

Animation

1. vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate : influence de la température et des concentrations initiales de I⁻; temps de demi-réaction
2. influence de la température, des quantités de matières initiales et de la constante d'équilibre sur la cinétique d'une réaction (Mr Gastebois)
3. évolution de vitesse volumique de réaction
4. évolution de vitesse de réaction: réaction autocatalysée
5. technique pour déterminer un temps de demi-réaction
6. pression, température, volume et nombre de particules dans un piston.
7. exemple de mécanisme de catalyse enzymatique

Table des matières

- I) Evolution temporelle d'un système chimique
 - 1) transformation lente ou rapide ?
 - 2) rappel sur les réactions d'oxydoréduction
 - 3) facteur cinétique: concentration des réactifs / surface de contact
 - 4) le facteur cinétique température
- II) Les différents types de catalyse
 - 1) définition et propriétés d'un catalyseur
 - 2) catalyse homogène, hétérogène et enzymatique
- III) suivi de l'évolution d'un système chimique
 - 1) méthode chimique: trempe et dosage
 - 2) Exemple, réaction entre H₂O₂ et I⁻
 - 3) réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate
 - 4) méthode physique
 - 5) temps de demi-réaction t_{1/2}

Programme officiel

I) Evolution temporelle d'un système 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 (Ag⁺_(aq), NO₃⁻_(aq)) dans une solution de chlorure de sodium (Na⁺_(aq), Cl⁻_(aq))

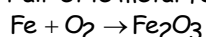
- dosage entre un acide fort est une base faible.

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 MnO₄⁻/Mn²⁺ et CO₂/H₂C₂O₄

- réaction d'oxydoréduction entre le dioxygène de l'air et le métal fer qui donne de l'oxyde de fer (la rouille!):



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

2) rappel sur les réactions d'oxydoréduction

Un **oxydant** est une espèce chimique qui peut **gagner** un ou plusieurs **électrons**. Un **réducteur** peut **perdre** un ou plusieurs **électrons**. Un **couple d'oxydoréduction Ox/Red** est constitué par un oxydant et son réducteur conjugué liés par une demi-équation d'oxydoréduction :

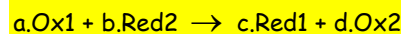


(avec 'n' nombre d'électron)

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

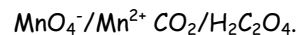
Ox1/Red1 et Ox2/Red2.

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**.

Equilibrer l'équation d'oxydoréduction entre les ions permanganate MnO₄⁻ et l'acide oxalique C₂H₂O₄. Couples redox :



Pour équilibrer une équation d'oxydoréduction:

- 1) équilibrer chaque demi-équation de la manière suivante :
 - 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) multiplier la demi-équation de réduction par le nombre d'électron intervenant dans la demi-équation d'oxydation et inversement

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

Cliquer sur l'animation suivante **'vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate : influence de la température et des concentrations initiales de I⁻'** et déterminer les facteurs cinétiques qui augmentent la vitesse d'une réaction.

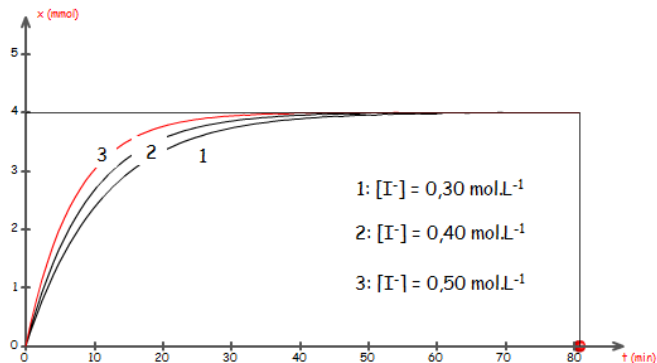
L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations en réactifs augmentent. Lorsqu'un des réactifs est solide, la réaction est d'autant plus rapide que la **surface** de contact entre les réactifs est **importante (vidéo)**.

Pourquoi ? La probabilité de rencontre et donc de réaction **augmente** lorsque :

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

augmente

Exemple: 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.



