

LC 08 : Cinétique et Catalyse

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Tableau d'avancement
- Réactions d'oxydoréduction
- Notion d'équilibre, constante d'équilibre
- Absorbance, loi de Beer-Lambert, Spectrophotométrie
- Fonctions mathématiques exponentielle et logarithme, notion de tangente et de dérivée, équa diff linéaire d'ordre 1 à coeffs constants

Les réactions chimiques ne sont pas instantanées : pour un feu d'artifice 0.1 s (combustion), corrosion du fer qq années, pourrissement d'un fruit qlq semaines. Etude très utile en industrie pour augmenter la vitesse des synthèses, mais parfois on veut plutôt ralentir ces réactions : c'est le principe du réfrigérateur ! Dans cette leçon on va voir comment on caractérise la cinétique d'une réaction et comment on peut jouer dessus.

1 Evolution temporelle d'un système chimique

1.1 Vitesse volumique d'apparition et de disparition

Qu'est ce qui va caractériser la cinétique d'une réaction ?

Cadre d'étude : on va étudier des transformations à **1 réactif**, ayant lieu à **volume du milieu réactionnel constant**

Ce qui nous permet de nous intéresser à la concentration. On définit alors les différentes vitesses :

Vitesse d'apparition d'un produit

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

Vitesse de disparition d'un réactif

$$v_{disp} = -\frac{d[reactif]}{dt}$$

Attention aux signes ici : une vitesse doit être positive et le réactif disparaît au fur et à mesure de la réaction donc sa concentration diminue donc la dérivée qu'on a écrit est négative donc la nécessité de mettre un moins devant.

Rq : Ces vitesses sont en mol/L/s

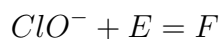
Bon et je vous ai donné plusieurs ordres de grandeurs en introduction mais il nous faut définir formellement un temps qui nous permette de quantifier la durée de la réaction : c'est ce qu'on va appeler le temps de demi-réaction que l'on va définir comme suit :

Temps de demi-réaction

Durée au bout de laquelle on a consommé la moitié de quantité initiale de réactif : $n(t_{1/2}) = \frac{n_0}{2}$ soit $[reactif](t_{1/2}) = \frac{[reactif]_0}{2}$ (car on travaille à volume constant)

Exemple : Décoloration de l'érythrosine B

Colorant dans les cerises ou les bonbons. En contact avec des ions hypochlorites, l'érythrosine B réagit pour former un produit F qui est incolore. On va considérer que les ions hypochlorites sont en grand excès et on se retrouve dans le même cas que lorsque le solvant, typiquement l'eau, apparaît dans une équation bilan : on considère que sa concentration ne varie pas lorsqu'on fait un tableau d'avancement. Là ça va être exactement la même chose, on va considérer que tout au long de la réaction les ions hypochlorites sont tellement concentrés que la concentration ne varie presque pas. Tout va donc se passer comme si on avait une réaction à 1 réactif et on va donc pouvoir appliquer les définitions qu'on vient de voir !



$$v_{disp} = -\frac{d[E]}{dt}$$
$$[E](t_{1/2}) = \frac{[E]_0}{2}$$

1.2 Loi de vitesse d'ordre 1

On dit qu'une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à un réactif si la vitesse de disparition de ce réactif est proportionnelle à sa concentration à la **puissance 1**.

Rq : préciser ici que on dit ordre 1 parce que c'est la puissance sur la concentration. Rq à l'oral : on peut avoir d'autre ordre en fonction de la puissance sur la concentration du réactif.

Rq : Attention comme on veut des réactions à un seul réactif ici les ions hypochlorites sont mis en grand excès : c'est comme quand l'eau est le solvant, on considère même pas que sa concentration varie quand on fait les tableaux d'avancements. Donc ici tout se passe comme si on ne s'intéressait qu'à l'évolution de l'EB.

Exemple

Si on est dans le cas où la réaction de décoloration de l'erythrosine est d'ordre 1 alors on peut écrire :

$$v_{disp}(t) = -\frac{d[E]}{dt} = k[E](t)$$

où k est une constante de proportionnalité appelée constante de vitesse de la réaction, en s^{-1} .

