couples rédox suivant :

- I_2 / I^-
- $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ { L'oxydant $S_2O_8^{2-} (aq)$ peut réagir avec le réducteur $I^- (aq)$

*A compléter sur
fiche élève*



b. Titration du diiode :

La transformation étudiée **fait apparaître du diiode de couleur brune** dans la solution qui est initialement incolore. Nous allons doser ce diiode à différents instants.

➤ Rappels :

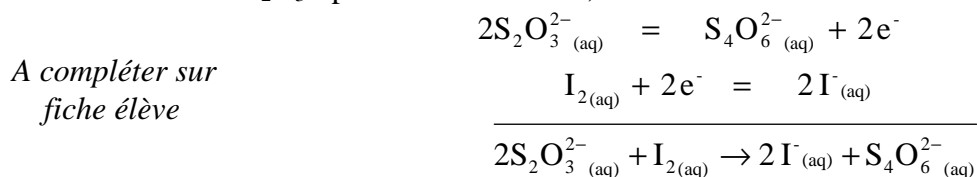
On rappelle que lors d'un titrage on fait réagir un réactif titré (qui est dans le bécher) avec un réactif titrant (qui est dans la burette). Leur réaction appelée réaction de titrage doit être univoque, totale et rapide.

A l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont entièrement consommés et l'avancement de la réaction atteint son maximum noté x_E .

On peut repérer cette équivalence par plusieurs méthodes notamment un **changement de couleur** soit du milieu réactionnel, soit d'un indicateur coloré.

➤ Réaction de titrage :

On utilise l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ pour doser le diiode, la réaction est alors la suivante :



Le diiode disparaît lors de cette réaction, la solution va donc devenir **incolore**.

➤ Tableau d'avancement lors du dosage d'un prélèvement :

On va donc effectuer un prélèvement dans le milieu réactionnel. Il faut alors que la réaction soit stoppée exactement au moment du prélèvement.

Pour cela on réalise une **trempe**, il s'agit de la **mise en contact du prélèvement avec un volume d'eau distillée glacée**.

Equation de la réaction		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-(aq)} \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-(aq)}$			
Etat	Avancement (mol)	$n(I_2)$	$n(S_2O_3^{2-})$	$n(I^-)$	$n(S_4O_6^{2-})$
Initial	0	$[I_2] \times V_{I_2}$	$c \times V$	0	0
En cours	x	$[I_2] \times V_{I_2} - x_E$	$c \times V - x$	2x	x
A l'équiv	x_E	$[I_2] \times V_{I_2} - x_E$	$c \times V_E - 2x_E$	2 x_E	x_E

A l'équivalence du dosage, la quantité de matière des deux réactifs est nulle :

$$\left\{ \begin{array}{l} [I_2] \times V_{I_2} - x_E = 0 \\ c \times V_E - 2x_E = 0 \end{array} \right. \quad \text{D'où } x_E = [I_2] \times V_{I_2} = \frac{c \times V_E}{2} \quad \text{et} \quad [I_2] = \frac{c \times V_E}{2 \times V_{I_2}}$$

On peut donc obtenir un tableau de mesure où figure **$[I_2]$ en fonction du temps** et tracer la courbe correspondante.

c. Evolution de l'avancement en fonction du temps :

