

LC 07 - Cinétique et catalyse

22/02/2018

"Le travail c'est la santé" - Proverbe intemporel

FUXA Étienne & -----

Niveau : Lycée

Commentaires du jury :

Inexistants. Rien non plus dans le book...

Bibliographie :

- *Physique-Chimie TS spécialité*, Hachette (2012)
- *100 manipulations de chimie organique et analytique*, Mesplède
- *JFLM-1*, JFLM
- Documentation FML :

<https://www.vignevin-sudouest.com/publications/fiches-pratiques/maitrise-fermentation-malolactique.php>

<http://www.enosens-coutras.fr/2016/12/05/la-fermentation-malo-lactique/>

Prérequis

- Dosages
- Avancement de réaction

Expériences

- Réaction du permanganate avec le Fer (II) et l'acide oxalique
- Suivi spectro. de l'oxydation de l'iodure par le peroxydisulfate
- Catalyse par le cobalt (II) de la réduction de l'eau oxygénée par les ions tartrate

Table des matières

I. Évolution temporelle d'un système chimique

I.1. Cinétique chimique

I.2. Suivi temporel de l'évolution d'une réaction chimique

II. Facteurs cinétique

II.1. Approche microscopique

II.2. Concentration des réactifs

II.3. Température du milieu réactionnel

III. Catalyse chimique

III.1. Catalyseur

III.2. Illustration expérimentale

III.3. Chimie du vin : la fermentation malolactique

Intro

Le mot cinétique vient du grec ancien "*kinêtikos*" signifiant "qui se meut, qui met en mouvement" et utilisé par extension pour décrire des phénomènes en rapport avec la vitesse (exemple de l'énergie cinétique en mécanique). Jusqu'à présent, nous avons laissé cet aspect de côté en chimie et nous étions concentrés sur des bilans : quelles espèces réagissent, et dans quelle proportions ? Prenons la situation suivante : versons 5 mL de $(K^+ + MnO_4^-)$ à 10^{-4} mol/L dans deux béchers contenant respectivement (*biblio : Hachette 2012*) :

- (1) : 10 mL d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) à $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L
- (2) : 10 mL de sulfate de fer (II) à 10^{-2} mol/L

On s'attend à observer les réactions d'oxydoréduction suivantes :

- (1) : $2 MnO_4^- + 6 H^+ + 5 H_2C_2O_4 \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 10 CO_2$
- (2) : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O + 5 Fe^{3+}$

Le réactif limitant étant dans les deux cas l'ion permanganate qui est par ailleurs la seule espèce colorée (violet), on s'attend à ce que le milieu réactionnel soit translucide en fin de réaction. Alors que l'observation est instantanée dans le cas du bécher (2), rien ne semble se passer dans le premier (▮ prévoir un bécher "témoin de la teinte initiale" ▮). On constate cependant une légère décoloration après quelques minutes, révélant que la concentration en permanganate a bel et bien évolué (diminué) depuis l'introduction des espèces chimiques et donc qu'il y a bien réaction chimique. On peut de plus alors avancer que certaines réactions chimiques sont plus lentes que d'autres, ce dont une équation bilan ne rend pas compte.

Nous présenterons donc cette leçon quelques définitions de cinétique chimique puis des techniques expérimentales permettant de caractériser l'évolution temporelle d'une réaction chimique. Nous verrons ensuite de quels leviers dispose l'expérimentateur pour modifier la cinétique d'une réaction, au travers des facteurs cinétique et de la catalyse.

