

LC07 CINÉTIQUE ET CATALYSE

30 mai 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Extraits du programme (TS)

Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse
Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique.

Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps.

Temps de demi-réaction.
Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.

Déterminer un temps de demi-réaction.

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur. Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.

Extraits du programme (1ere STL-SPCL)

Facteurs cinétiques. Énergie d'activation d'une réaction. Catalyse homogène et hétérogène.

Effectuer expérimentalement le suivi temporel d'une synthèse chimique. Décrire l'évolution de l'énergie d'un système à l'aide d'un profil réactionnel. Proposer un protocole pour mettre en évidence les facteurs d'influence lors d'une catalyse homogène ou lors d'une catalyse hétérogène. Interpréter, au niveau microscopique, l'évolution de la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration, de la température, et de la présence de catalyseur. Comparer des vitesses de réaction dans différents solvants et discuter du rôle du solvant. Réaliser une synthèse mettant en oeuvre une catalyse dans le cadre de la chimie biomimétique.

Extraits du programme (T STL)

Profils réactionnels.

Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes.

Bibliographie

Chimie, édition Belin, programme TS 2012

Physique-Chimie TS, édition Hachette, Collection Dulaurans-Durupthy p.90

Prérequis

- Avancement et tableau d'avancement
- Loi de Beer-Lambert
- Dosages
- Oxydo-réduction

Expériences



Table des matières

1 Cinétique des réactions chimiques	3
1.1 Vitesses de réactions	3
1.2 Temps de demi-réaction	3
1.3 Facteurs cinétiques	3
2 Catalyses	4
2.1 Définition	4
2.2 Les différents types de catalyseur	4
3 Suivi cinétique d'une réaction	5
3.1 Méthodes physiques	5
3.2 Méthode chimique	5

Introduction

On s'est déjà intéressé aux équilibres chimiques, par exemple à l'aide de tableau d'avancements. Néanmoins, on se s'est pas demandé à quelle vitesse les réactions ont, ce qui sera l'objet de cette leçon.

1 Cinétique des réactions chimiques

1.1 Vitesses de réactions

La cinétique d'une réaction peut être cruciale : pour faire gonfler un airbag, on veut une réaction rapide $2NaN_3(s) \rightarrow 2Na + 3N_{2(g)}$ mais pour ce qui est de la dégradation des aliments, on préfère que ce soit lent.



Mise en évidence du caractère lent ou rapide d'une réaction

On fait précipiter de l'hydroxyde de Fer II et on oxyde des ions iodures par les ions peroxydisulfate. On note la différence de vitesse entre les deux réactions.

Définitions :

- Une réaction rapide est une réaction qui se fait de manière instantanée à l'échelle humaine (l'oeil ne suit pas)
- Une réaction lente atteint son état final après plus de plusieurs secondes. La réaction (si elle est visible), peut être vue à l'oeil humain

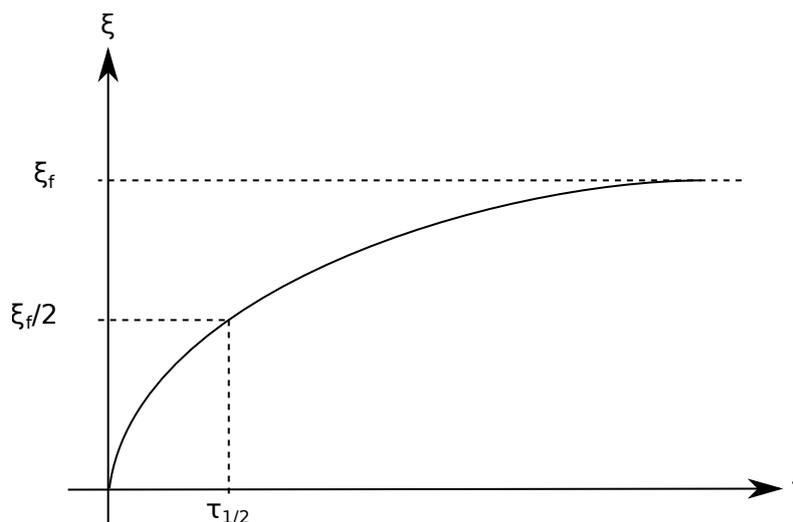


Cette caractérisation est quand même très floue... ce serait bien d'avoir quelque chose de plus rigoureux!

