

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

### I- REACTION RAPIDE OU LENTE ?

Pour une observation à l'œil nu, une réaction est dite rapide lorsqu'elle paraît terminée dès la mise en contact des réactifs. Dans le cas contraire, elle est dite lente.

#### 1. Exemples de transformations rapides

- a. Ouverture d'un airbag : Réaction principale :  $2 \text{NaN}_3 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na} (\text{s}) + 3 \text{N}_2 (\text{g})$
- b. Réaction entre les ions cuivre et les ions hydroxyde  

$$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$$

#### 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)

### II- FACTEURS CINETIQUES D'UNE REACTION (animation ENT)

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

#### 1- Influence de la température

##### a- Aspect microscopique

En augmentant la température, on augmente l'agitation moléculaire et donc le nombre de chocs efficaces (rencontres entre une molécule d'un réactif A et d'une molécule d'un réactif B) qui aboutissent à une réaction chimique.

##### b- Aspect macroscopique

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que sa température est élevée.

##### c- 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 permet ensuite de maintenir une température suffisante.

#### Utilisation de l'abaissement de la température

- ✓ Un abaissement brutal de la température d'un mélange réactionnel (souvent associé à une dilution) permet de ralentir 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.

#### 2- Influence de la concentration des réactifs

##### a- Aspect microscopique

L'agitation thermique d'une solution permet aux réactifs de s'entrechoquer, donc de réagir entre eux pour former les produits.

Plus la quantité de ces réactifs est importante par unité de volume, plus le nombre de chocs efficaces sera important, donc plus la vitesse de la réaction sera élevée.

### b- Aspect macroscopique

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevés.

Remarque : si les réactifs sont sous forme solide.

L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la surface de contact entre les réactifs est grande (réactifs sous forme de poudre > réactifs sous forme de limaille).

## 3- Autres facteurs cinétiques

### a- le solvant

Le solvant est le lieu de la réaction : présent en excès, il n'intervient pas mais n'est pas inactif pour autant.

- Il peut interagir avec les réactifs, principalement par le biais de sa polarisation, des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ainsi, le solvant peut favoriser le contact entre les différents réactifs en présence dans le milieu réactionnel, ce qui va accélérer la réaction chimique. A l'inverse, le solvant peut aussi empêcher le contact entre les différents réactifs en présence dans le milieu réactionnel, ce qui va alors ralentir la réaction chimique.

Le solvant solubilise les réactifs et ainsi favorise leur contact.

### b- l'éclairement

Le facteur éclairement peut accélérer une réaction par une radiation de longueur d'onde approprié (bronzage (UV), synthèse chlorophyllienne)

### c- la surface de contact pour un réactif solide

La vitesse de réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact avec les autres réactifs.

### d- le catalyseur

La présence de substances chimiques différentes des réactifs peuvent modifier l'évolution d'un système

## III- LES CATALYSEURS

### 1- Définitions

- Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci ; sa formule **n'apparaît donc pas** dans l'équation de la réaction.
- Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, la catalyse est dite **homogène**
- Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans des phases différentes (catalyseur solide dans une solution), la catalyse est dite **hétérogène** ;
- La catalyse est enzymatique si le catalyseur est une enzyme. (Voir animation ENT)

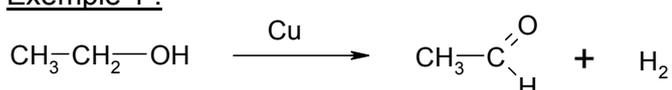
Exemple :

- ✓ Presque toutes les réactions biochimiques sont catalysées.
- ✓ Dans l'industrie, de nombreux catalyseurs sont développés pour augmenter la productivité.

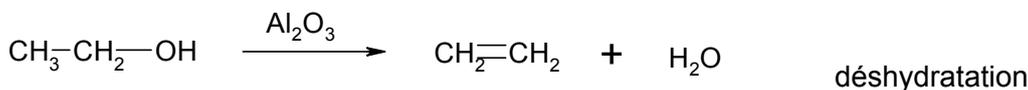
### 2- Mode d'action d'un catalyseur

- Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction, c'est-à-dire les étapes permettant de passer des réactifs aux produits. la réaction globale lente, est remplacée par plusieurs réactions rapides.
- Un catalyseur participe à la réaction chimique mais il est régénéré.
- Un catalyseur est toujours utilisé en petite quantité.
- Un catalyseur est sélectif : son action est spécifique. Il n'est actif que sur une réaction déterminée. Un même mélange réactionnel peut donner plusieurs réactions conduisant à des produits différents. Dans l'industrie un choix judicieux du catalyseur permet d'accélérer spécifiquement une des réactions au détriment des autres.

