

LC08 : Cinétique et Catalyse (Lycée)

Mélanie Hunfan & Alexia Barbosa De Lima

« Il sait que de temps en temps, il faut ralentir pour profiter de la vie. » Cars2, Disney

Biblio :

JFLM 1

TermS Hacette

TermS Bordas

Prérequis :

Dosages acide/base et Redox

Equation chimique

Loi de Beer Lambert

Introduction

Avant, on considérait les réactions chimiques comme bilan de matière :

Réactifs -> Produits

EI EF

Ici on va s'intéresser aux chemins possibles entre l'état initial et l'état final

Etude cinétique = Etude temporelle d'une réaction chimique à l'aide de l'évolution d'une grandeur, le plus souvent lié à l'avancement

Important de connaître les vitesses des réactions, que ce soit dans le quotidien, en chimie ou dans l'industrie.

On va distinguer deux types de réactions :

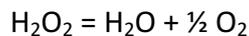
Réaction rapide = instantanée, achevée quand réactifs mis en contact

-> Important pour les dosages

Ex : - HCl + NaOH dosage acide base
- Fe²⁺ + MnO₄⁻ dosage redox

Réaction lente = si un expérimentateur peut apprécier l'évolution à l'œil nu ou à l'aide d'un instrument.

Ex : - quelques années : Décomposition eau oxygénée (Voir étiquette date péremption)



-> Bien pour conservation des produits

- quelques minutes : Réaction de l'eau oxygénée avec les ions iodures (Réaction quantitative)

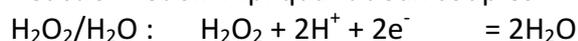
-> Bien pour étude cinétique

=> *C'est ce que l'on va étudier aujourd'hui*

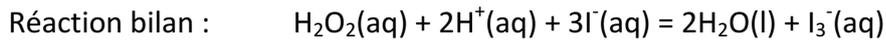
I) Suivi cinétique d'une réaction

1. Réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure

Réaction redox impliquant deux couples



Stœchiométrie des électrons respectée



On se demande comment on peut suivre temporellement cette réaction et tracer l'avancement au cours du temps

Ici présence d'une espèce colorée = spectrophotomètre qui mesure l'absorbance

Dans notre cas, I_3^- est de couleur jaune ambrée et possède un maximum d'absorption à 520nm, on se place à cette longueur d'onde.

Expérience :

Dans un premier bécher, on prépare 5mL d'une solution de iodure de potassium $[\text{KI}] = 0,4$ mol/L, de l'acide sulfurique $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1$ mol/L et 3mL (afin d'avoir ensuite un volume total de 10mL). Dans le second, une solution d'eau oxygénée (péroxyde d'hydrogène) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ mol/L dont on prélève 1mL à la pipette. La réaction commence dès que les réactifs sont mis en contact, donc il faut déterminer et prendre en compte le temps entre la mise en contact et le démarrage du spectro. Le blanc a été réalisé auparavant avec la même cuve contenant du solvant (H_2O)

=> Pendant que l'absorbance s'enregistre, voyons comment on peut exploiter cette donnée et tracer la courbe de l'avancement en fonction du temps.

2. Etude cinétique

On connaît Beer Lambert :

$$A = \varepsilon l [\text{I}_3^-]$$

On voit que $A(t)$ est directement lié à $[\text{I}_3^-](t)$

On veut maintenant relier la concentration à l'avancement

mmol	H_2O_2	2H^+	3I^-	H_2O	I_3^-
El $x = 0$	0,1		1		0
$x(t)$	$0,1 - x(t)$		$1 - 3x(t)$		$x(t)$
EF $x = xf$	$0,1 - xf = 0$		$1 - 3xf = 0,7$		xf

H^+ ne nous intéresse pas

H_2O solvant

On voit que $[\text{I}_3^-](t) = x(t)/V_{\text{tot}}$

On a créé un lien entre $x(t)$ et $A(t)$

On cherche le réactif limitant, on trouve H_2O_2 et donc $xf=0,1$ mmol

$$X(t) = A(t).xf/Af$$

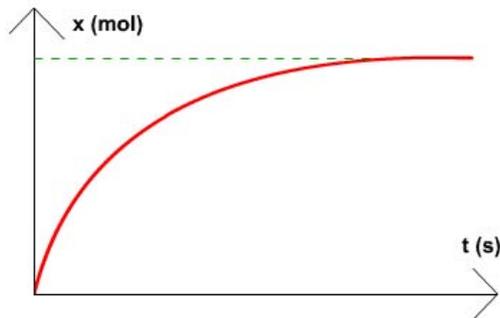
Il suffit à présent de tracer la courbe à partir de la courbe expérimentale obtenue. On ajoute au temps le temps entre le début de la réaction et la mise en marche du spectro, ici 15s.

Mais comment évaluer la vitesse d'une réaction avec une courbe comme celle-ci ?

