

Transformations chimiques rapides, transformations chimiques lentes

**I- La plus célèbre des réactions rapides : l'échange d' H^+ en solution aqueuse : $AH_{(aq)} + B^-(aq) \rightarrow A^-(aq) + BH_{(aq)}$
(les réactions acide-base)**

1) Introduction

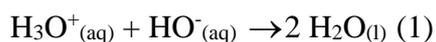
- *Espèce chimique acide (ici c'est AH) : donneuse d' H^+*
- *espèce chimique basique (ici c'est B^-) : accepteuse d' H^+*
- *Couples acide/base*

Le couple d'espèces AH/ A^- est appelé couple acide/base, on passe de l'une à l'autre et inversement par perte (acide \rightarrow base) ou gain (base \rightarrow acide) d' H^+ .

Exemples célèbres : H_2O/HO^- H_3O^+/H_2O CH_3COOH/CH_3COO^- HCl/Cl^-

Remarque : ampholyte, amphotère : *espèce qui peut jouer les deux rôles acide ou base, selon les réactifs auxquels elle est confrontée. Le plus célèbre des ampholyte (la plus célèbre des espèces amphotères) : H_2O .*

2) la réaction acide-base la plus connue



On propose un mélange soude / acide chlorhydrique (expé prof)...

Effet immédiat :

grosse chaleur !

Augmentation de température !

La réaction d'échange d' H^+ en solution aqueuse est fortement exothermique, ne jamais l'oublier ! (sécurité)

On se lance dans le mécanisme...

Mais on ne s'est pas posé beaucoup de questions :

Le solvant est H_2O !

- Il y a des H partout ! Ce sont des H liés à un atome très électronégatif (O), ils sont destinés à partir sans leur électron !
- Il y a des O partout ! il peuvent fixer n'importe quel H^+ qui passe par là...

Le H^+ échangé est petit, il peut sauter d'une réactif à l'autre en passant par les molécules de solvant, ... Pas étonnant que la réaction soit rapide...

Mais, pourquoi alors, la réaction inverse de (1) ne se ferait-elle pas ?

Présentation, discussion, proposition de mécanisme... découverte :

Il y a en fait plusieurs possibilités d'échange d' H^+ en solution aqueuse !

Cette réaction apparemment très simple nous oblige à poser un regard plus complet sur le monde des réactions acide/base ainsi que sur le mode des réactions chimiques en général.

Heureusement pour nous, une grandeur mesurable nous permet de suivre ce qui se passe. Cette grandeur est le pH.

2) Le pH des solutions aqueuses

Présentation

Le pH est une grandeur qui permet d'indiquer si un milieu est acide ou basique. Pour les solutions aqueuses, un $\text{pH} < 7$ caractérise une solution acide, un $\text{pH} > 7$ une solution basique, un $\text{pH} = 7$ une solution neutre.

Que trouve-t-on derrière cette notion apparemment simple et accessible ?

Les milieux acides et basiques

Adaptons à notre cadre (la chimie) les trois termes présentés dans le titre.

“milieu” les solutions aqueuses

“acide” ça pique !... Mais ce n'est qu'un point de vue macroscopique.

Les espèces chimiques responsables de l'acidité d'un milieu – on les appellera désormais les espèces acides ou les acides - ont une propriété commune, elles ont facilement tendance à se débarrasser d'une partie de leur structure : un ion H^+ . On peut donc les noter AH et considérer qu'elles peuvent se transformer en A^- . Mais attention, pour qu'un acide libère son H^+ , il faut qu'il ait en face une espèce susceptible de fixer ce H^+ : une base.

Il se trouve que l'ion H^+ est très soluble dans l'eau, parce qu'il se fixe facilement sur la molécule H_2O pour former un ion $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ (ion oxonium). Dans ces conditions, l'eau (solvant) a joué le rôle de base.

Le pH est justement défini en lien étroit avec la concentration en ions oxonium :

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

- “basique”

cette notion se définit en opposition à la précédente. Une espèce chimique est basique si elle a facilement tendance à rattrapper un ion H^+ . On peut la noter B^- et considérer alors qu'elle peut se transformer en BH en fixant H^+ .

Une solution aqueuse basique contient donc très peu d'ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ (ou $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$) car ils ont été fixés par l'espèce basique qui a été apportée dans cette solution.

D'où proviennent les H^+ fixés par B^- (on supposera que B^- est la seule espèce apportée dans l'eau) ?

