

LC08 - FACTEURS CINÉTIQUES (L)

December 1, 2015

"Parler de quarks pour décrire l'écoulement de l'eau, c'est vraiment être à côté de la plaque!"

Justin et Alex, ou le binôme du chignon.

PABLO JENSEN, Des atomes dans mon café crème

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Cette leçon est une nouveauté de la session 2015, et il n'y a aucun commentaire sur le rapport ses équivalents des années précédentes au niveau lycée étaient plus accés sur la stratégie industrielle ou la catalyse, 'optimisation de cinétique', ou "catalyse et applications".

Bibliographie

⚡ *Physique-Chimie TS*, **Hachette**

⚡ *Chimie TS*, **Belin**

⚡ *Florilèges*, **Daumarie**

⚡ *Chimie orga expérimentale*, **Blanchard**

⚡ *Chimie expérimentale*, **JFLM 1**

→ Manip' d'intro et de catalyse + cours

→ Expérience sur l'influence de la concentration, compléments de cours

→ Hydrolyse du tBuCl, attention à l'interprétation

→ Interprétation de l'influence du solvant

→ Les deux expériences de catalyse

Prérequis

- Oxydo-réduction, acide-base
- Mécanismes, notions de réactivité, esters
- Conductimétrie

Expériences

☞ Réduction comparée de MnO_4^- (rapide/lente)

☞ Dismutation du thiosulfate (influence de la concentration)

☞ Hydrolyse du tBuCl (influence de T et solvant)

☞ H_2O_2 + ions tartrates catalysé par Co^{2+}

☞ Différentes catalyses de la décomposition de l'eau oxygénée

Contents

1	Introduction	2
2	Influence de quelques paramètres expérimentaux	2
2.1	Approche microscopique: que se passe-t-il lors d'une réaction?	2
2.2	Concentration des réactifs	2
2.3	Influence du milieu réactionnel: Solvant et température	3
3	La catalyse	4
3.1	Définition et propriétés générales	4
3.2	Différents types de catalyse	5
3.3	Application de l'écriture des mécanismes réactionnels à la catalyse homogène	6
4	Conclusion	6
5	Commentaires sur la leçon	6

1 Introduction

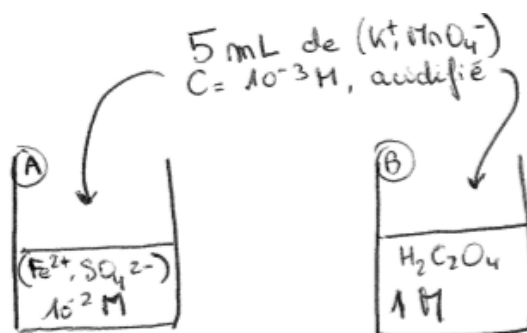
Une transformation chimique a lieu lorsque plusieurs espèces en contact forment un système instable, évoluant alors vers un état d'équilibre pour lequel plus rien ne se passe de notre point de vue. Nous avons vu dans le cours sur l'oxydo-réduction que les ions MnO_4^- pouvaient être réduits en Mn^{2+} , comparons donc l'action de deux réducteurs.

Réactions rapides et lentes: Réduction de MnO_4^-

cf Hachette-TS, p230

Nous mettons en évidence ici deux cinétiques très différentes d'une réaction thermodynamiquement très favorable. La décoloration de la solution est instantanée dans le sel de Mohr, et très lente dans l'acide oxalique.

Remarque: C'est vraiment long avec l'acide oxalique, n'hésitez pas à concentrer un peu plus qu'indiquer (pour nous c'est presque 1 mol/L). Ne pas le dire, mais cette 2ème réaction est autocatalysée par les ions Mn^{2+} .



La disparition de la couleur est un critère suffisant de notre point de vue pour caractériser le temps que met le système chimique pour atteindre l'équilibre. Ici il correspond à un état pour lequel la concentration en ions permanganate n'est plus suffisante pour qu'on puisse les détecter. Nous voyons que ce temps est mesurable, et variable, donnant ainsi à la réaction un caractère nouveau: la cinétique.

L'évolution temporelle d'un système chimique joue un rôle primordial. Une réaction peut être souhaitée rapide (pour propulser une fusée, pour réduire des coûts de production industriels) ou lente (pour conserver des aliments). Trouver des solutions à ces problématiques est l'objet de cette leçon.