I. Évolution temporelle d'un système chimique

I.1. Cinétique chimique

Temps de réaction (t_f) : durée nécessaire à l'établissement d'un équilibre, c'est à dire que l'avancement x de la réaction n'évolue plus avec le temps et est égal à l'avancement final (noté x_f). On a alors : $x(t) = x_f, \forall t \geq t_f$

Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) : durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction soit égal à la moitié de l'avancement final. On a alors : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

(▮ on rencontre parfois la notation τ . On préférera $t_{1/2}$ pour ne pas confondre avec la constante de temps d'un régime exponentiel ▮)

La disparité des temps de réactions illustrée lors de l'expérience introductive incite à distinguer deux types de réactions chimiques :

- Réaction rapide : réaction pour laquelle les méthodes de caractérisation usuelles du laboratoire ne permettent pas de suivre l'évolution temporelle de la réaction (*odg* : 0.1s). Ex : réaction dans le bécher (2) : permanganate + fer (II)

- On parlera dans le cas contraire de réaction lente. Ex : réaction dans le bécher (1) : permanganate + acide oxalique

→ Quelles sont alors les méthodes qui permettent, dans la pratique, de suivre l'évolution temporelle d'une réaction chimique lente ?

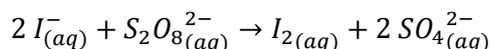
I.2. Suivi temporel de l'évolution d'une réaction chimique

Suivre l'évolution temporelle d'une réaction chimique, c'est suivre son avancement en fonction du temps. Or l'avancement est directement relié à la consommation d'un réactif (ou de manière équivalente à la production d'un produit). On comprend donc que pour suivre l'avancement d'une réaction le problème revient alors à être capable de réaliser un dosage à différents stades de la réaction. On distingue alors deux méthodes de suivi :

- Suivi par méthode physique : mesure d'une grandeur physique reliée à l'avancement **sans** altération du système chimique. Exemples : mesure d'absorbance, de pH ou de conductivité
- Suivi par méthode chimique : mesure d'une grandeur physique reliée à l'avancement par prélèvement et titrage, donc **avec** altération du système chimique.

On considère qu'une méthode est adaptée si le temps d'une mesure est inférieur au dixième du temps de demi-réaction. Si les méthodes physiques sont rapides, ce n'est pas le cas d'un titrage. Il conviendra donc dans ce cas de réaliser une trempe chimique (on reviendra plus tard sur ce point).

Considérons l'oxydation de l'iodure par le peroxodisulfate, d'équation bilan :



	$I_{(aq)}^-$	$S_2O_8^{2-}_{(aq)}$	$I_{2(aq)}$	$SO_4^{2-}_{(aq)}$
E_{init}	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$	0	0
E_{inter}	$1,5 \cdot 10^{-2} - 2 x(t)$	$5 \cdot 10^{-6} - x(t)$	$x(t)$	$2 x(t)$
E_{final}	$1,499 \cdot 10^{-2}$	0	x_f	$2 x_f$

Tableau 1 : Tableau d'avancement (en mol)

On montre facilement que l'iodure est en (très) large excès et donc que le réactif limitant est le peroxodisulfate. En considérant la réaction totale, on a alors $x_f = 5 \cdot 10^{-6}$ mol.

La seule espèce colorée parmi les quatre espèces du milieu (sans compter le solvant !) étant le diiode, nous avons réalisé en préparation le suivi spectrophotométrique de cette réaction. La loi de Beer-Lambert nous permet d'écrire : $A = k_{cellule} [I_2]$ où la constante de cellule peut être déterminée par le tracé d'une droite d'étalonnage. On a alors :

$$A(t) = k_{cellule} \frac{x(t)}{Vol}$$

Autrement dit, l'absorbance mesurée est ici proportionnelle à l'avancement de la réaction (en admettant que le volume est constant lors de la réaction). Le temps de réaction sera la durée au bout de laquelle l'absorbance est constante, et le temps de demi-réaction la durée telle que l'absorbance est égale à la moitié de l'absorbance en fin de réaction.

On présente alors la courbe obtenue en préparation :

Biblio : Mesplède

Matériel

- 2 burettes & 1 bécher
- Solution de KI à 1 mol/L
- Solution de peroxydisulfate à 10^{-3} mol/L
- Agitateur magnétique
- Spectro. UV-visible & cuves (*sans déc' !*)

Verser 15 mL de KI dans le bécher avec barreau magnétique. Verser alors 5 mL de peroxydisulfate et déclencher l'acquisition continue ($\lambda = 415$ nm et $\Delta t = 5$ s). Remplir rapidement (sans en mettre partout) une cuve spectro et l'insérer dans l'appareil (en ayant pensé à faire le zéro avant).

