

LC07 : Cinétique et catalyse

Rapport du jury:

Les expérimentations ne sont pas toujours conduites à leur terme et exploitées correctement. L'étude qualitative des facteurs cinétiques fait partie des pré-requis. C'est l'étude d'une cinétique de réaction, elle ne doit pas se limiter à un ensemble de définitions plus ou moins formelles. Les définitions sont à introduire à partir de l'étude expérimentale. Il ne faut pas confondre une suite de réactions avec un bilan oxydoréducteur, ou un mécanisme réactionnel. Il ne faut pas négliger le rôle des différents facteurs sur la vitesse d'une réaction : ils devront être illustrés par des expériences qui permettent bien de constater les influences que l'on veut mettre en évidence. Il faut utiliser des courbes tracées expérimentalement pour illustrer les différentes définitions des vitesses de réaction. Le choix de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate n'est pas judicieux dans la mesure où cette réaction, autocatalytique, a une cinétique particulière. Il peut être intéressant d'effectuer un suivi spectrophotométrique de la réaction d'oxydation des iodures par l'eau oxygénée, à condition de ne pas passer trop de temps à décrire la technique de spectrophotométrie, ce qui serait hors sujet. La catalyse enzymatique n'est généralement traitée que très superficiellement. Il est regrettable que l'étude de la catalyse se limite souvent à la catalyse rédox, et à la dismutation de H_2O_2 . La catalyse acido-basique n'est que rarement présentée. Il ne faut pas confondre intermédiaire réactionnel et espèce intermédiaire. Une espèce dont on peut percevoir la couleur pendant plusieurs minutes n'est certainement pas un intermédiaire réactionnel.

Niveau : Terminale S

Pré-requis : Oxydoréduction , Avancement réaction Spectrophotométrie et loi de Beer-Lambert

Bibliographie:

-Terminale S - Hachette

-L'épreuve orale du CAPES de Chimie - F. Porteu-de Buchère - Dunod

Introduction:

Des réactions peuvent être lentes ou rapide.

Il est donc intéressant de se pencher sur les facteurs influençant la vitesse de réaction pour ainsi rendre les réactions les plus rapides possibles.

Manip introductive:

Protocole n°1 : Réaction rapide

Il se produit une décoloration immédiate de la solution de permanganate de potassium. La coloration violette étant due à la présence des ions permanganate en solution aqueuse.

Réaction d'oxydo-réduction entre MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}

→ Faire schéma gamma avec $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+})=1.507$ et $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.771$

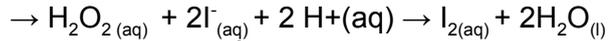
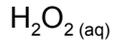
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

→ $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

Protocole n°2 : Réaction lente

Oxydation des ions iodure $I^-_{(aq)}$ en diiode $I_{2(aq)}$ jaune orangé par le peroxyde d'hydrogène



(Cf Livre Tle S - Édition Hachette pour des photos)

I - Evolution temporelle d'une réaction chimique

Une réaction est rapide lorsque l'évolution du système est si rapide que celle-ci semble achevée dès que les réactifs ont été mis en contact. (A savoir : toutes les réactions acide-base sont rapides.)

-Reprendre expérience en introduction

Une transformation est lente quand son évolution dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes. Les réactions aux cours desquelles de nombreuses liaisons sont rompues et formées sont généralement lentes.

-Reprendre expérience en introduction

Si on constate que l'évolution du système est possible mais dure plusieurs jours, la réaction est infiniment lente. On dit qu'elle est cinétiquement inerte.

La cinétique chimique est l'étude de l'évolution temporelle des réactions chimiques. Divers paramètres agissent sur la rapidité d'évolution d'un système. On appelle durée de réaction, la durée nécessaire pour que le système passe de son état initial à son état final, temps nécessaire à la consommation totale du réactif limitant.

II - Suivi de l'évolution temporelle d'un système chimique

1) Les différentes méthodes

Effectuer le suivi cinétique d'une réaction consiste à connaître à chaque instant l'état du système, c'est à dire suivre expérimentalement l'augmentation de l'avancement x de la réaction en fonction du temps, pour cela il existe différentes méthodes :

Méthode chimique:

-Dosage

Méthodes physique:

-Spectrophotométrie par la mesure d'absorbance : il faut une espèce colorée (produits ou réactifs) → Loi Beer-Lambert pour remonter à la concentration.

