

LC08 : CINÉTIQUE ET CATALYSE

Passage le 08/02

Niveau : Lycée

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. Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Temps de demi-réaction. Loi de vitesse d'ordre 1.	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. <i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i> 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. <i>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.</i> 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.
Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Décroissance radioactive Stabilité et instabilité des noyaux : diagramme (N,Z), radioactivité α et β , équation d'une réaction nucléaire, lois de conservation. Radioactivité γ . Évolution temporelle d'une population de noyaux radioactifs ; constante radioactive ; loi de décroissance radioactive ; temps de demi-vie ; activité. Radioactivité naturelle ; applications à la datation. Applications dans le domaine médical ; protection contre les rayonnements ionisants.	Déterminer, à partir d'un diagramme (N,Z), les isotopes radioactifs d'un élément. Utiliser des données et les lois de conservation pour écrire l'équation d'une réaction nucléaire et identifier le type de radioactivité. Établir l'expression de l'évolution temporelle de la population de noyaux radioactifs. Exploiter la loi et une courbe de décroissance radioactive. Capacité mathématique : Résoudre une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants. Expliquer le principe de la datation à l'aide de noyaux radioactifs et dater un événement. Citer quelques applications de la radioactivité dans le domaine médical. Citer des méthodes de protection contre les rayonnements ionisants et des facteurs d'influence de ces protections.

Commentaires du jury

Bibliographie

- Les idées d'expériences de la leçon de Benjamin Monnet : ce lien

Expériences

- Influence de la température : Oxydation des ions iodures (I^-) par le peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) à température ambiante et à chaud.
- Influence de la concentration : pareil mais avec des concentrations différentes en peroxodisulfate.
- Suivi de la réaction de l'érythrosine B avec l'eau de javel.

Prérequis

- Avancement maximal, tableau d'avancement
- Loi de Beer-Lambert
- mesure d'absorbance

Table des matières

1 Cinétique chimique	3
1.1 Vitesse de réaction	3
1.2 Temps de demi-réaction	3
2 Facteurs cinétiques	4
2.1 Température	4
2.2 Concentration	5
2.3 Catalyse	5
2.3.1 Définitions	5
2.3.2 Exemples pratiques	5
3 Méthodes de suivi cinétique	6
3.1 Méthode chimique	6
3.2 Méthode physique	6
4 Conclusion	6
5 Questions	7
6 Commentaires	8

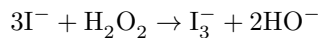
Introduction

Jusqu'à présent, en chimie, on s'intéressait à des réactions et on cherchait le réactif limitant pour calculer l'avancement maximal. On partait d'un état initial donné, pour déterminer l'état final. Mais est-ce que cet état final est atteint aussi vite par toutes les réactions ? Exemple : une explosion est une réaction rapide, qui dégage beaucoup d'énergie d'un coup. Autre exemple : on dit qu'il ne faut pas garder l'eau de javel trop longtemps ; c'est à cause de la dégradation lente du principe actif de l'eau de javel : l'ion hypochloreux, selon la réaction : $3ClO^- \longrightarrow 2Cl^- + ClO_3^{2-}$. (Cette réaction est assez lente : on a 3 mois pour utiliser un berlingot d'eau de javel.) Aujourd'hui, nous allons nous intéresser plus en détail à ces notions de vitesse de réaction : on parle de cinétique de la réaction, *i.e.* l'étude de la vitesse d'une réaction.

1 Cinétique chimique

1.1 Vitesse de réaction

On commence par un exemple : on va regarder comment varient les concentrations du milieu pendant la réaction.



Au cours de la réaction, les concentrations en les espèces varient. On regarde comment elles varient : par exemple, pour une mole de H_2O_2 consommé, on en consomme 3 de I^- : les ions iodures sont consommés trois fois plus rapidement que le peroxyde d'hydrogène.

