

Temps et évolution chimique



Johannes Vermeer (1632-1675), détail de *L'Art de la peinture*, huile sur toile de 1665-1666 exposée au musée d'Histoire de l'Art de Vienne.

La couronne de laurier ne nous apparaît plus verte mais bleue car le pigment jaune qu'utilisait Vermeer s'est progressivement transformé. Comment le chimiste peut-il étudier l'évolution de cette réaction chimique de manière à fournir des renseignements précieux aux historiens d'art ou aux restaurateurs ?

1 - Evolution temporelle d'un système chimique

1.1 - Classification des réactions

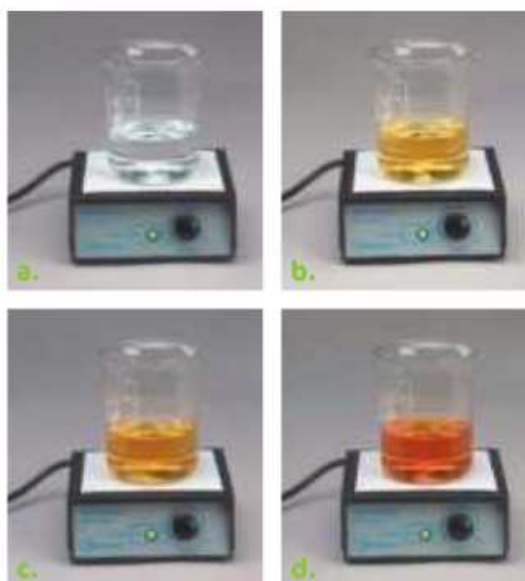
La cinétique chimique étudie l'évolution des systèmes chimiques. Ces études sont cruciales, par exemple pour les industriels qui veulent obtenir de grandes quantités de produits le plus rapidement possible.

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.



Réaction rapide entre les ions fer(II) et les ions permanganate.



Formation lente du diiode lors de la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en solution acide.

1.2 - 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 (ou tableau d'évolution du système) regroupe l'ensemble des relations existant à chaque instant entre les différentes quantités de matière.

Exemple : pour un système constitué initialement de $n_0 = 1,60 \cdot 10^{-4}$ mol d'eau oxygénée et de $n_1 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions iodure en excès d'ions oxonium $H^+(aq)$.

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.

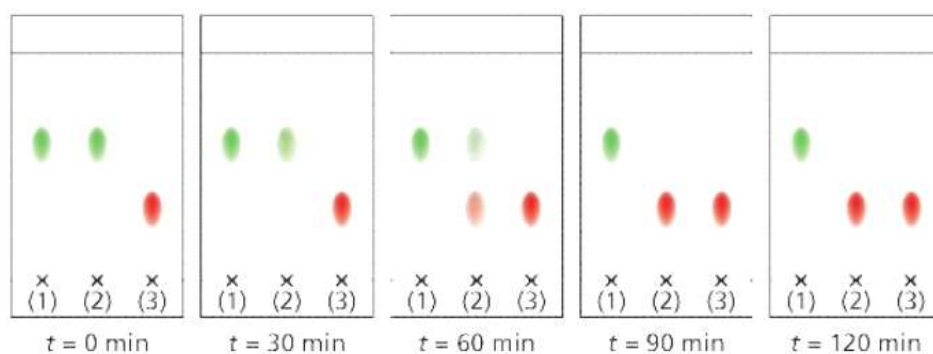
équation de la réaction		$H_2O_{2(aq)}$	$+ 2 I^-_{(aq)}$	$+ 2 H^+_{(aq)}$	\rightarrow	$I_{2(aq)}$	$+ 2 H_2O_{(l)}$
état du système	avancement	$n(H_2O_2)$	$n(I^-)$	$n(H^+)$		$n(I_2)$	$n(H_2O)$
état initial	$x = 0$	n_0 $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	n_1 $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	excès		0	solvant
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	

1.3 - Suivi de l'évolution d'une réaction

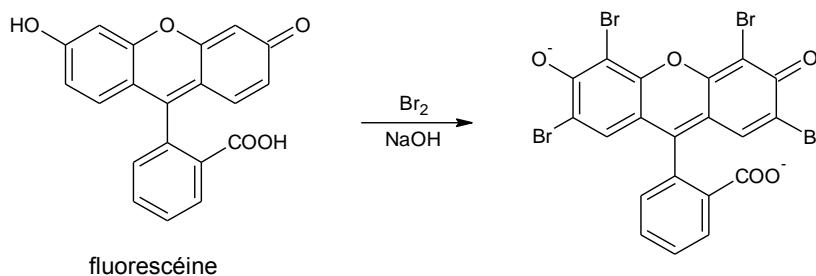
1.3.1 - Suivi qualitatif

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).



