

LC08 – CINÉTIQUE ET CATALYSE

23 novembre 2016

Thibaut Clarté & Hélène Piot-Durand

Ne ratez pas la mousse!
CONTREPÈTERIE

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Cette leçon s'appelait "Facteurs cinétiques" jusqu'en 2016.

Bibliographie

- *Physique-Chimie TS, spécialité, Hachette* → Utile pour le cours et des expériences simples.
- *Chimie TS, Hachette* → Approche microscopique
- *Physique-Chimie TS spé, nouveau microméga, Hatier* → Utile pour le cours et des expériences simples.
- *JFLM 1* → Expérience des ions tartrate et iodure

Prérequis

- Dosages
- Avancement d'une réaction
- Réactions d'oxydoréduction, acido-basiques

Expériences

- ☞ Dismutation de l'eau oxygénée
- ☞ Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée
- ☞ Oxydation des ions tartrates par l'eau oxygénée catalysée par le cobalt
- ☞ Catalyses de la dismutation de l'eau oxygénée par la catalase, le platine, solution de fer (II) ou (III)

Table des matières

1	Evolution temporelle d'un système chimique	2
1.1	Cinétique chimique	2
1.2	Suivi de l'évolution d'un système chimique	2
2	Facteurs cinétiques	3
2.1	Approche microscopique	3
2.2	Concentration des réactifs	3
2.3	Température	4
3	Catalyse chimique	4
3.1	Catalyseur	4
3.2	Types de catalyse	5
4	Conclusion	6

Introduction

Vous connaissez sans doute l'eau oxygénée en tant qu'antiseptique ou agent de blanchissement. Vous avez peut-être aussi remarqué qu'avec le temps, une bouteille d'eau oxygénée gonfle, et qu'elle possède une date limite d'utilisation. En effet, l'eau oxygénée se décompose selon la réaction suivante : $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(aq) + O_2(g)$.

Dismutation de l'eau oxygénée catalysée par la catalase

On prépare préalablement une boîte de Pétri contenant secrètement un fond de jus de navet, puis on y verse de l'eau oxygénée concentrée (100 volumes). Dégagement de dioxygène.

La dismutation n'est pas au programme de lycée, et on parle donc plutôt de décomposition.

Comme on fait de la science et pas de la magie, on se doute bien que quelque chose a changé par rapport à la bouteille. Pourtant, si on fait le bilan des espèces présentes on constate que ce qui se passe en quelques années dans la bouteille vient de se passer en quelques secondes dans cette boîte de Pétri : toute l'eau oxygénée a été décomposée en eau et dioxygène.

Jusqu'à présent, nous n'avions considéré les réactions chimiques que du point de vue du bilan, c'est-à-dire au passage d'un état initial à un état final caractérisé par un certain avancement. Si on faisait une analogie entre la réaction chimique et un voyage, ce serait comme si nous n'avions considéré que le point de départ (Lyon, par exemple) - et d'arrivée (Paris, par exemple) du voyage sans nous préoccuper du trajet lui-même (en TGV, en passant par les Alpes...). Aujourd'hui, nous allons donc étudier la durée d'une réaction chimique, c'est-à-dire sa cinétique.

1 Evolution temporelle d'un système chimique

1.1 Cinétique chimique

Durée de réaction : Durée nécessaire pour que le système chimique 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 et où l'avancement est maximum.

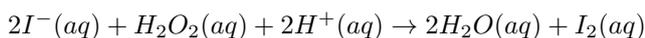
Pour une observation à l'oeil nu, une réaction est dite rapide si elle paraît terminée dès que les réactifs entrent en contact (autrement dit, si elle dure moins d'un dixième de seconde) et lente dans le cas contraire.

La décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente.

1.2 Suivi de l'évolution d'un système chimique

Pour décrire l'évolution d'un système chimique qui est le siège d'une réaction non instantanée, il faut suivre l'augmentation de l'avancement au cours du temps. Plusieurs techniques sont possibles : titrage, conductimétrie, absorbance...

L'expérience proposée, l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée, produit du diiode, seul composé coloré du système chimique considéré :



Nous allons donc en suivre l'évolution grâce à un suivi spectrophotométrique.

Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

🔗 JFLM 1 p274

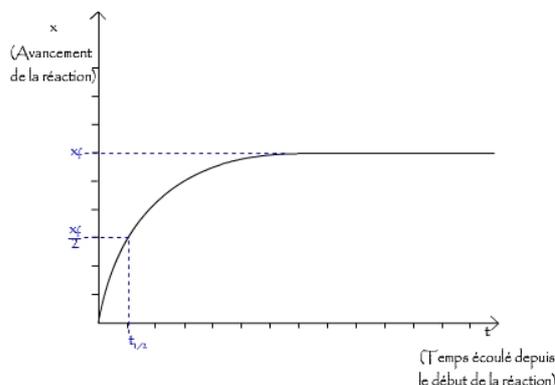
⌚ 10 min

Le but de la manip est de tracer la courbe d'avancement de la réaction en fonction du temps. On utilise un spectro UV-visible. Il faut utiliser 5 mL de KI à 0.2 mol.L^{-1} , 3 mL d'eau, 1 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} , 1 mL d'eau oxygénée à 0.1 mol.L^{-1}

La concentration de KI a été doublée par rapport à celle indiquée par le JFLM 1 afin d'obtenir une réaction plus rapide et un beau palier de fin de réaction. Il faut environ une demi-heure pour l'obtenir.