Vitesses de disparition et d'apparition

On définit la **vitesse volumique d'apparition** des produits comme :

$$v(\text{I}_3^-) = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} \text{ et } v(\text{HO}^-) = \frac{d[\text{HO}^-]}{dt} \quad (1)$$

C'est : à quelle vitesse augmente la concentration des espèces.

Raisonnement : pour une mole de I_3^- formé, on en forme deux de H_2O . On a donc :

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times v(\text{I}_3^-) \quad (2)$$

en moles par litre par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La quantité de I_3^- et de HO^- augmente au cours du temps : ces vitesses sont positives.

On veut regarder comment varient les concentrations en réactifs : on regarde les quantités :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \text{ et } v(\text{I}^-) = \frac{d[\text{I}^-]}{dt} \quad (3)$$

Comme les concentrations diminuent, ces quantités sont négatives.

On définit donc la **vitesse volumique de disparition** comme :

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \quad (4)$$

Et pareil pour I^- .

De même, on a envie d'écrire :

$$v(\text{I}^-) = 3 \times v(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (5)$$

Transition :

On va définir un autre critère plus facile à lire graphiquement, et qui permet de comparer plus facilement les réactions entre elles.

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 :

$$\xi(t = t_{1/2}) = \xi_{\max}/2 \quad (6)$$

Pourquoi le temps de demi-réaction ? On pourrait prendre le temps de réaction tout court ? Non car il est difficile de décider de quand la réaction est finie.

Attention, il est important de préciser que l'avancement final n'est pas forcément $\xi_{\max}$ si la réaction n'est pas totale. Pour comprendre pourquoi cela n'aurait pas de sens, on peut imaginer une réaction dont l'avancement final est inférieur à la moitié du réactif limitant (si la réaction était totale). Cette réaction peut avoir lieu très vite, mais s'arrêter avant que tous les réactifs aient été consommés. *Du coup ça c'est plutôt hors programme, c'est vu plus tard dans l'année.*

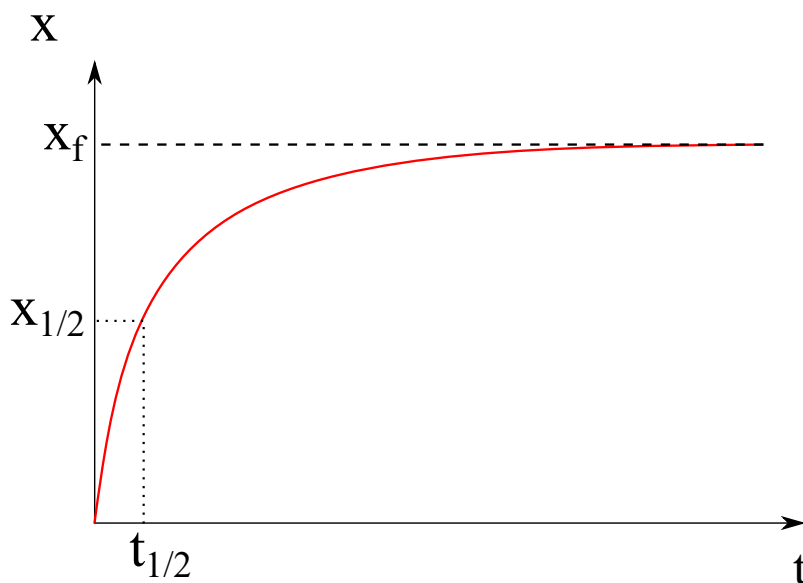


FIGURE 1 – Schéma explicatif du temps de demi réaction.

Transition :

De quoi dépend la vitesse d'une réaction ?

2 Facteurs cinétiques

2.1 Température

J'ai mis les restes de mon repas au frigo... et je fais chauffer l'eau des pâtes pour les cuire... Pourquoi ?

La température est un facteur qui influence la vitesse d'une réaction.

