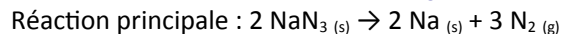


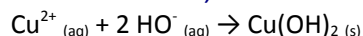
I. QUELQUES TRANSFORMATIONS LENTES ET RAPIDES

1. Exemples de transformations rapides

a. Ouverture d'un airbag



b. Réaction entre les ions cuivre et les ions hydroxyde (cf. expérience au bureau)

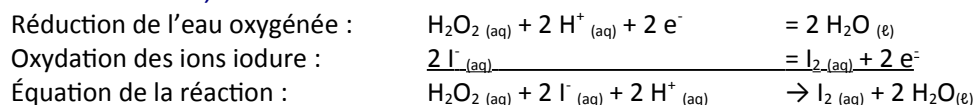


2. Exemples de transformations lentes

a. Pourrissement d'un fruit

b. Formation de la rouille

c. Réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure (cf. expérience au bureau)



3. Et entre les deux ?

Une réaction peut être extrêmement rapide (ouverture d'un airbag, réactions de précipitation), ou nécessiter plusieurs années (formation de la rouille). Entre les deux, certaines réactions peuvent prendre quelques minutes ou quelques heures. Par exemple, la cuisson d'une pomme de terre dans un autocuiseur prend environ 10 minutes, certains bambous grandissent de près d'un mètre par jour.

4. Notion de durée de réaction

Lorsque l'observation semble indiquer que le système chimique n'évolue plus, il a atteint son **état final**. L'avancement prend alors sa valeur finale x_f . Si la totalité des réactifs a réagi, l'avancement final prend sa valeur maximale x_{max} . Mais si une réaction parasite consomme des réactifs, ou si les produits réagissent entre eux pour reformer les réactifs, x_{max} n'est jamais atteinte (on dit que la réaction est **limitée**).

La durée d'une réaction ne peut donc être définie par rapport à la valeur maximale atteinte par l'avancement.

On appelle durée de réaction la durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne une valeur déterminée par l'expérimentateur. Cette définition arbitraire est laissée à l'appréciation de l'expérimentateur, en fonction par exemple des contraintes de rentabilité.

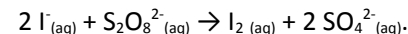
II. ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

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

La détermination d'une durée de transformation nécessite de connaître l'avancement x de la réaction en fonction du temps. On le détermine grâce au suivi de l'évolution de la quantité de matière d'un des réactifs ou des produits.

Lorsqu'un système chimique évolue, les réactifs sont consommés et les produits sont fabriqués. Ainsi, la quantité de matière d'un réactif diminue tandis que celle d'un produit augmente, jusqu'à atteindre l'état final.

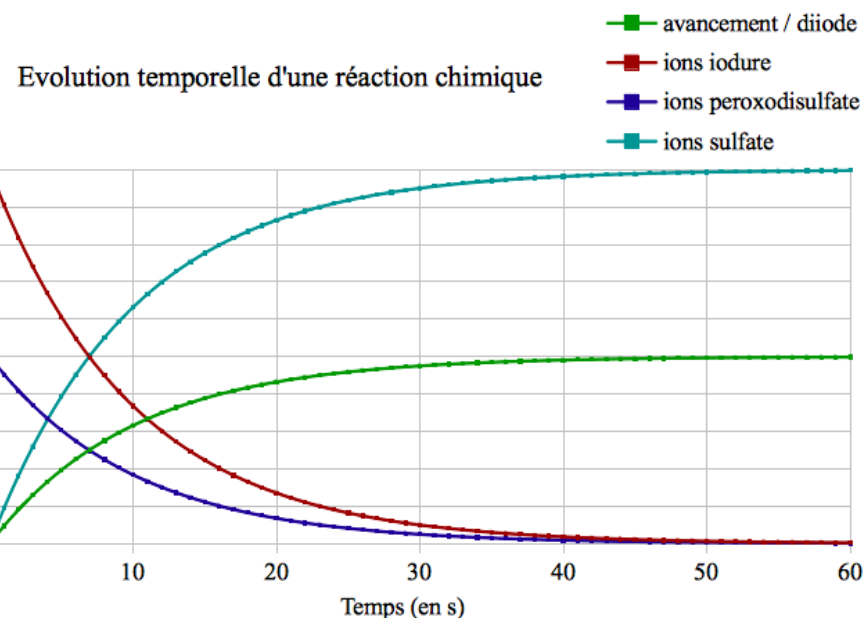
On s'intéresse à la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, dont l'équation est :



On choisit les quantités de matière initiales dans les proportions stœchiométriques.

