

Chapitre 12 : Suivi temporel d'une transformation chimique

1 Evolution de la vitesse d'une espèce chimique

1.1 La cinétique chimique

La cinétique chimique étudie l'évolution d'une réaction chimique au cours du temps. Cette étude détermine la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits au cours d'une réaction chimique. Le suivi cinétique (titrage, spectrophotométrique, pH-métrie, ...) permet de donner la relation entre la concentration des réactifs ou des produits en fonction du temps.

1.2 Vitesse volumique

1.2.1 Vitesse volumique d'apparition d'un produit

La concentration d'un produit $[P]$ augmente au cours du temps. La vitesse volumique de formation d'un produit P est égale à la dérivée par rapport au temps de sa concentration $[P]$

$$v_{app}(P) = \frac{d[P]}{dt}$$

Vitesse d'apparition d'un produit

— $v_{app}(P)$: vitesse d'apparition d'un produit ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

Exemple : On considère la réaction de décomposition de l'eau oxygénée : $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$
La vitesse d'apparition du dioxygène (O_2) et de l'eau (H_2O) ont pour expressions :

$$v_{app}(O_2) = \frac{d[O_2]}{dt} \quad v_{app}(H_2O) = \frac{d[H_2O]}{dt}$$

1.2.2 Vitesse volumique de disparition d'un réactif

La concentration d'un réactif $[R]$ diminue au cours du temps. La vitesse volumique de disparition d'un produit R est égale à l'opposée de la dérivée par rapport au temps de sa concentration $[R]$

$$v_{disp}(R) = -\frac{d[R]}{dt}$$

Vitesse de disparition d'un réactif

— $v_{disp}(R)$: vitesse de disparition d'un réactif ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

Exemple : On considère la réaction de décomposition de l'eau oxygénée : $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 La vitesse de disparition de l'eau oxygénée (H_2O_2) a pour expression :

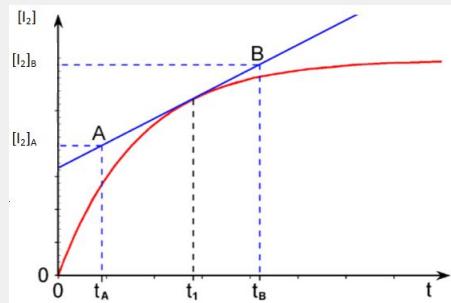
$$v_{disp}(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

1.3 Détermination graphique d'une vitesse volumique de disparition ou d'apparition

Graphiquement, la valeur de la vitesse volumique d'apparition d'un produit à un instant donné, est égale à la pente (coefficients directeur) de la tangente à la courbe représentative à cet instant.

Exemple : Vitesse d'apparition du diiode I_2

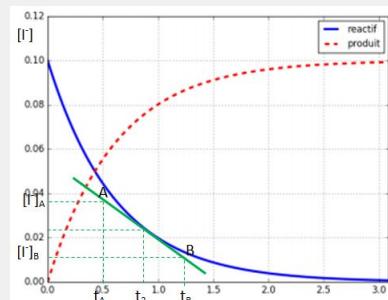
$$V_{\text{I}_2} = \text{pente} = \frac{[\text{I}_2]_B - [\text{I}_2]_A}{t_B - t_A}$$



Graphiquement, la valeur de la vitesse volumique de disparition d'un réactif à un instant donné, est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe représentative à cet instant.

Exemple : Vitesse de disparition des ions iodure I^-

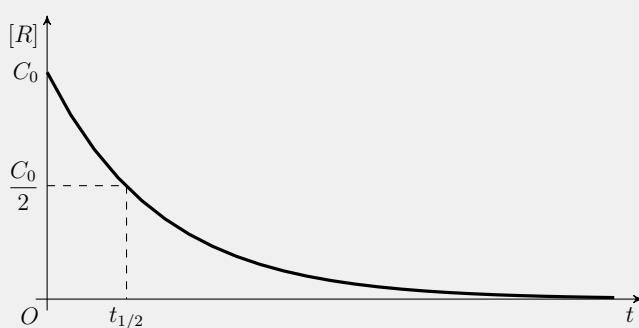
$$V_{\text{I}^-} = -\text{pente} = -\frac{[\text{I}^-]_B - [\text{I}^-]_A}{t_B - t_A}$$



1.4 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle la concentration d'un réactif limitant $[R]$ a atteint la moitié de sa valeur initiale.

