

# LC07 – CINÉTIQUE ET CATALYSE

1<sup>er</sup> juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

## Niveau : Lycée

## Bibliographie

- ✦ *Physique-Chimie TS spé, Hachette* p231
- ✦ *Celui dont on ne doit pas prononcer le nom*

## Prérequis

- Acide Base
- avancement
- rendement
- dosage
- absorbance
- oxydoréduction

## Expériences

- ☞ Suivi cinétique par absorption de l'oxydation des ions  $I^-$  par  $H_2O_2$
- ☞ Oxydation des ions tartrates
- ☞ catalyse de la dissociation de  $H_2O_2$

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Evolution temporelle d'un système chimique</b>	<b>2</b>
1.1	Cinétique chimique . . . . .	2
1.2	Suivi cinétique d'un système chimique . . . . .	2
1.3	Temps de demi-réaction . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Facteurs cinétiques</b>	<b>3</b>
2.1	Description microscopique . . . . .	3
2.2	Concentration en réactifs . . . . .	3
2.3	Température . . . . .	4
2.4	Vidéo illustrative . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Catalyse</b>	<b>5</b>
3.1	Exemple de catalyse . . . . .	5
3.2	Exemple vidéo : l'eau oxygénée . . . . .	5
3.3	Autre exemple : la décomposition de l'Ozone . . . . .	6
3.4	Types de catalyse . . . . .	6

## Introduction

Commençons par une expérience introductive faisant intervenir de l'eau oxygénée. Lorsqu'on regarde une bouteille d'eau oxygénée, on remarque qu'il y a une date limite d'utilisation et qu'avec le temps, la bouteille gonfle. Ce phénomène est dû à la réaction de décomposition (c'est une dismutation) de l'eau oxygénée :



### Décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2 (aq)$ catalysée par la catalase

Préparer une boîte de Pétri contenant secrètement un jus de navet, puis y verser de l'eau oxygénée concentrée (100 volumes). Observer le dégagement de  $\text{O}_2 (g)$ .

On voit ici qu'une réaction qui normalement prend plusieurs années à se faire dans une bouteille se fait dans la boîte de Pétri en quelques secondes. Pourtant, l'équation n'a pas changé de bilan donc *a priori* il n'y a aucune raison qu'elle se fasse plus vite dans la boîte de Pétri que dans la bouteille, un peu à la manière d'un voyage Bordeaux-Metz en TGV qui se fait plus vite qu'en voiture.

Cette leçon a pour objectif d'étudier la vitesse d'une réaction, *i.e.* sa cinétique.

## 1 Evolution temporelle d'un système chimique

### 1.1 Cinétique chimique

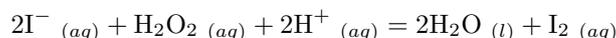
Commençons par une définition de la *durée de réaction* : c'est la durée nécessaire au bout de laquelle un système chimique est passé d'un état initial à un état final, *i.e.* un état où il n'y a plus aucune évolution *perceptible* et où l'avancement est maximal. On peut distinguer deux types de réactions :

- une réaction *rapide*, pour une observation à l'oeil nu, paraît terminée dès qu'on met en contact les réactifs (donc une durée inférieure au dixième de seconde typiquement) ;
- une réaction est *lente* dans le cas contraire. C'est notamment le cas de la décomposition de l'eau oxygénée dans la bouteille vue en introduction.

### 1.2 Suivi cinétique d'un système chimique

Pour décrire l'évolution temporelle d'un système chimique siège d'une réaction lente, il faut décrire l'évolution de l'avancement au cours du temps grâce à diverses techniques tel que le titrage, la conductimétrie, ou la spectrophotométrie entre autres.

Afin d'illustrer cette partie, nous allons utiliser l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée qui produit du diiode. Puisque la seule espèce colorée dans cette expérience est le diiode, le suivi cinétique par absorbance semble particulièrement pertinent. La réaction en jeu est la suivante :



### Suivi cinétique par absorption de l'oxydation des ions $I^-$ par $H_2O_2$

🔗 JFLM 1 p274

⌚ 10 min

**Doubler la concentration de KI par rapport à celle indiquée par le JFLM pour avoir une réaction plus rapide et un beau palier de fin de réaction. Il faut environ 30 min pour l'avoir.**

On utilise donc 5 ml de KI à **0.2 M**, 1 mL d'eau oxygénée à 0.1 M, 1 mL d'acide sulfurique à 1 M et 3 mL d'eau. A intervalles de temps réguliers, prélever quelques gouttes du milieu réactionnel et en mesurer l'absorbance.