Durée ≈ 25 min pour obtenir un beau palier de fin de réaction (**en préparation**)

⚠ attention ⚠ : déclencher l'acquisition du spectro. au moment où la première goutte de peroxydisulfate tombe dans le bécher

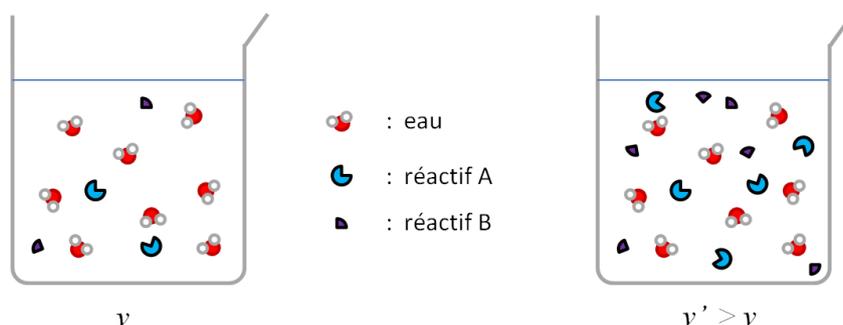
On constate bien une absorbance croissante avec le temps jusqu'à obtenir un palier aux temps longs. On remarque de plus un comportement asymptotique, qui rend difficile la détermination expérimentale et objective du temps de réaction. L'intérêt de définir le temps de demi-réaction, pour lequel on n'a pas ce problème, est alors flagrant. Il est important de relever que le temps de demi-réaction n'est pas un "demi temps de réaction" : $t_{1/2} \neq \frac{1}{2}t_f$

→ Nous avons vu sur un exemple comment quantifier la cinétique d'une réaction. Dans la suite de cette leçon nous allons voir quels facteurs permettent d'altérer cette cinétique.

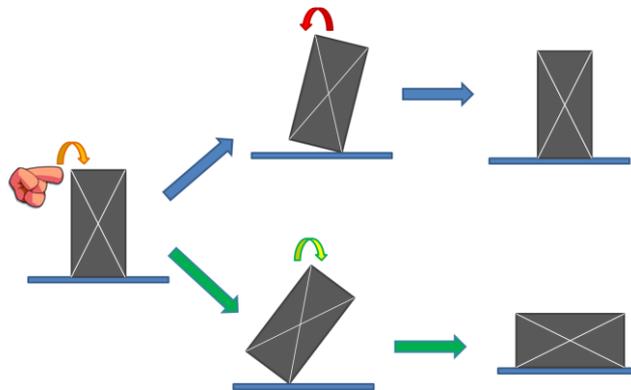
II. Facteurs cinétiques

II.1. Approche microscopique

Microscopiquement, des réactifs ne peuvent réagir que s'ils se rencontrent. On sait par exemple que les réactions acido-basiques et d'oxydoréduction font intervenir l'échange respectivement de protons et d'électrons, qui n'existent pas seuls en solution. Il apparaît alors logique que pour augmenter la vitesse de réaction, on pourra augmenter la probabilité pour que les produits se rencontrent. En pratique dans le cas de réaction en phase aqueuse, ceci se réalise en augmentant les concentrations des réactifs :



Par ailleurs, toutes les rencontres entre réactifs ne donnent pas lieu à une transformation chimique. Il faut pour ceci que la rencontre apporte une énergie suffisante pour que la transformation se produise : on parle de choc efficace. Pour s'en convaincre, on peut faire l'analogie d'un bloc posé sur une surface plane que l'on veut faire basculer d'une pichenette. Si cette dernière n'apporte pas assez d'énergie le bloc revient à sa position initiale, sinon il bascule :



On admet que c'est la température qui traduit l'agitation des molécules en solution et donc l'énergie qui peut être libérée lors des chocs. On comprend alors qu'augmenter la température reviendra à augmenter la probabilité qu'un choc entre réactifs soit efficace, et donc à augmenter la vitesse de réaction.