Détermination de $t_{1/2}$ pour un réactif



2 Les facteurs cinétiques

2.1 Définition

Une réaction chimique est le résultat de chocs entre les molécules qui peuvent conduire à la création et la destruction des liaisons mises en jeu. Lorsque le choc aboutit, il est dit efficace. Pour accélérer une réaction, on peut donc :

- Augmenter la fréquence totale des chocs, ce qui augmentera donc également la fréquence des chocs efficaces et donc la cinétique de la réaction.
- Augmenter la probabilité qu'un choc soit efficace et donc augmenter la fréquence des chocs efficaces.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la fréquence ou la probabilité des chocs : Ce sont des facteurs cinétiques. Un facteur cinétique est une grandeur physique ou chimique dont la valeur a une influence sur la vitesse de la réaction chimique.

2.2 Deux exemples de facteurs cinétiques

Les deux principaux facteurs cinétiques sont :

- La température
- La concentration des réactifs

Influence de la température : La température est une grandeur physique mesurant l'agitation moléculaire. Lorsque l'on augmente la température, on augmente l'agitation des molécules. On augmente donc la fréquence de rencontre entre deux molécules réactifs : la réaction chimique est accélérée.

Influence de la concentration des réactifs : Lorsque l'on augmente la concentration des réactifs, on diminue l'écart moyen entre deux molécules dans le milieu. Là encore, si la distance qui sépare deux réactifs est plus courte, alors leur probabilité de rencontre est plus grande, et la vitesse de réaction augmente.

Remarque : Il existe d'autres facteurs cinétiques, moins généraux, mais qui peuvent être importants dans certaines situations : éclairement, état de surface, ...

3 Les mécanismes réactionnels

L'équation d'une réaction chimique ne rend pas compte du mécanisme réactionnel à l'échelle microscopique, mais modélise la transformation chimique à l'échelle macroscopique.

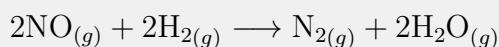
Un mécanisme réactionnel consiste à déterminer les diverses étapes à l'échelle microscopique dont la superposition conduit à l'équation bilan de la réaction chimique.

Un mécanisme réactionnel est l'ensemble des actes élémentaires qui se succèdent pour former l'équation bilan.

Un acte élémentaire correspond à une réaction se produisant en une seule étape.

Au cours de ce mécanisme réactionnel apparaissent un ou plusieurs intermédiaires réactionnels : ce sont des espèces qui apparaissent temporairement à l'issue d'un acte élémentaire, et qui sont ensuite à nouveau consommés pour former une autre espèce. Les intermédiaires réactionnels (IR) n'apparaissent donc pas dans l'équation bilan d'une réaction. Il n'est ni un réactif ni un produit.

Exemple : Considérons la réaction entre le monoxyde d'azote NO et le dihydrogène H₂. Son équation en donne une description macroscopique :



Transposée à l'échelle microscopique, cette équation supposerait la rencontre de $2 + 2 = 4$ molécules, ce qui est statistiquement peu probable. En fait, cette réaction peut être décrite, à l'échelle microscopique, par la succession de trois actes élémentaires, selon le mécanisme réactionnel :

- (1) $\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ Très rapide
- (2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ Lente
- (3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Rapide

La dioxohydrazine N_2O_2 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont des intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le mécanisme réactionnel mais qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction.

4 Catalyseur

4.1 Définition

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère la réaction, sans intervenir dans l'équation bilan.

Dans le mécanisme réactionnel, cela se traduit par l'apparition du catalyseur en tant que réactif d'un acte élémentaire, puis produit d'un autre acte au cours duquel on dit que le catalyseur est "restitué".

La présence d'un catalyseur augmente généralement le nombre d'étapes d'un mécanisme réactionnel. Un catalyseur a ainsi pour effet de remplacer une étape du mécanisme par une succession d'étapes plus rapides.