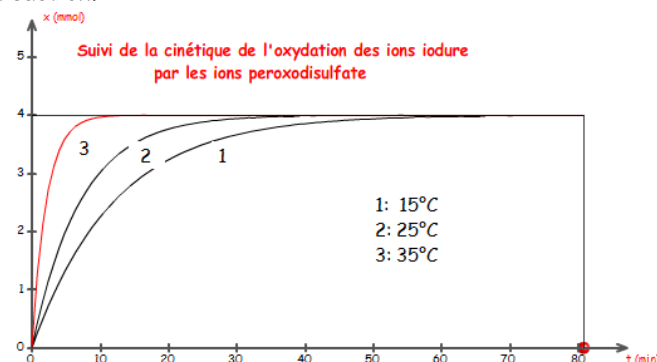
Exemple 2: lorsqu'on émiette un cachet, la surface de contact entre le solvant et le cachet augmente: la réaction chimique est plus rapide.

4) le facteur cinétique température

Cliquer sur l'animation suivante, quelle est l'influence de la température sur l'agitation moléculaire?

Animation : pression, température, volume et nombre de particules dans un piston.

Cliquer sur l'animation suivante 'vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate : influence de la température et des concentrations initiales de I^- '. Quelle est l'influence de la température sur la vitesse de réaction?



Influence de la température: 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.

- au cours de la cuisson des aliments ceux ci réagissent entre eux pour donner de nouveaux produits: il faut chauffer le milieu réactionnel pour obtenir de délicieux ragouts.

Autres facteurs cinétiques:

-l'**éclairement** dans le cas des réactions chimiques photosensibles (synthèse chlorophyllienne)

- la **nature du solvant**

- les **catalyseurs** (voir II)

II) Les différents types de catalyse

1) définition et propriétés d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui **accélère** une réaction chimique **sans intervenir** dans son équation. 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^- (diode, iodure) et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (peroxydisulfate, sulfate). Dans cette réaction les ions iodure sont oxydés.

Equation chimique: $S_2O_8^{2-} + 2 I^- = 2 SO_4^{2-} + I_2$

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 ($S_2O_8^{2-}$). Écrire l'équation bilan de ces réactions. Vérifier que ces 2 réactions rapides sont équivalentes à la réaction lente.

Réponse:

Première équation :

1/2 équation de réduction : $(Fe^{3+} + 1 e^- = Fe^{2+}) \times 2$

1/2 équation d'oxydation: $(2 I^- = I_2 + 2 e^-) \times 1$

Equation chimique : $2 Fe^{3+} + 2 I^- = 2 Fe^{2+} + I_2$

Seconde équation :

1/2 équation de réduction : $(Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1 e^-) \times 2$

1/2 équation d'oxydation : $(S_2O_8^{2-} + 2 e^- = 2 SO_4^{2-}) \times 1$

Equation chimique : $2 Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} = 2 Fe^{3+} + 2 SO_4^{2-}$

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

$2 Fe^{3+} + 2 I^- + 2 Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} = 2 Fe^{2+} + I_2 + 2 Fe^{3+} + 2 SO_4^{2-}$

On simplifie: $S_2O_8^{2-} + 2 I^- = 2 SO_4^{2-} + I_2$

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: voir 1) réaction 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 .

Animation: [exemple de mécanisme de catalyse enzymatique](#)

- 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 (le temps c'est de l'argent).

III) suivi de l'évolution d'un système 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.

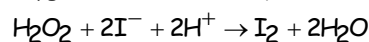
1) méthode chimique: trempe et dosage

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

- 1) on effectue le mélange des réactifs
- 2) à 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.

2) Exemple, réaction entre H_2O_2 et I^-

On réalise la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en solution aqueuse. L'équation de la réaction est:



La concentration apportée de H_2O_2 est notée $C_1 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on en prélève un volume $V_1 = 2,5 \text{ mL}$; celle de I^- est notée $C_2 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on en prélève un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$; l'ion H^+ est considéré en excès.

- 1) calculer la concentration initiale dans le mélange des réactifs qu'on notera $[H_2O_2]_i$ et $[I^-]_i$.
- 2) dresser le tableau d'avancement en mol puis en mol.L^{-1} (on n'écrira que les expressions littérales)

- 3) déterminer l'expression littérale des concentration à l'instant t des produits et des réactifs de la réaction en fonction de l'avancement de la réaction à l'instant t , $x(t)$.
- 4) Quelle espèce chimique permet de déterminer facilement l'avancement de la réaction à l'instant t ?

