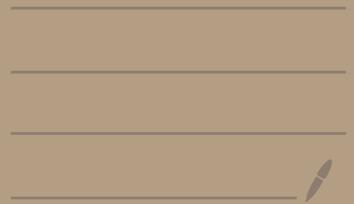


LC08 Cinétique et catalyse.



* Niveau : T^{le} G^{le} - Spé.

* Programme :

2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation

A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique

Cette partie prolonge l'étude de la modélisation macroscopique des transformations chimiques en abordant leurs caractéristiques cinétiques : vitesse volumique de disparition d'un réactif, vitesse volumique d'apparition d'un produit et temps de demi-réaction. La vitesse volumique, dérivée temporelle de la concentration de l'espèce, est privilégiée car elle est indépendante de la taille du système. L'approche expérimentale permet d'éclairer le choix d'un outil de suivi de la transformation, de mettre en évidence les facteurs cinétiques et le rôle d'un catalyseur, de déterminer un temps de demi-réaction et de tester l'existence d'une loi de vitesse. La « vitesse de réaction », dérivée temporelle de l'avancement de réaction, n'est pas au programme.

Les mécanismes réactionnels sont présentés comme des modèles microscopiques élaborés pour rendre compte des caractéristiques cinétiques par l'écriture d'une succession d'actes élémentaires. Les exemples de mécanismes réactionnels sont empruntés à tous les domaines de la chimie.

Les domaines d'application sont variés : santé, alimentation, environnement, synthèses au laboratoire ou dans l'industrie, etc.

Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :

Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction, schémas de Lewis, position dans le tableau périodique, électronégativité, polarité d'une liaison.

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Suivi temporel et modélisation macroscopique Transformations lentes et rapides. Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs. Catalyse, catalyseur.	Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système. Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques. Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales. Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.
Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Temps de demi-réaction.	À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction. Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.
Loi de vitesse d'ordre 1.	Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1. Capacité numérique : À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.
Modélisation microscopique Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.	À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens. Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

* Préférences : [1] MARTINAUD - LURIU " 40 expériences illustrées de chimie générale et organique "

[2] FOSSET " Chimie NPSI Tout-en-un " Demad.

Plan:

I) Caractérisation de la vitesse d'une réaction.

- 1) Approche expérimentale.
- 2) Cinétique chimique.

II) Influencer la vitesse d'une réaction.

- 1) Facteurs cinétiques.
- 2) Catalyse.

Idee: L'important est d'insister sur la différence entre équilibre thermodynamique et cinétique chimique.
Approche expérimentale pour montrer qu'on peut suivre l'évolution de certaines réactions chimiques: expérience quantitative au début + expériences qualitatives pour illustrer les facteurs cinétiques + la notion de catalyseur.

Prérequis: → Loi de Beer-Lambert, Spectro UV-Visible.

* Intro: Intro autour de la conservation de l'eau oxygénée.
Elle se décompose selon la formule :



C'est une réaction totale.

La conservation est en fait assurée par le fait que la réaction soit lente...

Pq pas faire l'imp de la catalyse de H_2O_2 en intro.

I) Caractériser la vitesse d'une réaction.

1) Approche expérimentale.

⇒ Expérience: Etude cinétique par spectro UV-visible de l'oxydation de l'érythroisine.

cf ref [1] p.131 ← ref très détaillée, à bien relire.

Objectif: obtenir la courbe $[Ery] = f(t)$ en se plaçant dans une situation où $[ClO_2] \gg [Ery]_0$ pour considérer une réaction d'ordre 1 (seul ordre au programme).

⇒ bien expliquer le principe de la manip qui est un peu inhabituel (le faire une fois qu'on a lancé l'acquisition).

↳ on utilise le spectre en mode cinétique.

↳ $A(t) \Rightarrow [Ery](t)$ par Beer-Lambert.

⚠ Pour une manip qui utilise le spectre il y a plein de choses à rappeler:

→ le blanc,

→ le choix des λ de travail,

→ le domaine de validité de Beer-Lambert.