D'ions H_3O^+ initialement présents dans la solution, mais aussi, pourquoi pas, de l'eau qui joue le rôle d'acide, cède des H^+ et devient HO^- (ion hydroxyde).

- Conséquence

Dans une solution aqueuse acide, il y a plus d'ions oxonium que d'ions hydroxyde.

Dans une solution aqueuse basique, il y a plus d'ions hydroxyde que d'ions oxonium.

Dans une solution aqueuse neutre il y a autant d'ions hydroxyde que d'ions oxonium.

L'ion hydroxyde HO^- est en quelque sorte le représentant de la basicité en solution aqueuse, l'ion oxonium H_3O^+ celui de l'acidité...

3) Les réactions des acides ou des bases avec l'eau

a) TP « mesures du pH de solutions aqueuses »

Nous disposons de solutions aqueuses acides, c'est à dire de solutions dans lesquelles nous avons apporté une espèce acide à une concentration connue.

Nous disposons de solutions aqueuses basiques, c'est à dire de solutions dans lesquelles nous avons apporté une espèce basique à une concentration connue.

La concentration est la même pour toutes les solutions : $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les espèces acides apportées (toutes entièrement dissoutes) :

HCl, HNO₃, CH₃COOH, NH₄⁺ (issu de la dissolution de NH₄Cl), ...

Les espèces basiques apportées (toutes entièrement dissoutes) :

HO⁻ (issu de la dissolution de NaOH), NH₃, CH₃COO⁻ (issu de la dissolution de CH₃COONa), CO₃²⁻ (issu de la dissolution de Na₂CO₃), Cl⁻ (issu de la dissolution totale de NaCl).

Les espèces « on sait pas trop » (toutes entièrement dissoutes) :

H₂O, HCO₃⁻ (issu de la dissolution de NaHCO₃),...

S'il y a réaction chimique ce sera une réaction entre l'espèce apportée et l'eau, une réaction rapide, telle que l'état final de la transformation est atteint quasiment instantanément.

- **Nous mesurons le pH de toutes ces solutions.**
- **Les résultats sont discutés par rapport aux réactions attendues et à la concentration en ions oxonium attendue.**

Révélation qui peut aider :

Dans toutes les solutions aqueuses (à 25°C), le produit des *valeurs de concentrations* oxonium × hydroxyde, c'est à dire $[H_3O^+] \times [HO^-]$, prend une valeur constante notée K_e et valant 10^{-14} .

Dans ce genre d'expression (toujours symbolisée par la lettre K, nous en verrons d'autres) les *valeurs de concentrations* correspondent aux valeurs en mol.L⁻¹, sont notées de la même manière, mais sont sans unités. Ainsi K_e n'a pas d'unité non plus.

Un petit défi pour bien accepter la révélation précédente :

Interpréter la valeur pH = 7 pour une solution d'eau pure ou d'une espèce n'ayant pas de propriétés acide ou basique mesurables.

Interpréter la valeur du pH de la solution de soude (12)

b) Conclusions : acides et bases forts ou faibles

Dans toutes les réactions considérées au a), l'acide ou la base apportée est largement le réactif limitant (l'eau solvant étant l'autre réactif).

Si les mesures nous permettent de constater qu'il a été entièrement consommé, c'est à dire que $x_f/V = x_{\max}/V$, la réaction est dite **totale** et la flèche symbolisant la transformation sera une **simple flèche** de gauche à droite. L'acide (ou la base) est alors qualifié de **fort** (en solution aqueuse).

Si les mesures mènent à $x_f/V < x_{\max}/V$, la réaction est dite **limitée**, l'acide (ou la base) est qualifié de **faible** et c'est une **double flèche** qui symbolise la transformation.

Cette double flèche est un symbole tout à fait intéressant, qui explique que la réaction est limitée parce qu'un **équilibre** a été atteint entre la réaction envisagée et la réaction inverse se faisant à la même vitesse.

Exemples d'équations de réaction totales (" \rightarrow ") ou limitées (" \rightleftharpoons "), d'après les résultats du TP a).

c) Quelques mesures supplémentaires (TP)

pH de solutions d'acides ou de base forte à différentes concentrations.

Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique de concentrations 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mol.L⁻¹.

Mesurer le pH de solutions de soude de concentrations 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mol.L⁻¹.

d) Conclusions : le pH des solutions d'acide fort et de base forte

Acide fort apporté à la concentration c_A : $\text{pH} = -\log c_A$

Base forte apportée à la concentration c_B : $\text{pH} = 14 + \log c_B$

Résumé acide fort :

totallement dissocié dans l'eau ; réaction totale avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$; $\text{pH} = -\log c_A$; dans un acide fort de concentration c_A , $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_A$.