On obtient alors une équation différentielle du premier ordre sur la concentration dont on connaît la solution :

$$\begin{aligned}\frac{d[E]}{dt} + k[E](t) &= 0 \\ [E](t) &= [E]_0 e^{-kt}\end{aligned}$$

On a fait une hypothèse maintenant il faut la vérifier expérimentalement.

1.3 Méthode expérimentale de suivi cinétique

Méthode générale :

Quand on dit qu'on va faire un suivi cinétique ça veut dire qu'on va chercher à suivre l'évolution de la composition du système en fonction du temps.

Pour connaître la composition du système à un certain instant vous avez déjà vu des méthodes : on cherche à utiliser une des propriétés physico-chimique d'une des espèces consommée ou formée afin de pouvoir suivre l'évolution de sa concentration dans le milieu réactionnel.

Pour suivre l'évolution de la composition du système en fonction du temps on cherche à utiliser une propriété physico-chimique d'une des espèces consommées ou formées afin de suivre l'évolution de sa concentration dans le milieu réactionnel. Exemple : absorbance, conductivité, pH...

Avec l'érythrosine B on a une particularité : l'érythrosine B est une espèce colorée, et le produit de la réaction ne l'est pas. On peut faire un suivi spectrophotométrique parce qu'on sait que la mesure de l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée !!!

Rappel sur slide de la loi de Beer-Lambert : absorbance directement proportionnelle à la concentration en espèce colorée, ici l'érythrosine.

Etude de la cinétique de décoloration de l'érythrosine B

Matériel

- Erythrosine B solide
- Eau de Javel
- Thiosulfate de potassium
- KI
- Acide éthanoïque
- Thiodène
- Spectrophotomètre

Protocole

- Préparation de la solution d'érythrosine B
 - Introduire 15 mg d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.
 - Diluer cette solution mère par un facteur 20. Cette solution fille de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sera notée S_1 par la suite (pourquoi diluer à nouveau ?)
 - Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. On obtient quelque chose comme 524 nm.
 - Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale pour déterminer sa concentration exacte ? Bon c'est mieux si on peut d'avoir un paquet avec écrit la concentration exacte.

Prélever 5 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Prélever 10 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL

Ajouter 1,5g d'iodure de potassium

Ajouter 5 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 3 mol/L

Titrer cette solution par une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L avec une pointe de spatule de thiodène

- Suivi cinétique de la décoloration (A FAIRE EN LIVE AUSSI)
 - On a en préparation regardé le spectre de la solution d'érythrosine B pour repérer son maxima de longueur d'onde : c'est à cette longueur d'onde qu'on va désormais travailler.
 - Préparer un bécher avec 10 mL d'eau de Javel sur agitateur magnétique. Attention à partir de là IL FAUT PORTER DES GANTS.
 - On prélève 10 mL d'érythrosine (geste technique à montrer en live) on les verse dans un autre bécher puis on les verse dans le bécher d'eau de javel, on agite très rapidement avec l'agitateur magnétique.
 - Pipeter très vite mettre dans une cuve dans la spectro puis suivi cinétique sur l'ordinateur à la longueur d'onde maximale. INSISTER SUR LES COMPETENCES NUMERIQUES

Bon maintenant il faut attendre 5 minutes pendant ce temps je vais vous montrer ce que j'ai obtenu en préparation : on a cette allure (slide). Bon ça a tout l'air d'être une

exponentielle mais on sait pas vraiment quoi en dire. On a une méthode générale qu'il va falloir suivre à chaque fois. (sur slide !!)

Méthode générale

- On suppose un ordre : ici on a supposé qu'on avait un ordre 1 à la partie précédente
- On en déduit la forme théorique de l'évolution de la concentration, ici on avait obtenu :
 $[E](t) = [E]_0 e^{-kt}$
- En réécrit cette évolution en faisant intervenir la grandeur mesurée. Ici c'est l'absorbance et on utilise juste Beer Lambert.
- Difficile de le vérifier tel quel donc on se ramène à l'équation d'une droite, ici suffit de prendre le ln : $\ln(A(t)) = \ln(A_0) - kt$
- On identifie le coefficients k !

Donc

$$\ln(A(t)) = \ln(A_0) - kt$$

On identifie en direct les coeffs... En insistant sur l'unité de k à nouveau en disant qu'il faudra la retrouver à chaque fois en se posant la question.

