

LC8-CINÉTIQUE ET CATALYSE (LYCÉE)

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MPSI

Bibliographie

↗ *Chimie Tout-en-un MPSI, Fosset*

→ Base principale

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

👤 Mesures de pH diverses

👤 Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Evolution temporelle d'un système chimique	2
1.1	Vitesse de réaction	2
1.2	Temps de demi-réaction	2
2	Facteurs cinétiques	3
2.1	Température	3
2.2	Concentration en réactifs	4
2.3	Catalyse	4
3	Suivis cinétiques	5
3.1	Méthodes physiques	5
3.2	Méthodes chimiques (en ouverture si plus de temps)	6
4	Conclusion	6

Introduction

Intérêts de la cinétique : gonfler un airbag ça doit être rapide, la dégradation (oxydation) un aliment ça doit être lent.

1 Evolution temporelle d'un système chimique

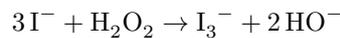
1.1 Vitesse de réaction



Mise en évidence des différences de vitesses de réaction

On fait précipiter de l'hydroxyde de Fer II et on oxyde des ions iodures par les ions peroxydisulfate (réactions qu'on peut suivre par colorimétrie). On note la différence de vitesse entre les deux réactions. (bon à voir on a déjà pleins de manips).

Exemple le l'oxydation des ions iodure : la couleur change car la composition du système évolue. L'équation de la réaction est donnée par



Pour chaque mole de H_2O_2 consommée, 3 moles de I^- sont consommées. Les concentrations des différentes espèces varient donc au cours de la réaction, et celle de I^- diminue 3 fois plus vite que celle de H_2O_2 .

On définit la vitesse volumique d'apparition des produits comme

$$v_a(\text{I}_3^-) = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt}, \quad v_a(\text{HO}^-) = \frac{d[\text{HO}^-]}{dt}$$

en $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$: c'est la vitesse à laquelle les espèces apparaissent. Ces vitesses sont positives puisque les concentrations des produits augmentent au cours du temps. Avec le même raisonnement que précédemment on remarque que $v_a(\text{HO}^-) = 2v_a(\text{I}_3^-)$.

De même on peut définir la vitesse volumique de disparition des réactifs :

$$v_d(\text{I}^-) = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt}, \quad v_d(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

qui sont elles aussi positives car les concentrations des produits diminuent au cours du temps (j'sp c quoi le changement de couleur mais faire le parallèle avec l'expérience je pense). Comme on l'a dit au début

$$v_d(\text{I}^-) = 3v_d(\text{H}_2\text{O}_2)$$

↓
Définies ainsi les vitesse d'apparition ou de disparition dépendent de manière évidente de la stoechiométrie de la réaction et de la réaction elle-même. Il nous faut définir un critère qui permettra de comparer différentes réactions.

1.2 Temps de demi-réaction

On définit le temps de demi-réaction comme le temps au bout duquel on atteint la moitié de l'avancement final de la réaction :

$$\xi(t = t_{1/2}) = \frac{\xi_{max}}{2}$$

On utilise la moitié de l'avancement final car la fin de la réaction peut être difficile à définir (cas d'une croissance en $(1-\exp())$ comme sur le schéma). Attention, l'avancement final n'est pas forcément l'avancement maximal (disparition d'un des réactifs par ex), ce n'est le cas que si la réaction atteint l'équilibre à l'état final.

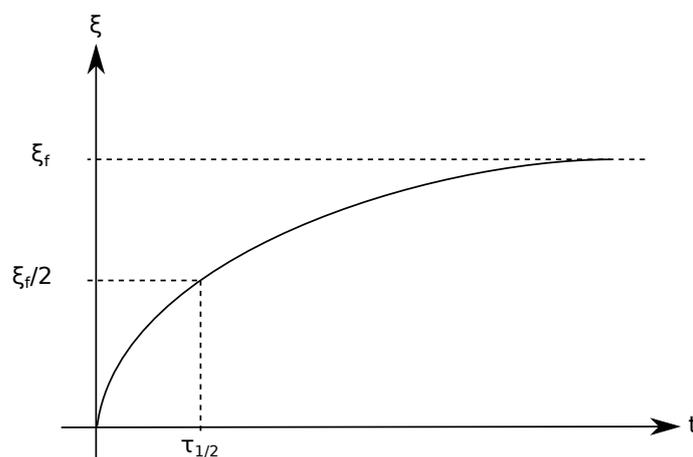


FIGURE 1 – refaire au tableau

↓ Comment jouer sur ça ?