Résumé base forte :

réaction totale avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$; $\text{pH} = 14 + \log c_B$; dans une solution de base forte de concentration c_B , $[\text{HO}^-] = c_B$.

e) Question`

Lorsqu'une réaction d'un acide avec l'eau est limitée, la réaction de la base conjuguée avec l'eau est aussi limitée (voir résultats du TP précédent).

Y a-t-il une caractéristique commune aux solutions de $\text{AH}_{(\text{aq})}$ et de $\text{A}^-_{(\text{aq})}$, ou même commune à toutes les solutions contenant $\text{AH}_{(\text{aq})}$, $\text{A}^-_{(\text{aq})}$, ou les deux ?

Il est légitime de se poser cette question, car le point commun des solutions considérées ici est un équilibre correspondant à la coexistence de $\text{AH}_{(\text{aq})}$ et $\text{A}^-_{(\text{aq})}$.

Y a-t-il une grandeur caractéristique de cette coexistence ?

Existe-t-il des valeurs constantes caractéristiques des équilibres acido-basiques ?

- f) La constante d'autoprotolyse de l'eau K_e , la constante d'acidité K_A d'un couple acide base, le pK_A .

Activité :

Principe : des tableaux de valeurs de pH de différentes solutions sont établis après mesures.

- Nous considérerons d'une part le couple H_2O/HO^- en réalisant des mesures de pH de différentes solutions de soude ;
- Nous considérons d'autre part le couple CH_3COOH/CH_3COO^- et nous ne travaillons qu'avec des solutions d'acide éthanoïque (étant donnés les problèmes rencontrés à cause de notre eau distillée lors de la réalisation de solutions de base faible).

L'objectif est de dégager de ces résultats l'existence d'une grandeur de valeur constante caractéristique de l'état d'équilibre correspondant à l'état final d'une réaction :

- La réaction d'autoprotolyse de l'eau, faisant intervenir ions hydroxyde et oxonium
- La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau menant à un équilibre dans lequel CH_3COOH et CH_3COO^- coexistent.

Les tableaux à compléter : (la concentration apportée est notée indifféremment c)

- Solutions de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) (solutions 1 à 3)

c (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
pH			

- Solutions d'acide éthanoïque CH_3COOH (solutions 4 à 6)

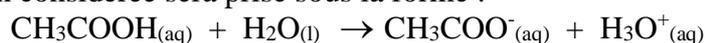
c (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
pH			

Lancement de la réflexion

A l'aide des mesures sur les solutions de soude (solutions 1 à 3), Nous devons mettre en évidence le caractère constant de produit $[H_3O^+] \times [HO^-]$, noté K_e .

A l'aide des mesures sur les solutions d'acide éthanoïque, il faut aussi trouver une valeur commune... Quelques pistes d'explications s'imposent :

- Nous sommes convaincus que dans chacune des solutions 4 à 6, il y a coexistence de l'acide et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate, à l'équilibre.
- Il s'agit de considérer une grandeur d'équilibre, une sorte de balance qui prend toujours la même position et dans laquelle apparaissent les valeurs les plus immédiates caractérisant l'état d'équilibre : les proportions dans lesquelles se trouvent CH_3COOH et CH_3COO^- .
- Les quantités de chaque espèce, les proportions à l'équilibre seront présentées à l'aide des valeurs de concentrations à l'équilibre (notées : $[CH_3COOH]_{\text{éq}}$, $[CH_3COO^-]_{\text{éq}}$, etc. On pourra utiliser la concentration en ions hydroxyde ou oxonium.).
- La réaction considérée sera prise sous la forme :



Principe des calculs

La valeur de la concentration apportée en soluté (acide ou basique), la réaction considérée (on suppose donc que c'est la seule, ou la principale...) et la valeur du pH (caractéristique de l'équilibre) doivent nous permettre de déterminer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces de la réaction.

Aide : la valeur $K_e = 10^{-14}$ du produit $\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{eq}} \left[\text{HO}^- \right]_{\text{eq}}$ (confirmée par les mesures sur les solutions de soude) nous sera très utile pour l'exploitation des résultats obtenus pour les solutions d'acide éthanoïque. Rappelons que nous considérons désormais que cette relation est valide dans n'importe quelle solution aqueuse à 25°C.

