

PARTIE II : COMPRENDRE

- Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.
- Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.
- Déterminer un temps de demi-réaction.
- Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.
- Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.

Chapitre 9

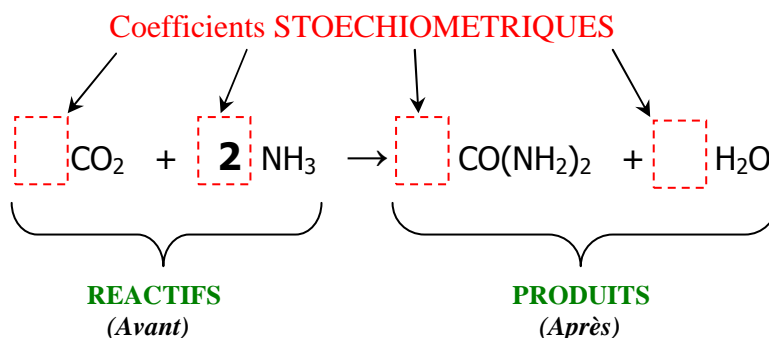
Temps et évolution chimique

I. Rappels sur les réactions chimiques

I.1 L'équation bilan

Une réaction chimique a lieu lorsque la ou les entités de départ (atomes, ions ou molécules) se transforment pour donner une ou plusieurs autres entités. Le lieu de la réaction est appelé **réacteur**.

Exemple :



Les entités de départ sont appelées **réactifs**.

Les nouvelles entités produites par la réaction sont appelées **produits**.

Une équation chimique doit être équilibrée, c'est à dire :

- les coefficients stœchiométriques doivent être tels qu'on retrouve toujours autant d'atomes de chaque élément chimique avant et après la réaction.
- en présence d'ions, il faut veiller à ce que la charge totale du côté des réactifs soit égale à la charge totale du côté des produits.

Question :

Équilibrer l'équation bilan suivante : $\text{Fe} + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2$

I.2 Le tableau d'avancement

Le tableau d'avancement permet de connaître la quantité de produits formés au cours d'une réaction mais aussi de savoir si l'un des réactifs n'a pas été introduit en quantité insuffisante (réactif en défaut).

Exemple :

On fait réagir 3 mol de gaz carbonique avec 5 mol d'ammoniac.

Etat du système	Avancement	CO ₂	+ 2 NH ₃	→ CO(NH ₂) ₂	+ H ₂ O
initial	$x = 0$	3	5	0	0
intermédiaire	x	3 - x	5 - 2 x	0 + x	0 + x
final	$x_{max} =$				

Pour trouver l'état final, on résout les équations du côté des réactifs exclusivement :

$$3 - x = 0 \Leftrightarrow x = 3 \text{ mol}$$

$$5 - 2x = 0 \Leftrightarrow x = 2,5 \text{ mol}$$

La bonne solution est toujours la plus petite, ici : $x_{max} = 2,5 \text{ mol}$

On remplace alors x dans la dernière ligne du tableau et on obtient l'état du milieu réactionnel en fin de réaction :

final	$x_{max} = 2,5$	$3 - 2,5 = 0,5 \text{ mol}$	$5 - 2 \times 2,5 = 0 \text{ mol}$	$0 + 2,5 = 2,5 \text{ mol}$	$0 + 2,5 = 2,5 \text{ mol}$
-------	-----------------	-----------------------------	------------------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Ainsi cette réaction a produit 2,5 mol d'urée et 2,5 mol d'eau.

Il reste 0,5 mol de gaz carbonique qui n'a pas réagi : c'est le réactif en excès

L'ammoniac a été entièrement consommé : c'est le réactif en défaut (ou limitant)

Exercice :

On brûle 2 mol de butane dans 4,5 mol de dioxygène. Il se forme de l'eau et du gaz carbonique.

- Etablir l'équation bilan de la réaction chimique qui se produit lors de cette combustion.
- A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant
- Déduire du tableau les masses d'eau et de gaz carbonique obtenues.