Équation de la réaction		$2 \text{I}^- (aq) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (aq) \rightarrow \text{I}_2 (aq) + 2 \text{SO}_4^{2-} (aq)$			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$2.n_0$	n_0	0	0
En cours de transfo.	x	$2.n_0 - 2.x$	$n_0 - x$	x	$2.x$
État final	x_f	$2.n_0 - 2.x_f = 0$	$n_0 - x_f = 0$	x_f	$2.x_f$

Les quantités de matière des réactifs et produits évoluent selon les courbes suivantes :



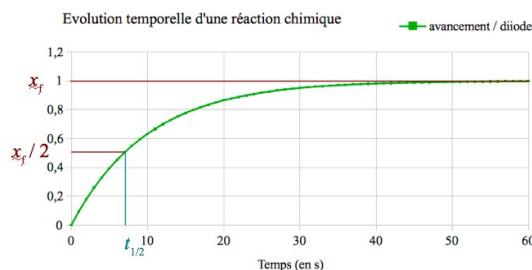
2. Temps de demi-réaction

Contrairement à la durée de réaction, définie arbitrairement, le temps de demi-réaction est défini précisément.

Le temps de demi-réaction correspond à la durée nécessaire pour que l'avancement, initialement nul, atteigne la moitié de sa valeur finale :

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

Détermination graphique du temps de demi-réaction : cf. [présentation](#).



III. LES FACTEURS CINÉTIQUES

1. Définition

Un facteur cinétique est une grandeur qui modifie la durée d'évolution d'un système chimique entre son état initial et son état final.

2. La température

- ✓ Protocole expérimental

Étudions l'influence de la température sur la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure :

N° du bécher	1	2	3
Température	0	20	60
$[I^-]_0$ (en mol.L ⁻¹)	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$[H^+]_0$ (en mol.L ⁻¹)	0,2	0,2	0,2
$[H_2O_2]_0$ (en mol.L ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

- ✓ Observations

La réaction est plus lente dans le bécher froid.

- ✓ Conclusion

La température est un facteur cinétique.

- ✓ 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 permettant 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 diminuer 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. À 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.

3. La concentration

- ✓ Expérience

Étudions l'influence de la concentration de l'un des deux réactifs, l'ion iodure :

N° du bécher	1	3
$[I^-]_0$ (en mol.L ⁻¹)	$4 \cdot 10^{-2}$	$12 \cdot 10^{-2}$
$[H^+]_0$ (en mol.L ⁻¹)	0,2	0,2
$[H_2O_2]_0$ (en mol.L ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

- ✓ Observations

La réaction est plus rapide dans la solution la plus concentrée.

- ✓ Conclusion

La concentration en réactif est un facteur cinétique.

- ✓ Application

La dilution d'une solution permettant de diminuer la vitesse d'une réaction, ce procédé est par exemple utilisé pour diminuer l'attaque d'un produit corrosif versé accidentellement sur une peau : c'est le **"lavage à grande eau"**.

Remarque : L'ajout d'une grande quantité d'eau froide distillée permet de combiner le lavage à grande eau à la trempe pour stopper une réaction dans un bécher.

4. D'autres facteurs cinétiques

Le solvant peut jouer un rôle dans la vitesse d'une transformation chimique.

Exemple : la réaction $C_2H_5I + N(C_2H_5)_3 \rightarrow N(C_2H_5)_4^+ + I^-$ est 500 fois plus lente dans l'hexane que dans la propanone (toutes choses égales par ailleurs).

Par ailleurs, augmenter la surface de contact entre les réactifs permet d'accélérer certaines réactions : les contacts entre molécules réactives sont alors plus fréquents, donc les collisions efficaces (donnant lieu à une réaction à l'échelle moléculaire) sont aussi plus fréquentes.

Exemple : la réaction entre le zinc métal et l'acide chlorhydrique est plus rapide lorsque le zinc est en poudre que lorsqu'il est sous forme de morceaux.

IV. LA CATALYSE

En plus des facteurs cinétiques, il existe un autre moyen pour accélérer une transformation chimique : les catalyseurs.

1. Définition

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique mais qui ne figure pas dans l'équation chimique puisqu'il n'est pas modifié au cours de la transformation. L'action d'un catalyseur est appelée **catalyse**.

Le catalyseur est consommé par la réaction mais est ensuite régénéré. Sa quantité dans le milieu réactionnel est donc constante à l'échelle macroscopique. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'apporter une grande quantité de catalyseur dans le milieu réactionnel pour que le catalyseur soit efficace.

Remarque : de nos jours, plus de 85% des procédés industriels utilisent des catalyseurs. Ils permettent de diminuer la durée d'une transformation sans avoir recours à une élévation de température (gain énergétique donc économique). Ils sont donc l'un des éléments de la "chimie verte".

