

LC 07 Titre : Cinétique et Catalyse (Lycée)

Présentée par :

Correcteur :

date :

Compte rendu leçon élève

Plan détaillé

Niveau Lycée

Prérequis

- Tableau d'avancement
- Équilibre chimique
- Oxydoréduction
- Loi de Beer-Lambert

Bibliographie

- [1] Stanislas ANTCZAK, Jean-François Le MARÉCHAL et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hatier, 2012.
- [2] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.
- [3] Société Chimique de FRANCE. *Données sur les principaux produits chimiques*. URL : <https://www.lelementarium.fr/>.
- [4] Gilles MABILON. « Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles ». In : *L'Actualité Chimique* 229 (1999), p. 117-120.
- [5] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.
- [6] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Nathan, 2012.
- [7] Mathieu RUFFENACH, Theiry CARIAT, Valérie MORA et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique*. Bordas, 2012.

References en plus :

Prerequis en plus

PLAN :

I) Vitesse d'une réaction chimique (5:10)

- I.1) Réactions rapides, réactions lentes
- I.2) Suivi temporel d'une réaction

II) Facteurs cinétiques (20 :00)

- II.1) Influence de la température
- II.2) Influence de la concentration

III) Utilisation d'un catalyseur (28 :35)

- III.1) Catalyse homogène
- III.2) Catalyse hétérogène
- III.3) Catalyse enzymatique

Introduction

- Durée des réactions chimiques jamais vraiment étudiée, alors que c'est important dans la vie de tous les jours
- Réfrigérateur : réactions de dégradation lentes
- Synthèses industrielles : réactions les plus rapides possibles
- Objectif : quantifier la rapidité et identifier les facteurs importants.

Afin de regarder l'évolution des réactions dans le temps, il faut pouvoir réaliser un suivi temporel de ces réactions. On va lancer dès maintenant une manipulation :

Expérience 1 : Lancer Suivi spectrophotométrique de la réaction de I^- avec $S_2O_8^{2-}$ [5]p199
ou 245 suivant édition (manip 79)

pour plus tard (voir fiche annexe expérience 1)

- Lancer le suivi (on attend une absorbance de l'ordre 1-2)
- $S_2O_8^{2-}$: $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L et I^- : 0,75 mol/L, dans un volume de 20 mL
- Attention : e doublant la vitesse, on risque de ne pas voir l'essentiel du début de la courbe de vitesse. Pour résoudre ce pb, on peut décider de revenir aux concentrations du protocole, ou mélanger directement dans la cuve du spectro (mais du coup peu de maîtrise sur la concentration)
- Suivi du spectro à 415 nm, epsilon = 4360 L/mol/cm

(réaction quantitative)

1 Vitesse d'une réaction chimique

1.1 Réactions rapides, réactions lentes

Expérience

Illustration de réactions rapides et lentes :

- $2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, réaction lente (voir [5] p 199)
- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgI}(\text{s})$, réaction rapide.

- Définitions de réactions rapides et lentes

[2] p 234

32

8 Cinétique et catalyse

- Exemples : la première réaction de l'expérience est lente tandis que la seconde est rapide.
- Réactions de dismutation de H_2O_2 et de l'eau de Javel : $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ([2] p 231) et $3\text{ClO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$ ([3]). Ces réactions sont lentes, mais expliquent les dates de péremption.
- Durée d'une transformation.

[6] p 265

Transition : Comment quantifier la durée d'une transformation ?

Définitions :

Réaction lente : si l'évolution dans le temps des quantités de réactifs et produits peut être suivie pendant plusieurs secondes, minutes ou heures, à l'œil ou par les instruments de mesure du laboratoire. [6] p. 265

Réaction rapide : lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact [2]234

Connaitre la vitesse de réaction explique la date de péremption de certains produits. Exemple eau oxygénée. Suivre exemple.

Réaction de dismutation de l'eau oxygénée est un autre exemple d'une réaction lente.

Définir la durée d'une réaction au niveau lycée :

- **durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne une valeur déterminée par l'expérimentateur** [6] p.265

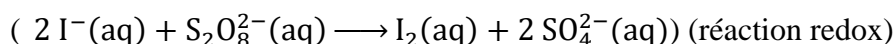
Exemple : la valeur du réactif limitant, 10% de la valeurs des réactifs, etc.