Procédons à des essais...

Les concentrations étant connues, il s'agit maintenant de les mettre en rapport, de tenter de dégager une valeur constante, un quotient, un produit de concentration, ???

Expression d'une constante d'acidité (notée K_A) : présentez vos résultats, proposez une valeur pour la constante d'équilibre du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

Exemples de couples célèbres (valeurs à 298 K)

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:	$K_A = 1$	$\text{p}K_A = 0$
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	$K_A = 10^{-14}$	$\text{p}K_A = 14$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:	$K_A = 2 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_A = 4,8$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$		$\text{p}K_A = 9,2$

Et aussi :

HCl/Cl^-	$\text{p}K_A = -7$
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	$\text{p}K_A = -2$
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{p}K_A = 2$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{p}K_A = 16$

N.B. :

- acides faibles : $0 < \text{p}K_A < 14$
- acides forts : $\text{p}K_A < 0$
- bases fortes : $\text{p}K_A > 14$

En solution aqueuse, l'espèce la plus acide **effectivement présente** est l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ (tout acide plus fort aura réagi entièrement avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$).

En solution aqueuse, l'espèce la plus basique effectivement présente est l'ion hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (toute base plus forte aura réagi entièrement avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$).

On aime bien dire que l'eau (solvant) nivelle la force des acides et des bases...

DISCUSSION...

- 4) Réaction entre un acide fort et une base forte en solution aqueuse, calcul de la constante de réaction.

Disposant d'une table des K_A de couples acide/base, nous pouvons désormais calculer la constante d'équilibre associée à n'importe quelle réaction acide base et, au passage, proposer une conclusion très intéressante pour certaines réactions :

La conclusion ?

On pourra parfois annoncer à l'avance si la réaction peut être considérée comme totale...

5) Applications

a) Réaction totale ?

Réactions de dosage : mise en œuvre de dosages acido-basiques

Si la réaction est considérée comme rapide et totale,
elle peut servir de réaction de dosage...
(d'une espèce acide par une base ou d'une espèce basique par un acide)

Revoir les TP autour des dosages réalisés précédemment

Conclusions, commentaires et suppléments :

- A l'équivalence d'une réaction de dosage acido-basique, il y a un saut de pH. Détecter ce saut de pH mène donc à la détermination de l'équivalence (schémas).
- Comment déterminer précisément le point d'équivalence sur la courbe ?
(méthode des tangentes, méthode de la dérivée)

b) Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base, noté InH/In^- , tel que InH et In^- n'ont pas la même couleur en solution aqueuse.

Comment peut-il être utilisé pour détecter l'équivalence d'une réaction de dosage ?

Mise en œuvre expérimentale et discussion... Voir pendant la séance

c) Solutions tampons

Définition : mélange d'un acide faible $\text{AH}_{(\text{aq})}$ et de sa base conjuguée $\text{A}^-_{(\text{aq})}$ dans des proportions convenables telles que le pH de la solution sera empêché de varier sensiblement par ajout modéré d'acide fort, de base forte, ou par dilution.

La zone tampon se situe dans l'intervalle $\text{pK}_A - 1 < \text{pH} < \text{pK}_A + 1$

Reprendre l'allure de la courbe de dosage acide f par base F et désigner la zone tampon

Activité « pH sanguin » en DM

II Les réactions peuvent être lentes et leur durée mesurée

1) Estimation de la durée d'une réaction

TP suivi sapo CCM (*estimation : environ 1 heure*)

Rédiger une conclusion

2) Le temps de demi réaction

Définition : le temps de 1/2 réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Intérêt : la connaissance de $t_{1/2}$ permet d'avoir une idée de la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation étudiée.

En effet, certaines évolutions de l'avancement de la réaction montrent que, lorsque l'on approche de x_{\max} , la réaction devient souvent très lente et que l'on peut attendre longtemps pour passer, par exemple, de $x = 0,99x_{\max}$ à $x = x_{\max}$.

(*exemple de graphe $x = f(t)$*)

Proposer une valeur du « temps de réaction » n'est donc pas forcément très significatif.

Indiquer la valeur de $t_{1/2}$ est beaucoup plus clair.

- méthodes de détermination : Exploitation à partir des courbes expérimentales tracées en TP (selon le TP réalisé) où de l'allure de courbes quelconques.