Expérience :

Dans deux tubes à essai, introduire quelques millilitre d'eau oxygéné à 30 volumes ($C = \text{titre}/11,2 \simeq 0.026 \text{ mol/L}$). On place un des deux tubes à essai dans un bain d'eau chaude. On verse quelques millilitres (même quantité) simultanément dans les deux tubes à essai du I^- ($C = 0.3 \text{ mol/L}$). On observe qualitativement que la réaction est plus rapide quand la température est plus grande

C'est un phénomène général : augmenter la température augmente toujours la vitesse de réaction. C'est la raison pour laquelle on met les aliments au réfrigérateur (pour ralentir leur décomposition) ou qu'on chauffe l'eau des pâtes.

Interprétation physique : en augmentant la température, on augmente l'agitation des molécules et donc la probabilité de chocs entre deux réactifs.

En ordre de grandeur : une augmentation de 10 degrés correspond à une réaction deux fois plus rapide.

On comprends qu'au niveau industriel, il va falloir faire des compromis entre augmenter la température pour que la réaction aille vite et le coût que représente cette augmentation de température.

Pour les pâtes et le frigo : la cuisson des pâtes est en fait une réaction d'hydratation. On augmente sa vitesse en chauffant (vous pouvez essayer des pâtes 1 semaine dans de l'eau froide, elles auront une texture de pâte cuite). Si on laisse un aliment trop longtemps au frigo, il finit quand même par moisir : on ne fait que ralentir la réaction.

2.2 Concentration

Expérience :

Dans trois tubes à essai, introduire quelques millilitre d'eau oxygénée à 30 volumes ($C = \text{titre}/11,2$). On verse quelques millilitres (même quantité) simultanément dans les tubes à essai du I^- ($C_1 = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_2 = 0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_3 = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On observe qualitativement que la réaction est plus rapide quand la concentration est plus grande.

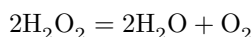
De manière générale, en augmentant la concentration des réactif, on augmente la probabilité de choc entre les réactifs, et ainsi la vitesse de réaction. Cependant il faut faire attention, ce n'est pas vrai tout le temps (*Après les réactions d'ordre 0 c'est rare quand même. Apparemment ça arrive que lors de catalyses, lorsque le catalyseur est comme un "réactif limitant".*).

Interprétation : Si il y a plus de réactifs par unité de volume, c'est plus facile de les faire se rencontrer et d'arriver à une réaction.

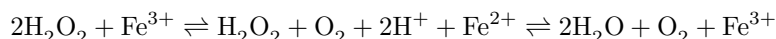
2.3 Catalyse

2.3.1 Définitions

Observation expérimentale Lorsque l'on place du fer III dans du H_2O_2 , on observe que la réaction de dismutation se fait très vite, alors qu'elle est très lente. **Interprétation** La réaction qui se produit dans le bécher à pour bilan :



Cependant, on ne vois pas apparaitre le fer III. Pourtant nous avons bien vu qu'il jouait un rôle capital dans le déroulement de la réaction. En effet, une étude plus poussée nous permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant :



Il y a donc bien le même bilan total mais on fait également réagir fer III, puis on le reforme. Ainsi, la réaction à lieux en deux étapes rapides, plutôt qu'une seule lente (sans le fer III).

On dit que le Fer III est un catalyseur : une espèce qui n'apparaît pas dans l'équation bilan mais qui permet d'accélérer la réaction.

Exemple : $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{3+}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (cf plus loin).

L'élément important à retenir est que le catalyseur va réagir ou interagir avec des réactifs mais va être reformé dans le processus. Il facilite la réaction.

2.3.2 Exemples pratiques

D'après les programme il faut bien insister de l'importance de la catalyse, soit en industrie, soit dans les systèmes biologiques.

- Catalyse homogène : c'est l'expérience qu'on vient de faire. Les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase.
- Catalyse hétérogène : manip avec un morceau de platine dans l'eau oxygénée. Catalyseur et réactifs ne sont pas dans la même phase.
- catalyse enzymatique : Cas particulier de catalyse homogène. La catalyse se fait par une enzyme. Manip : eau oxygénée plus morceau de navet. L'enzyme en jeu est la catalase.

