

LC7 : Cinétique et catalyse

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Tableau d'avancement

REFERENCES :

[1] Jacques MESPLEDE et Jérôme RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal. 2004.

[2] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS, Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Hachette Education, 2012.

[3] Société Chimique de France. Données sur les principaux produits chimiques. URL : <https://www.lelementarium.fr/>

Affichage titre leçon sur slide 1

ATTENTION : LANCER L'EXPERIENCE DE SPECTROPHOTOMETRIE DE LA REACTION DES IONS IODURE AVEC LES IONS PEROXODISULFATE EN DEBUT DE LECON POUR AVOIR UN SPECTRE DISPONIBLE AU MOMENT EN QUESTION.

Introduction : Dans les leçons précédentes nous n'avons pas abordé la durée des réactions chimiques, qui est cependant un aspect au combien important qui intervient dans la vie de tous les jours :

- On peut penser aux aliments que l'on met au **réfrigérateur** pour ralentir les réactions de dégradations.
- On peut aussi penser aux **synthèse industrielles** qui pour des raisons d'optimisation énergétique et de coût doivent être les plus rapides possibles.

Transition : L'objectif de cette leçon est de quantifier la **rapidité** d'une réaction chimique ainsi que d'identifier les différents facteurs susceptibles de l'**influencer**.

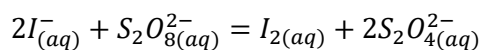
I. Vitesse d'une réaction chimique

a) Réactions rapides réactions lentes

- Faire les deux expériences qualitatives suivantes devant le jury :

Explication manip : (comparaison qualitative d'une réaction lente et d'une réaction rapide)

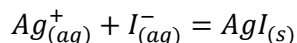
- La réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate est une **réaction lente**. La manipulation est expliquée dans [1] p.245.



- Prendre un premier tube à essai : y mettre **6 mL** d'une solution d'iodure de potassium (*KI*) à $C_1 = 1$ mol/L ainsi que **2 mL** d'une solution de peroxodisulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_8^{2-}$) à $C_2 = 1.10^{-3}$ mol/L.

Remarque : Les ions iodures sont en excès devant les ions peroxodisulfate, ainsi la complexation de diiode avec les ions iodures est totale. Le complexe I_3^- présente une coloration jaune-orange dans l'eau qui permet de voir la réaction avancer.

- La réaction de précipitation de AgI est **rapide** (on n'a pas le temps de voir le précipité se former qu'il est déjà apparu).



- Prendre un deuxième tube à essai : y mettre 3 mL d'une solution de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) à $C_3 = 0,1$ mol/L puis 3 mL d'une solution de iodure de potassium (KI) à $C_4 = 0,1$ mol/L. Un précipité blanc apparaît (ce précipité noircit à la lumière).

EXPERIENCE 1

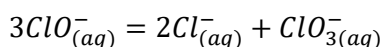
- La première réaction (**écrire l'équation au tableau**) a pu être suivie à l'œil nu (ici c'est la couleur de la solution qui indiquait l'avancement de la réaction mais ce qui important est que la réaction a pu être suivie en temps réel par nous, humains).

Définition (réaction lente) : Une réaction est dite **lente** lorsqu'elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

- La deuxième réaction (**écrire l'équation au tableau**) s'est faite très vite. Le temps de réponse de l'œil humain ne permettait pas de voir une évolution.

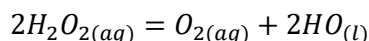
Définition (réaction rapide) : Une réaction est dite **rapide** lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

- **ClO^- sont les ions hypochlorites.** Ce sont les solutions aqueuses contenant ClO^- , Na^+ , Cl^- et HO^- que l'on appelle « eaux de Javel ». Or, les ions hypochlorites subissent une réaction de dismutation :



- Au fur et à mesure que cette réaction se produit, l'eau de javel perd ses propriétés (**propriétés nettoyantes et antiseptiques**).

- De même le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de l'eau oxygénée (**propriétés désinfectantes, etc**) subit également une réaction de dismutation :



- Ces deux réactions sont lentes, mais elles permettent cependant d'expliquer les dates de péremption sur les bidons/flacons d'eau de javel et d'eau oxygénée.