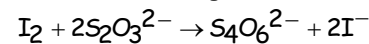
Réponse partielle:

$$x(t) = n(I_2)_t$$

Pour déterminer la quantité de diiode formée à l'instant t , on utilise la méthode d'iodométrie.

Celle-ci consiste à doser le diiode formés à l'instant t par du thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$).

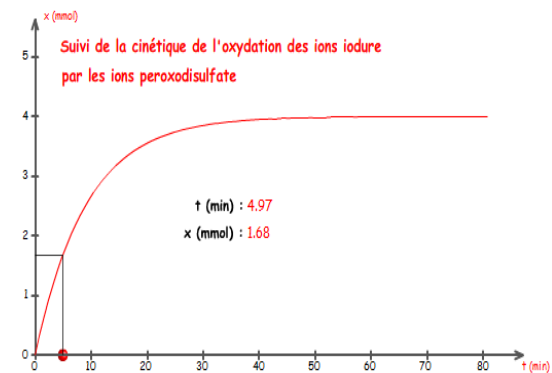
On prélève une petite quantité du mélange réactionnel. On le dilue dans l'eau glacée de manière à effectuer une trempe : la réaction est stoppée. On effectue alors la réaction de dosage entre le diiode et le thiosulfate. Les réactions de dosage seront étudiées ultérieurement.



Cette réaction permet de déterminer la quantité de matière de diiode formée $n(I_2)_t$ à l'instant t . La réaction de dosage est quasi instantanée. L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur bleue que prend la solution de diiode avec l'empois d'amidon.

3) réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate

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



- 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 $n_1 = 4,0 \text{ mmol}$ et $n_2 = 8,0 \text{ mmol}$.
- 3) Déterminer les quantités de matière à l'instant $t = 4,97 \text{ min}$ et à t_{final} .
- 4) Comment appelle-t-on le mélange réactionnel ?

Réponse :

le mélange est stœchiométrique !

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		$n_2 - 2 \cdot x$ = 4,6		$2 \cdot x$ = 3,4		x = 1,7
E.F. ($t = \infty$)	x_{max} = 4,0	$n_1 - x_{\text{max}}$ = 0		$n_2 - 2 \cdot x_{\text{max}}$ = 0		$2 \cdot x_{\text{max}}$ = 8,0		x_{max} = 4,0

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 varient 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 $x(t_f) = x_{max}$.

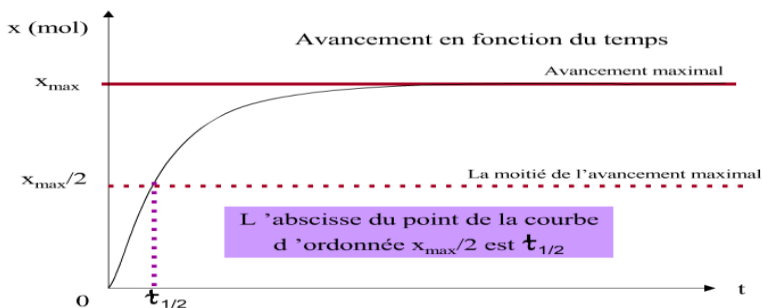
Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal:

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

unité : x (mol) ; $t_{1/2}$ (s)

Pour déterminer graphiquement 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.

Programme officiel

Comprendre

Lois et modèles

Comment exploite-t-on des phénomènes périodiques pour accéder à la mesure du temps ? En quoi le concept de temps

joue-t-il un rôle essentiel dans la relativité ? Quels paramètres influencent l'évolution chimique ? Comment la structure des molécules permet-elle d'interpréter leurs propriétés ? Comment les réactions en chimie organique et celles par échange de proton participent-elles de la transformation de la matière ? Comment s'effectuent les transferts d'énergie à différentes échelles ? Comment se manifeste la réalité quantique, notamment pour la lumière ?

Notions et contenus	Compétences exigibles
Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique.	<i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.</i>
Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps.	<i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.</i>
Temps de demi-réaction.	Déterminer un temps de demi-réaction.
Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.	<i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.</i> Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.