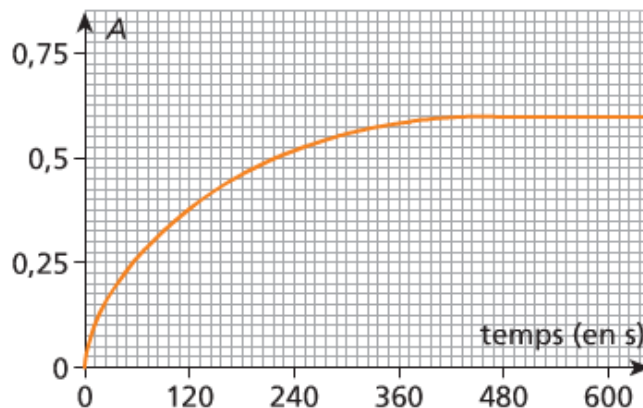
fluorescéine

éosine Y ou acide bromofluorescéique

1.3.2 - 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. Le coefficient d'extinction molaire du diiode est $k_{I_2} = 114 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'étude est menée sur un système de volume total $V = 30 \text{ mL}$, avec les quantités initiales $n(\text{H}_2\text{O}_2)_i = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{I}^-)_i = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.



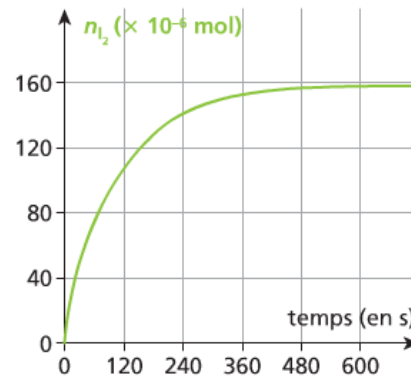
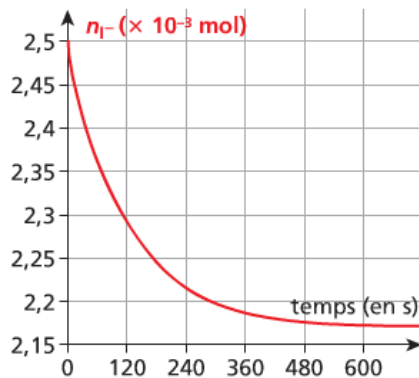
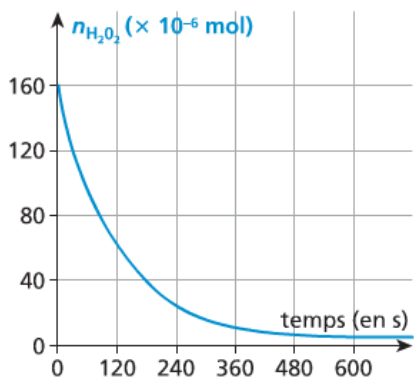
A l'instant t , l'avancement $x(t)$ est égal à la quantité de matière $n_{I_2}(t)$ de diiode formé. Celui-ci, exprimé en moles, est calculé ainsi,

$$x(t) = n_{I_2}(t) = [I_2](t) \times V \quad \text{avec} \quad [I_2](t) = \frac{A(t)}{k}$$

soit $x(t) = \frac{A(t)}{k} V$. L'application numérique donne $x(t) = 2,6 \cdot 10^{-4} \times A(t)$.