Exemple 1 :



oxydation



### Exemple 2 :

- ✓ L'oxydation des ions iodures  $\text{I}^-(\text{aq})$  par les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a pour équation :  
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$  (Réaction 1)  
 Cette réaction est lente. Elle peut être catalysée par des ions fer(II)  $\text{Fe}^{2+}$ .
- ✓ L'expérience montre que l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  par les ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$  est rapide selon l'équation suivante :  
 $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  (Réaction 2)
- ✓ L'expérience montre que l'oxydation des ions  $\text{I}^-(\text{aq})$  par les ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  est rapide selon l'équation :  
 $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$  (Réaction 3)
- ✓ Ainsi en présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , la réaction 1 lente est remplacée par deux réactions rapides : réaction 2 et 3 de même bilan : Réaction 2 + Réaction 3 = Réaction 1  
 La présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  a permis de remplacer une réaction lente par deux réactions rapides.

## IV- COMMENT SUIVRE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME ?

### 1-Suivi qualitatif

a-Par observations

L'observation du système au cours du temps peut donner des renseignements sur son évolution par :

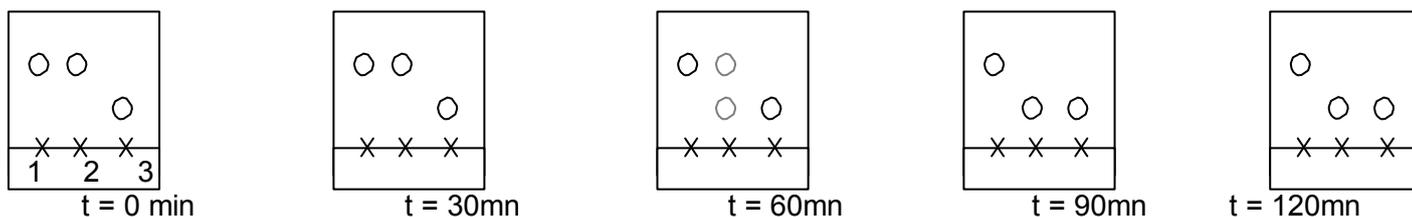
- ✓ un changement de couleur
- ✓ un dégagement gazeux
- ✓ formation ou disparition d'un solide au cours de la réaction.

b- Par une CCM

Une autre méthode qualitative consiste à réaliser des CCM à divers instants (en bloquant la réaction chimique par trempe). Les tâches correspondant aux réactifs disparaissent progressivement, tandis que les tâches correspondant aux produits apparaissent : la réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus d'évolution entre deux plaques successives.

### Exemple :

CCM réalisée lors de la réaction entre la fluorescéine (dépôt 1) et du dibrome, qui réagissent pour donner de l'éosine (dépôt 3). Le dépôt 2 est constitué du mélange réactionnel.



### 2-Suivi quantitatif

Un suivi quantitatif nécessite des mesures, à différents instants, d'une grandeur physique qui dépend de l'avancement, comme la concentration, l'absorbance, la conductivité, la pression...

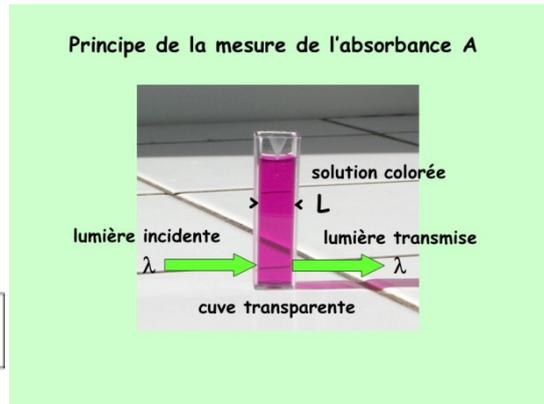
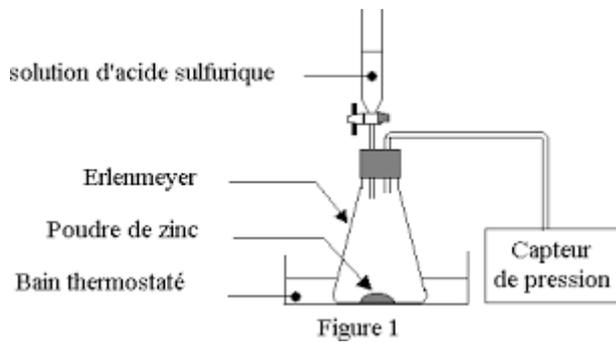
a-Méthode chimique