1.2 Temps de demi-réaction

Afin de caractériser un peu mieux la cinétique d'une réaction, on définit le temps de demi-vie :

Définition : Le temps de demi-vie correspond au temps que met la réaction à atteindre un avancement égale à la moitié de l'avancement final.



1.3 Facteurs cinétiques

Définition : un facteur cinétique est un facteur qui influence la vitesse de la réaction.

- **La température :** Afin de déterminer l'influence de la température, faisons une expérience :



2 tubes à essais content du I^- à 2 températures différentes. On met du $S_2O_8^{2-}$ (peroxydisulfate de potassium) au même moment et on observe.

L'augmentation de la température a donc l'air d'augmenter la vitesse de la réaction. Et en fait ceci est toujours vrai! C'est pour cela qu'on met les aliments au frigo : on ralentit grandement la dégradation des aliments. Un ordre de grandeur qui peut être donné rapidement c'est : + 10 degrés \Rightarrow réaction 2 fois plus rapides.



• **La concentration des espèces :**

2 tubes à essais content du I^- à 2 concentrations identiques. On met du $S_2O_8^{2-}$ (peroxydisulfate de potassium) au même moment à deux concentrations différentes et on observe.

L'augmentation de concentrations des réactifs augmente donc la vitesse de réaction. C'est un résultat général qu'il faut garder en tête.

- Dans certaines réactions, l'éclairement peut aussi jouer un rôle.

↓ On a pas essayé de modifier la composition de notre système pour l'instant. On va donc voir qu'il existe encore une méthode pour accélérer les réactions : utiliser des catalyseurs.

2 Catalyses

2.1 Définition

Définition : un catalyseur est une espèce chimique n'intervenant pas dans l'équation de réaction mais l'accélérateur quand même.

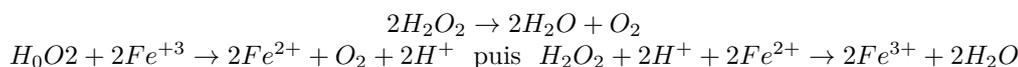
Influence sur le profil réactionnel.

2.2 Les différents types de catalyseur

- **Catalyse homogène :** le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.



La dismutation de l'eau oxygénée. Lente sans Fe^{3+} , rapide avec. On peut mettre en évidence que les ions Fe^{3+} sont bien présents avec de la soude



<https://www.youtube.com/watch?v=cZkG4Rm64Yk>

- **Catalyse hétérogène :** le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. Ce qui va permettre d'être au catalyseur plus ou moins performant est la surface de contact entre les deux phases.

Exemple : les pots catalytiques : grille installée en sortie des pots d'échappement des moteurs à combustion. Le pot catalytique améliore la vitesse de transformation du CO , NO_x , H_nC_m en gaz inoffensifs. (vidéo?) Des nanoparticules d'or catalysent par exemple la réaction $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_2 + H_{2(g)}$

- **Catalyse enzymatique :** Une enzyme est une macro-molécule organique. Les réactifs s'insèrent sur un site de l'enzyme et sont ensuite libérés sous forme de produits.

Exemple : l'apport en sucre pour le corps peut se révéler complexe car il doit être extrait de grosses molécules. Normalement, ces réactions doivent se réaliser à haute température mais la température du corps est fixée. La réaction est en fait catalysée par un enzyme.

Exemple pour l'eau oxygénée : https://www.youtube.com/watch?v=fHm_Qs3x_VQ

↓ C'est bien beau tout ça mais on suit comment la réaction, pour par exemple remonter au temps de demi réaction que l'on a introduit plus tôt ?

3 Suivi cinétique d'une réaction

3.1 Méthodes physiques

<https://www.youtube.com/watch?v=WudNVc2e0S4>

On remonte à une concentration en utilisant les propriétés physiques de la solution. On peut utiliser la conductivité ou la spectroscopie par exemple :



E127 étant la seule espèce colorée entre les trois, on peut suivre l'évolution de la concentration par spectrophotométrie. On rappelle la loi de Beer-Lambert :

$$A = k[E127]$$



Suivi cinétique de l'erythrosine B (E127)