Maintenant qu'on a tout ce qu'il faut pour suivre la cinétique d'une réaction on va voir sur quels facteurs on peut jouer pour l'influencer ! Ces facteurs sont appelés facteurs cinétiques.

2 Facteurs cinétique

Définition : Un facteur cinétique est un paramètre expérimental qui modifie la durée d'une réaction.

On va essayer d'identifier ce sur quoi on peut jouer !

2.1 Aspects microscopiques

Lorsqu'on a une réaction chimique, il faut que les réactifs se rencontrent entre eux. Une fois qu'ils se rencontrent il faut qu'ils aient l'énergie nécessaire pour effectivement former le produit.

Les facteurs cinétiques modifient la **probabilité** que les réactifs interagissent pour former les produits. En augmentant cette probabilité, on accélère la transformation. Se fait selon deux aspects différents :

- Rencontre des réactifs : se traduit par une fréquence de chocs entre les réactifs. [Animation](#) l'agitation thermique permet aux différents réactifs de se rencontrer beaucoup plus souvent ! De la même manière mettre un des réactifs en excès fonctionne aussi !
- Effective transformation des réactifs en produit : il y a une barrière énergétique à franchir pour que la rencontre des réactifs puisse effectivement aboutir à la formation d'un produit. [Animation](#). Il faut donner suffisamment d'énergie aux réactifs. Pour cela on peut à nouveau jouer sur la température : on sait qu'à la température est associée une énergie thermique.

Finalement on a identifié deux facteurs cinétiques importants :

Exemple de facteurs cinétiques :

- La température
- La concentration des réactifs

Transition : Parfois on ne peut pas chauffer et les réactifs coûtent trop chers on utilise un catalyseur.

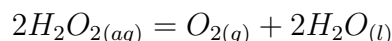
3 Catalyse

3.1 Mise en évidence expérimentale

Sur slide

L'eau oxygénée est une espèce chimique instable : si elle n'est pas conservée à basse température on observe une réaction de dismutation, c'est à dire réaction d'oxydoréduction spontanée entre l'eau oxygénée et elle même... Elle intervient en tant qu'oxydant du couple H_2O_2/H_2O et réducteur du couple O_2/H_2O

Equation bilan :



Dans les conditions habituelles, cette transformation est très lente (et heureusement parce que sinon les flacons seraient bon à jeter trop vite pas bon pour le business). Il se trouve qu'on peut accélérer cette réaction de plusieurs manières.

Catalyse par un morceau de platine

Matériel

- Eau oxygénée
- Fil de platine

Protocole

- Dans un bécher verser un peu d'eau oxygénée à 20 volumes y plonger un fil de platine.

Observation et Interprétation

Effervescence : dioxygène. Test d'identification ?

Catalyse par les ions fer III

Matériel

- Eau oxygénée
- Solution de fer III à 1 mol/L, 0,5 mol/L et 0,1 mol/L (ou bien juste un seul à voir)

Protocole

- Dans trois tubes à essai verser de l'eau oxygénée
- Ajouter dans chaque tube des solutions de chlorure de fer à plusieurs concentrations

Observation et Interprétation

Dégagement gazeux déjà, plus important dans la solution plus concentrée. Enfin changement de couleur : teinte jaune-orangée puis brune puis jaune orangée. Catalyseur régénéré.

Catalyse enzymatique

Matériel

- Eau oxygénée
- Morceau de navet

Protocole

- Dans un bécher verser un peu d'eau oxygénée à 20 volumes y plonger une tranche de radis.

Observation et Interprétation

Effervescence : dioxygène. Test d'identification ?

3.2 Catalyseur et mode d'action

Un catalyseur est une espèce qui modifie la durée d'une transformation sans modifier l'état final du système. Il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction.

Différents types de catalyses

- **Catalyse homogène** : le catalyseur est dans la même phase que les réactifs.
Ici il est consommé puis entièrement régénéré.
Pas forcément le plus intéressant car on a du mal à le retirer du milieu réactionnel.
Exemple : catalyse acide lors d'une estérification, catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par le fer.
- **Catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une phase différente des réactifs
- **Catalyse enzymatique** : Le catalyseur est une enzyme.