-Conductimétrie par la mesure de conductivité (il faut la présence d'espèces ioniques, afin de mesurer une variation de conductivité électrique, qui est relié à la concentration.)

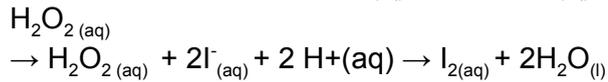
-Manométrie ou mesure de la pression (il faut la présence d'espèces gazeuses).

Les méthodes physiques ont l'avantage de permettre des mesures en continu, et ne perturbent pas le système réactionnel.

On reprend l'expérience de la réaction lente et on regarde comment elle évolue dans le temps en utilisant la méthode spectrophotométrique car on a vu que notre solution se colorait.

Protocole n°3 :

Oxydation des ions iodure $I^-_{(aq)}$ en diiode $I_{2(aq)}$ jaune orangé par le peroxyde d'hydrogène



-tableau d'avancement

Résultats expérimentaux : <https://www.annabac.com/annales-bac/deux-antiseptiques>

2) Temps de demi-réaction

Lorsque le système évolue lentement, il est souvent difficile de savoir à quel moment la réaction est terminée. Pour caractériser l'évolution, on utilise le temps de demi-réaction. Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement x est égal à la moitié de l'avancement final : $x_{1/2} = x_{max}/2$

Attention $t_{1/2} \neq t_{finale}/2$

On admet qu'un système, cesse d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de quelques $t_{1/2}$.

Exemple : Calcule $t_{1/2}$ et t_{finale} à partir de l'expérience précédente. (Diapo)

III - Facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre qui agit sur la vitesse d'évolution d'un système chimique. Utile de pouvoir contrôler la vitesse d'évolution d'une transformation chimique notamment dans le monde de l'industrie.

1) Influence de la température

On reprend l'expérience précédente et on va voir comment la température influe sur cette réaction.

Protocole n°4: même expérience que précédemment, mais maintenant on regarde la température

La formation de diiode de couleur jaune-brun permet de voir de manière qualitative la vitesse de la réaction.

Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la transformation chimique est rapide.

Origine microscopique : Plus la température est élevée, plus le nombre de chocs entre les réactifs est important et plus ces chocs sont efficaces, accélérant la réaction chimique.

L'influence de la température sur l'évolution d'un système a de nombreuses applications:
-Cuisson des aliments.

-Le froid permet de bloquer les réactions de dégradation des aliments (pas de formations de toxines).

2) Influence de la concentration

Protocole n°5: Dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide : réaction d'oxydo-réduction $S_2O_3^{2-}/S$ et $SO_2/S_2O_3^{2-} \rightarrow$ Réaction : $S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S_{(s)} + SO_2 + H_2O$

-On ne s'intéresse ici qu'à la concentration en thiosulfate, mais les conclusions seraient les mêmes en variant aussi la concentration d'HCl.

-On ne réalise pas l'expérience avec la solution précédente, car ici on utilise un repère : une croix qui disparaît, or la solution de diiode est trop clair et donc difficile de faire une manipulation qualitative, mais on pourrait évidemment réaliser l'expérience avec la réaction précédente mais il faudrait un autre moyen pour chronométrer.

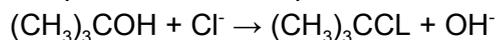
Plus la concentration des réactifs est élevée, plus la transformation chimique est rapide.

Origine microscopique: Plus la concentrations des réactifs est élevées, alors plus la probabilité qu'il y ait contact entre les différents réactifs est grande, favorisant la réaction. Si il y a un réactif solide, il est préférable d'augmenter sa surface de contact (Broyage).

3) Autres facteurs cinétiques

-choix du solvant (sa polarité) :

L'expérience montre que la réaction est plus rapide avec de l'eau que de l'éthanol :



-L'éclaircissement: synthèse chlorophyllienne, bronzage..

-Catalyseurs

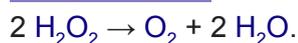
Quelques exemples: en biologie : le mûrissement des fruits est un processus relativement lent mais accéléré par un ensoleillement et des températures douces.