Comment influencer la cinétique?

2 Influence de quelques paramètres expérimentaux

2.1 Approche microscopique: que se passe-t-il lors d'une réaction?

Logiciel micromega pour l'animation microscopique

Une transformation chimique peut avoir lieu lorsque deux réactifs entrent en collision. Toute collision n'est pas forcément réactive, et plusieurs collisions peuvent être nécessaires pour arriver au produit final. Quelques résultats qualitatifs peuvent être soulevés (et à mon avis compréhensibles par des lycéens):

- La cinétique est liée au nombre de chocs efficaces par unité de temps.
- Un important réarrangement atomique des réactifs conduit à une réaction en plusieurs étapes donc plus lente. Cela peut expliquer les vitesses différents dans la manip d'intro.
- La concentration des réactifs est un facteur très intuitif à la vue de cette animation, ce que nous allons observer expérimentalement

2.2 Concentration des réactifs

Hachette TS, p235

En solution : L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevées. L'explication microscopique est directe.

Si l'un des réactifs est solide : L'évolution est d'autant plus rapide que la surface de contact est élevée. Application: broyage des réactifs solides en TP, industrie des métaux comme pour la production de l'acier par exemple.

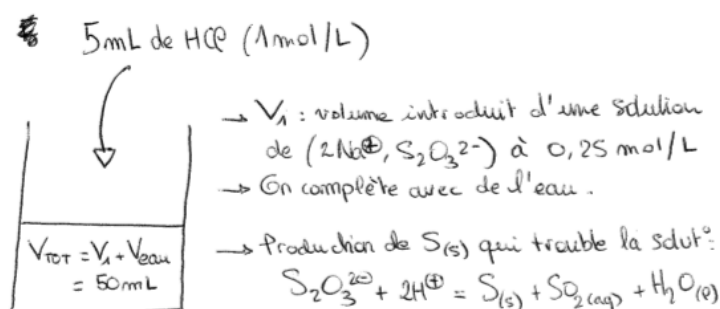
Dismutation des ions thiosulfate

🔍 Belin, TS, p 60

⌚ 20 minutes

Nous observons une réaction formant du soufre solide qui reste en suspension et trouble la solution. On choisit comme temps typique de réaction le moment où une croix dessinée au fond du bécher n'est plus visible, l'expérience étant réalisée pour plusieurs concentrations initiales en thiosulfate de sodium.

- On peut le faire sur le rétro-projecteur!
- La manip est bien décrite dans le Belin et fonctionne telle quelle. Il semblerait que bilan complet est légèrement plus complexe que celui indiqué, il y a éventuellement quelques autres produits en très faible quantité genre H_2S ou SO_2 , d'après wikipédia...
- Les mélanges $V_1 = 10 \text{ mL}$ et 30 mL ont été faits en préparation, les mélanges $V_1 = 20 \text{ mL}$ et 40 mL sont présentés. (Ces deux derniers sont un peu plus rapides, et on ne peut pas lancer en simultanément plus de deux réactions héhé).



2.3 Influence du milieu réactionnel: Solvant et température

L'animation suggère que la cinétique de réaction est étroitement liée au mouvement des molécules réactives. Or, ce mouvement est dû essentiellement à la température, mais aussi au solvant. En effet, si les réactifs sont en solution avant de réagir, c'est qu'ils entretiennent des interactions avec celui-ci, qui sont susceptibles d'évoluer puisque les réactifs se transforment au cours de la réaction. Observons les rôles de T et du solvant sur un exemple de réaction de substitution en chimie organique.

Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Daumarie, p71

La réaction étudiée s'écrit $^t\text{BuCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{BuOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$, c'est une réaction totale prenant environ 20 minutes dans les conditions mises en oeuvre. La formation d'ions permet de faire un suivi cinétique par conductimétrie.

Remarque : Tout est détaillé dans le bouquin, plusieurs manips sont proposés, l'influence de la concentration et la détermination de l'ordre 1 par rapport à $^t\text{BuCl}$ sont aussi possibles. On se limite à étude de la vitesse initiale, assimilée à la pente de la conductivité en début de réaction pour adapter l'expérience à un niveau lycée.



