

LC 07 - Cinétique et Catalyse

BO : Suivi temporel et modélisation macroscopique

Niveau : Terminale spécialité PC

Prérequis :

- Oxydo-réduction
- Evolution et équilibre chimique
- Avancement de la réaction
- Spectro (loi de Beer-Lambert)

Objectif :

- Mettre en évidence les facteurs cinétiques
- Interpréter à l'échelle microscopique l'influence des facteurs cinétiques
- Étudier les différents types de catalyse et voir leurs applications

Biblio :

- Expériences de la famille Red-Ox
- 100 manipulation de chimie

Plan :

Introduction

I. Evolution temporelle d'un système chimique

1. Durée d'une réaction chimique

Réaction lente et rapide

2. Suivi temporel d'une réaction chimique

Définition

Capteur de suivi → Spectro ($A(t)$), conductimètre($G(t)$), titrage($\Gamma(t)$), CCM

3. Vitesse de réaction

Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit

Loi de vitesse d'ordre 1 : $\ln C/C_0 = kt$.

réaction d'ordre 1 : $-d[A]/dt = k_1[A]$; k_1 s'exprime en s^{-1} .

d'où $d[A]/[A] = -k_1 dt$ soit : $\ln[A] = -k_1 t + \ln[A_0]$

Tracer la courbe d'équation $\ln [A] = f(t)$, droite de pente $-k_1$.

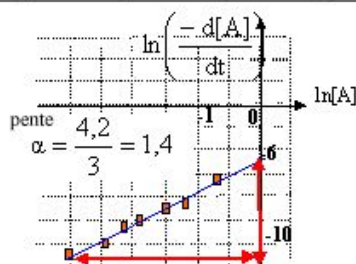
Régressi → langage de propagation pour tracer l'évolution temporelle de la concentration

la concentration $[A]$ est solution de l'équation différentielle : $-d[A]/dt = k[A]^\alpha$.

soit $\ln(-d[A]/dt) = \ln k + \alpha \ln[A]$, droite de coefficient directeur α et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

si $\alpha=0$, réaction d'ordre zéro : $-d[A]/dt$ doit être une constante, ce qui est contraire aux données du tableau.

t (min)	1	10	15	20	25	35	50
[A] mol/L	0,44	0,23	0,18	0,14	0,11	0,07	0,04
$-d[A]/dt$ (molL ⁻¹ min ⁻¹)	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$
ln[A]	-0,776	-1,386	-1,66	-1,9	-2,12	-2,53	-2,995
ln $(-d[A]/dt)$	-7,38	-8,31	-8,73	-9,1	-9,42	-9,99	-10,68



l'ordonnée à l'origine est égale à -6,4 : $\ln k = -6,4$ d'où $k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{1,4-1} \text{ min}^{-1}$.

4. Temps de demi-réaction

Définition

Ordre 1 \rightarrow temps de demi-réaction $t_{1/2}$: $\ln(1/2[A_0]) = -k_1 t_{1/2} + \ln[A_0]$; $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$.

II. Facteurs cinétiques

1. Influence de la concentration des réactifs

Manip \rightarrow Thiosulfate et acide chlorhydrique

Manipulation :

Réaction entre le thiosulfate et l'acide chlorhydrique.

Réaliser plusieurs dilutions (trois suffisent).

Réaliser la réaction avec le même volume de réactif mais on dilue l'un d'entre eux (ici le thiosulfate).

Chronométrer le temps de réaction, on considère que la réaction est finie quand on ne voit plus la croix mise sur une feuille sous les béchers.

Tracer la droite de la concentration en thiosulfate en fonction du temps mesuré. La concentration en fonction du temps n'est pas linéaire.

2. Influence de la température

Manip \rightarrow permanganate de potassium et acide oxalique

Réaction dans bécher entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique.

Réaliser la réaction dans différents béchers avec les mêmes volumes et concentrations de réactifs et les mettre dans différentes conditions de température :

- o Bain d'eau glacé
- o T ambiante
- o Bain marie

Chronométrer le temps de réaction : on considère que la réaction est finie quand il y a apparition de soufre (précipité jaune).

Noté dans un tableau les temps de réactions pour les différents béchers à plus la température augmente plus la réaction est rapide.

NB : solvant, pression, influence de la concentration des produits (DEAN STARK)

III. Le phénomène de catalyse

1. Définition

2. Différents types de catalyse

a) Catalyse homogène

(catalyse redox du peroxyde d'hydrogène)

Manipulation : Dans un bécher on met de l'eau oxygéné et des ions fer $3+$ qui servent de catalyseur.

