



La cinétique chimique est l'étude de l'évolution des systèmes chimiques au cours du temps.

1. Transformation rapide et transformation lente.

1.1. Transformation rapide :

Une transformation est rapide si elle se fait en une durée trop courte pour que son évolution puisse être suivie "à l'œil nu" ou avec les appareils de mesure courants.

Exemples : décomposition d'un explosif, réactions de précipitations et réactions acido-basiques.

1.2. Transformation lente :

C'est une transformation dont l'évolution peut être suivie "à l'œil nu" ou avec les appareils de mesure courants pendant quelques secondes (ou plus longtemps).

Remarque : on parle de réaction infiniment lente (système cinétiquement inerte) lorsque l'évolution du système n'est pas visible après plusieurs jours (exemple : la formation de la rouille).

2. Facteurs cinétiques.

1.1. Définition

Un facteur cinétique agit sur la durée d'évolution d'un système chimique.

1.2. Température

En général, plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la transformation est rapide.

Inversement plus la température du milieu est basse plus la transformation est lente et peut même être bloquée.

Applications :

- Accélérer certaines transformations dans l'industrie pour les rendre plus rentables.
- Refroidir brutalement certains milieux réactionnels pour stopper certaines transformations ; cela s'appelle une "**trempe**".
- Un réfrigérateur et un congélateur permettent de ralentir les transformations de dégradation biochimiques des aliments.
- La cuisson des aliments est accélérée dans un autocuiseur car la température y est élevée.

illustration microscopique : http://physiquecollege.free.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/facteur_cinetique_temperature.htm

1.3. Concentration initiale des réactifs

D'une manière générale, plus les concentrations initiales des réactifs sont élevées plus la transformation est rapide.

illustration microscopique : http://physiquecollege.free.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/facteur_cinetique_concentration.htm

Conséquences :

On peut stopper une réaction par dilution à un instant où l'on veut faire l'analyse d'un mélange.

Au cours d'une réaction, la vitesse diminue constamment car la concentration des réactifs décroît au cours de l'avancement.

Applications :

- Diluer fortement la concentration en ajoutant une grande quantité d'eau à l'instant t afin de bloquer la réaction pour analyser la solution et déterminer les concentrations à l'instant t .
- Diluer l'eau de Javel pour une meilleure conservation car elle se décompose ($\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$) : elle se conserve 3 mois si elle est concentrée et 6 mois si elle est diluée.

1.4. Interprétation microscopique

a) Mouvement brownien et agitation thermique

Les entités chimiques présentes dans un fluide sont en mouvement rapide, incessant et désordonné : **mouvement brownien**

illustration : https://www.vacak.cz/data/android/physicatschool/templateimg.php?s=mf_brownuv_pohyb&l=fr

L'agitation (thermique) des particules les amènent à se heurter à une fréquence très élevée. Plus la vitesse des entités est importante, plus la fréquence des chocs augmente.

b) Chocs efficaces

Lors de la réaction d'équation $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2 \text{AB}$, les chocs multiples entre les deux molécules A_2 (A-A) et B_2 (B-B) peuvent permettre de former la molécule AB. Pour qu'il y ait rupture de la liaison A-A et de la liaison B-B et formation de 2 liaisons A-B, il faut de l'énergie. Le choc est efficace si les entités A_2 et B_2 possèdent suffisamment d'énergie et sont correctement orientées pour casser les liaisons et former la molécule AB. Dans le cas contraire, les entités A_2 et B_2 rebondissent, le choc n'est pas efficace.

illustration : http://www.ostralo.net/3_animations/swf/reaction_chocs.swf

c) conséquences

La durée d'évolution de la transformation chimique dépend de la fréquence des **chocs efficaces**. Plus la fréquence est grande, plus la transformation est rapide.

Quand la température augmente, la fréquence des chocs efficaces est plus importante donc la transformation est plus rapide, l'évolution du système chimique est plus rapide.

Quand la concentration initiale des réactifs augmente, le nombre de chocs par unité de temps et de volume augmente donc la transformation est plus rapide, la vitesse volumique augmente.

1.5. Autres facteurs cinétiques

Dans certains cas, la lumière permet d'augmenter la vitesse de réaction ou encore, pour un réactif à l'état solide, on peut augmenter la surface de contact entre les réactifs avec un réactif en poudre.