Grâce à la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon l c$, on peut directement obtenir la concentration du diiode à partir de l'absorbance, et donc l'avancement final de la réaction.

Pour un système évoluant très lentement, il est souvent difficile de savoir à partir de quel moment précis la réaction est terminée (c'est-à-dire celui où l'avancement maximal atteint un palier et devient constant, ici cela revient à considérer un palier d'absorbance). Pour caractériser l'évolution d'un système chimique, on utilise donc le temps de demi-réaction :



Temps de demi-réaction : durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction soit la moitié de l'avancement maximum : autrement dit, $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$.

Il faut faire remarquer que la réaction se termine au bout de plusieurs $t_{1/2}$: le temps de demi-réaction n'est pas la moitié de la durée de réaction !

On a vu comment on pouvait mesurer une durée de réaction, c'est-à-dire notre temps de trajet si on reprend l'analogie. Nous allons donc voir comment il est possible d'influencer cette durée. Pour cela, on va tout d'abord s'intéresser à l'approche microscopique d'une réaction chimique.

2 Facteurs cinétiques

2.1 Approche microscopique

Une transformation chimique macroscopique résulte d'une accumulation de chocs entre des molécules de réactifs conduisant à la formation des molécules de produits. La cinétique est liée au nombre de ces chocs par unité de temps.

Intuitivement, on comprend que pour augmenter ce nombre et donc raccourcir la durée de réaction, on peut :

- avoir plus de molécules de réactifs pour un volume donné \rightarrow concentrations initiales de réactifs plus élevées
- augmenter l'agitation des molécules \rightarrow température du système chimique plus élevée

2.2 Concentration des réactifs

Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

☞ JFLM 1, p274

⊖ X min

Le but de la manip est de tracer la courbe d'avancement de la réaction en fonction du temps de la réaction du 1.2 en divisant par deux les concentrations du réactif en excès et de déterminer le temps de demi-réaction.

Expérience précédente en diminuant la concentration ($[KI] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$) et en laissant toutes les autres données inchangées.

On constate que le temps de demi-réaction est plus long et que l'avancement final est le même, ce qui est conforme aux prévisions.

2.3 Température



Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée

⚡ JFLM 1, p274

⌚ 5 min

Le but de la manip est de tracer la courbe d'avancement de la réaction en fonction du temps de la réaction du 1.2 en ayant préalablement chauffé le milieu réactionnel.

Le temps de demi-réaction est plus court, et l'avancement maximal est le même, comme attendu.

C'est parce que la température est un facteur cinétique qu'en refroidissant un système chimique assez rapidement, ce dernier n'évolue plus et conserve la composition qu'il avait juste avant le refroidissement. Cette technique s'appelle la trempe ; elle permet notamment de suivre l'avancement d'une réaction par titrage.

C'est aussi le principe utilisé pour la conservation des aliments : les réactions chimiques qui les rendent impropres à la consommation sont ralenties par le froid.

En fait, pour reprendre l'analogie de la route, augmenter la concentration des réactifs ou la température revient à avancer plus vite sur la même route (par exemple, prendre le TGV pour faire le trajet Lyon-Paris au lieu de prendre un Intercités)

Ainsi, il est possible d'influencer très simplement la cinétique d'une réaction chimique en augmentant la concentration des réactifs ou la température. Mais ce n'est clairement pas ce qui s'est passé avec la décomposition de l'eau oxygénée. En fait, accélérer une réaction chimique sans trop chauffer ou utiliser des concentrations importantes est précisément l'objectif d'une chimie durable. C'est pourquoi de nombreux procédés chimiques industriels utilisent des catalyseurs.

3 Catalyse chimique

3.1 Catalyseur



Oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée catalysée par le cobalt

⚡ JFLM 1, p278

⌚ 10 min

Le but de la manip est d'expliquer le principe d'un catalyseur. Il faut donc insister sur le fait que la réaction est très lente sans lui, qu'il interagit avec les réactifs et qu'il est régénéré (couleur rose en début et fin de réaction).

- 1 g de sel de Seignette dissous dans 20mL d'eau, porter à ébullition
- Ajouter 10 mL d'eau oxygénée à environ 2 mol.L^{-1} , il ne se passe rien
- Verser cette solution dans une éprouvette de 100 mL placée au centre d'un cristalliseur (1L)
- Ajouter une pointe de spatule de chlorure de cobalt, la solution rosit, puis verdit et mousse abondamment, puis rosit à nouveau.