2 Facteurs cinétiques

Une réaction, lente dans certaines conditions, peut s'avérer rapide dans d'autres. En effet, il existe de nombreux paramètres appelés **facteurs cinétiques** qui permettent de modifier l'évolution temporelle d'une réaction chimique.

2.1 Température

Le premier que nous allons voir est la température. La règle à retenir est la suivante, plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la réaction sera rapide. Pour mettre en évidence ce phénomène, on peut réaliser une petite expérience :



Bouteille bleue chauffée

🚩 Sarrazin p180



Attention à bien la présenter, la réaction est complexe mais il faut la simplifier au max sans dire de trucs faux (et éviter de parler de catalyseur à ce stade). Mais bon elle est quand même bcp plus stylée que les autres. On peut faire la bouteille rouge sinon, elle est moins connue.

On voit donc bien que lorsque le ballon est chauffé, la réaction est bien plus rapide. C'est une illustration du cas général.

Mais comment cela peut-il s'expliquer avec les mains. Pour que la réaction ait lieu à l'échelle microscopique, les différentes molécules doivent entrer en contact. Or plus la température du milieu réactionnel est grande, plus les molécules sont agitées. Qui dit molécules plus agitées, dit une probabilité plus fréquente de se rentrer dedans et donc une réaction qui a lieu globalement plus rapidement. (exemple de la foule : une foule en panique tout le monde se rentre dedans, une foule calme on a bcp moins de chocs).

Pour avoir un ordre de grandeur, on dit qu'en général une augmentation de 10 degrés double la vitesse de la réaction. On comprend alors bien que c'est un paramètre incontournable si l'on veut contrôler la vitesse d'une réaction ! (anecdote des pâtes)

2.2 Concentration en réactifs

Un autre paramètre très important est la concentration en réactifs dans le milieu réactionnel. Si l'on reprend le raisonnement microscopique précédent, plus une foule est dense, plus l'on va avoir des collisions fréquentes. Dans le milieu réactionnel c'est pareil, plus les molécules sont nombreuses par unité de volume, plus on aura des collisions fréquentes et donc plus on aura une vitesse de réaction élevée. Vérifions cela :



Bouteille bleue concentrée

☞ Sarrazin p180



Même délire mais avec deux bouteilles de concentrations différentes. On peut même faire une avec la bouteille bleue et une avec la bouteille rouge. Comme on veut.

Encore une fois, cette expérience témoigne d'un fait général que vous devez retenir.

↓ *Ok c'est facile de faire varier la température et la concentration en réactifs mais c'est pas très chimie durable-friendly tout ça*

2.3 Catalyse

Une troisième possibilité est d'ajouter un composé supplémentaire dans le milieu réactionnel : un catalyseur. Un catalyseur c'est une espèce chimique ajoutée au milieu réactionnel, qui n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction mais qui permet d'augmenter sa vitesse globale. Il existe alors trois principaux types de catalyses : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique.

Catalyse homogène On dit qu'une catalyse est homogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase, puisqu'ils forment alors un mélange homogène. Prenons un exemple.

En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène (qui sert à décolorer les cheveux ou blanchir les dents) n'est pas stable. Il se décompose (ou dismute en fonction des pré-requis) selon la réaction suivante :



Le problème (bon c'est pas vraiment un pb) c'est que cette réaction est très lente ! Si on veut l'accélérer on peut avoir recours à un catalyseur : l'ion fer III.



Catalyse homogène de dismutation

☞ Mesplède



Rien de spécial à signaler. Mais préparer un bain de glace ! il se passe que dalle quand l'eau oxygénée est froide mais ça part à fond dès que ça se réchauffe.

Ça peut paraître bizarre : comment le fer peut-il avoir un effet s'il n'apparaît même pas dans le bilan ? En fait on peut décomposer le bilan en deux sous-réactions qui font intervenir le fer :



Ce n'est donc pas que le catalyseur n'intervient pas dans le mécanisme, c'est juste qu'il est régénéré et donc n'apparaît pas dans le bilan. On comprend alors bien l'intérêt écologique d'un tel composé.