- choix d'une méthode de suivi d'une transformation selon la valeur de $t_{1/2}$: suivant la valeur de $t_{1/2}$, il faut choisir une méthode de mesure (des concentrations des espèces formées ou consommées par exemple) qui soit rapide par rapport à la transformation étudiée, il faut que le temps de réponse de la méthode de mesure soit très inférieur à $t_{1/2}$. *Discussion*

(*document : suivi des réactions rapides*)

3) Les paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction (les facteurs cinétiques)

Il s'agit d'une séance de TP au cours de laquelle le professeur va présenter une succession d'expériences afin de mettre en évidence un ensemble de résultats. Les élèves disposent d'une feuille de suivi sur laquelle ils doivent proposer descriptions, équations des réactions, interprétations des observations, commentaires et conclusions.

a) Film (réaction oscillante)

Un film d'introduction montre bien qu'une évolution chimique peut avoir un caractère temporel mesurable et que, par ailleurs elle peut s'avérer complexe. Ce que l'on observe n'est nullement une transformation faisant des sortes d'aller-retour, il y a évolution en permanence dans le sens de formation des produits, mais selon des chemins qui varient...

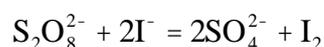
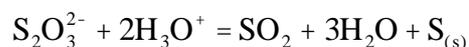
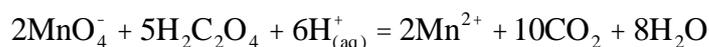
b) Première série d'expériences

Nous proposons ici quelques expériences mettant en évidence le déroulement lent de certaines transformations chimiques ainsi que les paramètres influençant la vitesse d'une réaction.

Les trois expériences proposées, en plus de mettre en évidence la lenteur des transformations, permettent de dégager deux premiers facteurs cinétiques : la température et la concentration (initiale) des réactifs.

Pour mémoire, les équations des réactions associées aux transformations chimiques observées:

(profitons-en pour faire des révisions d'écriture d'équations rédox)



On réalise les schémas des différentes expériences au cours de la séance.

Conclusions (attendues sur CRTP)

Les transformations chimiques ne sont donc pas instantanées (elle ne peuvent pas l'être si on commence à réfléchir un peu...), le système chimique évolue sur une certaine durée avant d'atteindre son état final. La durée d'une transformation peut s'avérer facilement mesurable (si manifestement elle est de l'ordre de quelques secondes ou quelques minutes, ...)

Température et concentration des réactifs sont, en général, des facteurs cinétiques.

Si T augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente (la transformation se réalise plus rapidement)

si $c_{\text{réac}}$ augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente... (en général).

Il existe d'autres facteurs cinétiques, par exemple :

- la surface de contact (voir TP suivi sapo CCM) entre les réactifs
- l'apport d'un catalyseur.

c) Deuxième série d'expériences (catalyse)

définition d'un catalyseur : un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction

(il participe à la réaction, se fixe aux réactifs pour améliorer l'efficacité des chocs, pour fragiliser certaines liaisons, mais il y a forcément une phase de la transformation au cours de laquelle il est restitué tel qu'il était au départ)

Un catalyseur permet donc d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre final, mais ne peut aucunement modifier cet état. (l'effet du catalyseur est le même pour la réaction directe et la réaction inverse)

Version 2 : Un catalyseur est un composé qui provoque l'accélération d'un processus réactionnel, qui permet d'augmenter la vitesse de réaction. Grâce au catalyseur, on atteint l'état final plus vite, mais on ne modifie pas cet état final. Une catalyse est sans effet sur l'équilibre thermodynamique d'une réaction.

Elle provoque un abaissement de la barrière d'énergie (d'activation) à franchir, l'effet obtenu étant le même dans les deux sens, pour la réaction directe et la réaction inverse. (c'est pourquoi l'état d'équilibre n'est pas modifié)

Cette modification d' E_a s'accompagne donc d'une modification du mécanisme réactionnel (en particulier du nombre d'étapes). Théoriquement, le nouveau processus réactionnel prévoit la restitution du catalyseur qui peut donc être introduit dans le milieu réactionnel en très petite quantité.

La réaction catalysée demande globalement moins d'énergie, le chemin réactionnel (le mécanisme) a été modifié.

Ex : au lieu d'une seule étape difficile sans catalyseur, on a plusieurs étapes, aucune d'entre elles n'étant difficile.