La nature du solvant peut influencer dans un sens ou dans l'autre sur la durée d'évolution de la transformation chimique, du fait de sa polarité par exemple

Application : exercices n°3* et 5* p272...

3. Suivi temporel d'une transformation chimique

3.1. Principe général

Une transformation chimique peut être quantitativement suivie à partir de la détermination de l'évolution dans le temps de l'avancement de la réaction.

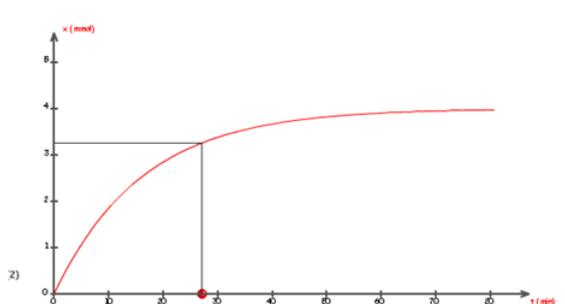
L'avancement est lié aux quantités de matières qui diminuent pour les réactifs ou augmentent pour les produits jusqu'à atteindre un état final.

La détermination de la quantité de matière d'une espèce chimique au sein du système chimique peut être obtenue, selon sa nature et celles des autres espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, par des méthodes physico-chimiques (titrage, CCM, mesure de la conductivité, de l'absorbance... voir TP11-04,1).

3.2. Exemple

Equation chimique :		$2 \text{I}^- (\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$			
Etat du système	Avancement (mol)	$n_{\text{I}^-} (\text{mol})$	$n_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})} (\text{mol})$	$n_{\text{I}_2} (\text{mol})$	$n_{(\text{SO}_4^{2-})} (\text{mol})$
Initial	0	n_1	n_2	0	0
En cours	x	$n_1 - 2x$	$n_2 - x$	x	$2x$

La valeur de l'avancement x est une fonction du temps. Cette fonction est représentée par un graphique $x = f(t)$.



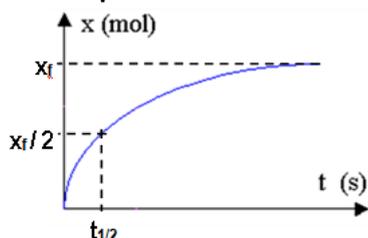
La valeur de x est liée à l'évolution de la quantité de matière de I_2 en solution au sein du système chimique. Au cours de la réaction, la concentration $[\text{I}_2]$ augmente de la même façon que x .

La détermination de cette concentration peut être obtenue à partir d'une mesure d'absorbance puisque le diiode est la seule espèce du système chimique qui colore la solution.

simulation : <http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/vitesse.swf>

Remarque : Au cours du temps les réactifs disparaissent donc leur concentration diminue. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique, plus la concentration des réactifs est faible plus la transformation est lente.

3.3. Temps de demi-réaction



Le temps de demi-réaction permet de caractériser la cinétique de la transformation. On considère que l'état final du système chimique est atteint au bout de 6 à 7 fois $t_{1/2}$.

Par définition : **Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement final x_f ; à $t = t_{1/2}$, $x = x_f / 2$**

Remarque : si la transformation est totale,

- L'avancement final est égal à l'avancement maximal $x_f = x_{\text{max}}$; à $t = t_{1/2}$, $x = x_{\text{max}} / 2$
- le temps de demi-réaction est alors la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommée.

Application : exercices n°6, 9 et 14 p273...

4. Catalyse

4.1. Définitions

Un catalyseur est une substance qui **augmente la vitesse d'une réaction chimique sans en modifier le bilan**, il est régénéré à la fin de celle-ci. Une réaction dont la vitesse est contrôlée par la présence d'un catalyseur est dite catalysée.

Le catalyseur **modifie le mécanisme réactionnel** en intervenant dans la réaction mais il est retrouvé à l'état final et n'est donc pas consommé. C'est pourquoi il **n'apparaît pas dans l'équation** (voir TP11-04,2).

4.2. Propriétés de la catalyse

a) Quantité utile de catalyseur

En général, il suffit donc d'une petite quantité de catalyseur pour augmenter la vitesse d'une réaction.

b) Spécificité d'un catalyseur

Il n'existe pas de « catalyseur universel ». Un catalyseur donné ne catalyse pas n'importe quel type de réaction. On dit qu'un catalyseur est spécifique d'un type de réaction.

c) Influence sur l'état d'équilibre

Lorsqu'une transformation réversible conduit à un état d'équilibre, le **catalyseur** accélère de la même manière la réaction directe et la réaction inverse. Il **ne modifie donc pas l'état d'équilibre final du système**.