↓ *Ok mais industriellement c'est chiant, j'en veux pas de mon catalyseur à la fin!*

Catalyse hétérogène C'est l'avantage de la catalyse hétérogène ! Dans une catalyse hétérogène, les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes. Par exemple, on utilise un catalyseur solide. Il est alors simple de les séparer en fin de réaction, il suffit de filtrer. Pour illustrer ça, on peut reprendre l'exemple précédent mais cette fois, on trempe un fil de platine au lieu d'ajouter des ions fer III :



Catalyse hétérogène de dismutation



Bah pareil, avec une électrode de platine, moins spectaculaire

Hop à la fin j'ai le même bilan que toute à l'heure sauf que j'ai pas des ions fer III parasites dans ma solution finale. Un autre exemple de catalyse hétérogène est celle des pots catalytiques qui permet d'accélérer la transformation des gaz toxiques en gaz inoffensifs dans les pots d'échappement grâce à une grille métallique (permet de montrer un exemple gaz/solide).

Mais bon c'est pas si magique que ça non plus. Souvent les catalyses hétérogènes requièrent des conditions rudes en termes de température et de pH, hostiles à la synthèse organique.

↓ *pas d'idée*

Catalyse enzymatique La catalyse enzymatique est un type particulier de catalyse homogène. Une enzyme est une macromolécule organique qui présente des sites appelés sites actifs dans lesquels les réactifs vont pouvoir réagir de manière cinétiquement favorisée. La grande force de la catalyse enzymatique est qu'elle est très spécifique. En effet, les sites actifs ne sont compatibles, de par leur forme qu'à certaines molécules.

Dans notre corps, la catalyse enzymatique a lieu en permanence, que ce soit pour l'ouverture des brins d'ADN, dans les voies métaboliques, etc... Basiquement si vous avez déjà vu en SVT une molécule qui se termine par un suffixe -ase eh bien c'est une enzyme. Toutefois c'est une technique compliquée à mettre en place à grande échelle industrielle car les enzymes ne sont compatibles qu'avec des conditions physiologiques très précises.

↓ *Ok tout ça c'est joli mais pas très quantitatif, comment on fait pour mesurer une vitesse de réaction concrètement ?*

3 Suivis cinétiques

3.1 Méthodes physiques

On peut suivre l'avancement d'une réaction au cours du temps en regardant l'évolution d'une de ses propriétés physiques. Comme on l'a déjà vu au cours de l'année, de nombreuses propriétés physiques d'une solution sont directement reliées à la concentration et donc à l'avancement volumique de réaction. On peut par exemple citer, la conductivité ou encore l'absorbance. C'est cette dernière que je vous propose d'utiliser pour étudier la cinétique de la décoloration de l'érythrosine par l'eau de javel :



Suivi cinétique

✎ Gruber Martinand-Lurin p131

⊖

On a une longueur d'onde d'absorption maximale à 527 nm. On ne fait qu'un seul suivi donc pas besoin de doser et on ne fait qu'une seule solution de javel. On en déduit un temps de demi-réaction à partir du premier point pris. Là on a fait avec de l'eau de javel à 5% on a fait 10 mL et 10 mL.

3.2 Méthodes chimiques (en ouverture si plus de temps)

Une autre méthode pour suivre un avancement, et donc une quantité de matière dans le milieu réactionnel à un instant donné, c'est d'effectuer un dosage par titrage. On parle alors de méthode chimique de suivi cinétique. Le problème, vous vous en rendez bien compte, c'est que faire un titrage c'est long! Pour répondre à ce problème on utilise alors l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction. L'idée est la suivante : on refroidit fortement le milieu réactionnel avant de faire le titrage afin de diminuer grandement la vitesse de réaction. On parle alors de **trempe chimique**. Un titrage est une méthode de dosage destructive donc il faut prélever des échantillons. Mais alors quel avantage? Eh bien avec les méthodes chimiques on est plus spécifique (exemple de sous-produits parasites qui font de l'absorption) et on accède directement à une concentration, pas besoin d'étalonnage.

4 Conclusion

Ces lois de vitesses, elles sont prévisibles?