Vitesse initiale de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle

🔍 Daumarie, p 76

⌚ 1 h 30

Cette expérience permet de montrer que la vitesse de réaction est environ multipliée par 2 lorsque T augmente de 10K, et de montrer l'influence de la composition du solvant pour laquelle cette réaction de type SN1 est très sensible.

- Cf le bouquin pour la justification de la méthode. La pente initiale de la conductivité vaut $P(t = 0) = (\Sigma \lambda)k[tBuCl]_0$, avec k la constante de vitesse qui dépend de T et du solvant via l'énergie d'activation de la première étape qui est cinétiquement déterminante.
- Le solvant est un mélange eau/acétone, on compare deux mélanges A et B de composition différente. Se reporter à *Blanchard p 167* pour une explication plus convaincante de l'influence du solvant et le calcul des constantes diélectriques.
- On test 3 températures. L'ambiante, 30 et 40. Réaliser les expériences en faisant croître la température, c'est grave long de refroidir.
- Une acquisition de 3 min avec un point toutes les 10 s suffit.

Remarque sur l'influence du solvant

Même dans le Blanchard la justification n'est pas complète (d'après moi...). En assurant la séparation de la paire d'ion carbocation/chlorure, un solvant bien dissociant stabilise l'intermédiaire réactionnel (le C^+), mais il faut quand même le postulat de Hammond pour s'en sortir. L'état de transition étant proche de l'IR en énergie, celui-ci est aussi abaissé, ce qui baisse l'énergie de transition et diminue finalement la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante.

Température

Une élévation de T diminue le temps de réaction. Il faut retenir l'ODG suivant: le temps est environ divisé par deux si l'on augmente T de 10K.

Applications: Cocotte minute, chauffage à reflux en synthèse organique. Frigo, trempe chimique.

Solvant

Le solvant utilisé influence beaucoup la cinétique. Un compromis doit être trouvé selon les différentes étapes du procédé industriel mis en oeuvre.

On ne pourra pas toujours accélérer une réaction en jouant sur ces paramètres, et quand bien même ce serait le cas, c'est toujours mieux de pouvoir aller encore plus vite. Utiliser moins de réactif et moins chauffer permet de faire des économies d'atomes et d'argent (# chimie verte). Le cas de la température est d'ailleurs plus subtile puisque la température n'est pas uniquement un facteur cinétique, mais aussi thermodynamique. En effet, un équilibre exothermique est déplacé dans le sens -1 si on chauffe, ce qui s'avère assez néfaste sur un rendement de production même si la réaction va super vite. Exemple emblématique de la synthèse de l'ammoniac et du procédé Haber.

Il nous faut une autre technique pour diminuer le temps de réaction.

3 La catalyse

L'espèce chimique qui nous accompagnera tout au long de cette partie est l'eau oxygénée de cette bouteille (montrer la bouteille), à 35% en masse, soit environ 120 L de dioxygène formé par sa décomposition, ce qui est énorme. C'est beaucoup plus concentré que celle de l'usage courant, pour désinfecter ou faire du blanchissement de papiers, dents ou poils (entre 2 et 10 %). La bouteille sort du frigo où elle a été placée pour ralentir cette décomposition, mais heureusement que la réaction reste lente, car sinon aurait une bombe entre les mains. Avant de voir comment accélérer cette réaction par catalyse, définissons la notion de catalyseur.

3.1 Définition et propriétés générales

Hachette TS, p237

Oxydation des ions tartrate par H₂O₂ catalysée par du cobalt

⚡ JFLM 1

⌚ 10 minutes

Cette expérience est à la fois spectaculaire et desmonstrative. La réaction est censée dégager du CO₂ est n'a pas lieu même quand on chauffe. En revanche avec un pointe d'ions Co²⁺, ça décoiffe. Le cobalt, rose "au repos", se transforme est devient vert au cours de la réaction (il est oxydé en CO³⁺), cela montre qu'il est microcospiquement impliqué dans les mécanismes de transformation. A la fin de la réaction la solution redevient rose, montrant ainsi que le catalyseur est restitué!