La catalyse est utilisée un peu partout : dans l'industrie (production d'ammoniac par exemple), où la catalyse hétérogène offre la possibilité de faire une catalyse sans rajouter un produit dans le milieu réactionnel. La digestion ou la transcription de l'ADN sont catalysées par des enzymes (ARN polymérase).

! Attention ! La température et la concentration ne sont pas des catalyseurs, ce sont des facteurs physiques.

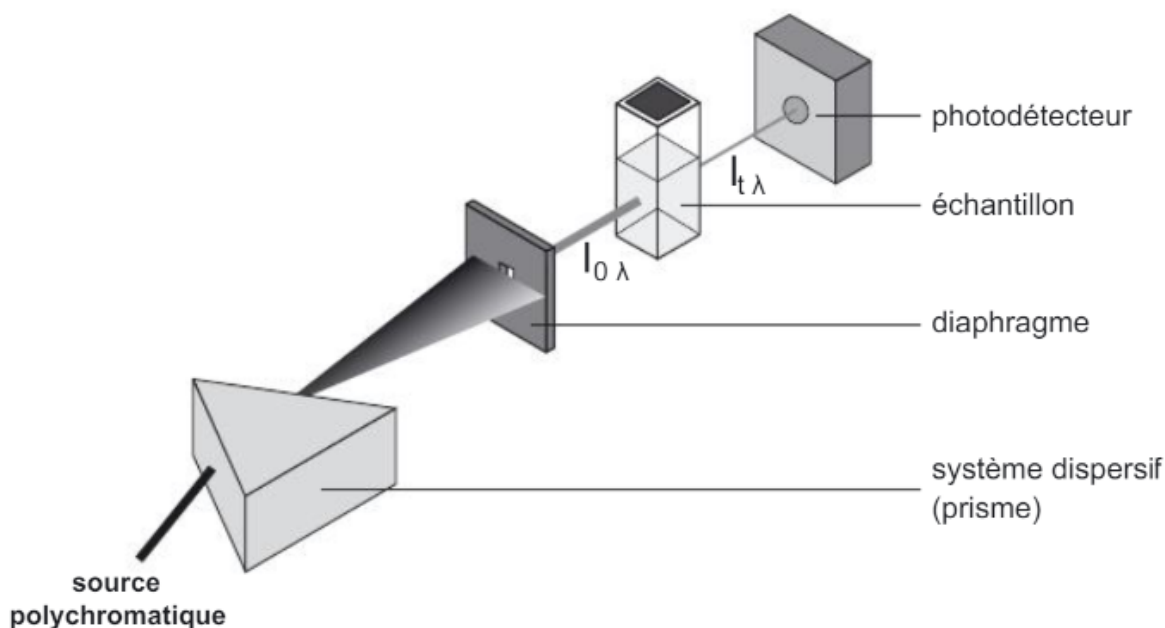


FIGURE 2 – Schéma de principe du spectro (juste pour la sélection de la longueur d'onde je savais pas comment ça marchait).

3 Méthodes de suivi cinétique

3.1 Méthode chimique

On détermine la composition du système par une méthode chimique : il y a une transformation. Exemples : titrages, dosage, CCM. Si on étudie une réaction lente, on peut faire un dosage rapide. Sinon, il faut stopper la réaction : **trempe** ou **dilution**. Ce sont des méthodes **destructives** (donc on prélève des échantillons) .

3.2 Méthode physique

On suit l'évolution d'une grandeur physique au cours de la réaction. On peut suivre l'évolution du pH, de la conductivité ou encore de l'absorbance.

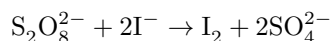
Les examinateur·ices disent toujours qu'il vaut mieux se concentrer complètement sur une expérience qu'en faire plusieurs, on peut suivre leur conseil et exploiter un suivi à fond ? On prend une méthode de mesure physique genre colorimétrique, d'autant que si on veut faire une mesure chimique faut faire des trempes et on peut pas trop...