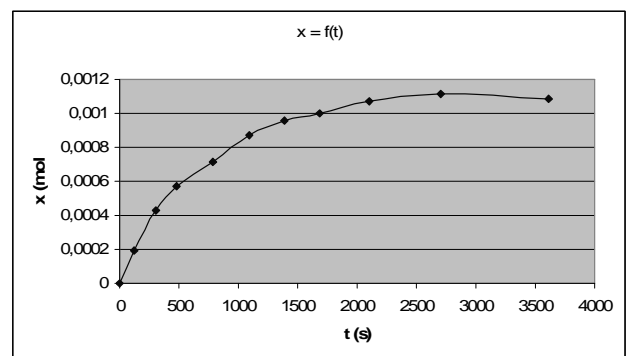
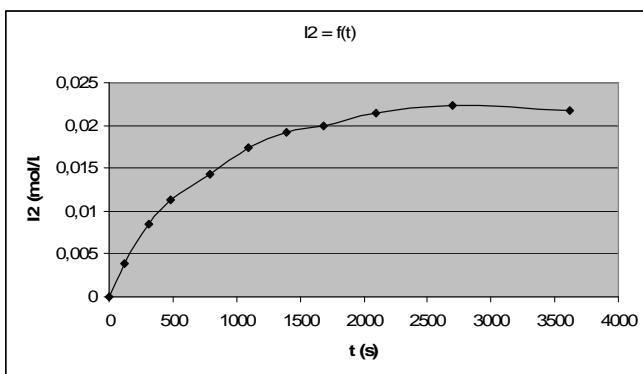
Il faut maintenant que l'on relie $[I_2]$ à x, l'avancement de la réaction étudiée. Pour cela on établit le tableau d'avancement de cette réaction :

Equation de la réaction		$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-(aq)} \rightarrow 2SO_4^{2-(aq)} + I_{2(aq)}$			
Etat	Avancement (mol)	$n(I^-)$	$n(S_2O_8^{2-})$	$n(S_4O_6^{2-})$	$n(I_2)$
Initial	0	n_0	n_1	0	0
En cours	x	$n_0 - 2.x$	$n_1 - x$	2.x	x
final	x_{max}	$n_0 - 2.x_{max}$	$n_1 - x_{max}$	2. x_{max}	x_{max}

On voit donc que $n_{I_2} = x = [I_2] \times V_{I_2}$, on peut alors facilement trouver les valeurs de x en fonction du temps et donc tracer la courbe correspondante.

d. Allure de courbe :

Voici les courbes que l'on peut obtenir expérimentalement (voir TP χ n° 3) :



V Temps de demi-réaction :

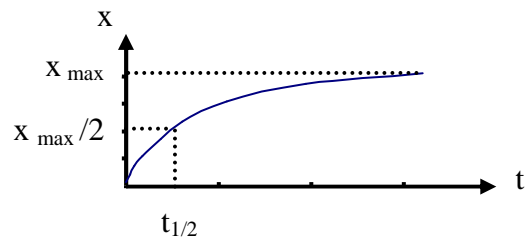
1) Définition :

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

Si la transformation est totale, $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant. Alors, lorsque $t = t_{1/2}$, $x = x_{\max}/2$

2) Méthode de détermination :

Encore une fois cette détermination est **graphique** :



3) Intérêt :

Ce temps de demi-réaction nous donne une **indication sur la vitesse moyenne** d'une transformation. Il va aussi nous permettre de **choisir la méthode à utiliser pour le suivi** d'une certaine transformation :

- **Si $t_{1/2}$ est trop faible** (vitesse grande) il est **impossible d'utiliser une technique de titrage** car l'exécution de cette technique nécessite une certaine durée.
- **D'autres part, les appareils de mesure** (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre) **possèdent un certain temps de réponse**, le résultat de la mesure n'est pas instantané. Il ne faut donc pas que les transformations soient trop rapides.

On dit qu'une méthode de mesure est adaptée pour suivre une transformation si la durée de la mesure est au moins dix fois inférieure au temps de demi-réaction de la transformation.

VI La catalyse :

Définitions.

- Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction sans entrer dans le bilan de la réaction et sans modifier l'état final du système.
- Remarques :
 - Lorsqu'une réaction est limitée, le catalyseur permet d'arriver plus vite à l'état d'équilibre mais il ne déplace pas l'équilibre.
 - Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction non spontanée.
 - Catalyser une réaction, c'est augmenter sa vitesse par ajout d'un catalyseur.
 - Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits

1)- La catalyse homogène.