Définition (durée d'une transformation chimique) : La **durée d'une transformation chimique** est la durée nécessaire pour que l'avancement x de la réaction atteigne une valeur déterminée par l'expérimentateur.

Transition : Nous allons voir pas la suite comment quantifier la durée d'une transformation.

b) Suivi temporel d'une réaction

Effectuer le **suivi temporel** d'une réaction chimique consiste à connaître à chaque instant l'état du système chimique.

- Afin de réaliser un suivi temporel, il s'agit de connaître les quantités de matières au cours du temps.

- Plusieurs possibilités s'offrent à nous :

- Pour les espèces colorées : on peut faire un suivi spectrophotométrique en mesurant l'absorbance puis en exploitant la loi de Beer-Lambert.
- Pour les gaz : on peut faire un suivi manométrique en mesurant la pression.
- Il est aussi possible de réaliser un suivi par CCM successives : 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.

- On utilise souvent une valeur particulière de durée de transformation pour caractériser une réaction : le **temps de demi-réaction**.

Définition (temps de demi-réaction) : On appelle **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ la durée de transformation pour laquelle l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement maximal x_{max} .

- Présenter le spectre obtenu après de l'expérience lancée en début de leçon :

Explication manip : (réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate [1] p.245)

- On dispose d'une solution d'iodure de potassium (KI) à $C_0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ et d'une solution de peroxydisulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_8^{2-}$) à $C_1 = 1.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

- Prélever immédiatement un peu du mélange réactionnel et l'introduire dans la cuve du spectrophotomètre et démarrer l'acquisition de données à **415 nm** (échantillonnage toutes les 5 secondes pendant 10 minutes. **Attention un peu de temps se sera passé entre le moment où le mélange est fait et où l'acquisition est lancée, essayer de tenir compte de ce laps de temps avec un chronomètre.**

- Avant de lancer cette acquisition, il est important de faire le blanc avec de l'eau distillée et d'indiquer alors sur l'appareil une absorbance nulle.

EXPERIENCE 2

	$2I_{(aq)}^-$	+	$S_2O_{8(aq)}^{2-}$	=	$I_{2(aq)}$	+	$2S_2O_{4(aq)}^{2-}$
Etat initial	C_0V_0		C_1V_1		0		0
Etat intermédiaire	$C_0V_0 - 2x$		$C_1V_1 - x$		x		$2x$

- Ainsi l'avancement maximal est $x_{max} = C_1V_1$.

- L'expression de l'absorbance est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon_{I_2} l [I_2]$$

Avec $\varepsilon_{I_2} = 4360 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ le coefficient d'absorption molaire de I_2 (en fait du complexe I_3^-) à 415 nm, l la longueur de la cuve (souvent $l = 1 \text{ cm}$) et $[I_2]$ la concentration en diiode.

- D'après le tableau d'avancement :

$$n_{I_2} = n_{S_2O_8^{2-}}^0 - n_{S_2O_8^{2-}}$$

$$[I_2](t) = [S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}](t)$$

$$A(t) = \varepsilon_{I_2} l ([S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}](t))$$

- Ainsi, au départ l'absorbance est nulle $A(t = 0)$ et à $t_{1/2}$: $A(t = t_{1/2}) = \frac{\varepsilon_{I_2} l [S_2O_8^{2-}]_0}{2} = \frac{\varepsilon_{I_2} l}{2} \frac{C_1 V_1}{(V_0 + V_1)} = 0,545$. Pour information, $A(t = +\infty) = \varepsilon_{I_2} l [S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{\varepsilon_{I_2} l C_1 V_1}{(V_0 + V_1)} = 1,09$.

- Avec le réticule et en tenant compte du temps qu'il a fallu pour introduire la cuve dans le spectrophotomètre **déterminer avec les incertitudes associées et à l'aide du réticule le temps de demi vie de la réaction** (on s'attend à quelque chose autour de 43 secondes).