Le catalyseur se fixe sur un des réactifs et modifie la structure de sorte que l'accrochage de l'autre réactif est plus facile (la présence du catalyseur accroché fragilise certaines liaisons, ainsi les chocs sont plus facilement efficaces)...Puis, à la fin, le catalyseur est décroché, souvent au cours de la constitution de la structure finale d'un des produits.

Remarques: -La catalyse est un processus très important dans l'industrie.

-On dit parfois "catalyse positive" (présence d'un catalyseur) et "catalyse négative" (présence d'un inhibiteur).

- expérience spectaculaire de catalyse (dans un tube à essais):
décomposition du tartrate de Na et de K par l'eau oxygénée;
catalyseur: Co^{2+} (et ce pourrait Co^{3+}). C'est une catalyse rédox classique, le potentiel du couple catalyseur est entre les potentiels des couples des deux réactifs ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2/\text{tartrate}$).

faire les schémas énergétiques...

Nous allons présenter les trois grandes familles de catalyses:

- La catalyse homogène;
- la catalyse hétérogène;
- la catalyse enzymatique.

- Catalyse homogène

Le catalyseur, les réactifs, les produits constituent une seule phase. Tout ce qui est

extérieur à cette phase (par exemple les parois du réacteur) est sans influence sur la réaction. Nous citerons trois exemples :

- Réaction en phase gazeuse
ex : $2 O_3(g) \rightarrow 3 O_2(g)$ catalysée par $Cl_2(g)$
- Catalyse acide-base (phase liquide)
ex: hydrolyse d'ester, mutarotation du glucose, ...
- Catalyse rédox (*le potentiel rédox du couple du catalyseur est intermédiaire entre les potentiels rédox des couples des espèces de la réaction*)

Expérience : décomposition du tartrate double de Na et K par H_2O_2 catalysée par les ions Co^{2+} (roses)

- Catalyse hétérogène

Le catalyseur et les réactifs constituent des phases différentes. Le cas le plus courant est celui de réactions entre gaz catalysées par un solide ou un liquide. La réaction se fera à la frontière entre les deux phases, à l'interface (gaz-solide, gaz-liquide).

Expérience : SEA chloroforme sur toluène catalysée par $AlCl_3$ solide.

Suppléments

facteurs influençant la vitesse de la réaction (entre gaz, catalyseur solide) :

- la concentration en espèces gazeuses sur le solide
- la surface spécifique du solide (maximum, bien sur)

Mécanisme des réaction gaz-solide (Langmuir 1916)

le processus peut être décomposé en cinq étapes (série de comportement)

- a) diffusion des réactifs sur le catalyseur
- b) adsorption sur le catalyseur
- c) interaction en surface des réactifs adsorbés
- d) désorption des produits
- e) diffusion des produits

a) et e) correspondent à des processus physiques (de déplacement de molécule).

b), c) et d) correspondent à des processus chimiques

Comment ça marche ? Disons pour simplifier que les réactifs sont faciles à dissocier une fois adsorbés, physiquement... Langmuir a étudié les phénomènes d'adsorption plus quantitativement, pour les relier aux pressions des gaz présents et donc éventuellement à des expressions de vitesses.

- Catalyse enzymatique

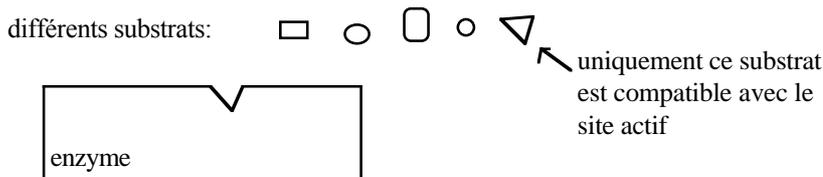
Des réactions chimiques (dans les systèmes vivants en particulier) sont catalysées par des enzymes. Les enzymes sont des macromolécules qui possèdent un point particulier : le site actif.

Sur ce site actif le substrat vient se fixer puis se transformer (soit directement, soit par

réaction avec une autre substance).

le mécanisme est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

On peut en faire la représentation suivante:



Caractéristique d'une telle catalyse:

- spécificité importante ;
- effet cinétique considérable (v est multipliée par 10^{11} à 10^{12})

Le substrat est maintenu à la surface de l'enzyme et la molécule S ainsi fixée est activée (réagit mieux). Il y a activation mais aussi orientation (suivant la façon dont la molécule de substrat se fixe)

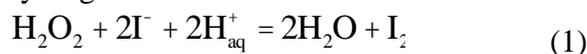
Expérience : décomposition de H_2O_2 par la catalase (enzyme présent dans le navet)

c) Troisième série d'expérience (lancée en début de séance)

Suivi cinétique par spectrophotométrie

Présentation

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide :



Cette réaction est **lente** et nous pouvons suivre son **avancement au cours du temps** en mesurant l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps. En effet, parmi les quatre espèces de la réaction, trois sont incolores et une est colorée : I_2 est jaune - orangé. Il absorbe donc dans la zone complémentaire du domaine de la lumière visible, dans le bleu vers 450 nm.