IV - La catalyse

1) Caractéristiques d'un catalyseur

Pour certaines réactions, il n'est pas possible d'augmenter la température (dégradation des réactifs, danger, coût) → Utilisation d'un catalyseur.

Protocole n°6: Dismutation de l'eau oxygénée



L'eau oxygénée n'est pas une espèce stable (elle est métastable), on ne voit pas sa transformation car elle est très lente. On l'accélère ici avec un catalyseur.

-Tube B : ajouter petit morceaux de platine

-Tube C : solution d'ions fer (III)

-Tube D : morceaux de viande (foie), on pourrait aussi utiliser des racines de plantes ou encore du navet, qui contiennent aussi de la catalase.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique mais qui n'est pas consommée, sa formule n'intervient donc pas dans l'équation bilan.

Il existe différents types de catalyse :

-Catalyse homogène : lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase. Plus la concentration du catalyseur est importante, plus la réaction est rapide. (Exemple des ions Fer (III) -Cf http://cordouan.physique.free.fr/IMG/pdf_C10_Catalyse_eleves.pdf p.4 pour détails réactions)

-Catalyse hétérogène : lorsque le catalyseur et tous les réactifs ne sont pas dans la même phase. Plus la surface du catalyseur est importante, plus la réaction est rapide. (catalyseur en poudre idéal → surface de contact plus importante). (Exemple fil de platine)

-Catalyse enzymatique : lorsque le catalyseur est une enzyme (tube D: la catalase, enzyme formé de 4 chaînes peptidique composé de plus de 400 acides aminés, la liaison O-O est coupée par l'atome de fer contenue dans la catalase en créant une molécule d'eau et une liaison fer-oxygène très oxydante. Celle-ci oxyde une nouvelle molécule H₂O₂ donnant du dioxygène.)

(A savoir : Réaction autocatalytique : La réaction d'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate)

2) Mode d'action

Un catalyseur ne modifie pas l'état final mais modifie le mécanisme réactionnel. La réaction globale lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapide.

Exemple avec l'exemple du protocole n°6 dans le cas des ions fer (III) → si le temps http://cordouan.physique.free.fr/IMG/pdf_C10_Catalyse_eleves.pdf

Conclusion:

L'étude de la cinétique chimique est essentiel dans l'industrie chimique pour réaliser des réactions le plus rapidement possible. Toutes les méthodes sont donc exploités : la température, la concentration, le catalyseur...

La cinétique chimique s'observe dans différents domaines:

- l'alimentaire : pour la conservation des aliments
- biologie où les enzymes sont les catalyseurs du vivant

Questions :

-Exemple dans la vie de catalyse homogène, hétérogène et enzymatique : ions Fe (III), fil de platine, la catalase enzyme présente dans le sang ou dans le navet (décomposition de l'eau oxygénée).

-Qu'est qu'une enzyme: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Enzyme>

-Ecrire la loi de Van' hoff - diagramme d'énergie - Qu'est ce que les coordonnées réactionnelles - Dessiner le chemin réactionnel avec catalyseur - Comment s'appelle l'état au maximum de l'énergie? Etat de transition

https://fr.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tique_chimique#Les_r%C3%A9actions_%C3%A9l%C3%A9mentaires

https://fr.wikipedia.org/wiki/Coordonn%C3%A9e_de_r%C3%A9action

- La loi de Beer-Lambert, c'est valable jusqu'où ? Comment déterminer le coefficient d'extinction molaire? On peut dire qu'elle est vérifiée lorsque la solution est de concentration inférieure à cent millimoles par litre : $C < 100 \text{ mmol.L}^{-1}$. En traçant l'absorbance en fonction de la concentration ou de la longueur de la cuve.
- Questions sur l'ordre global, l'ordre partiel. Quel est le lien possible entre l'ordre partiel pour une espèce chimique et la stœchiométrie de l'équation de réaction ? Il est possible que ordre partiel = coef stœchiométrique (Cas de la Loi de Van't Hoff : réaction élémentaire).
- Pouvez vous m'écrire la formule de Lewis de l'ion peroxodisulfate ? D'où vient le préfixe peroxy que l'on retrouve également dans le peroxyde d'hydrogène ?
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Peroxodisulfate>, peroxy groupe R-O-O-R'
- Est il possible que la vitesse d'une réaction dépende de la concentration en produit ? Oui → réaction autocatalytique , le catalyseur figure dans les produits de la réaction. Exemple avec la réaction d'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate ou le produit Mn^{2+} formée est le catalyseur. Réaction lente au début, et au fur et à mesure que la quantité de Mn^{2+} augmente, la vitesse augmente.
- Définissez-moi un agrégat. Réunion d'éléments distincts qui forment un tout
- La loi d'Arrhénius c'est quoi ? https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_d%27Arrhenius