2. Mise en évidence expérimentale

Dans un erlenmeyer de 100 mL, on mélange :

- 50 mL de solution de tartrate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$) à 60 g.L⁻¹ ;
- 50 mL de solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

On fait tiédir la solution à 45°C en agitant. Puis on ajoute 5,0 mL de solution aqueuse de chlorure de cobalt II à 40 g.L⁻¹.

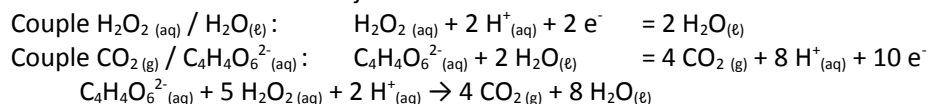
cf. vidéo "une catalyse homogène"

Observations :

- La solution est initialement rose à cause des ions cobalt II $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$.
- La solution devient verte à cause des ions cobalt III $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ et la production gazeuse est importante.
- Lorsque la production gazeuse diminue nettement, la solution redevient rose.

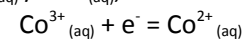
Interprétation : la réaction consomme les ions cobalt II puis les régénère en fin de réaction.

Équations des réactions mises en jeu :

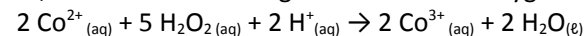


Intervention du catalyseur :

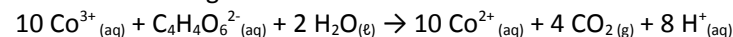
Il constitue le couple redox $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$, dont la demi-équation est :



En début de réaction, les ions cobalt II réagissent avec l'eau oxygénée :



Ensuite, les ions cobalt III réagissent avec les ions tartrate :



3. Caractéristiques d'un catalyseur

a. Quantité utile d'un catalyseur

Un catalyseur est **efficace même en faible quantité**, puisqu'il est régénéré à la fin de son action.

b. Spécificité et sélectivité d'un catalyseur

- ✓ Un catalyseur est **spécifique** d'une réaction : il ne peut accélérer n'importe quelle réaction chimique. Il **participe** réellement à la réaction qu'il catalyse :
 - dans le cas de la catalyse hétérogène, le catalyseur agit au niveau de la surface de contact entre la phase dans laquelle il se trouve et celle où se trouvent les réactifs.
 - dans le cas de la catalyse homogène, le catalyseur agit dans tout le milieu réactionnel.
- ✓ Par voie de conséquence, lorsqu'un mélange réactionnel est le siège de plusieurs réactions chimiques (en général, une réaction utile (souhaitée) et une ou plusieurs réactions parasites (non désirées)), le choix du catalyseur permet de privilégier telle ou telle réaction : on parle alors de **sélectivité d'un catalyseur**.

c. Réactions spontanées et non spontanées

Un catalyseur **accélère uniquement les réactions spontanées lentes**, et ne peut accélérer des réactions non spontanées.

d. Influence sur l'état d'équilibre

Lorsqu'une transformation conduit à un état d'équilibre, le **catalyseur accélère de la même façon les réactions directe et inverse** : il ne modifie donc pas l'état d'équilibre du système.

4. Les différents types de catalyse

a. La catalyse homogène

Une catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.

Exemples :

- La réaction de **dismutation** de l'eau oxygénée est catalysée par les ions Fer III.
- La synthèse du **biodiesel** à partir d'huile végétale est catalysée par de l'acide sulfurique.
- En police scientifique, la réaction entre le **luminol** et l'**eau oxygénée** est catalysée par les ions fer III $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ présents dans chaque molécule d'hémoglobine : de la lumière bleue est alors émise.

b. La catalyse hétérogène

Une catalyse est dite **hétérogène** lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase.

Exemples :

- La réaction de **dismutation** de l'eau oxygénée est catalysée par un fil de platine.
- La synthèse d'**ammoniac** (indispensable pour la fabrication d'engrais azotés) consiste à faire réagir du dihydrogène gazeux avec du diazote gazeux en présence de fer à l'état solide.
- Les **pots catalytiques** des voitures transforment le monoxyde d'azote et le monoxyde de carbone (particulièrement dangereux pour la santé) en diazote et dioxyde de carbone en présence de palladium, platine et rhodium solides déposés sur des céramiques.

c. La catalyse enzymatique

Une catalyse est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme (macromolécule biologique, constituée d'un enchaînement d'acides α -aminés).

Exemples :

- La réaction de **dismutation** de l'eau oxygénée est catalysée par le sang.
- La synthèse de la **céphalexine** (antibiotique) est catalysée par la pénicilline amidase.
- La synthèse de l'**acrylamide**, monomère du plastique polyacrylamide, est catalysée par l'enzyme nitrile hydratase.
- Dans l'organisme, la **décomposition de l'urée** en ammoniac et dioxyde de carbone est catalysée par l'enzyme uréase.

Applications : 8 P 244, 11, 12, 13 (seulement $t_{1/2}$) P 245