

<p>Compétences</p> <ul style="list-style-type: none"> • Savoir déterminer un temps de demi-réaction • Distinguer les réactions lentes et rapides • Connaître les facteurs cinétiques. • Connaître l'évolution d'une quantité de matière au cours du temps • Distinguer catalyse homogène, hétérogène et enzymatique. • Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt. <p>Compétences expérimentales</p> <ul style="list-style-type: none"> • Mettre en œuvre une démarche expérimentale : <ul style="list-style-type: none"> - pour suivre dans le temps une synthèse et en estimer la durée - pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant - pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur 	<p>Plan du cours</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- Qu'est-ce qu'une réaction lente ou rapide ? <ol style="list-style-type: none"> 1.1- Réactions rapides 1.2- Réactions lentes 1.3- La cinétique chimique 2- Quels sont les facteurs cinétiques d'une réaction ? <ol style="list-style-type: none"> 2.1- Influence de la concentration des réactifs 2.2- Influence de la surface de contact 2.3- Influence de la température 2.4- Autres facteurs cinétiques 3- Qu'est-ce qu'un catalyseur ? <ol style="list-style-type: none"> 3.1- Caractéristiques d'un catalyseur 3.2- Mode d'action d'un catalyseur 3.3- Catalyse et industrie 3.4- Catalyse et biologie 4- Comment suivre l'évolution d'un système chimique ? <ol style="list-style-type: none"> 4.1- Les méthodes chimiques 4.2- Les méthodes physiques 4.3- Temps de demi-réaction 4.4- Durée d'une réaction
--	--

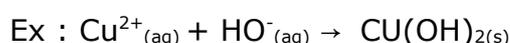
TP suivi cinétique par conductimétrie : oxydation des ions I⁻ par H₂O₂

Expérience cours : lampe sans flamme (oxydation de l'alcool en aldéhyde par O₂ en présence de cuivre.)

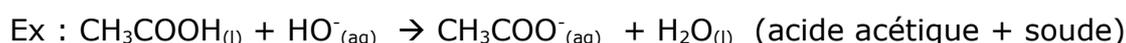
1- Qu'est-ce qu'une réaction lente ou rapide ?

1.1- Réactions rapides, instantanée.

Une **réaction** est dite **rapide** lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact. La formation des produits est



Les réactions acide / base sont dans la plupart des cas des réactions instantanées



1.2- Réactions lentes

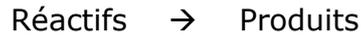
Une **réaction** est dite **lente** lorsqu'elle dure de quelques à plusieurs

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

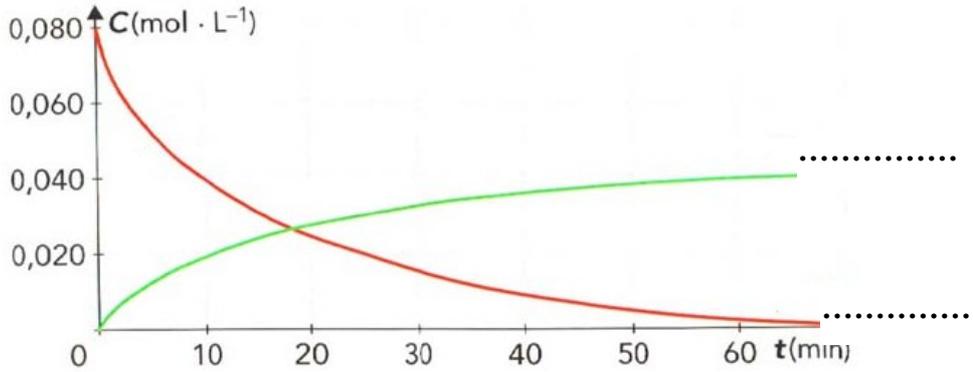
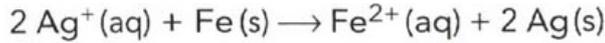
Les réactions d'oxydoréduction (formation de la rouille), les synthèses en chimie organique (estérification) ou bien les réactions en biochimie et biologie (panification, oxydation des fruits) sont en général lentes.

1.3- La cinétique chimique

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



On regarde l'évolution de l' des produits ou de la des réactifs en fonction du temps.



La vitesse (volumique) de réaction $v = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt}$

(Attention au signe " - ", la concentration en réactif diminue donc la dérivée est négative, or la vitesse est une grandeur positive)

En fonction de l'avancement elle s'écrit : $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$ où x est l'avancement molaire

Divers paramètres agissent sur la rapidité d'évolution d'un système chimique ou se déroule une réaction chimique : ces paramètres constituent les de la réaction.