On trace un tableau avec le temps de la réaction pour différentes concentrations du catalyseur.

La réaction se termine lorsqu'il y a arrêt du dégagement gazeux (de O_2). Le catalyseur est régénéré et s'observe par la couleur rouille de la solution.

Réaction : $H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$

On remarque que le bécher chauffe donc réaction exothermique.

Plus la concentration du catalyseur est importante, plus la réaction est rapide.

→ Milieu industriel pour les deux.

b) Catalyse hétérogène

(catalyse redox du peroxyde d'hydrogène)

Manipulation : On utilise différentes formes du platine (fil, grille puis plaque).

Plus la surface de platine est grande, plus la réaction est rapide.

→ Milieu industriel.

c) Catalyse enzymatique

Morceau de viande.

→ Milieu biologique

IV. Modélisation microscopique

1. Mécanisme réactionnel

Acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe

2. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur

Bilan sans catalyseur mais existe dans le mécanisme → montré la modification des courbes

Coordonnées réactionnelles

3. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques

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.

Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons vu les facteurs cinétiques capables d'accélérer ou de freiner une réaction. Ceux-ci sont fréquemment utilisés en chimie organique, en particulier le chauffage des milieux réactionnels lors des montages à reflux.

Questions :

- Quelle manipulation choisiriez vous pour mettre en évidence le choix du solvant comme facteur cinétique?

Manipulation : L'acide chlorhydrique est un catalyseur.

Faire 3 béchers avec un solvant différent : acétone, éthanol et eau distillée. Mettre 20 mL d'ions thiosulfates dans chaque bécher. Chronométrer le temps de réaction. Noté les temps de réactions. On observe que la vitesse de réaction la plus grande est dans l'eau car c'est un solvant polaire.

Plus le solvant est polaire, plus la réaction est rapide.

- Loi d'Arrhenius

Loi d'Arrhenius : $k = A \cdot e^{\frac{-E^\ddagger}{RT}}$

LC07 : Cinétique et catalyse

Niveau	Terminale S
Prérequis	Oxydo-réduction Avancement de la réaction Spectrophotométrie, conductimétrie
Biblio	Expériences de la famille Red-Ox 100 manipulation de chimie
Plan	<ul style="list-style-type: none">I. <u>Evolution temporelle d'un système chimique</u><ul style="list-style-type: none">1. Réactions lentes et rapides2. Suivi temporel d'une réaction chimiqueII. <u>Réalisation et analyse d'un suivi cinétique</u><ul style="list-style-type: none">1. Etude expérimentale2. Temps de demi-réactionIII. <u>Facteurs influençant la réaction</u><ul style="list-style-type: none">1. Présentation de la réaction de l'exemple2. Influence de la concentration des réactifs3. Influence de la température4. Influence du solvant5. Autres facteurs cinétiquesIV. <u>Le phénomène de catalyse</u><ul style="list-style-type: none">1. Mise en évidence expérimentale2. DéfinitionV. <u>Ses différents types de catalyse</u><ul style="list-style-type: none">1. Catalyse homogène2. Catalyse hétérogène3. Catalyse enzymatiqueVI. <u>Applications de la catalyse</u>

Expériences :

1) (I.1) Oxydation de l'acide oxalique par le permanganate

KMnO₄ 0,5 mL à 0,1 M

Dans H₂C₂O₄ 20 mL à 0,1 M

H₂SO₄ 20 mL concentré

Prendre une solution d'acide oxalique très concentrée afin que ça se fasse en dix secondes ou 30 secondes.

2) (II.1.) Maximum d'absorbance x_{\max} (suivi spectrométrique) de la réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_3^- \rightarrow$ temps de demi réaction!

3) (III.2.) Dismutation des ions thiosulfates en milieu acide \rightarrow HCl (1 M, 20 mL) avec $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (10 mL)

Pour $C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1 \text{ M}$ et $0,05 \text{ M}$

4) (III.3) Facteur cinétique solvant : hydrolyse du chlorure de tertio butyle
 $\text{tBuCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{tBuOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$

	Eau	Cétone	BuCl
Mélange A	15 g	10 g	1 mL
Mélange B	12 g	12 g	1 mL

Suivi conductimétrique :

Condu A < Condu B donc comme la concentration des produits finaux dépend de la conductivité, les réactions A et B n'ont pas avancé de la même manière \rightarrow Met bien en évidence un facteur cinétique lié au solvant.