La loi de Beer-Lambert permet d'écrire  $A = kC$  où  $C$  est la concentration en  $I_2$ . On peut donc suivre l'avancement de la réaction à différents instants.

## 1.3 Temps de demi-réaction

Il est souvent difficile de savoir quand la réaction se finit (palier d'absorbance dans notre cas, avancement maximal dans le cas général).

C'est pourquoi on introduit le *temps de demi-réaction*  $t_{\frac{1}{2}}$ , défini comme étant le temps nécessaire pour l'avancement atteigne la moitié de l'avancement maximal, *i.e.*  $x(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{x_{max}}{2}$ . **Ce n'est pas la moitié de la durée de réaction.**

On a maintenant un outil pour juger la durée de réaction et donc la vitesse de réaction. Il s'agit maintenant de voir comment faire pour modifier cette durée, en commençant par s'intéresser à l'aspect microscopique d'une réaction chimique.



## 2 Facteurs cinétiques

### 2.1 Description microscopique

Une réaction chimique à l'échelle macroscopique est le résultat d'une multitude de collisions à l'échelle microscopique entre les molécules de réactifs pour finir par former les molécules de produit. Chaque collision n'est pas forcément réactive et donc il faut souvent plusieurs collisions pour que la transformation se fasse.

On comprend donc intuitivement que la cinétique chimique est liée à ces collisions, et plus précisément au nombre de collisions par seconde. Influencer ce nombre revient donc à influencer la cinétique de la réaction. On peut penser en particulier à 2 paramètres expérimentaux pouvant modifier la cinétique d'une réaction :

- la concentration en réactifs : plus il y a de réactifs dans un volume donné, plus il y a de collisions entre eux pour que la réaction ait lieu.
- la température : plus elle augmente, plus les molécules s'agitent et donc plus il y a de collisions.

### 2.2 Concentration en réactifs

On refait le suivi cinétique précédent mais avec une concentration en KI **2 fois plus faible**.



### Suivi cinétique par absorption de l'oxydation des ions $I^-$ par $H_2O_2$ avec 2 fois moins de KI.

🔗 JFLM 1 p274

⊖ 5 min

On utilise donc 5 ml de KI à **0.1 M**, 1 mL d'eau oxygénée à 0.1 M, 1 mL d'acide sulfurique à 1 M et 3 mL d'eau. A intervalles de temps réguliers, prélever quelques gouttes du milieu réactionnel et en mesurer l'absorbance.

On constate alors que le temps de demi-réaction est plus grand et que l'avancement final est identique, conformément aux prévisions.

## 2.3 Température

On refait le suivi cinétique précédent mais **après avoir chauffé le milieu réactionnel**.

### Suivi cinétique par absorption de l'oxydation des ions $I^-$ par $H_2O_2$ après avoir chauffé le milieu réactionnel.

🔗 JFLM 1 p274

⊖ 5 min

On utilise donc 5 ml de KI à **0.2 M**, 1 mL d'eau oxygénée à 0.1 M, 1 mL d'acide sulfurique à 1 M et 3 mL d'eau. On chauffe le milieu réactionnel (au bain-marie par exemple). A intervalles de temps réguliers, prélever quelques gouttes du milieu réactionnel et en mesurer l'absorbance.

On constate alors que le temps de demi-réaction est plus court et que l'avancement final est encore une fois identique, conformément aux prévisions.

En effet, la température est un facteur cinétique. Ainsi, on peut stopper une réaction en refroidissant le milieu réactionnel assez rapidement. Cette technique s'appelle la *trempe* et est très utile quand on veut suivre l'avancement d'une réaction par titrage. C'est également très utile pour conserver les aliments en ralentissant leur dégradation. Pour reprendre l'analogie du trajet Bordeaux-Metz, ça revient à se déplacer plus au moins vite.

## 2.4 Vidéo illustrative

Dans cette vidéo, où l'expérimentateur (gare à ses fesses) ne respecte pas les conditions de sécurité de base, on voit que l'augmentation de température et l'augmentation de concentration rendent la réaction plus rapide :

<https://youtu.be/9GEmhPIL76U>

Cependant on voit aussi que le résultat final n'est pas différent, les trois réactions aboutissent au même résultat, l'avancement n'est pas modifié.