La lecture de l'absorbance permet d'accéder à l'avancement et au bilan de matière instantané.

t (en s)	0	100	200	300	400	500	600	650
A	0	0,35	0,47	0,51	0,55	0,56	0,58	0,60
$x = 2,6 \cdot 10^{-4} \times A$	0	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_0 - x$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0
$n_{\text{I}^-} = n_1 - 2x$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$
$n_{I_2} = x$	0	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$



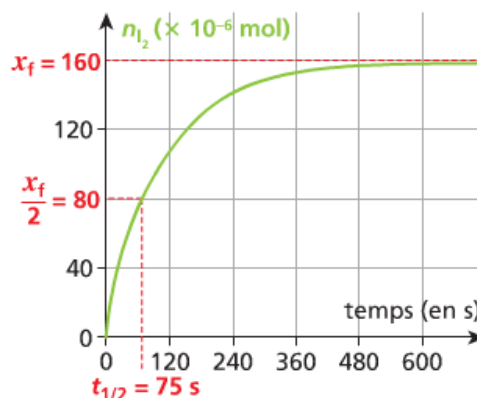
1.4 - Temps de demi-réaction

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 $x_f/2$.

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

Cette grandeur est plus facile à déterminer qu'une durée de réaction, pour laquelle il serait difficile de trancher (voir la courbe ci-contre pour t grand).



2 - Facteurs cinétiques

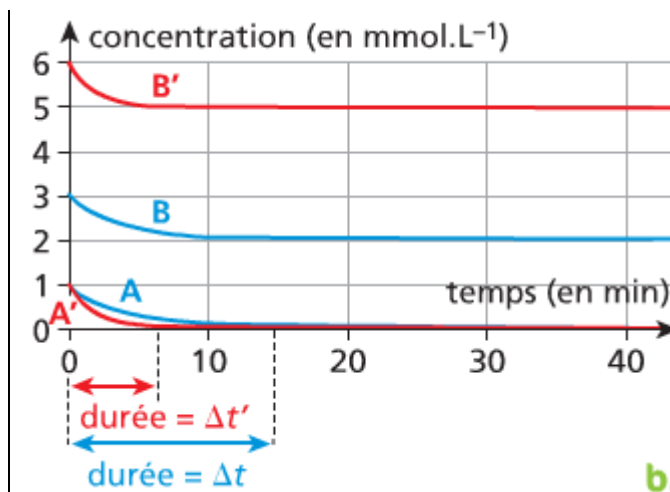
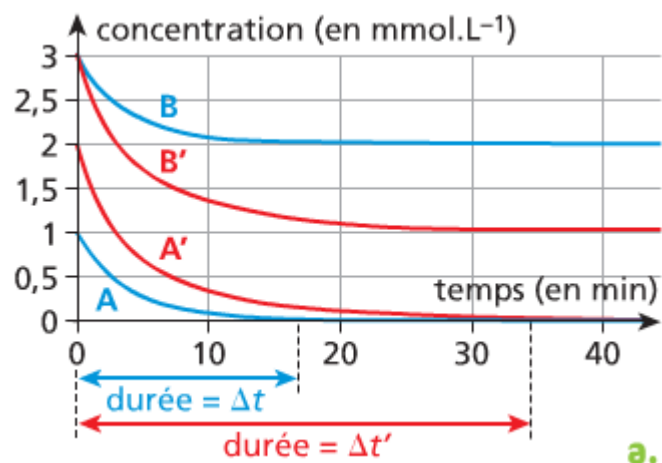
Une réaction, lente dans certaines conditions, pourra être rapide dans d'autres. En effet, il existe de nombreux paramètres, appelés facteurs cinétiques, pouvant influencer l'évolution temporelle d'un système chimique. Nous limiterons notre étude aux facteurs cinétiques les plus courants : la température,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

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

2.1 - 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 (a) ; si la concentration initiale du réactif en excès est augmentée, la durée de réaction diminue (b).



Exercice : dans le cas de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée, peut-on conclure quant à la durée de réaction pour les mélanges 2 et 3 par rapport à celle du mélange 1 ?

Réponses : oui pour le mélange 2 (durée plus grande), non pour le mélange 3 (deux paramètres varient).

	$[I^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[H_2O_2]_0$ (mol.L ⁻¹)
1	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
2	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
3	$8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$

2.2 - 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 trempe du système chimique.

Ainsi, le chauffage lors du test de Fehling (caractéristique du pouvoir réducteur des aldéhydes) permet de réaliser le test en quelques minutes ; il faudrait beaucoup plus longtemps à température ambiante.