Transition : Quels sont les différents paramètres qui influent sur la vitesse d'une réaction ?

II. Facteurs cinétiques

a) Influence de la température

Explication manip : (influence de la température sur la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate)

- On réalise toujours la même expérience mais à des températures différentes.

- Prendre quatre béchers, deux contenant une solution d'iodure de potassium (KI) à $C_1 = 1 \text{ mol/L}$ et deux autres contenant une solution de peroxodisulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_8^{2-}$) à $C_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Deux des béchers sont portés à l'aide d'un bain marie à 70°C alors que les autres sont à température ambiante. Procéder aux mêmes mélanges que dans la première expérience dans deux tubes à essai (le faire vite) et montrer que la solution plus chaude devient jaune avant l'autre.

EXPERIENCE 3

- Cette expérience illustre l'observation suivante : **plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la durée de la transformation diminue. La température est donc un facteur cinétique.**

- Ce résultat peut s'interpréter, à l'échelle microscopique, en considérant que plus la température est élevée plus le nombre de chocs entre réactifs est important et plus ces chocs sont efficaces

- Montrer une animation flash simulant une réaction chimique :

https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/564-facteur-cinetique*

- Avec une température plus élevée, la vitesse moyenne des particules augmente et les réactifs entrent plus souvent en contact par unité de temps : la réaction est plus rapide.

- A concentrations égales, le temps de demi-vie diminue donc avec la température.

- De nombreuses applications exploitent ce résultat :

- Augmentation de la température pour accroître sa vitesse : on peut penser au montage à reflux.
- Pendant la cuisson des aliments, les réactions chimiques sont d'autant plus rapides que la température est élevée.
- Sous l'action de micro-organismes, les aliments deviennent le siège de réactions de décomposition qui produisent des toxines. L'utilisation de réfrigérateur ou de congélateur permet de bloquer ces réactions en abaissant la température.
- On peut procéder à des trempes (contact bain eau-glace) pour conserver un système chimique dans sa composition juste avant trempe.

Transition : Il est en effet possible d'accélérer une réaction chimique en augmentant la température, seulement cela a un coût énergétique et il faudra trouver un compromis entre gain de temps et perte d'énergie. Existe-t-il d'autres façons d'influencer sur la cinétique d'une réaction ?

b) Influence de la concentration

- Lancer la manip ci-dessous (elle devrait durer quelques minutes) :

Explication manip : (influence de la concentration sur la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate)

- Refaire la même manip qu'en expérience 2 mais avec une solution en deux fois plus concentrée en diiode : $C_1' = 2 \text{ mol/L}$ et mesurer le nouveau temps de demi réaction.

- On s'attend à un temps de demi-réaction à moitié plus faible puisque la réaction admet un ordre partiel 1 par rapport aux ions iodures (et 1 par rapport aux ions peroxydisulfate) et que la concentration initiale en ions iodure est suffisamment grande pour être considérée comme constante. $k_{app} = k[I^-] \rightarrow k'_{app} = 2k_{app}$ et donc $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \rightarrow t_{1/2}' = \frac{t_{1/2}}{2}$.

EXPERIENCE 4

- Profiter du temps de la manip pour présenter le point de cours de cette partie.

- L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevées. La concentration est un autre facteur cinétique.

- Montrer une animation flash simulant une réaction chimique :

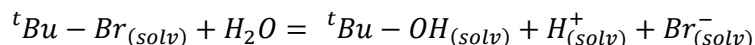
https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/564-facteur-cinetique*

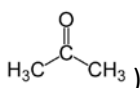
- Avec une concentration plus élevée, la probabilité de chocs entre réactifs augmente ce qui accélère la réaction.

- **On revient sur le résultat de l'expérience.** Déterminer le temps de demi-vie de l'expérience où la concentration en ions iodures est deux fois plus élevée que pour l'expérience précédente. On s'attend à un temps de demi réaction deux fois plus court.