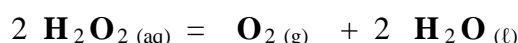
a)- Définition :

- La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et le mélange réactionnel constituent une seule phase (forment un mélange homogène).
- C'est le cas des gaz et des liquides miscibles.

b)- Expérience : Exemple : la dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par les ions fer II ou les ions fer III.

👉 Eau oxygénée à 20 volumes et solution aqueuse de chlorure de fer III.

- Le peroxyde d'hydrogène est impliqué dans deux couples oxydant / réducteur :
- Couple 1 : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ - Couple 2 : $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
- On peut envisager une réaction entre $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, oxydant du couple 1 et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, réducteur du couple 2 :
- Cette réaction est appelée réaction de **dismutation**.
- La transformation associée est spontanée mais très lente à la température ordinaire.



- Pour accélérer cette réaction, on peut utiliser un catalyseur les ions fer II ou fer III.
- On fait intervenir le couple oxydant réducteur $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

c)- Interprétation :

- Ici, on remplace une étape lente par deux étapes rapides.
- Étape 1 : réaction entre l'eau oxygénée et les ions fer III. Réaction rapide :



- Étape 2 : réaction entre l'eau oxygénée et les ions fer II.
- $$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- Bilan global de la réaction : Il faut combiner (1) et (2).
- $$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

d)- Conclusions :

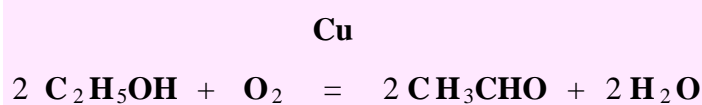
- En catalyse homogène, le catalyseur participe à la transformation chimique.
- Transformé en une autre espèce chimique, il est ensuite régénéré en fin de transformation.
- Le catalyseur n'entre pas dans l'écriture de l'équation.

2)- La catalyse hétérogène.
a)- Définition.

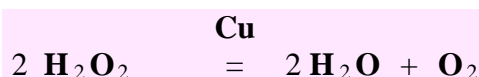
- La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel se trouvent dans des phases différentes.

b)- Expériences :

- Exemple : expérience de la lampe sans flamme (on utilise un fil de cuivre chauffé comme catalyseur)



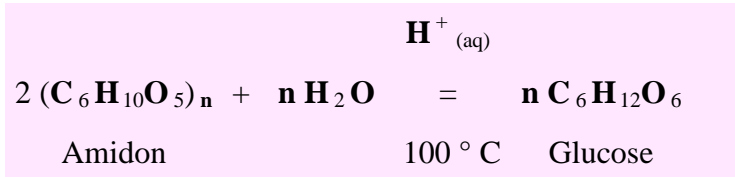
- Exemple : dismutation de l'eau oxygénée catalysée par un fil de platine.


c)- Remarque :

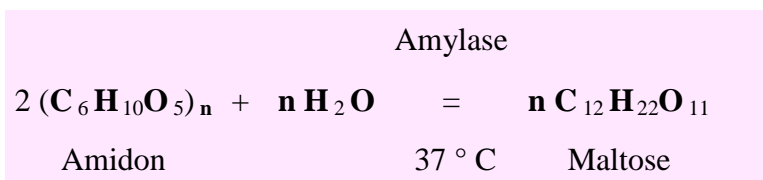
- Lorsque le catalyseur est solide, la réaction se produit à la surface du catalyseur.
- Elle est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est importante.

3)- La catalyse enzymatique.

- Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui permettent aux transformations chimiques nécessaires à la vie de s'effectuer à vitesse élevée.
- Exemple : l'hydrolyse l'amidon au laboratoire : il faut travailler à température élevée et en milieu fortement acide.



- L'hydrolyse enzymatique de l'amidon utilise l'amylase comme catalyseur.



- L'amylase présente dans la salive permet l'hydrolyse de l'amidon en maltose.