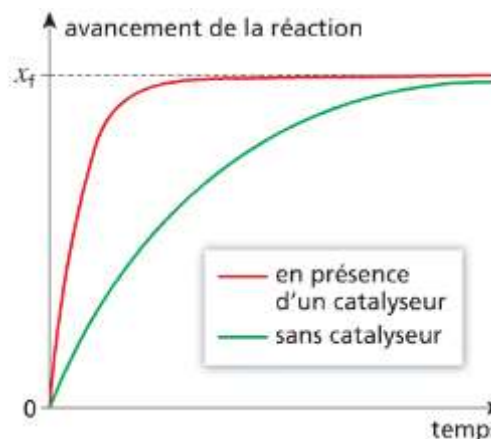


2.3 - Présence d'un catalyseur





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.

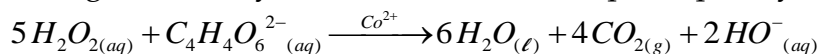
Ainsi, avant la découverte d'un catalyseur approprié par Fritz Haber en 1909, l'ammoniac utilisé pour la production d'engrais azotés ne pouvait pas être synthétisé, la réaction associée étant si lente qu'elle était considérée comme n'ayant pas lieu...



Trois différents types de catalyses

Catalyse homogène	Catalyse hétérogène	Catalyse enzymatique
<p>Le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène, par exemple en solution aqueuse.</p>  <p>Les catalyseurs homogènes les plus courants sont les ions H^+ et les cations métalliques.</p>	<p>Le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène.</p>  <p>Les catalyseurs hétérogènes les plus fréquents sont les métaux et les oxydes métalliques.</p>	<p>Le catalyseur est une enzyme (protéine dont le nom se termine en général par -ase).</p>  <p>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.</p> 

Exemple : catalyse homogène de l'oxydation des ions tartrate par le peroxyde d'hydrogène



Cette transformation est très lente à température ambiante, mais elle peut être catalysée par les ions cobalt(II) de couleur rose en solution aqueuse. Au cours de la transformation, les ions $Co^{2+}{}_{(aq)}$ sont transformés en ions cobalt(III) $Co^{3+}{}_{(aq)}$ de couleur verte. Ils sont régénérés en fin de réaction, et ni les ions $Co^{2+}{}_{(aq)}$, ni les ions $Co^{3+}{}_{(aq)}$ dans l'équation de réaction.



De nos jours, 85% des procédés industriels utilisent des catalyseurs. Leur rôle est crucial aussi bien d'un point de vue économique qu'environnemental. En effet, ils permettent de diminuer la durée d'une transformation sans avoir recours à une élévation de température, dont le coût énergétique est important. D'autre part, ils donnent lieu à des procédés industriels plus respectueux de l'environnement, et constituent ainsi l'un des principes fondateurs de la « chimie verte ».

Exemple : la synthèse de l'ammoniac, à partir de diazote et de dihydrogène, mise au point au début du XXème siècle, est réalisée selon un procédé appelé « procédé Haber » : elle repose sur l'utilisation d'un catalyseur solide à base de fer et d'oxydes de fer. En 2010, 131 millions de tonnes d'ammoniac ont été produites dans le monde, dont 85 % utilisées pour la production d'engrais azotés.

La margarine est produite par la réaction entre le dihydrogène gazeux et une huile végétale liquide en présence d'un catalyseur solide, le nickel.

La transformation de l'amidon en glucose, première étape de la fabrication du pain, est catalysée par une enzyme, l'amylase, produite par les levures du genre *Saccharomyces*.

	homogène	hétérogène
avantage	toutes les molécules de catalyseur sont disponibles	facilement recyclable
inconvénient	difficilement recyclable	seule la surface du catalyseur est disponible (on utilise donc des poudres fines, des grilles ou des mousses)

Zoom sur la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène a lieu à la surface du catalyseur, dont l'état de surface est très important : plus il est divisé, plus il est efficace et plus la réaction sera rapide : on l'utilise fréquemment sous forme de billes, de toiles métalliques ou de poudres.

Le catalyseur fixe les réactifs à sa surface : c'est l'adsorption.

La réaction chimique s'effectue plus rapidement entre les réactifs au niveau du catalyseur. Les produits formés quittent ensuite la surface du catalyseur : c'est la désorption.