⇒ Dire qu'on l'a fait pour d'autres CI en préparation et, une fois que l'acquisition en cours est terminée, l'ajouter aux autres courbes.

Transition: A partir de cette courbe, comment juger le caractère rapide ou lent de la réaction?

2) Cinétique chimique.

⇒ On peut commencer par tenter de s'intéresser à la vitesse à laquelle les réactifs se forment / les produits disparaissent.

Def de vitesses volumiques de formation / de disparition de A :

$$v_{s,A} = \frac{d[A]}{dt}$$

et

$$v_{d,A} = - \frac{d[A]}{dt}$$

→ Dire que dans la suite on va plutôt travailler avec la vitesse de disparition.

→ Expliquer le signe - et insister sur le fait que c'est une grandeur qui ne dépend pas de la taille du système.

Ex : Dans la réaction précédente : $v_{d,ErG} = - \frac{d[ErG]}{dt}$.

Critère : Une réaction est d'autant plus rapide que la vitesse de disparition d'un réactif est grande.

Revenir sur la courbe : on trace

$$v_{d,ErG} = f([ErG]), \text{ c'est une droite.}$$

⇒ c'est ce qu'on appelle une réaction d'ordre 1.

Def : Réaction d'ordre 1.

Réaction pour laquelle la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration en réactif :

$$v_{d,A} = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

k = constante de vitesse, homogène à l'inverse d'un temps pour un ordre 1.

→ le n'a rien à voir avec une constante et l'équilibre.

Critère: Une réaction est d'autant plus rapide que sa constante de vitesse est grande.

Application: Ici on a $k = \dots \pm \dots \text{min}^{-1}$.

LC 08 : CINÉTIQUE ET CATALYSE

LOUIS USALA ET JULIE LIMONET

C'est un bon critère pour les réactions d'ordre 1. Le problème, c'est que les réactions d'ordre 1 sont un cas particulier. Un cas particulier fréquent et utile, mais pas une généralité.

Gardons cette idée pour plus tard et essayons une autre idée. Intuitivement, une réaction est d'autant plus rapide qu'elle se finit vite. Pour rappel, la fin de la réaction, ou l'état final, c'est quand les concentrations n'évoluent plus. On définit ainsi le temps de réaction comme la durée après laquelle l'avancement atteint sa valeur finale. Une réaction est d'autant plus rapide que son temps de réaction est court.

Dans l'idée, c'est bien ça que l'on cherche pour le désinfectant : est-ce qu'après un an l'eau oxygénée aura été consommée entièrement ou est-ce qu'il y en aura encore dans la bouteille en train de réagir?

Ici, on peut revenir à la courbe de concentration de I_2 en fonction du temps. *E13*

Le problème, c'est que la réaction est de plus en plus lente vers la fin. A partir de quand peut-on dire qu'une réaction est terminée? Est-ce que c'est là? Là? Ou encore là? Ce n'est pas précis du tout! Pour éviter ce problème, on se fixe un autre point de repère : quand la moitié des réactifs a réagi.

Définition

Temps de demi-réaction : Durée après laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} \quad (7)$$

Cette notion est beaucoup plus précise : sur la courbe précédente, la moitié de l'avancement est repérée par cette droite $*[I_2] = \frac{[I_2]_{\max}}{2}$ et le temps de demi-réaction est précisément à l'intersection. *E13*

Important

Ce n'est pas la moitié du temps de réaction!

Critère

Une réaction est d'autant plus rapide que son temps de demi-réaction est court.

Transition

On a finalement un critère pour décrire la vitesse d'une réaction. On peut maintenant l'utiliser pour décrire les situations où l'eau oxygénée se dégrade vite ou lentement!

=> On voit que pour un ordre 1 c'est indépendant de C_0 .

II) Influencer la vitesse d'une réaction.