La quantité de matière de I_2 formé correspond à l'avancement de la réaction.

L'allure de la courbe $A = f(t)$ sera identique à celle de la courbe $x = f(t)$.

Mise en œuvre

On introduit dans un erlenmeyer :

- 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} (pour acidifier le milieu) ;
- 50 mL d'une solution de KI à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions I) ;
- 14 mL d'eau oxygénée à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ($7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) : $t = 0 \text{ s}$, la réaction démarre.
- Verser rapidement une partie du milieu réactionnel dans une cuve spectrophotométrique, installer la cuve dans le spectrophotomètre et lancer l'acquisition (tous les réglages sont fait : choix de la longueur d'onde, choix de la durée entre chaque mesure).
- La courbe se trace seule.

Annexe 1 : diversité des méthodes de suivi des réactions chimiques

Il nous a semblé évident que pour suivre le déroulement au cours du temps d'une transformation chimique, il fallait procéder à une série de dosages directs d'un produit ou d'un réactif de la réaction et d'exploiter les résultats obtenus (tracé de courbes de quantités de matières en fonction du temps, par exemple).

En fait si l'objectif est toujours d'accéder à des valeurs de concentrations de réactifs ou de produits sans perturber le déroulement de la réaction, les méthodes de détermination sont très variées.

- méthode directe: prélever à intervalles de temps réguliers un volume négligeable du milieu réactionnel et en effectuer un titrage instantané. Ceci convient pour des réactions lentes. on peut éventuellement tremper le système avant de procéder au dosage.

- méthode indirecte: mesurer à des instants donnés dans le milieu réactionnel une grandeur directement reliée à la concentration de réactifs ou de produits.

- pouvoir rotatoire de la solution ;
- absorbance (à longueur d'onde choisie) ;
- pH ;
- pression totale d'un mélange gazeux ;
- indice de réfraction ;
- conductivité électrique ;
- absorbance ;

Annexe 2 : suivi de réactions rapides

Une réaction rapide est une réaction se faisant en moins d'une seconde, et ça peut aller jusqu'à des durées très courtes (10^{-9} s). Ce sont par exemple les réactions faisant intervenir des espèces transitoires, des intermédiaires réactionnels (radicaux, carbocations,...).

On comprend aisément que les méthodes classiques d'accès aux valeurs de concentrations ne sont plus utilisables. Il existe donc des techniques spécifiques aux mesures de concentrations au cours de réactions rapides.

Avant les mesures, on essaie d'augmenter le temps de réaction, on diminue la température. Ce choix n'est toutefois pas toujours possible, en particulier dans le cas de réaction biologiques (et c'est justement dans ce domaine que les études cinétiques sont les plus intéressantes).

techniques	$t_{1/2}$ (s)
conventionnelle	$10^3 \rightarrow 1$
écoulement continu ou stoppé	$1 \rightarrow 10^{-3}$
radiolyse flash ou pulsée	$1 \rightarrow 10^{-6}$
RMN	$1 \rightarrow 10^{-5}$
RPE	$10^{-4} \rightarrow 10^{-9}$
saut de pression	$1 \rightarrow 10^{-5}$
saut de température	$1 \rightarrow 10^{-6}$
fluorescence	$10^{-6} \rightarrow 10^{-9}$

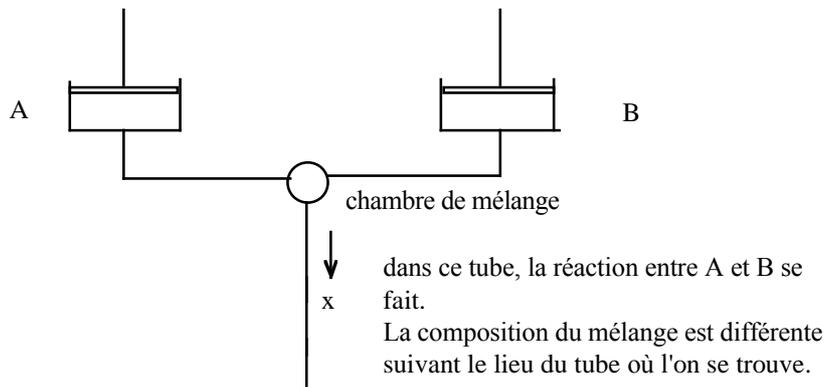
Parmi ces méthodes, il y a:

- 1) les méthodes de perturbations;
- 2) les méthodes de compétitions.