II. Cinétique chimique

II.1. Définitions

La cinétique chimique étudie l'évolution dans le temps des systèmes chimiques.

Définition :

Une réaction est dite rapide lorsqu'elle est achevée dès que les réactifs sont mis en contact.

Exemple : réaction entre le nitrate de plomb et l'iodure de potassium.

Définition :

Une réaction est dite lente lorsqu'elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

Exemple : réaction entre le permanganate de potassium dilué et acidifié et l'acide oxalique

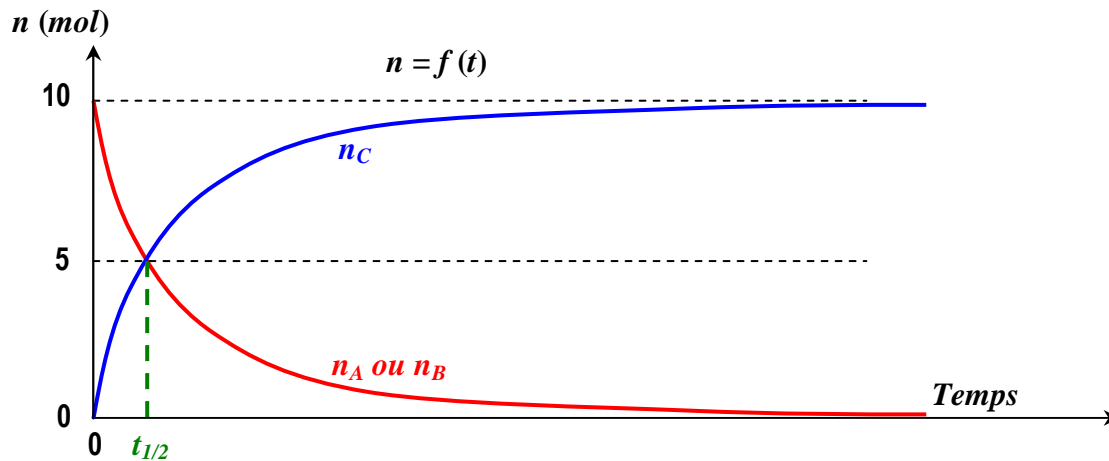
II.2. Temps de demi-réaction

Considérons la réaction suivante :



On mélange à l'origine du temps ($t_0 = 0$) 10 mol de A avec 10 mol de B.

L'évolution du système chimique est alors telle que :



↑ Figure 1 : Evolution du système chimique

On remarque que :

- La quantité de réactifs diminue de moins en moins vite au fil du temps.
- La quantité de produits augmente de moins en moins vite au fil du temps.
- La durée de la réaction n'est pas clairement définissable car les courbes sont asymptotiques.
- A la date $t = t_{1/2}$ le réactif limitant a été à moitié consommé.

Questions :

- Déterminer sur la figure 1 l'avancement maximal x_{max} .
- Donner l'expression de l'avancement $x_{1/2}$ de la réaction à la date $t_{1/2}$ en fonction de x_{max} .

Définition :

Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur maximale.

III. Facteurs cinétiques

Pour étudier l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction, il faut prendre garde à ne faire varier que ce paramètre.

III.1. La concentration des réactifs

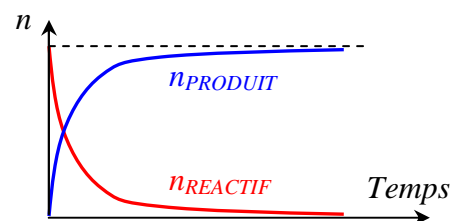
Dans un même volume de solvant, plus la concentration des réactifs est élevée, plus la probabilité qu'ils ont de se rencontrer pour réagir est grande.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique.

Plus la concentration des réactifs est grande plus l'évolution du système chimique est rapide.