Intérêt par rapport aux facteurs cinétiques, mode d'action

On veut aller d'un village A à un village B. Soit on franchit la montagne, ça c'est la bosse de l'énergie d'activation, soit on passe par un chemin sinueux, ça c'est le chemin intermédiaire créé par le catalyseur. Objectif = passer d'une molécule à une autre ou aller d'un village à un autre. Catalyseur créé un chemin plus long mais plus facile d'accès. Au lieu de passer par un maximum, on passe par plusieurs minima locaux qui vont nécessiter moins d'énergie.

D'ailleurs on peut continuer l'analogie avec le schéma 3D qu'on voit en prépa : le chemin réactionnel est le chemin par lequel on passe par le minimum local d'énergie potentielle.

4 Conclusion

5 Remarques questions

- On cherche à réduire la vitesse de réaction. Parfois on veut s'arrêter pile poile à un moment. Trempe par exemple pour stopper la réaction. Aussi verser de l'eau pour diminuer les concentrations mais rarement.
- Quand on fait la trempe est-ce qu'on peut récupérer l'état de transition ? Non il est pas isolable.
- Profil énergétique passe parfois par des intermédiaires réactionnels qui eux sont isolables. Intermédiaires réactionnels ? Minimum local d'énergie.
- Autres facteurs cinétiques : radiations lumineuses, c'est d'ailleurs pour ça qu'on met l'eau de Javel dans des flacons marrons
- Différence entre verre marron des bouteilles et béchers? Verre c'est de l'oxyde de silicium, silice. Cf le sable qui est de la silice aussi. Plus le sable est blanc plus il est pur. Verre transparent = silice pur. Plus le verre est coloré plus il y a des impuretés. En général impuretés de fer au degré d'oxydation 3.
- Retour sur les simulations, pour la première : phénomène d'entropie qu'il y a derrière : tends à être maximisée. Très bonnes simulations d'ailleurs.
- Loi d'Arrhénius : que représente A ? Lié à la fréquence des chocs, facteur préexponentiel (regarder le cours de Mama)
- Est-ce qu'on pourrait faire une manip en laboratoire pour déterminer l'énergie d'activation ? Deux constantes de vitesses à deux températures différentes. Cf Blanchard. Solvolysé du chlorure de tertio-butyle. Influence de la température, du solvant, etc... Très utile pour plein de leçons.
- OG des E_A ? Centaine de kJ/mol. Cohérent avec l'OG des liaisons covalentes. Liaisons ioniques, un peu plus bas mais tjrs la centaine. VdW et hydrogène ? 1 à 10.
- Vitesse globale même unité que vitesse de disparition et d'apparition. C'est l'unité de k qui change. Pas la même unité selon le type d'ordre.
- Réaction $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$: est ce que l'ordre de la réaction est le coefficient stoechiométrique du réactif ? NON ! Dans le cas général on ne peut deviner l'ordre avec l'équation bilan. C'est valable UNIQUEMENT pour les actes élémentaires.
- Il manque le fait de dire qu'on considère des réactions à un réactif, ou bien on considère que les autres sont en large excès.

- Degré d'oxydation du chlore dans ClO^- ? +I. L'oxygène c'est toujours -II ? Non pas dans O_2 ni dans H_2O_2 où c'est -I. De manière générale on peut le faire avec Lewis.
- Connaître des OG d'électronégativité : 4 pour le fluor dans l'échelle de Pauling. Puis quand on va vers la gauche dans la classification périodique on enlève à peu près 0,5. Donc oxygène à peu près 3,5.
- Deux méthodes en prépa : intégrale et différentielle. Intégrale c'est celle qu'on a faite.
- Quelles sont les deux grandes approximations qu'on fait quand on a des mécanismes réactionnels ? AEQS : dérivée par rapport au temps de la concentration de cette espèce là est nulle. Formée très difficilement et consommée très facilement car réagit tout de suite. ECD : étape cinétiquement déterminante : étape la plus lente qui impose sa vitesse, par ex sur l'autoroute deux chevaux et ferrari.
- Attention il y a des fois où le catalyseur est pas forcément consommé et régénéré : pot catalytique : pot avec des nanoparticules de palladium, argent, or etc. Réaction se fait à la surface mais le catalyseur est pas consommé. Catalyse hétérogène.
- Catalyse hétérogène : fait intervenir les surtensions.
- Comment les produits interviennent dans la cinétique ?
- Attention l'ordre d'une réaction peut être un demi-entier