Exemple : l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$ catalyse aussi bien l'estérification que l'hydrolyse de l'ester.

d) Rôle cinétique d'un catalyseur

Un catalyseur n'a qu'un rôle cinétique c'est-à-dire qu'il peut accélérer une réaction spontanée mais il ne peut pas rendre possible une réaction non spontanée.

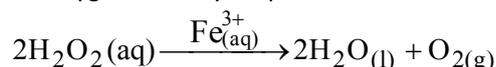
Exemple : la décomposition de l'eau en H_2 et O_2 n'est pas spontanée. Il n'existe pas de catalyseur pour cette réaction qui ne peut avoir lieu que grâce à un apport d'énergie par électrolyse notamment.

4.3. Les différents types de catalyse

a) La catalyse homogène

On parle de catalyse homogène lorsque le catalyseur est dans même phase que les réactifs (par exemple, réactifs et catalyseur tous gazeux ou réactifs et catalyseur tous en solution aqueuse).

✂ **Expérience** : décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions fer III.

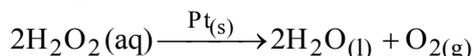


En catalyse homogène, le catalyseur est d'autant plus actif que sa concentration est grande.

Vidéo : http://www.dailymotion.com/video/xq7cx7_catalyse-homogene_tech

b) La catalyse hétérogène

✂ **Expérience** : décomposition de l'eau oxygénée catalysée par le platine.



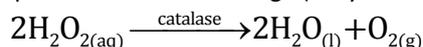
On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse.

Pour que l'action du catalyseur solide soit optimale, sa surface de contact (surface active) avec le milieu réactionnel doit être maximale. On utilise donc le catalyseur sous forme divisée : poudre, billes, mousse ou fils très fins tissés sous forme de toile. Certaines impuretés, fixées en surface du catalyseur, diminuent notablement son action. On parle de **poisons du catalyseur**. Quelques traces d'un poison peuvent rendre le catalyseur totalement inactif.

c) La catalyse enzymatique

Les molécules biologiques agissant comme catalyseurs sont appelées enzymes. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des macromolécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés.

✂ **Expérience** : dismutation de H_2O_2 en présence de viande rouge (enzyme catalase contenant Fe^{3+})

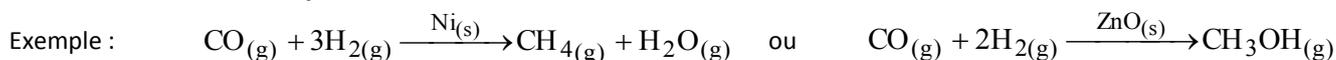


Lorsqu'une réaction est catalysée par une enzyme, on parle de catalyse enzymatique : c'est un cas particulier de catalyse homogène.

illustration : http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072507470/student_view0/chapter25/animation_enzyme_action_and_the_hydrolysis_of_sucrose.html

Application : exercice n°7 p273

4.4. Sélectivité des catalyseurs



Lorsque dans un système chimique, plusieurs réactions sont en compétition, un catalyseur judicieusement choisi peut accroître la vitesse de l'une d'entre elles de façon sélective.

La sélectivité d'un catalyseur traduit son aptitude à privilégier une réaction donnée.

Les enzymes sont des catalyseurs hautement sélectifs.

Par exemple, l'uréase ne catalyse qu'une seule réaction biochimique : l'hydrolyse de l'urée $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ en carbonate d'ammonium : $\text{NH}_2\text{CONH}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \xrightarrow{\text{uréase}_{(\text{aq})}} 2\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

Cette même enzyme n'a aucun effet catalyseur sur l'hydrolyse d'une molécule de la même famille que l'urée : la méthylurée $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$.

Voir "La notion de spécificité enzymatique" : <http://biotechnologies.ac-creteil.fr/IMG/swf/enzymologie.swf>

4.5. Applications de la catalyse

Un catalyseur modifie le processus réactionnel tout en augmentant la vitesse d'une réaction. C'est pourquoi il joue un rôle important dans l'industrie en permettant par exemple l'augmentation du rendement horaire et donc de la productivité. C'est pourquoi, la plupart des procédés de synthèse industrielle utilisent des catalyseurs.

Application : exercices n°18 et 26 p277...