Questions :

- Interpréter l'allure générale de la courbe $n_{\text{REACTIF}} = f(t)$.
- Faire de même pour la courbe $n_{\text{PRODUIT}} = f(t)$.



↑ Figure 2

III.2. La température

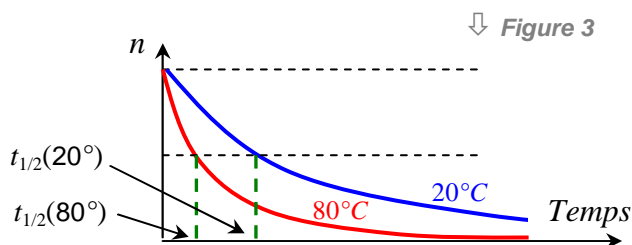
Dans un solvant donné, plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules (agitation thermique) est grande et leur déplacement facilité. Ainsi la probabilité que les réactifs ont de se rencontrer pour réagir est augmentée.

La température est un facteur cinétique.

Plus la température est élevée plus l'évolution du système chimique est rapide.

On voit ici que $t_{1/2}(80^\circ) < t_{1/2}(20^\circ)$.

La même transformation chimique se fait donc plus rapidement dans un milieu à 80°C que dans un milieu à 20°C .



Remarques :

- Lorsqu'on refroidit un milieu réactionnel on obtient donc un ralentissement, voire un arrêt de l'évolution du système. C'est un procédé de conservation des aliments : les réactions de décomposition des matières organiques sont ralenties voire stoppées dans les réfrigérateurs et les congélateurs.
- En chimie, **pour ralentir un milieu réactionnel on peut effectuer une trempe** : on ajoute de l'eau très froide avec de la glace dans le milieu réactionnel. Les réactifs deviennent ainsi moins concentrés (facteur cinétique) et le milieu est refroidi (facteur cinétique).

III.3. Autres facteurs

L'état physique des réactifs est un facteur cinétique. Un morceau de cuivre de 1 g réagira moins vite avec de l'acide nitrique qu'un gramme de cuivre en poudre. Dans le cas de la poudre, la surface de contact entre les deux réactifs (cuivre et acide nitrique) est plus importante et donc la réaction plus rapide.

Certaines réactions sont sensibles à la lumière (réactions photochimiques) et la quantité de lumière devient alors un facteur cinétique. (ex : photosynthèse, synthèse de la vitamine D sous la peau, ...)

La nature du solvant est un facteur cinétique, certains solvants facilitant davantage le déplacement des réactifs et donc leur rencontre.

III.4. La catalyse

Définition :

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaître dans l'équation bilan.

- Lorsque le catalyseur est dans le même état physique que les réactifs, on parle de catalyse **HOMOGÈNE**. Dans le cas contraire elle est dite **HÉTÉROGÈNE**.
- Lorsque le catalyseur est une enzyme (= protéine) on parle de catalyse **ENZYMATIQUE**.

Remarques :

- Le catalyseur interagit toujours avec les réactifs. Néanmoins il est toujours présent en début et en fin de réaction dans le même état physique et en même quantité.
- Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction qui sans lui ne se fait pas.
- Les catalyses enzymatiques sont parmi les plus efficaces. Le catalyseur est alors une protéine dont le nom finit généralement par « ase ». (ex : amylase salivaire, uréase, ...)

Exercice :

On fait réagir du dihydrogène avec de l'éthène (ou éthylène). La réaction forme alors de l'éthane. La quantité de dihydrogène au cours de cette transformation est indiquée sur le graphe ci-dessous.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- Cette réaction est-elle rapide ? Justifier.
- Quel est le réactif limitant ? Justifier.
- Déterminer la quantité initiale de chacun des réactifs.
- Déterminer la valeur de l'avancement maximal.
- Déterminer graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.
- Le réacteur contenait 60 mmol d'éthane avant le début de cette réaction. Tracer ci-contre l'allure de la courbe donnant la quantité de produit formé en fonction du temps.