1) Facteurs cinétiques.

mettre de l'acide sulfurique à 1M (~99 mL)

Expériences qualitatives sur I^- et H_2O_2 :

1. Influence de la concentration des réactifs

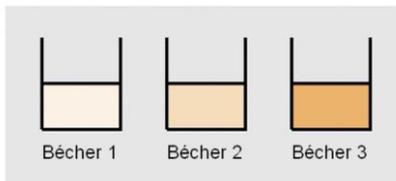
a. Expérience

Plaçons dans trois béchers 50 mL d'une solution d'eau oxygénée (H_2O_2) (solution incolore), de concentration $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans chaque bécher, on verse ensuite un volume de 50 mL de solution incolore d'iodure de potassium KI acidifiée (présence de H^+ en excès). Toutefois, on varie la concentration de la solution de KI utilisée d'un bécher à l'autre :

- Pour le premier bécher, $c_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Pour le deuxième bécher, $c_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Pour le troisième bécher, $c_3 = 0,60 \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Observations

Dans les trois béchers, la solution devient progressivement jaune, puis brune. Mais l'évolution de la couleur des solutions ne se fait pas au même rythme. La solution contenue dans le troisième bécher est la première à se colorer en brun, suivie par celle du deuxième bécher, elle-même suivie par celle contenue du premier bécher.



c. Interprétation au niveau macroscopique

Dans chaque bécher, il se produit une réaction d'oxydoréduction lente entre H_2O_2 et les ions I^- apportés par KI . En effet, cette réaction fait intervenir les couples rédox H_2O_2 / H_2O et I_2 / I^- . Elle s'écrit, en milieu acidifié, comme $2I^-_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$.

Le diiode est de couleur brune en solution (jaune quand il est dilué). Ainsi, la formation de diiode par la réaction explique l'apparition de la coloration jaune puis brune du milieu réactionnel, dans chaque bécher.

D'un bécher à l'autre, on pourrait vérifier à l'aide d'un tableau d'avancement que H_2O_2 est toujours le réactif limitant. Cela signifie que la concentration finale de diiode formé est la même pour les trois béchers. La seule différence est la concentration initiale en ions I^- . À travers cette expérience, on note donc que plus la concentration en I^- est forte, plus la réaction évolue rapidement vers la coloration brune, c'est-à-dire vers son état final.

Source : Nonicours

<https://www.maxicours.com/se/cours/mise-en-evidence-des-facteurs-cinetiques>

+ Même expérience mais avec une concentration en I^- fixe et les béchers mis à des températures différentes.

⇒ Conclure sur le fait que la concentration en réactifs et la température sont des facteurs cinétiques : des grandeurs sur lesquelles on peut jouer pour modifier la vitesse d'une réaction.

Interprétation micro : les chocs sont plus fréquents etc...

↑ insister là dessus.

Si le temps le permet, revenir à la manip des déchets et comparer les différents t_{min} pour les différentes CI.

⇒ Transition chimie durable : chauffer et mettre bcp de réactifs c pas bien (ça pollue).

↳ catalyseur.

2) Catalyseurs.

Expérience

Référence : Dulaurans p.231

Matériel, description :

- solution d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) H_2O_2 à $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,
- 4 tubes à essai avec support,
- 1 éprouvette graduée,
- solution de chlorure de fer concentrée,
- copeaux ou tige de platine,
- morceau ou jus de navet,
- pipette Pasteur et bécher.

Préparer 4 tubes à essai contenant 5.0 mL d'eau oxygénée. Utiliser le premier tube comme témoin. Ajouter au second tube quelques gouttes de solution de chlorure de fer (à la pipette et au bécher). Ajouter au troisième le platine et au quatrième le navet.

Observer un dégagement gazeux (caractéristique du dioxygène produit) dans les tubes 2, 3 et 4.

Les tubes 2, 3 et 4 illustrent respectivement les phénomènes de catalyse homogène, hétérogène et enzymatique. L'enzyme contenue dans le navet s'appelle la catalase.

= expérience en introduction.

Def: catalyseur.

Espèce accélérant la réaction sans changer le rendement final ni intervenir dans la bilan.

Def catalyseur homogène (hétérogène):

homogène: catalyseur qui se mélange avec le milieu réactionnel.

hétérogène: " " ——— ne se mélange pas ———

⚠ on ne parle pas de phase au lycée.