Exemple : On considère la réaction lente entre les ions tartrate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 d'équation :



L'ajout d'ions cobalt (II) Co^{2+} catalyse la réaction en modifiant le mécanisme réactionnel.

La réaction peut être modélisée par deux étapes d'équations :

- (1) $\text{H}_2\text{O}_2{}_{(aq)} + 10\text{Co}^{2+}{}_{aq} \rightleftharpoons 10\text{Co}^{3+}{}_{aq} + 10\text{HO}^-{}_{(aq)}$
- (2) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}{}_{(aq)} + 10\text{Co}^{3+}{}_{aq} + 8\text{HO}^-{}_{(aq)} \longrightarrow 4\text{CO}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 10\text{Co}^{2+}{}_{aq}$

Les ions cobalt (III) sont un intermédiaire réactionnel : ils donnent une couleur verte au mélange réactionnel en cours de réaction. Les ions cobalt (II), présents dans les états initial et final, donnent une couleur rose au mélange.

Dans le vivant, les catalyseurs sont appelés enzymes. Ce sont des protéines qui accélèrent les réactions biochimiques sans être consommées par celles-ci.

Exemples de catalyseurs utilisés dans le vivant :

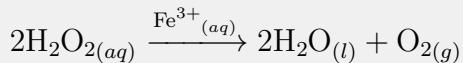
- Amylase : Dégrade l'amidon en sucres simples.
- Lipase : Dégrade les lipides en acides gras et glycérol.
- Lactase : Dégrade le lactose (sucré du lait) en glucose et galactose.

4.2 Les trois types de catalyse

4.2.1 La catalyse homogène

Dans la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs constituent une seule phase. La plupart du temps, c'est une phase liquide.

Exemple : La réaction de décomposition (dismutation) de l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène : H_2O_2) peut être catalysée par les ions fer (III) en solution aqueuse. Il n'y a qu'une seule phase, la phase aqueuse.

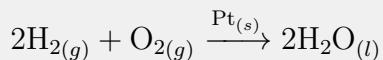


4.2.2 La catalyse hétérogène

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs.

Le système le plus classique est celui d'une réaction entre liquides ou gaz au contact d'un catalyseur solide. Dans ce cas, la réaction a lieu à la surface du catalyseur solide. La réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande.

Exemple : La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine solide (mousse de platine). Les réactifs sont en phase gazeuse et le catalyseur est en phase solide.



4.2.3 La catalyse enzymatique

La catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une enzyme. Les enzymes sont des molécules organiques comme les protéines ou les acides nucléiques qui contiennent un site actif où se fixe le substrat (réactif) et où s'opère sa transformation en produit. Elles catalysent les processus biologiques.

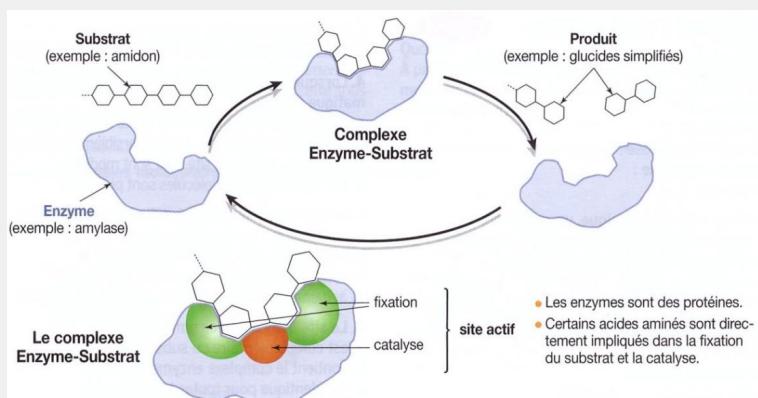
Le site actif retrouve son état initial après libération des produits et est spécifique de la réaction qu'il catalyse.

Ce site actif contribue à la double spécificité des enzymes :

- la spécificité de substrat (l'enzyme ne peut reconnaître qu'un seul substrat).
- la spécificité d'action (l'enzyme ne peut catalyser qu'un seul type de réaction vis-à-vis de ce substrat).