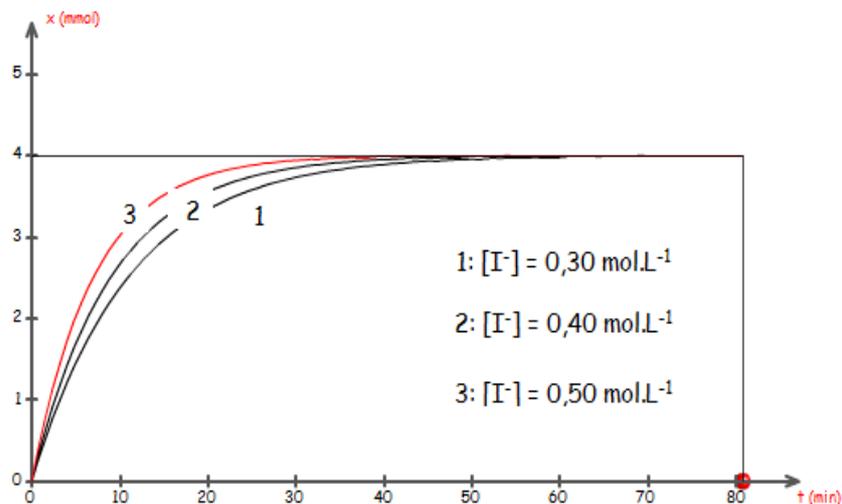
2- Quels sont les facteurs cinétiques d'une réaction ?

2.1- Influence de la concentration des réactifs

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus que les concentrations en réactifs sont

La réaction chimique se fait grâce aux entre les molécules réactives. En augmentant la concentration des réactifs, on augmente la probabilité de, la vitesse de réaction est donc plus grande.

Exemple : cas de la réaction entre les ions iodure I⁻ et les ions peroxydisulfate (S₂O₈²⁻). Plus la concentration en ion iodure (réactif) est importante plus la vitesse de la réaction est grande.



La vitesse de réaction des 3 expériences est quantifiée par la de ces courbes

2.2- Influence de la surface de contact

Lorsqu'un des réactifs est un, la réaction est plus rapide si le présente une grande surface de contact. C'est le cas lorsqu'il estfinement.

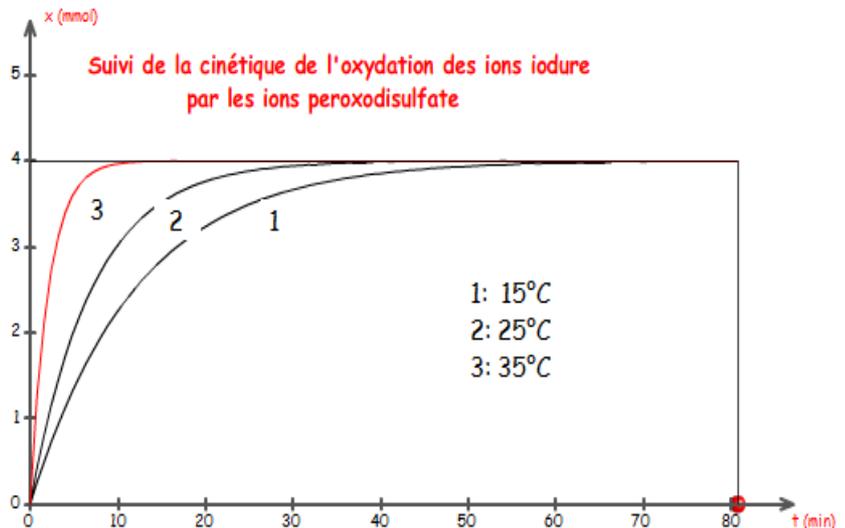
Le fer en poudre rouille plus qu'un clou, pour une même quantité de fer.

2.3- Influence de la température

En général, l'évolution d'un système chimique est plus rapide lorsque sa température augmente. L'élévation de température permet l'augmentation des chocs moléculaires entre réactifs.

Ex : la cuisson des aliments dans une cocotte-minute.

La température permet parfois de déclencher les réactions : exemple le mélange comburant-combustible est inerte. Il faut un amorçage par élévation de température, c'est le rôle de l'allumette.



Une **chute de température rapide**, permet de voire les réactions chimiques :

- c'est le rôle du réfrigérateur pour la conservation des aliments, le développement des bactéries se voit considérablement
- C'est le rôle de la (refroidissement brutal par un bain de glace) en chimie

Remarque : http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet_ch04/co/apprendre_ch4_05.html

Cependant, il existe quelques rares cas de réactions où la vitesse n'augmente pas sensiblement, voire même diminue avec la température. Ce comportement "anormal" tient au fait que ces réactions font intervenir des espèces chimiques instables qui sont dégradées à température élevée.

Compléments

http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_d%27activation

Une règle pratique, en solution, est de considérer que la durée d'une réaction est diminuée de moitié quand la température est augmentée de 10 °C.