Suivi cinétique : Mesure d'absorbance de I^- avec $S_2O_8^{2-}$ (Mèspède : 100 manipulation de chimie générale et analytique)

Matériel :

- 15mL d'iodure de potassium ($C = 1\text{mol/L}$)
- 5ml de peroxodisulfate de sodium ($C = 10^{-3}\text{mol/L}$)

On s'intéresse à l'absorbance autour de $\lambda = 415\text{nm}$.



4 Conclusion

Aujourd'hui, nous avons commencé à caractériser la vitesse des réactions en chimie : on a vu que l'on pouvait comparer des vitesses avec le temps de demi-réaction. On s'est intéressé-es aux facteurs qui influencent la réaction

(température, concentration et catalyse), qui jouent un rôle central à l'échelle biologique comme à l'échelle industrielle. Enfin, nous avons appris à mesurer la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie. On pourra revoir cette méthode et en apprendre de nouvelles en TP.

La prochaine fois, on s'intéressera à des réactions particulières : les réactions d'ordre 1, et on verra qu'elles s'appliquent à des réactions un peu spéciales que vous avez déjà rencontré : les réactions nucléaires...

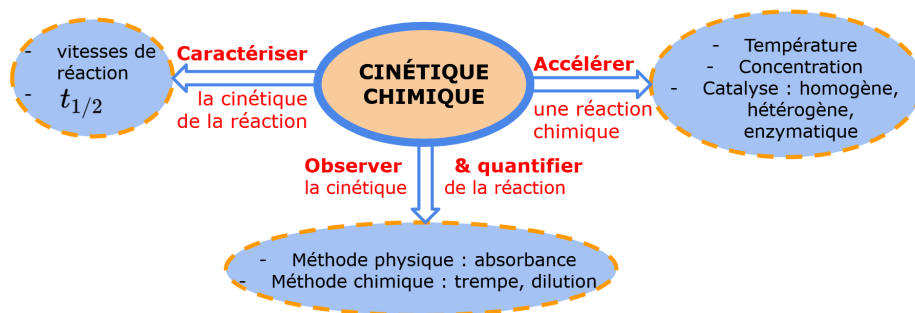


FIGURE 3 – Carte mentale

5 Questions

- Vous avez parlé de vitesses de réaction, mais c'est quoi LA vitesse de réaction ?
 - Effectivement, LA vitesse de réaction n'est pas abordée car elle n'est explicitement pas au programme de la filière générale (ce qui est le cadre que nous nous sommes fixé). Ce qui est au programme sont les vitesses d'apparitions et de disparitions.
 - La vitesse de réaction se définit comme $v = \frac{d\xi}{dt}$
- Pourquoi les expériences n'ont pas marchées ?
 - On s'est trompé dans les réactifs (ce n'était pas les bonnes réactions) mais les manip marchent très bien en générale.
- Autour de l'absorbance : Comment se définit l'absorbance ? Quelle est le problème technique quand l'absorbance est trop grande ? Quelles sont les domaines de validité de la loi de Beer Lambert ?
 - L'absorbance se définit comme $A = 10 \log(I_0/I)$ avec I_0 l'intensité du rayon incident et I celle en sortie de cuve.
 - Si l'absorbance est trop grande, cela signifie que l'intensité de sortie de cuve est très faible. On peut donc arriver à la limite de détection des détecteurs.
 - La loi de Beer Lambert est valable pour des solutions peu concentrées (et en général pour des absorbances inférieures à 1)
- Pourquoi faire le zéro sur le spectrophotomètre n'est pas un étalonnage.
 - Un étalonnage, permet de relier une grandeur mesurée (par exemple une différence de potentiel pour une mesure pH métrique) à une grandeur d'intérêt (par exemple le pH). Dans le cas du pH, on étalonne en utilisant deux solutions tampons de référence. Ici, faire le zéro, nous permet simplement de nous affranchir de l'absorbance du solvant. On aurait pu faire (pas d'intérêt ici, mais c'est pour le principe) un étalonnage avec le spectrophotomètre pour relier directement la valeur de l'absorbance avec une valeur de concentration
- Quel est l'ordre de la réaction entre les ion I^- et le peroxodisulfate (et nommer les réactifs) ?
 - La réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactif. (Donc d'ordre 2 au total). Ici, on a mis les ions I^- en excès. Nous sommes ainsi dans un cas d'une dégénérescence d'ordre, et nous observons que la réaction a bien un ordre partiel 1 par rapport au peroxodisulfate.
- Comment peut-on remonter à la valeur de k à partir des données ?
 - Nous pouvons remonter au k_{app} soit avec le temps de demi réaction ($t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$). Puis on remonte à k en connaissant la concentration d'ion iodure. Attention, il faut faire être vigilants aux coefficients stoechiométrique dans la réaction.
 - Pour déterminer k_{app} nous pouvons également résoudre l'équation d'ordre 1 en supposant un ordre 1 puis ajuster aux données, ou encore faire une régression linéaire de $\ln(A_{final} - A)$ en fonction du temps. La pente nous donne k_{app}