- Une enzyme ne catalyse en général qu'une seule réaction biochimique. Il n'existe pas de produit de synthèse permettant de reproduire industriellement les réactions qui se déroulent dans les cellules dans les mêmes conditions de température et de pression.

Il existe différents types d'enzymes, en outre les métalloenzymes. Dans cette catégorie, on distingue plusieurs familles :

1. *Enzymes hydrolytique.*

Ils catalysent l'addition d'eau sur un substrat. L'anhydrase carbonique catalyse l'hydrolyse de CO_2 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$). Les peptidases, estérases catalysent l'hydrolyse des composés carbonylés.

Ils contiennent tous les ions Zn^{2+} dans leur site actif, ce qui diminue le pKa des ligands coordonnés à l'oxygène.

2. *Enzymes rédox transférant deux électrons*

Il s'agit d'oxyder ou réduire le substrat par transfert d'atomes : oxydation des hydrocarbures en alcool, catalysée par les centres fer-porphyrine des enzymes à cytochrome P_{450} . L'oxygène provient de O_2 , l'enzyme a besoin d'un agent NAD(P)H par mole de substrat oxydé.

2.1. *Ribonucléotide réductase (R.R.) : biosynthèse de l'A.D.N. (le ribonucléotide est réduit par le R.R.)*

2.2. *Nitrate-réductase : il catalyse la réduction de NO_3^- en NO_2^- . C'est un processus important pour l'assimilation par les plantes du nitrate. L'enzyme contient du molybdène.*

2.3. *Déshydrogénation : L'alcool déshydrogénase hépatique contient l'ion Zn^{2+} . Il y a formation d'acétaldéhyde à partir d'éthanol (NAD^+ est transformé en NADH).*

3. *Enzymes rédox transférant plusieurs électrons.*

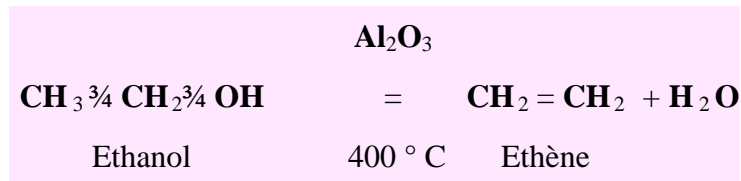
Le cytochrome c oxydase (contient Cu^{2+} et Fe) catalyse la réduction de l'oxygène en eau : l'énergie libérée est stockée sous forme de gradient électrochimique de protons à travers la membrane cellulaire : ce gradient permet de phosphoryler l'ADP en ATP.

4)- Sélectivité d'un catalyseur.

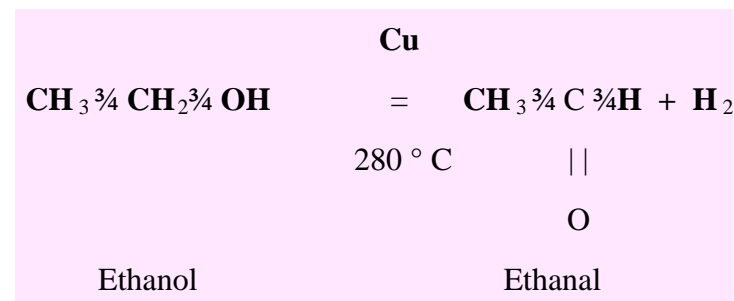
- Un catalyseur est sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions spontanées, il accélère préférentiellement l'une d'elles.

- Exemple : réactions avec l'éthanol :

- Déshydratation de l'éthanol :



- Déshydrogénation de l'éthanol :



- Un catalyseur est spécifique à une réaction chimique.

- Un catalyseur permet d'éviter certaines réactions parasites. Il permet de travailler dans des conditions de température et de pressions plus faibles. Il peut permettre de diminuer les coûts de production.

Autre exemple