Pour 1), on a un système en équilibre, on le perturbe et on étudie comment il retourne à l'équilibre (il relaxe).

Pour 2), Il y a un phénomène physique qui va faire évoluer le système suivant un mécanisme qui va entrer en compétition avec le mécanisme chimique. On fait des comparaisons,... On peut remonter à la constante d'équilibre.

Méthodes d'écoulement (flow methods, 1923)



$$-\frac{d[A]}{dx} = \frac{-d[A]}{dt} \bigg/ \frac{dx}{dt} \quad \left(\frac{dx}{dt} \text{ est la vitesse du flux en } m \cdot s^{-1} \text{ par exemple} \right)$$

On a:

Si on fait une observation à 1 cm de la chambre, cette observation équivaut à un temps de réaction de $\frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ s}$

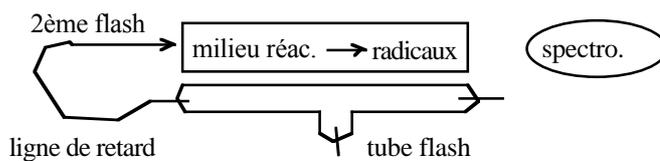
On peut utiliser un écoulement continu ou stoppé (avec un barrage quelque part).

Limites de la méthode:

- turbulences, écoulement non continu, viscosité variable,...Problèmes!
- En phase gazeuse, impossible d'obtenir un écoulement rapide à basse pression.
- On est obligé de disposer de quantités importantes de réactifs.

Flash photolyse et radiolyse pulsée

Flash photolyse (Worrish et Porter années 50-60): c'est une technique d'analyse des radicaux libres formés grâce à un flash UV. L'analyse se fait par absorption (spectro.).



Il faut déclencher le 2^{ème} flash quand le taux de radicaux est assez important et à différents instants après le premier flash. La durée d'un flash est d'environ $100 \text{ }^m\text{s}$.

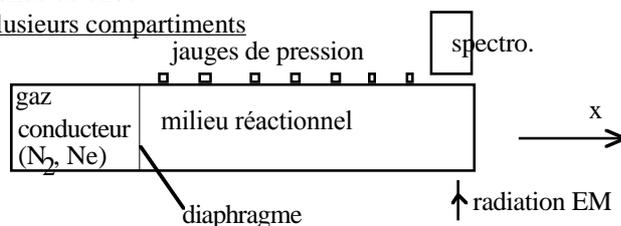
Radiolyse pulsée: on remplace le flash UV par une radiation ionisante (ex: source de rayons X).

RPE-RMN

Ces techniques permettent de mesurer rapidement des vitesses d'échanges de protons.

Tubes à onde de choc

tube à plusieurs compartiments



On fait augmenter la pression et à un moment, le gaz va être projeté à très grande vitesse dans le milieu réactionnel ($v > v_{son}$). Il se produit une compression adiabatique, la température peut augmenter de 5000 K en une microseconde. On mesure alors P en différents points du tube, on en déduit T et on peut ainsi connaître le profil thermique en fonction de la position, on peut remonter à la cinétique... (c'est une technique bien adaptée pour des réactions du genre auto oxydation, décompositions en phases gazeuse).

technique des faisceaux moléculaires

deux faisceaux moléculaires issus de deux fours se rencontrent au niveau d'un détecteur. On étudie les collisions (chocs élastiques, inélastiques entre réactifs), la réaction est vraiment bimoléculaire, cette technique est très propre, très pure. évidemment on travaille à pression très faible.

Techniques de relaxation chimique

Le système évolue vers l'équilibre et est perturbé par une intervention soudaine (augmentation de P, de T, chocs, ...), il est donc placé hors de l'équilibre. Alors il relaxe, revient vers un nouvel état d'équilibre. On étudie cette relaxation (on trace une courbe de relaxation). A partir de la mesure de τ , le temps de relaxation, on déduit k la constante de vitesse de la réaction.