A intervalles de temps régulier, on prélève un échantillon du mélange réactionnel, on bloque son évolution à un instant  $t$  grâce à une trempe et on détermine la concentration de l'un des réactifs ou de l'un des produits par titrage. On n'en déduit alors l'avancement de la réaction dont on étudie la cinétique..

Les méthodes chimiques sont utilisées pour des systèmes dont l'évolution est relativement lente.

### b- Méthode physique

On réalise le suivi cinétique de la transformation à partir de la mesure de grandeurs physiques (absorbance, conductivité, pression...) directement liées à l'avancement de la réaction.

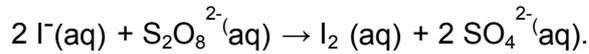


P augmente avec H<sub>2</sub> généré par la réaction  $Zn + 2H^+ \rightarrow H_2 + Zn^{2+}$

A augmente avec l'intensité de la couleur du produit formé par la réaction

### 3-Evolution des quantités de matière au cours du temps

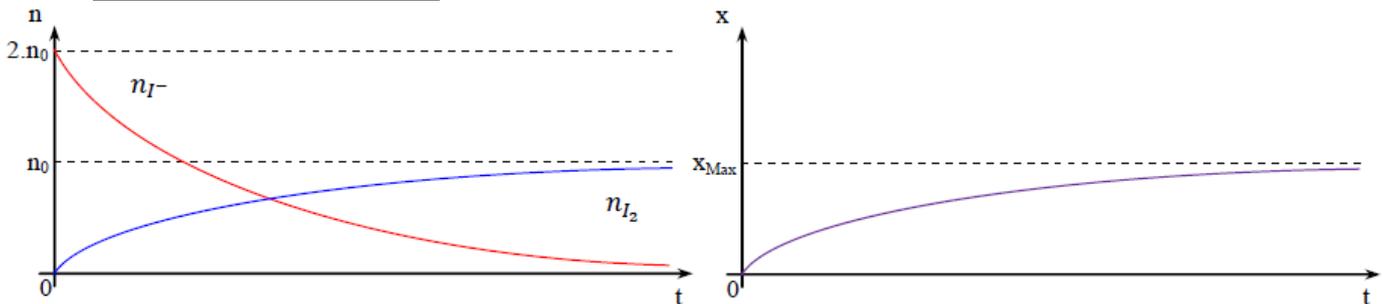
On s'intéresse à la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, dont l'équation est :



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

Équation chimique		$2 I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 SO_4^{2-}(aq)$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$2.n_0$	$n_0$	0	0
Intermédiaire	x	$2.n_0 - 2x$	$n_0 - x$	x	2x
Final	$x_f$	0	0	$x_{Max} = n_0$	$2x_{Max} = 2n_0$

### Graphes $n = f(t)$ et $x = f(t)$



#### 4- Durée d'une réaction (animation ENT)

On appelle durée d'une réaction chimique le temps  $t_f$  nécessaire à la consommation totale du réactif limitant. Pour  $t = t_f$  l'avancement a atteint sa valeur maximale  $x_{max}$ .

#### 5- Temps de demi-réaction

Lorsque le système évolue très lentement, il est souvent difficile de savoir à quel moment la réaction est terminée. Pour caractériser l'évolution d'un tel système, on considère alors le temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction noté  $t_{1/2}$  est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommée.

Il correspond également à la durée nécessaire pour que l'avancement, initialement nul, atteigne la moitié de sa valeur finale :

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

La réaction est terminée au bout de quelques  $t_{1/2}$