Sélectivité d'un catalyseur

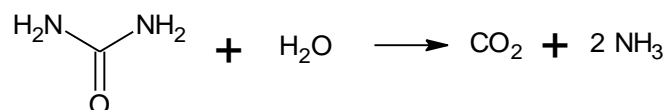
Un catalyseur ne peut bien sûr qu'accélérer des réactions spontanées. Quand plusieurs réactions « naturelles » peuvent s'effectuer à partir des mêmes réactifs, il est possible d'accélérer sélectivement l'une de ces réactions : on dit qu'un catalyseur est une espèce sélective. On peut utiliser des promoteurs, qui permettent d'améliorer l'efficacité d'un catalyseur ; au contraire, certains corps sont des poisons de catalyseurs : il faut éviter qu'ils soient présents dans le milieu réactionnel (cas du plomb dans les pots catalytiques).

Zoom sur la catalyse enzymatique

« zume » désigne le levain en Grec ancien.

Dans les systèmes biologiques, les transformations chimiques doivent se dérouler avec une durée suffisamment courte, mais à des températures et des pH compatibles avec la vie. La plupart d'entre elles sont catalysées de manière très efficace par des enzymes.

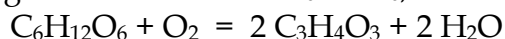
Par exemple, la réaction de décomposition de l'urée $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ d'équation



peut être catalysée par les ions H_3O^+ (catalyse homogène) ou par une enzyme, l'uréase. Pour une même concentration en catalyseur, le temps de demi-réaction est de 4,4 jours en présence d'ions H_3O^+ , et de $4,3 \cdot 10^{-7}$ seconde en présence d'uréase !

Les enzymes sont des catalyseurs très spécifiques : le plus souvent, chaque enzyme ne catalyse qu'une seule réaction particulière et chaque réaction du monde vivant n'est catalysée que par une enzyme particulière.

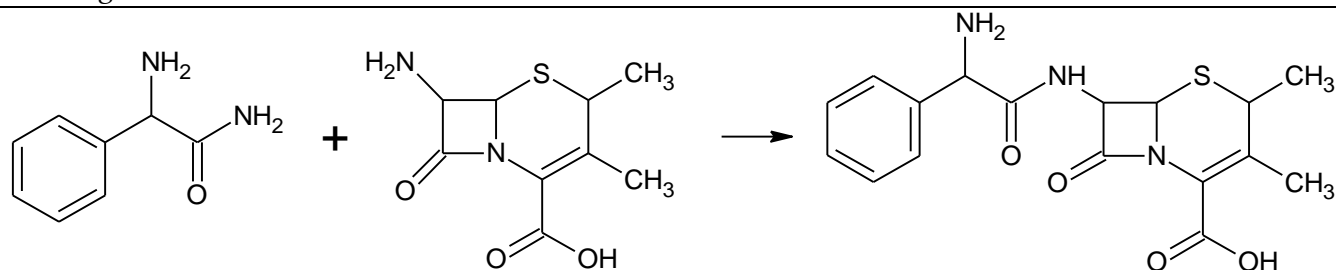
Au cours du métabolisme du glucose de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, la réaction



s'effectue en neuf étapes, chacune catalysée par une enzyme particulière.

La catalyse enzymatique est largement utilisée dans l'industrie des détergents (de nombreuses lessives utilisent des enzymes) et dans l'industrie agroalimentaire (industrie laitière, panification, etc.). Les enzymes sont de plus en plus utilisées par l'industrie chimique car elles permettent d'améliorer les rendements, de diminuer les coûts énergétiques en travaillant à basse température et de limiter les rejets toxiques.

- Le rendement de la synthèse de la céphalexine (antibiotique de la famille des pénicillines) a été considérablement amélioré en introduisant une enzyme, la pénicilline amidase, pour catalyser l'une des étapes de la synthèse.



- L'acrylamide est le monomère permettant la fabrication d'une matière plastique, le polyacrylamide. Plusieurs dizaines de milliers de tonnes d'acrylamide sont produites chaque année selon un procédé utilisant l'enzyme nitrile hydratase. L'ancien mode de fabrication faisait intervenir des catalyseurs au cuivre, à haute température. Le nouveau présente l'avantage de supprimer les rejets toxiques de catalyseurs et de produits secondaires, notamment d'acide cyanhydrique, et de simplifier les opérations de purification du produit final.

L'efficacité des enzymes est fortement dépendante du milieu (solvant, pH) et de la température. Ces contraintes limitent encore leur utilisation dans l'industrie chimique.