Dans une réaction **endothermique**, si la température est élevée, le temps de la réaction est petit et la **vitesse est** Dans une réaction endothermique, la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la température.

Dans une réaction **exothermique**, si la température est élevée, le temps de la réaction est grand et la **vitesse est** Dans une réaction exothermique, la vitesse d'une réaction est inversement proportionnelle à la température.

2.4- Autres facteurs cinétiques

La synthèse de la chlorophylle ou de la vitamine D dans l'organisme ne se fait qu'avec de la **L'éclairement** du milieu réactionnel par une radiation joue le rôle de facteur cinétique.

Le dans lequel sont dilués ou dissous les réactifs, influe aussi la cinétique de la réaction ; il **solubilise** les réactifs et **favorise** leur contact

La réaction de type $R-I + Cl^- \rightarrow R-Cl + I^-$ est un million de fois plus rapide dans une solution de DMF (*diméthylformamide*) que dans une solution de méthanol.

Le solvant solubilise les réactifs et ainsi favorise leur contact.

Certaines substances, en très faible quantité, n'intervenant pas dans l'équation-bilan d'une réaction chimique, permettent cependant d'augmenter la vitesse de réaction, c'est le rôle des

Au contraire un aura pour fonction de stopper ou d'empêcher une réaction.

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

Expérience : La lampe sans flamme

<https://www.youtube.com/watch?v=cCka7cYIVUM>

3.1- Caractéristiques d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci ; la formule du catalyseur n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction et il est présent en très petite quantité.

Lorsque le catalyseur est dans le même état physique (solide, liquide ou gazeux) que les réactifs, on parle de catalyse

Si le catalyseur est dans un autre état physique (comme le cuivre dans l'expérience de la lampe sans flamme), on parle alors de catalyse

La catalyse apparaît lorsque que le catalyseur est une enzyme.

3.2- Mode d'action d'un catalyseur

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

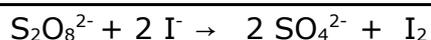
Un catalyseur a un **rôle purement cinétique**. Cela signifie qu'il ne peut qu'accélérer une réaction qui peut avoir lieu sans lui. Il ne modifie ni le d'une transformation ni la du système à l'état final

Ex de catalyse homogène :

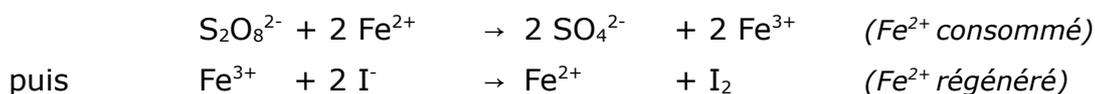
Oxydation des ions iodure (I^-) par les ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) en présence d'ions Fe^{2+}

Couples : I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$

Équation bilan :



Avec le catalyseur Fe^{2+} cette même réaction se fait en 2 étapes :



3.3- Catalyse et industrie

Dans l'industrie, les mélanges réactionnels sont souvent composés de nombreuses espèces chimiques. Il y a donc plusieurs réactions chimiques possibles.

Le choix judicieux d'un catalyseur permettra d'en accélérer une au détriment des autres.

Un catalyseur est: son action est spécifique d'une réaction chimique.

3.4- Catalyse et biologie

En biologie les réactions biochimiques sont catalysées par des **protéines** appelées
On les trouve dans la salive, les sucs gastriques ou le pancréas par exemple.

Leur nom indique souvent la nature ou la transformation mise en jeu :

L'amylase transforme l'amidon en maltose

La saccharase catalyse l'hydrolyse du saccharose en glucose ou fructose.

Les réductases, réduisent les fonctions carbonyles, acides ou esters.

Les enzymes sont des protéines très efficaces.

C'est pourquoi on les trouve également dans l'industrie agroalimentaire : fabrication du pain ou des boissons fermentées (bière, cidre, lait fermenté, ...)

4- Comment suivre l'évolution d'un système chimique ?

Une étude cinétique suit l'évolution de la composition du mélange réactionnel au cours de la réaction.

On veut donc connaître la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps

$$C_{\text{réactif}} = f(t)$$

ou

$$X_{\text{molaire}} = f(t)$$

Ce qui revient à connaître l'avancement molaire de la réaction en fonction du temps

4.1- Les méthodes chimiques

À intervalles de temps régulier, on prélève un échantillon du mélange réactionnel, on effectue une trempe (bain de glace pour stopper la réaction) et on fait un étudié plus tard.

