Cinétique et catalyse

11 juin 2021
Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau :

Bibliographie

✍ , ⟶

Prérequis

- Tableau d'avancement
- Loi de Beer-Lambert
- Mesure d'absorbance

Expériences

- Dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions iodure et influence de T
- Suivi de la réaction de l'érythrosine B avec l'eau de Javel

Table des matières

1 Définitions **2**
1.1 Vitesse de réaction . . . 2
1.2 Temps de demi-réaction . . . 2

2 Facteurs cinétique **3**
2.1 Température . . . 3
2.2 Concentration . . . 3
2.3 Catalyse . . . 4
2.3.1 Définitions . . . 4
2.3.2 Exemples pratiques . . . 4

3 Méthodes de suivi cinétique **4**
3.1 Méthode chimique . . . 4
3.2 Méthode physique . . . 4

4 Questions et commentaires **5**
4.1 Questions . . . 5
4.2 Commentaires . . . 5

Introduction

Jusqu'à présent en chimie, quand on étudiait des réactions, on cherchait le réactif limitant pour calculer l'avancement maximal et déterminer l'état final. On ne se demandait pas quel temps il fallait pour atteindre cet état final. Toutes les réactions se font-elles à la même vitesse ? Surement pas : une explosion est une réaction très rapide alors que l'eau de Javel se dégrade lentement selon $3\,ClO^- \longrightarrow 2\,Cl^- + {ClO_3}^{2-}$. On a 3 mois pour utiliser un berlingot d'eau de javel. On va s'intéresser aujourd'hui à la vitesse des réaction : c'est la cinétique chimique.

1 Définitions

1.1 Vitesse de réaction

Commençons par un exemple. On va s'intéresser à la variation de la concentration des différentes espèces de la réaction suivante :

$$3\,I^- + H_2O_2 \longrightarrow {I_3}^- + 2\,HO^- \tag{1.1}$$

Au cours de la réaction, les concentrations en espèces varient. Par exemple, pour une mole d'eau oxygénée H_2O_2 consommés, 3 moles d'ions I^- sont consommées. Les ions iodures sont ainsi consommés trois fois plus rapidement que l'eau oxygénée.

Vitesse d'apparition et de disparition : On définit la **vitesse volumique d'apparition** des produits comme :

$$v({I_3}^-) = \frac{\mathrm{d}[{I_3}^-]}{\mathrm{d}t} \quad \text{et} \quad v(HO^-) = \frac{\mathrm{d}[HO^-]}{\mathrm{d}t} \tag{1.2}$$

Ces vitesses exprimées en mol/L/s représentent la vitesse d'augmentation de la concentration des espèces. Or, on sait que pour une mole d'ions ${I_3}^-$ formés on forme deux moles d'ions hydroxydes. Ainsi :

$$v(HO^-) = 2 \times v({I_3}^-) \tag{1.3}$$

La quantité de ${I_3}^-$ et de HO^- augmentent au cours du temps, ces vitesses sont donc positives.

Pour s'intéresser à l'évolution de la concentration en réactifs on va s'intéresser à :

$$v(H_2O_2) = \frac{\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} \quad \text{et} \quad v(I^-) = \frac{\mathrm{d}[I^-]}{\mathrm{d}t} \tag{1.4}$$

La quantité de réactifs diminuant au cours du temps ces quantités sont négatives, on définit donc la **vitesse volumique de disparition** comme :

$$v(H_2O_2) = -\frac{\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} \quad \text{et} \quad v(I^-) = -\frac{\mathrm{d}[I^-]}{\mathrm{d}t} \tag{1.5}$$

De même, on a :

$$v(I^-) = 3 \times v(H_2O_2) \tag{1.6}$$

Il faut bien voir ici que la stœchiométrie est donc importante !

↓ *On va définir un critère graphique permettant de comparer la cinétique de différentes réactions entre elles.*

1.2 Temps de demi-réaction

On définit le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ comme le temps au bout duquel on atteint la moitié de l'avancement final de la réaction :

$$\xi(t = t_{1/2}) = \xi_f/2 \tag{1.7}$$

Pourquoi déterminer le temps de demi-réaction et pas le temps de réaction tout court ? Car ce n'est pas si simple de déterminer quand la réaction est finie. Illustrons cela graphiquement :