- Les doses du jflm n'ont pas trop marché la première fois, je suis resté là-dessus: 3,5g de sel de Seignette (tartrate) dans 35 mL d'eau, 5 mL d'eau oxygénée à 35%, une petite spatule de COCl₂ dilué auparavant dans un tout petit peu d'eau. C'est mieux de prendre une grande éprouvette pour pas que ça déborde, quitte à rajouter des ions tartrate pour que ça monte quand même pas loin du bord.
- Je pense qu'il y a quelques cL seulement de CO₂ dégagé, du coup ça sert à rien de faire la manip sous hotte. Le plus dangereux c'est en fait les projections d'eau oxygénée, si jamais vous y allez à la bouteille pour le catalyseur.

Cette expérience amène la définition d'un catalyseur: une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans apparaître dans son bilan global.

Un catalyseur est spécifique d'une réaction, le Ni de Raney marche pour l'hydrogénation d'un alcène mais pas pour une estérification. Un catalyseur est aussi sélectif d'une réaction: le type de palladium utilisé pour l'hydrogénation des alcènes/alcynes conduit à différents produits.

3.2 Différents types de catalyse

Hachette TS, p237

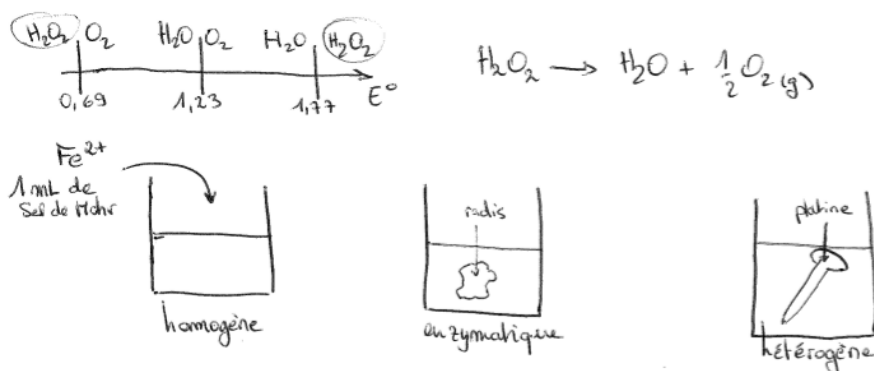
Différentes catalyses de la dismutation de l'eau oxygénée

⚡ JFLM 1, p 76

⌚ 10 minutes

Les trois types de catalyse sont exposés lors de cette expérience. C'est très rapide et ça se voit bien.

- Si on met directement le platine et le radis dans l'eau oxygénée très concentrée (35% , c'est toujours la même) la réaction est assez violente et ça mousse tout de suite sans pour autant que ce soit dangereux, c'est toujours bon à prendre si on est en retard. Avec les ions Fe²⁺ du sel de Mohr (à 10⁻² mol/L), ça vaut le coup de chauffer un petit peu dans un tube, on voit même l'oxydation éphémère en Fe³⁺ (couleur rouge), avant de retrouver le vert pâle, signe que le catalyseur est toujours là, comme dans la manip précédente. Le test de dégagement de O₂ marche bien.
- Il peut être intéressant de diluer environ 5 fois pour être dans une gamme de concentration plus proche de l'usage courant, c'est un peu moins rigolo mais on a bien le temps de voir les bulles se former. Le chauffage est alors nécessaire pour la catalyse homogène.



Définitions:

Un catalyseur est homogène lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les produits. Il est hétérogène dans le cas contraire. Remarque: la réaction est d'autant plus rapide que la concentration/surface est élevée.

Petite synthèse pour les pots catalytiques qui est l'exemple type pour la catalyse hétérogène :

Les moteurs à combustion interne rejettent quelques sous-produits de la combustion air-essence et des hydrocarbures imbrûlés: CO, NO₂. L'idée est de les transformer en gaz moins toxiques (eau, CO₂, diazote). Les gaz d'achappement passent dans une chambre en acier inox dans laquelle est montée une structure en nid d'abeille (augmente la surface de contact!) faite en céramique. La surface de la céramique est recouverte essentiellement d'alumine et d'un métal comme le palladium ou le rhodium, catalysant les réactions d'oxydation (pour CO et hydrocarbures) et de réduction (pour NO₂) des gaz toxiques. Remarque essentielle en lien avec la leçon et qui fait en plus polémique actuellement: On se laisse aller à dire qu'un catalyseur est restitué intact après avoir participé à une réaction chimique. Or tout type de catalyseur s'use (même en catalyse homogène!), ce qui est très bien compris par les organismes vivants qui renouvellent donc leur activité enzymatique. En ce qui concerne les pots catalytiques des voitures, la surface des nids d'abeille se dégrade, et on détecte à présent de plus en plus de traces de rhodium et palladium au bord des routes qui sont combinés à d'autres atomes ce qui montre qu'il s'agit bien de dégradations chimiques et pas physiques dues aux hautes températures ou pression etc... Ces métaux lourds sont très polluants, mais ont vraiment permis de limiter les émissions de trucs sacrément crados!