4.2- Les méthodes physiques

- par **spectrophotométrie** : mesure de(loi de Beer-Lambert) suppose que l'un des réactifs ou des produits dans le visible, afin de déterminer la concentration de l'espèce chimique

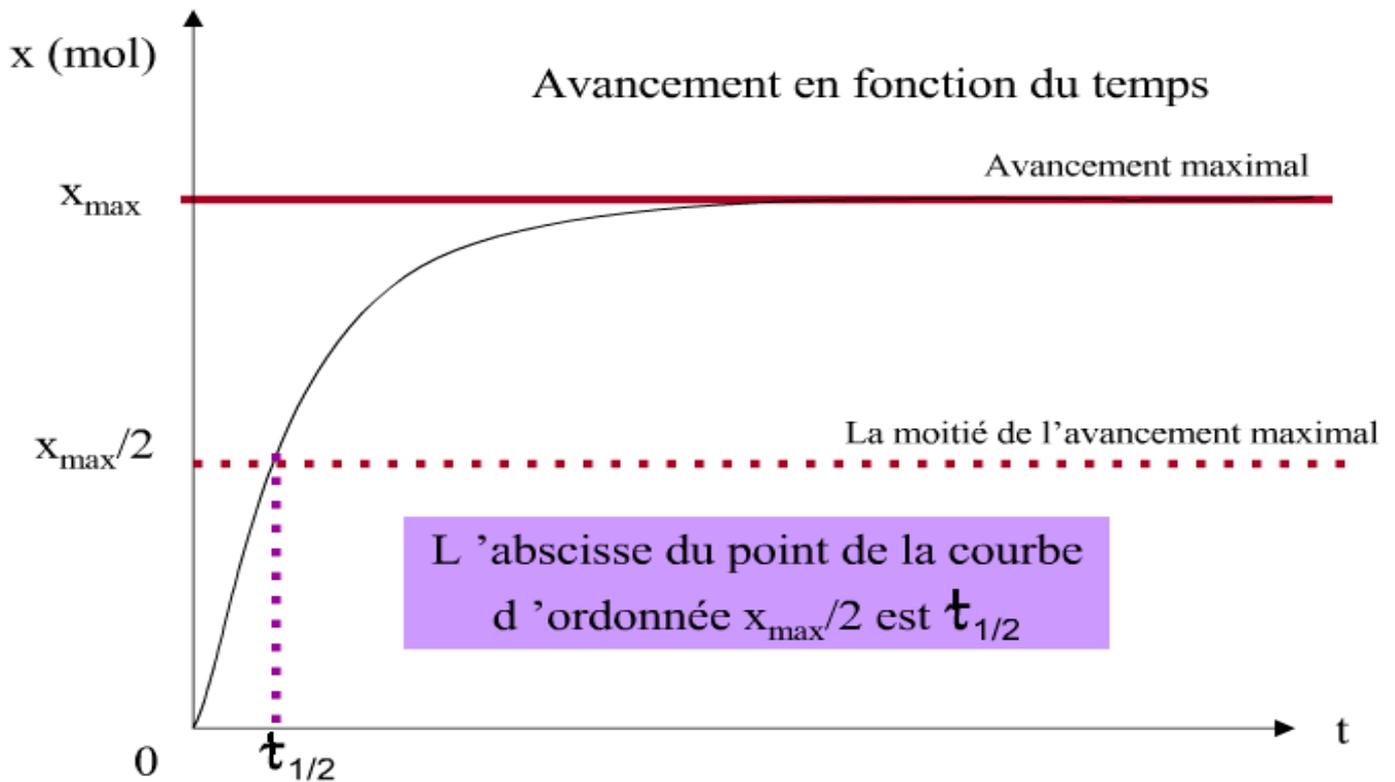
- par **conductivité** : mesure de la conductivité (capacité qu'à une solution électrochimique à conduire le courant donc mesure de I et U), afin de déterminer l'évolution des concentrations des ions présents dans la solution. La solution doit donc contenir des(réactifs ou produits) dont la concentration lors de la réaction. Cette méthode ne nécessite pas de prélever un échantillon et d'effectuer une trempe.

- par **pression** (ou manométrie) : La pression dans une enceinte est directement liée à la quantité de matière des espèces présentes. Si la réaction consomme ou produit des gaz, la pression évolue en fonction du temps.

Remarque : les mesures par pH-métrie sont souvent écartées car le temps de réponse de l'électrode de verre du pH-mètre est trop lent par rapport à la durée de la réaction.

4.3- Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

Il n'existe pas de critère expérimental précis pour déterminer une durée de réaction. En pratique on mesure le temps de demi-réaction :



Temps de demi-réaction :

DUREE au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de sa valeur finale.

Le temps de demi-réaction est tel que : $x(t_{1/2}) = x_f/2$

4.4 Durée d'une réaction

On appelle durée de réaction, la durée nécessaire au bout de laquelle les concentrations des espèces chimiques présentes n' plus.

On considère qu'une réaction est terminée au bout d'un temps égal 6 à 7 fois le temps de demi-réaction.