Cette double spécificité est essentielle pour le bon déroulement du métabolisme cellulaire.

Les enzymes catalysent les réactions biologiques



4.2.4 Modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

Le mécanisme proposé par Michaelis et Menten pour expliquer la transformation d'un substrat S en un produit P, catalysée par une enzyme E, suppose la formation d'un complexe intermédiaire ES. Le modèle le plus simple pour décrire cette transformation à l'échelle moléculaire est le suivant :



L'équation de Michaelis-Menten donne une expression de la vitesse initiale de réaction v_i en fonction de grandeurs connues (fixées par l'expérimentateur ou mesurées).

Selon le modèle de Michaelis et Menten, l'équation décrivant la vitesse initiale d'une réaction enzymatique est la suivante :

Équation de Michaelis-Menten

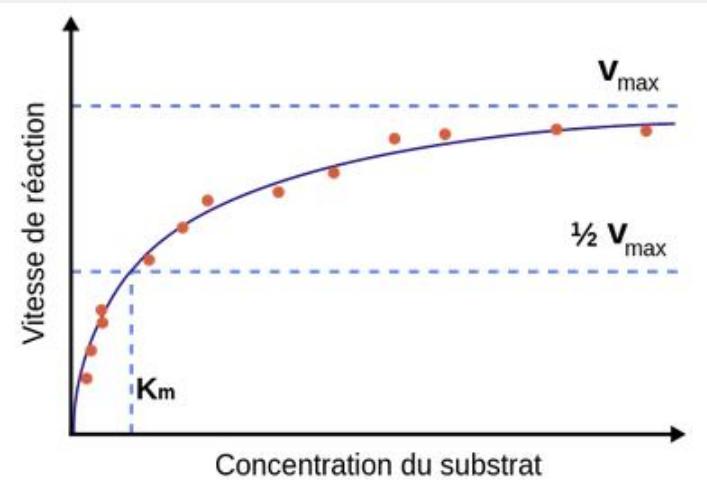
$$v_i = \frac{v_{max}[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

- v_i : vitesse initiale ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
- v_{max} : vitesse initiale maximale quand la concentration en substrat est très grande ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
- $[S]_0$: concentration initiale en substrat ($mol.L^{-1}$)
- K_M : Constante de Michaelis de l'enzyme ($mol.L^{-1}$)

Pour déterminer les constantes v_{max} et K_M , on peut utiliser une méthode graphique :

- v_{max} : c'est la valeur limite (asymptote) de la courbe lorsque $[S]_0$ devient très grand. Visuellement, c'est la hauteur maximale que la courbe approche sans jamais l'atteindre.
- K_M : c'est la valeur de $[S]_0$ pour laquelle la vitesse initiale atteint la moitié de v_{max} . Donc sur le graphique, à $v_i = \frac{v_{max}}{2}$, on regarde la valeur correspondante sur l'axe $[S]_0$. C'est l'abscisse (valeur) de $[S]_0$ à mi-hauteur.

Détermination graphique de v_{max} et K_M



La méthode graphique précédente suppose la connaissance de v_{max} donc que les mesures aient permis d'atteindre l'asymptote ce qui n'est pas toujours le cas. On préfère souvent utiliser une méthode de linéarisation dite méthode de Lineweaver-Burke.

Avec cette méthode, on trace la courbe de $\frac{1}{v_i}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$. D'après l'expression de v_i donnée par la méthode de Michaelis-Menten, on obtient :

Linéarisation de l'équation de Michaelis-Menten par la méthode de Lineweaver-Burke

$$\frac{1}{v_i} = \frac{K_M + [S]_0}{v_{max}[S]_0} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \times \frac{1}{[S]_0}$$

On reconnaît une équation de droite de type $\frac{1}{v_i} = a \times \frac{1}{[S]_0} + b$ avec :

- $a = \frac{K_M}{v_{max}}$: correspond à la pente de la droite.
- $b = \frac{1}{v_{max}}$: correspond à l'ordonnée à l'origine.

Détermination de v_{max} et K_M par linéarisation