1.2 Suivi temporel d'une réaction

- Définition de suivi temporel ([7] page 238). Il nous permettra de remonter à la durée de la réaction.
- Pour réaliser un suivi temporel, on doit connaître les quantités de matière au cours du temps. Possibilités : mesure de l'absorbance pour des espèces colorées, de la pression pour des gaz. On trace donc $c = f(t)$. [7] p 238
- Réaliser l'expérience. Comment peut-on quantifier la durée dans notre cas? On choisit une valeur particulière de durée, appelée *temps de demi-réaction*.
- Définition du temps de demi-réaction. Calcul dans le cas de l'expérience réalisée (on s'attend à $t_{\frac{1}{2}} \simeq 60\text{s}$). [6] p 266
- On peut aussi réaliser un suivi par CCM successives : voir [1] page 278. Dans ce cas, on n'a pas accès aux concentrations précises, mais on peut définir un seuil à partir duquel il n'y a plus de réactifs.

Définition du suivi temporel : **Suivi temporel** : procédure qui consiste à connaître à chaque instant l'état du système chimique [7] p. 238

C.A.D les quantités des différentes espèces chimiques (produits et réactifs). Prenons un exemple, réaction entre ions iodure et ions peroxodisulfate en solution :



Un suivi temporel reviendrait à connaître à chaque instant la concentration de ions iodure, ions peroxodisulfate, diode et ions sulfate dans la solution.

Deux types de suivi peuvent être réalisés des suivis quantitatifs et des suivis qualitatifs.

❖ **Suivi quantitatif** : Il faut connaître les quantités de matières au cours du temps on peut par exemple citer :

- **Mesure de l'absorbance en fonction du temps** : Apparition / disparition d'espèces qui absorbent la lumière (par exemple, le diode dans notre exemple)
- **Mesure de la pression en fonction du temps** : Apparition / disparition de gaz (exemple dans la dismutation de l'eau oxygénée)
- **Mesure de la conductivité en fonction du temps** : Apparition / disparition d'espèce chargées
- **Titration successive d'échantillons prélevés à différents instants** : Cette méthode nécessite de stopper la réaction dans l'échantillon.

Nous allons présenter un exemple de suivi quantitatif.

En début de leçon nous avons lancé une acquisition de l'absorbance dans le temps d'une solution contenant des ions peroxodisulfate et des ions iodure.

Montrer slide.

L'apparition de diode peut être suivi par spectrophotométrie UV-visible ce qui nous renseigne sur l'avancement avec la loi de Beer Lambert. Connaissant les concentrations initiales de ions

iodure et peroxydisulfate nous pouvons déterminer les quantités de chaque espèce en solution à tout instant.

Expérience 1 : Suivie spectrophotométrique de la réaction de I^- avec $S_2O_8^{2-}$ [5]p199

- Montrer la courbe (ne pas l'effacer)
- On peut évaluer $t_{1/2}$ pour caractériser la durée de cette réaction (~ 60 sec ?)

Pour ce qui est des méthodes de suivi qualitatives, on peut prélever du milieu réactionnel un échantillon à différentes dates t et en le mettant sur une plaque CCM (2) où sont également déposés le réactif pur et le produit pur (respectivement 1 et 3), on peut suivre la réaction et savoir lorsque celle-ci est terminée.

Illustrer avec slide.

Cette méthode fonctionne pour des molécules organiques même si elles n'absorbent pas dans l'UV-visible.

2 Facteurs cinétiques

2.1 Influence de la température

Expérience

Ions iodure et peroxydisulfate dans un bécher à 70°C et dans un bécher à 0°C .

- La réaction a une énergie d'activation de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc on s'attend environ à un doublement de la vitesse tous les 10°C .
- Effet de la température sur la cinétique de manière générale. [6] p 267
- Interprétation en terme de nombre de chocs et d'efficacité des chocs. Montrer l'animation Flash. [2] p 235
- Compromis entre vitesse et coût énergétique.
- Applications : réfrigérateur, trempe chimique (dilution + bain de glace)

8 Cinétique et catalyse

Écran

Animation Flash simulant une réaction chimique : <http://scphysiques.free.fr/TS/chimie/TS/cinetique2.swf>.

- Montrer que pour des concentrations égales, le temps de demi-réaction diminue lorsque la température augmente car les chocs sont plus nombreux.

Effet de la température : Tous les autres paramètres du système étant maintenus constant, l'augmentation de la température du milieu réactionnel diminue la durée d'évolution du système et inversement.

Interprétation avec la fréquence des chocs des particules. Montrer petite animation flash : <http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/cinetique2.swf> (dans dossier de toutes façons).