→ Il est possible de vérifier expérimentalement ces prédictions en réalisant le même suivi cinétique que précédemment mais en modifiant les conditions initiales de réaction (concentrations et température).

II.2. Concentration des réactifs

Réalisons le suivi cinétique de la même réaction que précédemment, en divisant par deux la concentration en ions iodure qui reste en large excès (2 à 3 ordre de grandeurs). Ceci permet de s'assurer que l'avancement final, et donc l'absorbance finale ainsi que l'absorbance à demi-réaction ne sont pas modifiés.

Matériel

- Solution de KI à 0,5 mol/L

Si on a le temps, faire la dilution du KI en direct. En profiter pour rappeler les "bons gestes" (pipetage, etc)

≈ 5 min

La comparaison de la courbe d'absorbance en fonction du temps obtenue avec celle que nous avons présentée plus tôt permet de constater que le temps de demi-réaction a doublé lorsque la concentration du réactif en large excès a été divisée par deux. On a donc bien ralenti la réaction en diminuant la concentration d'un réactif, conformément à ce que l'on attendait.

I.3. Température du milieu réactionnel

On pourrait réaliser le même suivi en chauffant cette fois les 15mL de KI avant d'y verser les 5mL de peroxydisulfate. On constaterait alors que le temps de demi-réaction diminue : on accélère bien la réaction en chauffant. À l'inverse, refroidir le milieu réactionnel permet de ralentir une réaction chimique, ce qui peut être mis à profit :

- pour réaliser un suivi cinétique chimique. En effet, un titrage étant un dosage lent (par rapport aux méthodes physiques), il est courant que la réaction que l'on essaie de caractériser évolue de façon significative pendant le titrage. On place alors l'échantillon prélevé (à titrer) dans un bain froid pour stopper l'évolution de la réaction : on parle de trempe chimique.
- c'est la raison pour laquelle on place des aliments au réfrigérateur (ou congélateur) pour les conserver : l'abaissement de la température ralentit les réactions chimiques responsables de la péremption des aliments.

→ Nous venons de voir qu'il est possible d'influer sur la vitesse d'une réaction chimique en modifiant les concentrations des réactifs ou la température du milieu réactionnel. Cependant dans le cas où l'on souhaiterait accélérer une réaction, ces deux options ne sont pas compatibles avec les principes de la chimie verte, en particulier l'économie d'atomes. Nous allons donc présenter une alternative qui répond à ce problème : l'utilisation de catalyseurs.

III. Catalyse chimique

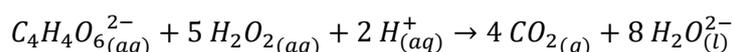
III.1. Catalyseur

Un catalyseur d'une réaction chimique donnée est une espèce chimique vérifiant les propriétés suivantes :

- la réaction en question est plus rapide en présence du catalyseur dans le milieu réactionnel qu'en son absence
- le catalyseur interagit avec les réactifs (il n'est pas spectateur), mais est régénéré en fin de réaction : il n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction.

III.2. Illustration expérimentale

Illustrons les propriétés énoncées par la catalyse de l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée grâce aux ions cobalt (II) :



La réaction étant mis en évidence par la production du dioxyde de carbone qui va troubler l'eau de chaux. On constate que la réaction n'avance pas, même à une température relativement élevée (de l'ordre de 60°C).