3.3 Application de l'écriture des mécanismes réactionnels à la catalyse homogène

Chimie PC, Hprépa p661

S'il reste du temps, le mécanisme de l'estérification permet bien de mettre en évidence le rôle du catalyseur H⁺ comme activateur du groupe carboxylique en rendant le carbone électrophile tout en permettant une stabilisation par mésomérie. Bien mettre en valeur la restitution de H⁺ à la fin.

Remarque sur les programmes

L'estérification est explicitement au programme des STL et ST2S, les questions de rendement et quelques aspects techniques sur la synthèse sont mentionnés. Les mécanismes sont au programme de TS sur des exemples simples, celui de l'estérification peut être vu à mon avis mais pas à retenir. **Attention** : Ne pas utiliser les mots "nucléophiles" et "électrophiles" mais "donneurs" et "accepteurs".

4 Conclusion

Nous avons montré que la concentration des réactifs, la température et le solvant utilisé sont des paramètres expérimentaux influençant la cinétique d'une réaction chimique, et nous les avons expliqué en considérant les interactions entre réactifs à l'échelle microscopique.

Le facteur cinétique royal pour optimiser une réaction est la présence d'un catalyseur, puisque celui-ci est économique, sélectif, spécifique et idéalement respectueux de l'environnement.

Le caractère quantitatif d'une réaction, lié à la constante d'équilibre, est un autre enjeu crucial de l'élaboration d'une stratégie chimique qui fera l'objet d'une prochaine leçon.

Le rôle de la lumière dans la cinétique n'a pas été abordé, celle-ci peut prendre part à une transformation chimique au point même d'être indispensable, si bien qu'une branche de la chimie lui est dédiée: la photochimie!

5 Commentaires sur la leçon

Des élèves de lycée n'ont à priori jamais entendu parlé de cinétique d'une réaction, il me semble donc important de faire sentir cette notion en intro. Les programmes ne définissent pas de "vitesse" de réaction, et parlent toujours de "temps de réaction". Ça pose le problème de définir une durée caractéristique. La notion de suivi cinétique fait partie du programme de TS, ainsi que celle de temps de demi-réaction, mais ces notions ne sont à mon avis pas nécessaires pour présenter la leçon sur les facteurs cinétiques. Si le choix d'une durée caractéristique s'impose, autant faire comprendre que ce choix peut être arbitraire du moment qu'il est pratique et permet de comparer des cinétiques de réaction entre elles. Dans la leçon que j'ai présentée, la durée choisie correspond à celle d'un phénomène caractéristique de l'évolution temporelle: disparition d'une couleur, d'une croix, retour au repos, apparition de bulles...

On a envie de dire que la catalyse enzymatique est un cas particulier de catalyse hétérogène, mais d'après ce que j'ai compris c'est plutôt faux. Un catalyseur hétérogène solide fait partie intégrante du milieu réactionnel, puisque soit tous les réactifs, soit un seul, soit seulement une partie d'un réactif, se fixe à la surface (adsorption) dans le but de faciliter une étape du mécanisme. La catalyse hétérogène liquide est aussi possible (cf catalyse par transfert de phase avec des dérivées halogénés). Dans tous les cas il y a bien deux phases dans lesquelles a lieu la réaction. Il faut plus voir un enzyme comme un environnement dans lesquels les réactifs sont orientés préférentiellement pour diminuer l'énergie de l'état de transition. L'enzyme est seulement en train d'héberger la réaction, et ne constitue pas vraiment une phase...Vous avez compris? Moi bof, je demanderai à Raymond.

A toi de jouer!