*Ainsi, il est possible d'influencer très simplement la cinétique d'une réaction chimique en augmentant la concentration des réactifs ou la température. Mais ce n'est clairement pas ce qui s'est passé avec la décomposition de l'eau oxygénée. En fait, accélérer une réaction chimique sans trop chauffer ou utiliser des concentrations importantes est précisément l'objectif d'une chimie durable. C'est pourquoi de nombreux procédés chimiques industriels utilisent des catalyseurs.*



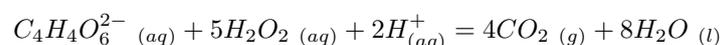
### 3 Catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui, lorsqu'elle est présente dans le milieu réactionnel, accélère la réaction considérée. Un catalyseur est et doit être absent du bilan de la réaction pour être considéré comme tel : si il est consommé, il doit être intégralement restitué.

**Mode d'action d'un catalyseur** : un catalyseur modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits. La réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapides. Un catalyseur **ne modifie pas le rendement** de la réaction, juste le temps qu'elle met à se faire.

#### 3.1 Exemple de catalyse

Pour illustrer cette partie, on utilise la réaction suivante :



#### Oxydation des ions tartrates par l'eau oxygénée catalysée par le cobalt

↗ JFLM 1, p278

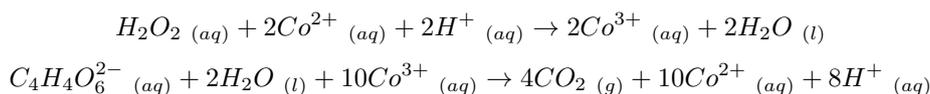
⊖ 10 min

Insister avant toute chose sur la lenteur de la réaction sans catalyse. Insister également sur sa régénération (couleur rose au début et à la fin de l'expérience) et sur le fait qu'il n'apparaisse pas dans le bilan réactionnel malgré le fait qu'il interagisse avec les réactifs.

- dissoudre 1 g de sel de Seignette dans 20 mL d'eau, le tout porté à ébullition
- ajouter 10 mL d'eau oxygénée à environ 2 M  $\Rightarrow$  rien ne se passe
- verser cette solution dans une éprouvette de 100 mL placée au centre d'un cristalliseur d'1 L
- ajouter une pointe de spatule de CoCl  $\Rightarrow$  la solution rosit, puis verdit et mousse beaucoup puis rosit à nouveau

On peut également montrer l'influence de la température en utilisant 2 éprouvettes dans un cristalliseur vide et un cristalliseur avec de la glace.

En présence de cobalt, la réaction se décompose en 2 étapes :



#### 3.2 Exemple vidéo : l'eau oxygénée

<https://youtu.be/axff0TFZIH4>

L'eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$  se décompose en  $H_2O$  et en  $O_2$ , mais la réaction est très lente. Cependant, lorsque l'on ajoute des ions fer 3 ou de la viande dans l'eau oxygénée, on observe un dégagement gazeux à l'oeil nu, indicateur d'une réaction plus rapide.

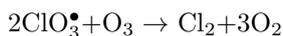
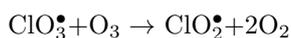
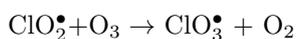
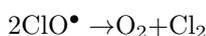
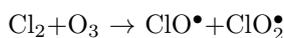
On a accéléré la réaction, sans pour autant altérer son avancement total ou son bilan, puisqu'à la fin les produits et réactifs sont les mêmes.

**Attention :** les types de catalyse, présentés à la fin de la vidéo, sont à garder pour la dernière sous-section.

### 3.3 Autre exemple : la décomposition de l'Ozone

Un exemple de catalyse importante sur le plan environnemental est la catalyse de la décomposition de l'Ozone en Dioxygène. L'Ozone est un gaz peu stable qui sert de bouclier thermique de l'atmosphère. Il se décompose en dioxygène selon l'équation de réaction suivante :  $2\text{O}_3=3\text{O}_2$ . Cette réaction est relativement lente, et est compensée par la formation permanente d'ozone grâce aux radiations UV du soleil. ( $\text{O}_2+h\nu=2\text{O}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet+\text{O}_2=\text{O}_3$ .)