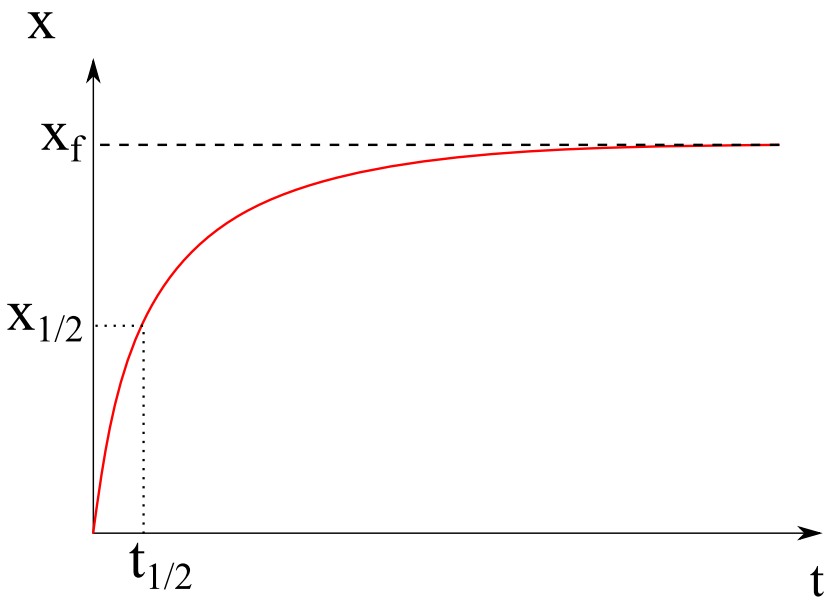

Fig. 1 : Schéma explicatif du temps de demi réaction

Maintenant que l'on a vu comment appréhender la vitesse d'une réaction, nous allons voir ce qui peut l'influencer.

2 Facteurs cinétique

2.1 Température

La température est un facteur qui influence la vitesse de la réaction : on met les restes de repas au frigo pour les conserver et on fait chauffer l'eau des pâtes pour les cuire.

Dismutation de l'eau oxygénée
Dans deux tubes à essai on introduit quelques millilitres d'eau oxygénée à $C = 0.026\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$. On place un des deux tubes dans un bain d'eau chaude. On verse quelques millilitres de I^- à $C = 0.3\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$. On observe que la réaction est plus rapide quand la température est plus grande.

C'est un phénomène général, augmenter la température augmente toujours la vitesse de réaction. C'est la raison pour laquelle on met les aliments aux réfrigérateurs (pour ralentir leur décomposition) ou qu'on chauffe l'eau des pâtes.

Interprétation physique En augmentant la température, on augmente l'agitation des molécules et donc la probabilités de chocs entre deux réactifs.

En ordre de grandeur, une augmentation de 10 °C correspond à une réaction 2 fois plus rapide.

On comprend que pour une synthèse industrielle il y a compromis entre augmentation de la température pour améliorer la cinétique et coût énergétique de l'augmentation de la température.

La cuisson des pâtes est une réaction d'hydratation que l'on accélère en mettant les pâtes dans de l'eau bouillante. Si on laisse un aliment trop longtemps au frigo, il finit quand même par moisir, la réaction se fait quand même, mais lentement.

2.2 Concentration

Dismutation de l'eau oxygénée
Dans 3 tubes à essai, on introduit quelques millilitres d'eau oxygénée.

On verse quelques millilitres (même quantité) simultanément dans les tubes à essai du I^- ($C_1 = 0.30\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}, C_2 =$

$0.18\,\mathrm{mol\,L^{-1}}, C_3 = 0.06\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$).
On observe que la réaction est plus rapide quand la concentration est plus grande.

De manière générale, quand on augmente la concentration des réactifs, on augmente la probabilité de choc entre les réactifs et ainsi la vitesse de réaction, ce n'est pas tout le temps vrai, on le verra dans un prochain cours.

Interprétation physique S'il y a plus de réactifs par unité de volume, c'est plus facile de les faire se rencontrer et d'arriver à une réaction.

2.3 Catalyse

2.3.1 Définitions

Observation expérimentale Lorsque l'on place du fer(III) dans de l'eau oxygénée, on observe que la réaction de dismutation se fait très vite alors qu'elle est autrement très lente. La réaction qui se produit a pour bilan

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 \tag{2.1}$$

Cependant on ne voit pas apparaître le fer(III) dans le bilan, il a pourtant un rôle dans la réaction :

$$\begin{aligned} 2\,H_2O_2 + Fe^{3+} &\longrightarrow H_2O_2 + O_2 + 2\,H^+ + Fe^{2+} \\ &\longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + Fe^{3+} \end{aligned}$$

Il y a donc bien le même bilan total mais on fait également réagir le fer et on le reforme. Les ions fer(III) sont un *catalyseur* ils accélèrent la réaction sans apparaître dans l'équation bilan.