- Pourquoi les réactions sont écrites avec du I_2 dans la dernière partie et avec du I_3^- ?
 - C'est une erreur, nous aurions du toujours utiliser I_3^- qui est le complexe présent en milieux aqueux en présence de I^- , ce qui est notre cas ici.
- Peut on réellement parler d'intermédiaires réactionnelle dans les étapes de dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysé par les ions fer III ?
 - Non, ce ne sont pas des actes élémentaires, ce sont des réactions successives qui se produisent, ce sont des "bilans successifs". Ainsi, le terme d'intermédiaire réactionnel n'est pas approprié.
 - De plus au vu de la couleur de la solution, pendant la réaction, on doute que ce soit bien des ions fer II qui soient produits...Il faut peut être revoir les étapes...(trouvé sur le site <https://guy-chaumeton.pagesperso-orange.fr/ts12ch.htm>)
- La vitesse de réaction dépend-elle de la concentration en catalyseur ?
 - Oui. On peut notamment parler du fait qu'il peut arriver qu'un catalyseur soit saturé. Il est à noter que nous n'avons pas forcément besoin d'en mettre beaucoup car il est reformé.
- Comment peut on augmenter la vitesse de réaction quand il y a des solides ?
 - L'idée est d'augmenter la surface de contact. Ainsi, on peut, par exemple, broyer les solides.
- À un niveau supérieur, comment peut-on relier la vitesse de réaction avec la température
 - On peut introduire la loi d'Arrhenius. Attention, cette loi n'est valable que pour les actes élémentaire.

Question Valeur de la république : Un parent d'élève vient se plaindre que vous fassiez grève alors que vous êtes en retard sur le programme, comment réagissez-vous ?

Éléments de réponses proposées

- Faire grève c'est aussi pour les élèves, pour que l'enseignement se fasse dans de meilleures conditions. Même si c'est parfois sur le long terme.
- Rassurer les parents sur le fait que l'on fera notre possible pour préparer les élèves au mieux à ce qui les attends.
- Ne pas oublier que le droit de grève est un droit des fonctionnaires et qu'il peut être utilisé, ceci est justement à mettre en relation avec la notion de Valeur de la république.
- Il peut être intéressant de discuter (dans le cadre pas politique) des raisons de la grèves avec les élèves.
- Rappeler que nous ne sommes pas payés pendant la grève, donc ce n'est pas fait juste pour le plaisir...

6 Commentaires

- Le titre du I serait à changer. C'est un peu trop vaste et ça reprends pratiquement le titre de la leçon en entier...
- Il peut être mis en pré-requis les notions de dérivés. Il faut garder à l'esprit que les nouvelles générations d'étudiants n'auront pas tous pris l'option maths.
- Prendre le temps d'insister sur la stoechiométrie comme cela a été fait est une bonne chose.
- Avoir fait au tableau le schéma définissant le temps de demi réaction est également une bonne chose. Il faut être capable de faire des figures claires au tableau.