On peut aussi utiliser cette réaction pour présenter la trempe : il suffit de préparer deux éprouvettes et de placer l'une d'entre elles dans un bain glacé après le début de la réaction.

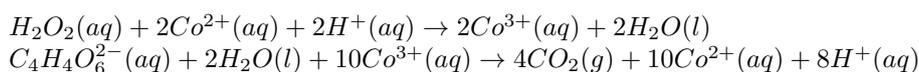
Attention à ne pas mettre trop de catalyseur, ou une concentration d'eau oxygénée trop importante, sinon la réaction devient "un peu nerveuse" d'après JFLM.

Équation de la réaction : $C_4H_4O_6^{2-}(aq) + 5H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 4CO_2(g) + 8H_2O(l)$

Catalyseur : espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci, sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de réaction. Un catalyseur ne modifie pas le rendement de la réaction.

Mode d'action d'un catalyseur : un catalyseur modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits. La réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapides.

Pour la réaction d'oxydation des ions tartrates par l'eau oxygénée, la réaction globale se décompose en deux équations plus rapides où intervient le cobalt :



Pour reprendre l'analogie du trajet à parcourir, le catalyseur est l'équivalent d'un raccourci (par exemple, aller directement de Lyon à Paris plutôt que faire un détour par les Alpes)

3.2 Types de catalyse

Trois types de catalyse différents

⚡ Physique-Chimie TS spé, Hachette, p231 ⌚ 5 min

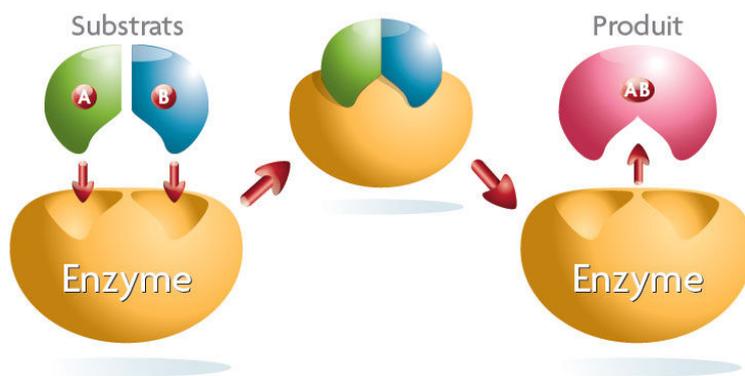
L'objectif est de montrer les différents types de catalyse et notamment celle utilisée au tout début de la leçon.

- Catalyse homogène : eau oxygénée (à 10 mol.L^{-1}) et quelques gouttes de solution de sel de Mohr à 0.5 mol.L^{-1}
- Catalyse hétérogène : eau oxygénée (à 10 mol.L^{-1}) et platine solide (une grande surface et un fil pour montrer la différence d'efficacité)
- Catalyse enzymatique : eau oxygénée (à 10 mol.L^{-1}), rondelle de navet (enzyme : catalase)

Catalyse homogène : catalyseur et réactif se trouvent dans la même phase.

Catalyse hétérogène : catalyseur et réactif ne se trouvent pas dans la même phase. Plus la surface de contact est grande, plus la catalyse est efficace. Intérêt : pouvoir séparer facilement le catalyseur des produits. Inconvénient : moins rapide que la catalyse homogène.

Catalyse enzymatique : les réactions biochimiques sont souvent catalysées par les enzymes, qui sont des protéines sélectives (à cause de leur structure spatiale) et très spécifiques. La salive, par exemple, contient des enzymes (hydrolyse du glucose). Avantages : très rapide, très sélectif. Inconvénients : coûteux, pas toujours possible.



Les molécules trouvent des places complémentaires sur le site actif, ce qui favorise la réaction. Les réactifs doivent avoir la bonne structure pour réagir → spécificité

Chaque enzyme possède des conditions d'activité en termes de température et de pH. Les enzymes utilisées par les organismes vivants sont donc adaptées à ces organismes. Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces, ainsi la

catalase est, à concentration égale et dans des conditions optimales, 10^6 fois plus efficace que les ions fers (III) pour la décomposition de l'eau oxygénée.

En fait, quelques gouttes de catalase étaient présentes dans le b cher de la toute première expérience !

4 Conclusion

On a donc appris aujourd'hui qu'on pouvait considérer une réaction non seulement du point de vue de son bilan mais aussi de celui de son évolution temporelle. On a vu que certaines réactions sont plus rapides que d'autres et qu'il était possible d'influencer la cinétique d'une réaction soit en jouant sur les paramètres expérimentaux comme la concentration des réactifs et la température, soit par l'action de catalyseurs.

Cette nouvelle dimension est particulièrement importante pour l'industrie, qui cherche à réduire les temps de production, mais aussi pour vous puisque pour faire un titrage, il est crucial de choisir une réaction rapide comme réaction titrante.