2.3.2 Exemples pratiques

Programme

Il est important d'insister sur l'importance de la catalyse dans l'industrie ou les systèmes biologiques.

Catalyse homogène C'est l'expérience qu'on vient de faire, les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase.

Catalyse hétérogène On peut faire la manip avec un morceau de platine dans l'eau oxygénée. Catalyseurs et réactifs ne sont pas dans la même phase.

Catalyse enzymatique C'est un cas particulier de catalyse homogène, la catalyse se fait par une enzyme. On peut l'illustrer avec l'eau oxygénée et un morceau de navet. L'enzyme en jeu est la catalase

La catalyse est un peu partout, dans la production d'ammoniac par exemple. La catalyse hétérogène permet de séparer le catalyseur du milieu. La transcription de l'ADN est catalysée par des enzymes (ARN polymérase).
La température et la concentration ne sont pas des catalyseurs, ce sont des facteurs physiques.

3 Méthodes de suivi cinétique

3.1 Méthode chimique

Il s'agit de déterminer la composition du système à un instant t par une méthode chimique donc une transformation. Par exemple par dosage, titrage ou CCM. Ces méthodes ne sont pas instantanées ainsi il faut souvent les associer à une *trempe* (on refroidit le milieu). Ce sont également des méthodes destructives (on doit prélever un échantillon). Pour ces raisons on préfère souvent en pratique réaliser des suivis cinétique à l'aide de méthodes physiques.

3.2 Méthode physique

On suit l'évolution d'une grandeur physique du système : le pH, la conductivité ou encore l'absorbance. C'est ce dernier cas que l'on va étudier maintenant en faisant le suivi cinétique de la réaction de l'érythrosine B avec l'eau oxygénée.

Réaction de l'éruthrosine B avec l'eau oxygénée
On fait le suivi cinétique de l'absorbance avec un spectro qui trace la courbe tout seul. On dérive pour voir l'évolution de la vitesse, en donner un ordre de grandeur. On détermine également graphiquement le temps de demi-réaction.

Conclusion

Aujourd'hui nous avons donc commencé à caractériser la vitesse des réactions chimiques. On a vu que ces vitesses pouvaient se comparer à l'aide du temps de demi-réaction. Ensuite on s'est intéressé aux facteurs influençant cette vitesse comme la température, la concentration et la catalyse. Ceci joue un rôle essentiel autant à l'échelle biologique qu'à l'échelle industrielle. Enfin nous avons vu qu'un suivi spectrophotométrique nous permettait d'accéder simplement à la cinétique d'une réaction.

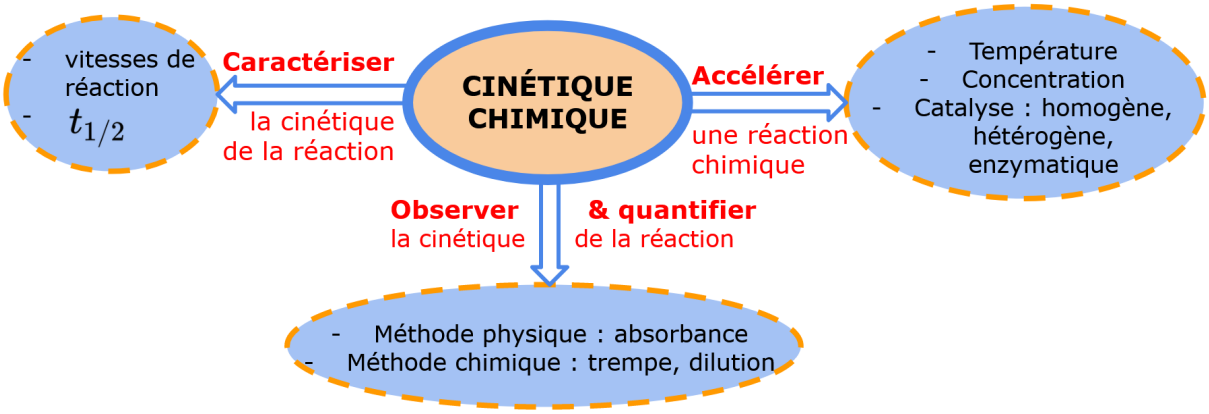

Fig. 2 : Carte mentale

La prochaine fois on s'intéressera à des réactions particulières, les réactions d'ordre 1, et on verra qu'elles ont la même cinétique que des réactions que vous connaissez : les réactions nucléaires...

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-