Biblio : JFLM 1

Matériel :

- | | |
|---------------------------------|--|
| • Ballon tricol | • Support-boy |
| • Olive (+agitateur) magnétique | • Thermomètre |
| • Tuyaux souples | • Solution de sel de seignette à 0,5 mol/L |
| • 2 flacons laveurs | • Solution H ₂ O ₂ à 2 mol/L |
| • Ampoule de coulée | • Solution de chlorure de cobalt (II) à 0,3 mol/L |
| • Cristalliseur pour bain marie | • Eau de chaux |

≈ 5 min

Dès lors que l'on introduit les ions cobalt (II) de couleur rose dans le milieu, celui-ci se met à bouillir et prend une couleur verte qui indique la présence d'ions cobalt (III). L'eau de chaux se troublant permet de confirmer que le gaz produit est bien du dioxyde de carbone, tandis qu'on constate qu'en fin de réaction le milieu retrouve la couleur rose caractéristique des ions cobalt (II).

On a donc observé dans un premier temps que l'insertion des ions cobalt a provoqué une augmentation drastique de la vitesse de réaction (qui n'était pas observable auparavant). L'oxydation des ions Co^{2+} en Co^{3+} , révélée par le changement de couleur, a ensuite permis d'affirmer que ceux-ci ne sont pas simple spectateurs de la réaction. On a dans un dernier temps constaté la régénération du Co^{2+} , et donc vérifié que celui-ci vérifie l'ensemble des propriétés d'un catalyseur pour la réaction présentée, que nous avons énoncées précédemment.

III.3. Chimie du vin : la fermentation malolactique

Une des étapes importantes de la vinification est la fermentation malolactique (FML) : la transformation d'acide malique ($C_4H_6O_5$) en acide lactique ($C_3H_6O_3$) avec production de CO_2 . Pour des raisons de qualité du vin, il est primordial que cette réaction soit maîtrisée et ait donc lieu avant la mise en bouteille.

Cette réaction est catalysée par une enzyme produite par des bactéries naturellement présentes dans le vin (principalement *Oenococcus oeni*). Cependant les conditions propices à leur développement étant parfois difficiles à réunir, le démarrage de la FML est plus ou moins tardif d'une vendange à l'autre : il convient donc d'assurer un suivi cinétique de la réaction, et d'introduire si besoin les bactéries dans le vin (l'inoculation) pour forcer la réaction avant la mise en bouteille. Ceci est particulièrement important pour les vins primeurs (dont le plus célèbre représentant est le Beaujolais Nouveau) pour lesquels cette étape arrive moins de deux mois après la vendange. C'est la maîtrise de ce procédé à partir de la fin des années 1980 qui permet d'obtenir systématiquement des vins primeurs qui peuvent se conserver un an sans se dégrader, là où il viraient au vinaigre en quelques mois auparavant !

Conclusion

Cette leçon nous a permis d'introduire le concept de cinétique d'une réaction chimique à partir de l'observation que certaines évoluent plus vite que d'autres. Nous avons alors défini ce que sont des réactions rapides ou lentes, ainsi que les notions de temps de réaction et de demi-réaction.

Nous avons ensuite présenté différentes options permettant de réaliser un suivi cinétique quantitatif. La réalisation expérimentale d'un tel suivi par spectrophotométrie a ensuite mis en avant l'influence de la température et des concentrations des réactifs sur la vitesse de la réaction.

Enfin nous avons présenté le principe de la catalyse chimique, qui permet d'accélérer une réaction en s'affranchissant du coût en énergie ou en atomes des solutions envisagées auparavant. De plus, le caractère sélectif d'un catalyseur permet modifier fortement la vitesse d'une réaction parmi plusieurs réactions possibles. Il peut par exemple favoriser une réaction négligeable en son absence, comme pour l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène :

- en l'absence de catalyseur, la réaction est essentiellement $2 NH_3 + 3/2 O_2 \rightarrow N_2 + 3 H_2O$
Cette réaction est relativement inintéressante (produits : eau et gaz le plus commun dans l'atmosphère)
- en présence de platine comme catalyseur, il se forme surtout du monoxyde d'azote (précieux intermédiaire dans la production d'acide nitrique) $2 NH_3 + 5/2 O_2 \rightarrow 2 NO + 3H_2O$

Espace détente *(grilles de sudoku non fournies)*