2.2 Influence de la concentration

Expérience

Réaction des ions iodure avec les ions peroxydisulfate avec des concentrations différentes.

- On double la concentration en ions I^- : ceux-ci étant largement en excès, le facteur k apparent est multiplié par 2 (l'ordre en I^- étant 1). Ainsi le temps de demi-réaction est divisé par 2.
- Réaliser un suivi spectro afin de pouvoir mesurer quantitativement le temps de demi-réaction. On devrait avoir besoin de 2 à 3 minutes seulement : lancer le suivi au début de la partie sur l'effet de la température.

- Évolution plus rapide pour des concentrations plus élevées.
- Interprétation en terme de probabilité de choc, le montrer sur l'animation.
- Autres facteurs comme le solvant, la surface de contact...

[2] p 235

Écran

Montrer à nouveau l'animation en faisant varier les concentrations.

- Garder des quantités de matière initiales égales
- Laisser le tracé se faire en entier, puis en relancer un nouveau : cela permet de superposer les courbes.

Transition : Sans modifier les conditions physiques de la réaction, peut-on améliorer sa cinétique ?

NE PAS FAIRE L'EXPERIENCE DEVANT LE JURY, CE SONT LES MÊMES GESTES ET ON SERA STRESSÉ.

Montrer simplement une courbe faite en préparation avec la concentration doublée.

Tous les autres paramètres du système étant maintenus constant, l'augmentation de la concentration en réactifs diminue la durée d'évolution du système POUR CE MODÈLE SIMPLISTE.

Il existe des cas plus complexes où la vitesse de réaction dépend différemment des concentrations des réactifs. (Ex. formation du bromure d'hydrogène c.f. dunod PCSI chimie p. 213)

Ne pas montrer l'animation dans ce cas-ci.

Autres facteurs cinétiques : état de surface des réactifs, solvant ... Et un autre très important dans l'industrie, la catalyse.

3 Utilisation d'un catalyseur

3.1 Catalyse homogène

Expérience

Dismutation de H_2O_2 : ajout d'ions Fe^{2+} ([5] p 212)

- On pourrait aussi mettre des ions Fe^{3+} , la catalyse fonctionnerait de même (les deux réactions seraient les mêmes, voir remarque).
- Utiliser une solution diluée de H_2O_2 !
- Si on le souhaite, on peut « caractériser » le gaz produit en plaçant une allumette : en effet O_2 agit comme comburant.
- Montrer à côté du H_2O_2 sans ions fer, comme « témoin ».
- La couleur orangée est due aux ions Fe^{3+} en solution ; vu que l'on met des ions Fe^{2+} ici, on s'attend à une couleur plutôt verte.

- Définition de catalyseur. Donner l'équation de la réaction et montrer que les ions Fe^{2+} n'apparaissent pas.

[6] p 268

34

8 Cinétique et catalyse

Remarques

On peut probablement expliquer cette catalyse par deux réactions : H_2O_2 et Fe^{2+} réagissent pour former H_2O et Fe^{3+} , puis H_2O_2 réagit avec Fe^{3+} pour former O_2 et reformer Fe^{2+} . C'est expliqué pour la catalyse de l'oxydation des ions iodure par le peroxodisulfate dans [2] p 237. On peut aussi faire la catalyse dans l'autre sens, en ajoutant des ions Fe^{3+} .

Définition du catalyseur :

Catalyseur : espèce chimique qui accélère une réaction chimique sans modifier l'état final du système chimique. Le catalyseur est consommé, mais régénéré en égale proportion au cours de la réaction : il ne figure pas dans l'équation de réaction. [7]p240

Il existent 3 types de catalyse :

- homogène
- hétérogène
- Enzymatique

I.1)

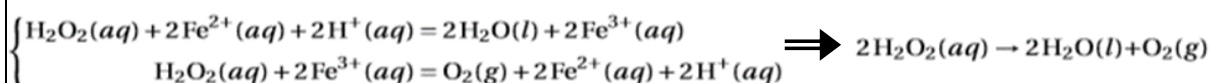
Catalyse homogène : catalyseur et réactifs sont dans la même phase [6]269

Expérience 5 : Catalyse par Fe^{2+} de la dismutation de H_2O_2 dans un tube à essais [6]p263

[5]p212

- Dans un tube à essai contenant du peroxyde d'hydrogène **dilué (~ 5% c'est très bien)** ajouter une solution d'ions Fe^{2+} .
- Montrer à côté un tube à essai témoin contenant seulement la solution de H_2O_2
- On peut caractériser le gaz produit en lançant une allumette : $\text{O}_2 \sim$ carburant **NE PAS LE FAIRE**

Equation de la réaction : l'écrire au tableau et l'expliquer.