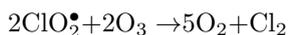
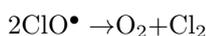
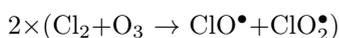
Cependant certains gaz comme le dichlore sont des catalyseurs de la réaction, par un mécanisme radicalaire. Lorsqu'une liaison chimique est coupée en deux de manière homolytique, chaque côté de la liaison embarque un électron (*faire un dessin au tableau*), et devient ce que l'on appelle un radical. Les réactions qui ont lieu avec le dichlore sont les suivantes :



<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0047267079800040>

[http://pcsi3.lycee-berthelot.fr/IMG/pdf/TD\\_chapitre\\_7\\_-\\_me\\_canismes\\_-\\_partie\\_2.pdf](http://pcsi3.lycee-berthelot.fr/IMG/pdf/TD_chapitre_7_-_me_canismes_-_partie_2.pdf)

Version courte :



Cette réaction est bien plus rapide que sans le catalyseur  $\text{Cl}_2$ , qui est régénéré et prêt à faire réagir de l'ozone à nouveau.

### 3.4 Types de catalyse

Les exemples que l'on a vu plus haut sont divers, et on remarque que pour certains le catalyseur est dans la même phase que les produits, pour d'autres non. On peut donc distinguer différents types de catalyse. On va illustrer ces types de catalyse sur l'exemple de la décomposition de l'eau oxygénée.



#### Trois types de catalyse différents

🔗 Physique-Chimie TS spé, Hachette, p231

⌚ 5 min

- Catalyse *homogène*

Les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase. C'est le cas par exemple de la catalyse avec les ions Cobalt. Ils sont dissouts dans la solution.

eau oxygénée (à 10 mol/L) et quelques gouttes de solution de sel de Mohr ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) à 0.5 mol/L

- Catalyse *Hétérogène*

Les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur. C'est le cas de la catalyse courante au fil de platine.

eau oxygénée (à 10 mol/L) et platine solide (un grande surface et un fil pour montrer la différence d'efficacité)

Plus la surface de contact est grande, plus la catalyse est efficace. Cela permet de facilement récupérer le catalyseur, cependant c'est généralement moins efficace que la catalyse homogène.

- Catalyse *enzymatique*

C'est une enzyme qui catalyse la réaction.

Eau oxygénée (à 10 mol/L), rondelle de navet (enzyme : catalase)

les réactions biochimiques sont souvent catalysées par les enzymes, qui sont des protéines sélectives (à cause de leur structure spatiale) et très spécifiques. La salive, par exemple, contient des enzymes (hydrolyse du glucose). Avantages : très rapide, très sélectif. Inconvénients : coûteux, pas toujours possible.

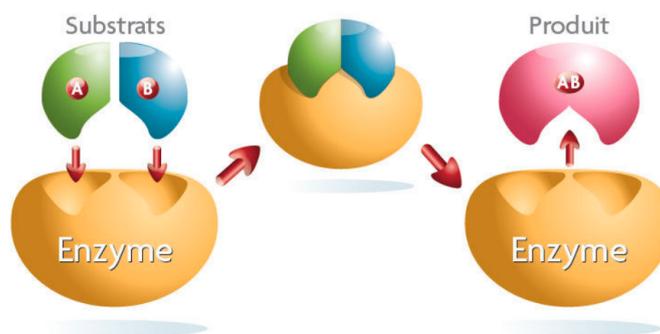


FIGURE 1 – La catalyse enzymatique.

Chaque enzyme possède des conditions d'activité en termes de température et de pH. Les enzymes utilisées par les organismes vivants sont donc adaptées à ces organismes. Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces, ainsi la catalase est, à concentration égale et dans des conditions optimales,  $10^6$  fois plus efficace que les ions fers (III) pour la décomposition de l'eau oxygénée.

En fait, quelques gouttes de catalase étaient présentes dans le bécher de la toute première expérience !

## Conclusion

On a donc appris qu'on pouvait considérer une réaction non seulement du point de vue de son bilan, mais aussi de celui de son évolution temporelle. On a vu que certaines réactions sont plus rapides que d'autres et qu'il était possible d'influencer la cinétique d'une réaction soit en jouant sur les paramètres expérimentaux comme la concentration des réactifs et la température, soit par l'action de catalyseurs.

Cette nouvelle dimension est particulièrement importante pour l'industrie, qui cherche à réduire les temps de production, mais aussi pour vous puisque pour faire un titrage, il est crucial de choisir une réaction rapide comme réaction titrante. (et puisqu'une séance de TP se fait en temps limité).