Commentaires LC08 : Cinétique et catalyse

10 mai 2019

Lagoin Marc & Ramborghi Thomas

Compléments :

Précision sur la manip principale : Il faut réfléchir à l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu, en premier le limitant à prélever précisément à la pipette jaugée puis en second le réactif en excès qui peut être mesuré à l'éprouvette graduée et introduit d'un coup dans le milieu. On déclenche alors un chronomètre pour déterminer le temps de réaction entre le mélange et l'introduction de la cuve dans le spectro.

Il faut changer les concentration pour avoir une réaction plus rapide pour être sûr d'avoir atteint le temps pour lequel on considère que la manip est terminée.

Il y a une alternative à l'expérience : Suivi de la décoloration du vert de malachite : Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre ! - GIRARD p150. Le problème étant que la poudre de départ est classée CMR. Il faut donc l'avoir en solution. Outre la question de gout entre coloration et décoloration, l'ordre de réaction est plus facile à déterminer dans cette alternative et le jury peut vouloir nous demander de le déterminer même si ce n'est pas le but de le leçon.

Bonne alternative sur la mise en évidence de la catalyse : l'oxydation de l'ion tartrate par le peroxyde d'hydrogène catalysée par le cobalt (II) est très visuelle. Les ions Co^{2+} donnent initialement une couleur rose à la solution. Ces derniers, organisés sous forme de complexe, vont être oxydés en ions Co^{3+} donnant une couleur verte. La solution redevenant rose les ions cobalt sont donc restitués : il s'agit donc bien d'un catalyseur ! Notons que réaction sans utilisation des ions cobalts est thermodynamiquement favorable. C'est la cinétique qui la bloque.

Cette expérience est bien décrite dans le Fosset - Chimie physique expérimentale page 334.
Rôle des concentrations sur la cinétique : Attention aux généralités, la concentration est un facteur cinétique mais elle a un effet différent sur le temps de la réaction si on considère le réactif limitant ou un réactif en excès.

Suggestion de manip complémentaire : Pour un lien encore plus poussé sur l'ensemble de la leçon, on peut faire la manip sans les H^+ et montrer qu'il est un catalyseur.

Différenciation x_f et x_{max} : x_f correspond à l'avancement final obtenu expérimentalement qui l'on attend suffisamment longtemps (un temps infini quoi ...) alors que x_{max} est un avancement théorique où l'on considère que la réaction est totale. Par conséquent, il vaut mieux écrire x_{max} dans le tableau d'avancement.

Retrouver l'ordre de la réaction : Pour cela, il faut lire la leçon LC22 qui est dédié à cette problématique.

Def d'un acte élémentaire : Il s'agit d'une réaction chimique qui décrit les collisions qui se passent réellement au niveau moléculaire. La superposition de tous ces actes élémentaires donne l'équation-bilan de la réaction étudiée. L'équation-bilan d'une réaction fournit un bilan de matière mais ne permet pas de comprendre ce qui se passe au niveau microscopique.

En cinétique chimique, on note l'équation-bilan avec le symbole = et les étapes élémentaires avec une flèche $\longrightarrow$.

Lors de la réaction de l'acide iodhydrique HI avec l'eau oxygénée H_2O_2, on a deux étapes élémentaires successives :

$HI + H_2O_2 \longrightarrow IOH + H_2O$

$IOH + HI \longrightarrow I_2 + H_2O$

ce qui donne l'équation-bilan suivante :

$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O$ (bilan de matière).

Les conditions nécessaires (mais non suffisantes) pour qu'une réaction soit un acte élémentaire sont les suivantes :

- molécularité faible (inférieure à 3) : à l'échelle microscopique, il est quasiment impossible que trois molécules se rencontrent au même point et au même instant. Ainsi, une réaction chimique ne peut faire intervenir qu'un nombre réduit de molécules : une ou deux, voire trois, mais très rarement.

- l'ordre partiel de la vitesse par rapport à chaque réactif i est égal au coefficient stœchiométrique de i.

- peu de réarrangement de structures : une réaction chimique ne peut modifier simultanément qu'un petit nombre de liaisons (une ou deux liaisons). Ainsi, on peut dire qu'un acte élémentaire met en jeu un changement minimal de structure.

- coefficients stœchiométriques entiers : étant donné qu'un acte élémentaire traduit ce qui se passe à l'échelle microscopique, il ne peut qu'avoir des coefficients stœchiométriques entiers.

Toute réaction chimique peut se décomposer en une suite de processus élémentaires.

Détermination de la loi de Van't Hoff : On peut alors utiliser Gibbs Helmoltz (**GH**) pour trouver la loi de (**WH**) :

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T}\right) = \frac{-\Delta_r H}{T^2} \qquad (\mathbf{GH}) \tag{1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln(K^\circ) \quad \underbrace{\Longrightarrow}_{(\mathbf{GH})} \quad \frac{\partial(\ln(K^\circ)}{\partial T} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R\,T^2} \quad (\mathbf{WH}) \tag{2}$$

Cette loi nous permet de connaitre l'évolution de la constante d'équilibre standard avec la température.

Loi d'Arrhenius : La dimension de la constante des vitesse k est telle qu'en exprimant les concentrations des réactifs en $molL^{-1}$, la vitesse soit exprimée en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

k est donné par la loi semi-empirique d'Arrhénius (1889) [1] :

$$k = A\ \exp\left(\frac{-E_a}{R\,T}\right) \tag{3}$$

où

- A est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.
- E_a est une énergie caractéristique.

On peut aussi l'écrire :

$$\frac{d\ ln(k)}{d\ T} = \frac{R_a}{r\ T^2} \tag{4}$$

Hypothèse : E_a [2]. et A indépendants de la température.

Interprétation : On chauffe $\Longrightarrow$ plus d'agitation thermique $\Longrightarrow$ plus de chocs entre les molécules par unité de temps $\Longrightarrow$ réaction plus rapide !

Ordres de grandeur : on entend souvent "T augmente de $10C^\circ$, k est doublé". Ceci est vrai dans beaucoup de cas mais pas tout le temps.
Ce cas correspond à un acte élémentaire ayant une énergie d'activation $E_a \approx 50\ kJmol^{-1}$. En pratique, la plupart des

1. (il l'a trouvé de façon empirique en 1889 . Elle n'a été acceptée que vers 1910. On dit semi-empirique car son origine est empirique mais quelques théories - notamment la théorie des collisions - l'a "démontré")
2. E_a est l'énergie d'activation uniquement si on a affaire à un acte élémentaire

réactions ont des énergie d'activation entre 40 et 130 $kJmol^{-1}$.

Équation de Michaelis-Menten permet de décrire la cinétique d'une réaction catalysée par une enzyme agissant sur un substrat unique pour donner irréversiblement un produit. Elle relie la vitesse stationnaire initiale de la réaction à la concentration initiale en substrat et à des paramètres caractéristiques de l'enzyme.

rappel enzyme : protéine dotée de propriétés catalytiques. Pratiquement toutes les biomolécules capables de catalyser des réactions chimiques dans les cellules sont des enzymes ; certaines biomolécules catalytiques sont cependant constituées d'ARN et sont donc distinctes des enzymes : ce sont les ribozymes.