On introduit une nouvelle notion :

Temps de demi-vie $t_{1/2}$ = temps pour lequel la valeur de l'avancement est égal à la moitié de l'avancement maximal
 Celui-ci va nous permettre d'évaluer et de comparer les différentes réactions et leur cinétique.

On a ici $x(t_{1/2}) = x_f/2 = 0,05 \text{ mmol}$



On trouve pour notre réaction $t_{1/2} = 2 \text{ min}$

On estime que le temps auquel la réaction est considérée comme finie **$t_f = 7t_{1/2}$**

Ici $t_f = 14 \text{ min}$

=> Mais celui-ci est-il figé, ou peut-on jouer sur la vitesse de la réaction ?

II) Différents facteurs cinétiques

Facteur cinétique = paramètre physique capable d'influencer la vitesse d'une transformation chimique.

1. Température :

Premier facteur envisagé et étudié, le plus souvent utilisé pour modifier la durée d'une réaction

Ici, nous avons gardé la même réaction et les mêmes concentrations, en ne changeant que la température :

Température	Froid $\approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$	Ambiant $\approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$	Chaud $\approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$
$t_{1/2}$			

On remarque donc que si la température augmente, le temps de demi réaction diminue et la réaction se fait plus rapidement.

C'est ce qui se passe pour la plupart des réactions réalisées dans industrie, comme pour la synthèse de l'ammoniac

Et pour cela que notre corps augmente sa température quand il est malade, afin de favoriser les réactions dans le corps. Ou encore c'est le principe de l'autocuiseur.

A l'inverse, on peut vouloir refroidir et éviter les réactions, c'est ce qui se passe lorsque l'on met les aliments au frigo, ou pour cela que l'on peut retrouver des momies bien conservées dans la Cordillère des Andes.

C'est aussi utile pour réaliser des trempes, refroidissement brutal du milieu réactionnel, et permettant ensuite de faire des dosages à différents moments de la réaction pour étudier la cinétique, lorsque des paramètres physiques comme l'absorbance ou la conductivité ne sont pas accessibles.

2. Concentration

On va maintenant garder la même température et jouer sur les concentrations d'un des réactifs KI. Comme il n'est pas limitant, on obtient le même x_f et toutes les courbes tendent vers le même maximum.

[KI]	0,1	0,2	0,4
$t_{1/2}$			

C'est par exemple le cas des combustions, qui sont bien plus rapides dans le dioxygène que dans l'air en contenant que 20%.

Il se trouve que parfois nous ne pouvons pas jouer sur ces deux facteurs et on peut alors avoir recours à des catalyseurs.

3. Catalyse

Catalyseur = espèce capable d'accélérer la réaction sans rentrer en compte dans le bilan de matière

Nous allons illustrer cela par une petite expérience. Je vous présente ici trois tubes à essais rempli d'eau oxygénée commerciale.

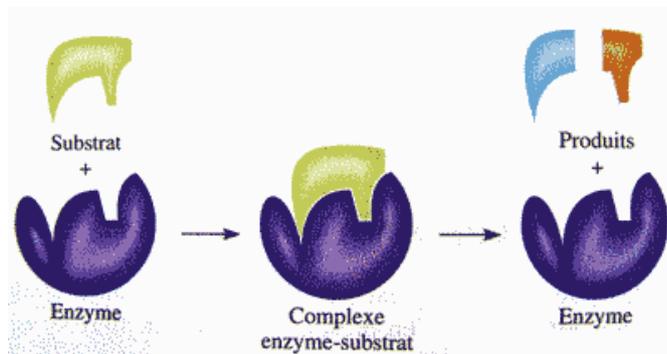
Nous avons dit en introduction que celle-ci se décomposait dans le temps pour former du dioxygène et de l'eau. Nous allons voir si cette réaction peut être accélérée par catalyse.

Expérience :

- 1) Ajout d'une solution de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- 2) Ajout de dioxyde de manganèse solide MnO_2
- 3) Ajout d'un navet réduit en purée

Dans les trois cas on observe un dégagement gazeux plus ou moins vif qui caractérise la formation d'un gaz, ici le dioxygène. On a donc accéléré la réaction de différentes manières

- 1) Catalyse homogène : réactifs et catalyseur sont dans la même phase, le plus souvent liquide
- 2) Catalyse hétérogène : réactifs et catalyseur dans des phases différentes, ici liquide et solide
- 3) Catalyse enzymatique : enzyme (protéine) permet de mettre en contact les réactifs et/ou de former le/les produits



(Schéma fait sur transparent)

Conclusion

Nous avons vu que la cinétique joue un rôle important, que ce soit au quotidien ou dans l'industrie.

On pourra voir une prochaine fois comment suivre une réaction par CCM

D'autres facteurs cinétiques tels que le solvant, le rayonnement, la pression peuvent aussi être pris en compte et utilisés pour accélérer/inhiber des réactions. Certains permettent également une sélectivité