LES PROTOCOLES

Protocole n°1: Réaction rapide

Matériels:

- Agitateur magnétique
- Barreau aimanté
- 2 Bêchers

Substances chimiques:

- Solution de sulfate de fer II
- Solution acidifié de permanganate de potassium ($\text{KMnO}_4, \text{H}^+$)

Manipulation:

- Mélanger les 2 solutions

<https://www.youtube.com/watch?v=O50sHloTuBA> (à 4min)

Protocole n°2 : Réaction lente

Matériels:

- Agitateur magnétique
- Barreau aimanté
- 2 Bêchers

Substances chimiques:

- Solution d'iodure de potassium
- Solution peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)
- Solution d'acide sulfurique

Manipulation:

- Mélanger les 2 solutions

https://www.youtube.com/watch?v=K_yECslaN8A

Protocole n°3 :

Matériels:

- Erlenmeyer
- Spectrophotomètre

Substances chimiques:

- Solution de KI à 0.5 mol/L
- Solution d'acide sulfurique à 2 mol/L
- Solution de peroxyde d'hydrogène à 0.05 mol/L

Manipulation:

- Préparer un tableau permettant de relever le temps t et l'absorbance A.
- Régler le spectro sur 470 nm et faire le zéro (avec eau distillée)
- Dans l'erlenmeyer introduire 5 mL de KI + 20 mL de H₂SO₄ + 5 mL H₂O₂ et lancer le chronomètre + homogénéiser
- Très rapidement, remplir la cuve et la place dans le spectro
- Mesurer l'absorbance toutes les minutes/30 s ensuite pendant 30 min environ.

Protocole n°4:

Matériel:

- plaque chauffante
- bain de glace
- tubes à essai avec bouchon
- pipette graduées de 1 mL

Substances chimiques:

- Solution de KI à 0.5 mol/L
- Solution d'acide sulfurique à 2 mol/L
- Solution de peroxyde d'hydrogène à 0.05 mol/L

Manipulation:

- Remplir à mi-hauteur un tube à essais d'eau distillée.
- Ajouter 1 mL de KI, 4 mL de H₂SO₄ puis 1mL de H₂O₂. Bouger et agiter.
- Répartir rapidement la solution en 3 tubes à essais différents que l'on place respectivement un dans la glace, un à température ambiante et un dans l'eau chaude (à 60°C).

Remarques :

- Bien fermé le tube dans l'eau chaude pour éviter le départ du diiode gazeux.
- Le partage en 3 tubes à essais permet de s'affranchir du paramètre de la concentration et s'intéresser uniquement à la température.

Protocole n°5: dismutation des ions thiosulfates en milieu acide.

Matériel:

- chronomètre
- bécher 100 mL

substances chimiques:

- solution de thiosulfate de sodium (à 3 concentrations différentes 0,1, 0,2 et 0,3 mol/L)
- solution de HCl (à C=0,1mol/L)

Manipulation:

- Dans un bécher, 25 mL de thiosulfate
- Mettre une croix sous le bécher

- Ajouter 15 mL de HCl et lancer le chrono
- Stopper le chrono quand la croix disparaît.
- Faire table avec C et t.

Protocole n°6: Influence catalyseur

Matériels:

- 4 tubes à essais

Substances:

- morceaux de viande (contenant l'enzyme catalase)
- morceau de platine
- solution concentrée de chlorure de fer (III) (ou sulfate de fer (III))

Manipulation:

- Dans 4 tubes à essais A,B,C et D, verse 20 mL d'eau oxygénée.
- Tube A = témoin
- Tube B : ajouter petit morceaux de platine
- Tube C : ajouter quelques gouttes d'une solution d'ions fer (III)
- Tube D : morceaux de viande

<https://www.youtube.com/watch?v=nbNzvVwW7w8>