- On peut aussi parler d'autres facteurs cinétiques :

- Le **solvant** : Hydrolyse du bromure de tertibutyle :



Solution 1 : (20 mL d'eau + 30 mL d'acétone )

Solution 2 : (30 mL d'eau + 20 mL d'acétone)

- On déduit des résultats de l'expérience (non faite) que plus le solvant est polaire (plus la proportion en acétone est grande) et plus la réaction est rapide. Ceci se comprend car l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation et les ions sont plus facilement solubilisés dans un solvant polaire.
- Pour un **réactif solide** le facteur cinétique est l'étendu de sa **surface de contact avec les autres réactifs**.

Transition : Est-il possible d'améliorer la cinétique d'une réaction sans changer les proportions de réactifs introduits ou la température ?

III. Utilisation d'un catalyseur

Définition (catalyseur) : Un catalyseur est une espèce chimique qui diminue la durée d'une réaction chimique sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

- Le catalyseur interagit avec les réactifs pendant la transformation. La quantité de catalyseur est la même dans l'état initial et dans l'état final : on dit que le catalyseur est régénéré. Il n'est pas nécessaire de l'introduire en grande quantité dans le mélange réactionnel.

- Il existe trois types de catalyse :

- La catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.
- La catalyse est dite **hétérogène** lorsque le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs.
- La catalyse est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une macromolécule biologique (protéine) constituée d'un enchainement d'acides α -aminés.

a) Catalyse homogène

Explication manip : (dismutation de l'eau oxygénée par catalyse homogène)

- Dans un tube à essai contenant 4 mL d'eau oxygénée à 110 volumes, introduire quelques gouttes d'une solution de fer (II) (sel de Mohr : $(NH_4)_2Fe^{II}(SO_4)_2$) à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Cette dernière solution a une couleur verte (ions Fe^{2+}).
- On observe que la solution devient orangée (ions Fe^{3+}) et un abondant dégagement gazeux se produit.
- On peut caractériser ce gaz en plaçant une allumette allumée à proximité (O_2 agit comme comburant).

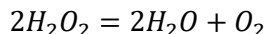
EXPERIENCE 5

Montrer slide 2 qui explique étape du mécanisme et régénération du catalyseur. On voit que les ions Fe^{2+} n'apparaissent pas dans l'équation bilan.

b) Catalyse hétérogène

Explication manip : (dismutation de l'eau oxygénée par catalyse hétérogène)

- Dans un tube à essai contenant 4 mL d'eau oxygénée à 110 volumes, introduire un fil de platine (apparemment cela marche mieux avec l'argent)
- On observe qu'avant rien ne se produisait et qu'après ajout du fil de platine il y a un abondant dégagement de dioxygène



- Un fois la réaction faire montrer que l'on peut récupérer le fil de platine et qu'il n'a pas changé de masse (je ne sais pas si c'est très convaincant...)

EXPERIENCE 6

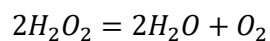
c) Catalyse enzymatique

Explication manip : (dismutation de l'eau oxygénée par une enzyme d'un navet)

- Verser dans un bécher une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (signifie que 1L de solution peut libérer 20L de dioxygène dans les conditions normales de température et de pression (0°C , 1013 hPa).
- Y ajouter une rondelle de navet contenant l'enzyme appelée la **catalase du navet**.
- On observe qu'avant rien ne se produisait et qu'après ajout de la rondelle de navet, des bulles apparaissent à la surface du navet.

EXPERIENCE 7

Interprétation : La catalyse enzymatique accélère la réaction de dismutation de l'eau oxygénée :



- Les enzymes sont des catalyseurs très spécifiques qui ne catalyse le plus souvent qu'une seule réaction bien particulière.
- La catalyse enzymatique est en général la plus recherchée car elle se fait à température ambiante, est extraite de la faune et la flore (biosourcée) et utilise des espèces biodégradables. De plus, elle permet bien souvent de générer moins de déchets.

Montrer slide 3 et discuter les avantages et inconvénients de chaque catalyseur.

Conclusion : On peut ouvrir sur une analyse plus quantitative de l'étude de la cinétique des réactions avec les lois de vitesse (programme CPGE).