La coloration rouge est due aux ions Fe^{3+}

La réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapides. On voit bien que le catalyseur est consommé puis régénéré.

On voit qu'on pourrait catalyser avec Fe^{3+} car dismutation = oxydation et réduction (il suffit de choisir dans quel ordre !). Le diagramme E-pH de [5]p212 est éclairant.

Montrer slide la manip.

3.2 Catalyse hétérogène

Expérience

Dismutation de H_2O_2 : fil d'argent ou de platine ([5] p 212).

- Apparemment, le platine fonctionne moins bien que l'argent.
- Une fois la réaction faite, montrer que l'on peut récupérer le fil de platine. On peut même montrer qu'il n'a pas changé de masse.
- Utilisation pour les pots catalytiques : au lieu de rejeter des gaz dangereux pour l'environnement comme NO et CO, on réalise les réactions suivantes, qui peuvent avoir lieu grâce à la catalyse hétérogène :
 - $2\text{NO}(g) + 2\text{CO}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{CO}_2(g)$ (réduction de NO par CO, catalysée par le rhodium ou le palladium),
 - $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$ (oxydation de CO par O_2 , catalysée par les métaux précieux comme le rhodium, le palladium ou le platine).

Voir [4] pour plus de détails.

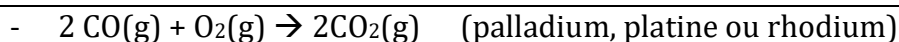
Monter une nouvelle fois le témoin et faire remarquer les bulles **à la surface** du fil d'argent.

Montrer slide

Catalyse hétérogène : le catalyseur est dans une phase différente du réactif
[6]269

Des métaux tels que le palladium, le platine et le rhodium, déposés sur des céramiques catalysent les réactions suivantes :

- $2\text{NO}(g) + 2\text{CO}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{CO}_2(g)$ (palladium ou rhodium)



Ainsi le dioxyde de carbone et le diazote, beaucoup moins nocifs que les monoxyde d'azote et de carbone sont rejeté dans l'atmosphère.

Il faut maximiser le contact entre le catalyseur et les réactifs pour catalyser au mieux les réaction
→ grille en nid d'abeille

Exemple, application de ces pots, les voitures !.

3.3 Catalyse enzymatique

Expérience

Dismutation de H_2O_2 : ajout de navet (contenant de la catalase).

- On peut préférer utiliser du jus de navet, qui est plus efficace.
- Vérifier en préparation que l'on peut voir un dégagement gazeux suffisamment rapidement; sinon, utiliser une solution de H_2O_2 plus concentrée.

- Intérêts de la catalyse enzymatique : très efficace, basse température, peu de rejets.

[6] p 270

Écran

Tableau récapitulant les avantages et inconvénients de chaque catalyseur ([6] page 270).

Conclusion

Ouverture sur les lois de vitesse afin d'être plus quantitatif et de mettre en avant différents comportements.

Enzyme : protéines capables de catalyser des réactions chimiques.

Elles présentent des sites réactifs qui ont une certaine structure spatiale et sur lesquelles seules certaines espèces chimiques de forme adaptée peuvent se fixer → **les catalyses enzymatiques sont très spécifiques.**

[1]p287[7]241

Montrer slide

La catalyse enzymatique présente l'avantage d'être en général plus efficace que les deux autres catalyses (par exemple la catalase contenu dans le navet est, à concentration égale, 1 million de fois plus efficace que les ions Fe^{2+} pour décomposer le peroxyde d'hydrogène) .

[2]p238

De plus les conditions expérimentales de l'utilisation de ces catalyseur sont douces : $T^\circ \sim 37^\circ\text{C}$ et pH peu éloigné de 7 ce qui permet une grande économie d'Energie pour les industriels .

[6]p264

Dans la catalyse enzymatique , les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase mais la réaction a lieu à la surface de l'enzyme.

Problème, les enzymes ont des conditions très limitées pour fonctionner. Compromis avec température par exemple ! (et donc rendement).

Conclure par le dlide sur avantages et comparaison des catalyseurs. Ouvrir sur le compromis avec le rendement et les stratégies de synthèse en industrie (cahier des charges implique

compromis entre vitesse/production/chimie verte).

Questions posées

Commentaires

Expérience 1 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :