

I. Evolution temporelle d'un système chimique

1. Classification des réactions

La cinétique chimique étudie l'évolution des systèmes chimiques. Ces études sont cruciales, par exemple pour les industriels qui veulent obtenir de grandes quantités de produits le plus rapidement possible.

La durée d'une réaction est la durée nécessaire pour que le système chimique associé passe de son état initial à son état final, c'est-à-dire un état dans lequel il n'y a plus d'évolution perceptible. Pour une observation à l'œil nu, une **réaction** est dite **rapide** lorsqu'elle paraît terminée dès que les réactifs entrent en contact (dans le cas contraire on a une **réaction lente**).

2. Evolution des quantités de matière

Pour décrire l'évolution d'un système chimique qui est le siège d'une réaction lente, il faut suivre l'augmentation de l'avancement au cours du temps, grâce à la diminution de quantité de matière d'un réactif ou à l'augmentation de quantité de matière d'un produit.

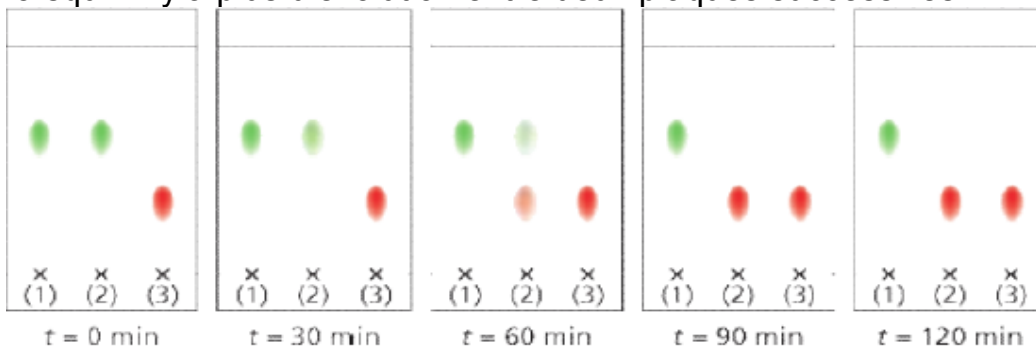
Le tableau d'avancement de la réaction regroupe l'ensemble des relations existant à chaque instant entre les différentes quantités de matière. A un instant donné, la détermination de la quantité de matière d'un seul des constituants du système permet de déduire les valeurs de l'avancement et des quantités de matière de tous les autres. *Exemple :*

équation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	$+ 2 \Gamma_{(aq)}$	$+ 2 \text{H}^+_{(aq)}$	\rightarrow	$\text{I}_{2(aq)}$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
état du système	avancement	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\Gamma)$	$n(\text{H}^+)$		$n(\text{I}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$
état initial	$x = 0$	n_0 $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	n_1 $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	excès		0	solvant
état intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_1 - 2x$		x		
état final	$x = x_f$	$n_0 - x_f = 0$	$n_1 - 2x_f$		x_f		

3. Suivi de l'évolution d'une réaction

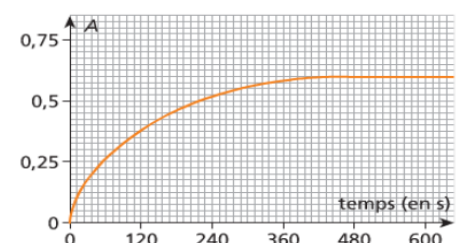
• **Suivi qualitatif** : L'observation du système au cours du temps peut donner des renseignements sur son évolution s'il y a un changement de couleur, un dégagement gazeux ou encore formation/ disparition d'un solide au cours de la réaction.

Une autre méthode qualitative consiste à réaliser des **chromatographies sur couche mince** (CCM) à **divers instants**. Les taches correspondant aux réactifs disparaissent progressivement, celles correspondant aux produits apparaissent : la réaction est terminée lorsqu'il n'y a plus d'évolution entre deux plaques successives.



Exemples de CCM réalisées lors de la réaction entre de la fluorescéine et du dibrome. Les CCM ont toutes été éluées dans les mêmes conditions suite au dépôt de fluorescéine (1), du mélange réactionnel (2) et d'éosine (3).

• **Suivi quantitatif** : Un suivi quantitatif nécessite des mesures, à différents instants, d'une grandeur physique qui dépend de l'avancement, comme l'absorbance en spectroscopie UV visible. Par exemple, l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée peut être suivie par spectrophotométrie. La lecture de l'absorbance permet d'accéder à l'avancement et au bilan de matière instantané.

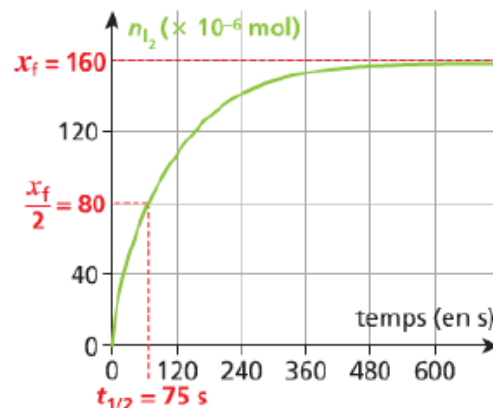


4. Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, est la durée nécessaire pour que l'**avancement** de la réaction atteigne la **moitié de sa valeur finale**. Il s'exprime en seconde, minutes ou heures.

On le détermine graphiquement par lecture de l'abscisse temporelle correspondant à $x_f/2$. (Exemple : **Ex 6p69**)

Attention : il serait faux de penser que la réaction est terminée au bout de $2 t_{1/2}$.



II. Facteurs cinétiques

Une réaction, lente dans certaines conditions, pourra être rapide dans d'autres. En effet, il existe de nombreux paramètres, appelés facteurs cinétiques, pouvant **influencer l'évolution** temporelle d'un système chimique. Nous limiterons notre étude aux facteurs cinétiques les plus courants : la température, la concentration des réactifs et la présence d'un catalyseur.

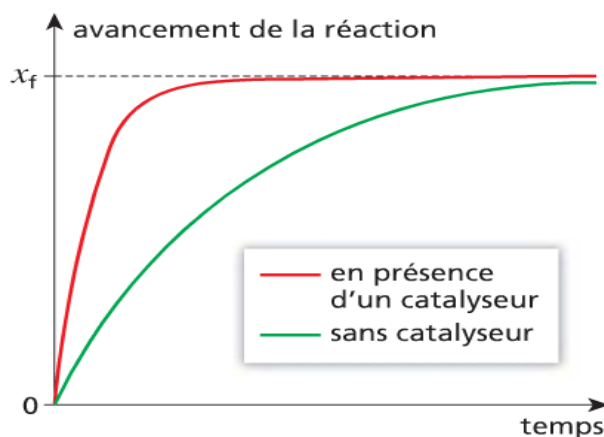
Pour étudier l'influence d'un paramètre sur la durée d'une réaction, il faut prendre garde à ne faire varier que ce paramètre et à maintenir constants les autres facteurs cinétiques supposés.




- **Concentration des réactifs** : Si la concentration des réactifs est modifiée, la durée de la réaction est modifiée. Si la concentration initiale du réactif limitant est augmentée, la durée de la réaction augmente; si la concentration initiale du réactif en excès est augmentée, la durée de réaction diminue. (Exemple : **Ex 12p71** où Zn^{2+} est le réactif limitant).

- **Température** : Quand la température du milieu réactionnel **augmente**, la **durée de la réaction diminue** ; inversement, un refroidissement du système chimique augmente la durée de réaction : un refroidissement brutal peut même bloquer la réaction, on parle alors de trempage du système. (Exemple: le chauffage lors du **test de Fehling** (aldéhydes) permet de réaliser le test en quelques minutes ; il faudrait beaucoup plus longtemps à température ambiante).

- **Présence d'un catalyseur** : Un catalyseur est une espèce chimique, différente des réactifs, dont la présence diminue la durée de la réaction. Le catalyseur interagit toujours avec les réactifs, mais il est intégralement restitué en fin de réaction : il n'apparaît donc pas dans l'équation de la transformation et il est réutilisé sans l'altérer. Presque toutes les réactions biochimiques sont catalysées ; de même, dans l'industrie, de nombreux catalyseurs sont développés pour augmenter la productivité.

Trois différents types de catalyses :



Catalyse homogène	Catalyse hétérogène	Catalyse enzymatique
Le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène, par exemple en solution aqueuse.	Le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène.	Le catalyseur est une enzyme (protéine dont le nom se termine en général par -ase).
		
Les catalyseurs homogènes les plus courants sont les ions H^+ et les cations métalliques.	Les catalyseurs hétérogènes les plus fréquents sont les métaux et les oxydes métalliques.	Les enzymes présentent des cavités qui ont une structure spatiale spécifique sur laquelle seuls les réactifs de forme adaptée peuvent se fixer, à la manière d'une clé dans une serrure.