↗ Lurin et Grüber p132-140

⊖ 2 min

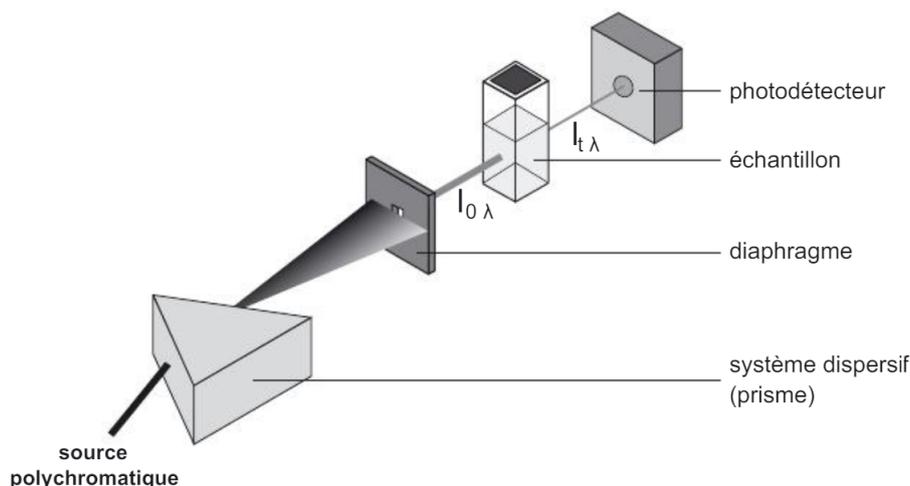
Matériel : eau de Javel de concentration en ion hypochlorite connue environ $10^{-1}M$, solution d'E127 de concentration environ $10^{-6}M$, chrono, cuve et pipette.

Deux possibilités :

- Verser rapidement un volume d'eau de Jave l depuis un bécher contenant un volume précis d'E127 : on perd en précision sur la quantité de matière initiale de ClO^- mais on gagne en rapidité pour avoir des mesures d'absorbance le plus tôt possible
- On verse moins rapidement l'E127 avec une pipette : on perd en rapidité mais on gagne en précision.

On homogénéise le plus rapidement possible et on verse dans le cuve.

Faire le blanc avec de l'eau de Javel



Et hop on remonte au temps de demi-vie.

3.2 Méthode chimique

On connaît une technique afin de déterminer une concentration : les dosages. Il faut donc réussir à arrêter la réaction au moment voulu. Pour ce faire, on réalise une **trempe** : on refroidit brutalement la solution pour en diminuer drastiquement la vitesse. On dose ensuite l'espèce d'intérêt.

Questions

Approximations classiques d'établissement de lois cinétiques (AEQS, ECD, Hammond) ?

Sabatier (Prix Nobel 1912) ?

Yves Chauvin (Prix Nobel 2005) ?

Beaucoup de questions sur la cinétique homogène : acte élémentaire, différents types de mécanismes, Van't Ho, Arrhénius, retrouver un ordre de réaction.

Profil énergétique de la réaction ?

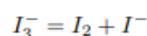
Différence entre x_{max} et x_f ?

Catalyse Mickaëlis Menten ?

Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique ?

Catalyse de la synthèse de l'ammoniac ? Procédé Haber (1909) : synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène catalysée par du fer.

Pourquoi l'ion I_3^- est-il coloré ? En fait, dismutation :



La couleur est en fait due à la présence de I_2 .

Différence entre x_f et x_{max} ? x_f est observé expérimentalement et x_{max} est théorique.

Est-ce que le temps de demi-réaction diminue toujours quand on augmente la concentration en réactif ? Non, ça marche seulement pour le réactif en excès. Si on modifie la concentration en un réactif limitant alors on modifie aussi x_{max} .

Comment démontrer l'influence de la température de manière théorique ? Démonstration de la loi d'Arrhénius

Comment est déterminée l'énergie d'activation ?

Que se passe-t-il au niveau microscopique quand on ajoute un catalyseur ?

Quels sont les deux types de mécanismes qu'on peut étudier en cinétique ? Par stade et en chaîne.

Quelques réponses :

- Paul Sabatier, chimiste français, prix nobel 1912 "pour sa méthode d'hydrogénation des composés organiques en présence de métaux finement divisés, ce qui a permis de faire progresser considérablement la chimie organique dans les dernières années"
- En 2005, Yves Chauvin "pour leurs travaux sur le développement de la méthode de la métathèse en synthèse organique"
- x_f c'est pas toujours x_{max}
- Catalyse de Mickaëlis Menten : https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_de_Michaelis-Menten
- Contrôle thermo vs cinétique : température et temps de réaction

Remarques

-