Déclencher le chronomètre

On fait l'hypothèse que la conductivité est la même dans les deux solvants

Il faudrait mesurer la constante de vitesse (mesurer la vitesse instantanée par un sy d'acquisition et relier à la concentration à chaque instant)

\rightarrow Faire l'influence de la température à la place

5) (IV.) Catalyse : oxydation des ions tartrates par le peroxyde d'hydrogène

H_2O_2 (10 mL à 2 M)

20 mL eau

1g sel seignette

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

+ $\text{CoCl}_2 \Rightarrow$ Catalyseur

6) (V.) Dismutation du peroxyde d'hydrogène

$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

On utilise différents catalyseurs :

-Fil de platine \rightarrow dégagement gazeux important

- Fe^{3+} \rightarrow Dégagement gazeux également (FeCl_3 5 mL à 0,2 M)

-Navet \rightarrow Sur la surface du navet, dégagement gazeux

On diminue la concentration de Fe^{3+} (FeCl_3 1 mL à 0,2 M) \rightarrow Dégagement gazeux moins important sur la concentration plus faible.

Industrie synthèse de l'ammoniaque qui va être catalysée par le fer = procédé Haber Bosch

Remarques :

-Réaction redox —> en lycée (r lente)

Réaction acide base —> instantanée

-Manip introductive : Permanganate avec Fer 2

Suivre la disparition de la coloration rose avec le témoin.

ET prendre une solution d'acide oxalique très concentrée afin que la coloration se fasse en dix secondes ou 30 secondes.

Adapter les temps de réaction afin d'avoir des temps de réaction palpable

Questions :

- Synthèse de l'ammoniaque ? Réaction totale expérimentalement ?

Non c'est un équilibre chimique

Cf optimisation d'un procédé chimique

D'un pt de vue thermodynamique

Abaissment de T, déplacement vers la droite = exothermique- défavorisée à chaud

- DO de l'oxygène du peroxyde d'hydrogène ?

-I

- Dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium, un autre exemple ?

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

- Quelle est la condition pour utiliser cette technique de spectro?

Il ne faut pas que la solution soit trop concentrée sinon ça sature.

- Dosage du diode par la thiosulfate.

- Comment mesurer la vitesse en un point sur le graph?

Sois on regarde la pente de la tangente à l'instant t

Sois on prend un point à t+1 et un autre à t-1 on divise par l'écart de temps.

- Tracer le graphe de la vitesse en fonction de la concentration en H_2O_2

$v=k(\text{H}_2\text{O}_2)$ à l'ordre 1.

Dans ce cas particulier comment calculer la concentration à l'instant t ?

Méthode différentielle

Cf feuille Marie *

- Qu'est ce qui est le plus précis ? Tracer la tangente en H_2O_2 à l'instant t ou alors faire la méthode différentielle ?

C'est mieux de tracer directement $\ln(0,1-x)=-kt$

- Quelle solution avez vous utilisée pour faire le blanc du spectro?

Pour faire le blanc : H_2O_2 et acide sulfurique

- S'il y avait un petit peu de KI dans la solution, que faut il faire ?
On l'ajoute pour faire le blanc. Car si la solution est vieille, elle jaunit
- Quel est l'effet du solvant sur la conductivité ?

LC + : Cinétique et catalytique

①

Niveau: Term S

PR: Oxydo-réduction

- avancement de réaction

- spectro., conductimétrie

Intes: $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{react}^{\circ}$ immédiate

I. Evolution temporelle d'un système chimique

1. Réactions lentes et rapides

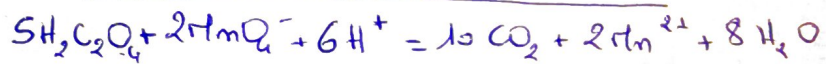
KMnO_4 9.5 mL à 9.1 mol/L on ajoute: 20 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 9.1 mol/L
20 mL de H_2SO_4 concentré.

Exemple 1: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ Réaction rapide

Exemple 2: Oxydo-réduction $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\times 5$

$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\times 2$

Réaction lente.



Durée de réaction: durée nécessaire pour que le système chimique passe de son état initial à un état final.

La cinétique va étudier l'évolution temporelle des systèmes chimiques.

2. Suivi temporelle d'une réaction

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

Méthodes: - méthode chimique: dosage

- ——— physiques: spectrophotométrie, conductimétrie.

II. Réalisation et analyse d'un suivi cinétique

1. Etude expérimentale

	$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_3^-$			
E:	n_0	excès	excès	
à t	$n_0 - x$	/	/	$2x$ $2x$
t	0	/	/	$2n_0$ n_0

Pour $x = \frac{x_{\text{max}}}{2} \Rightarrow t = 155\text{s}$

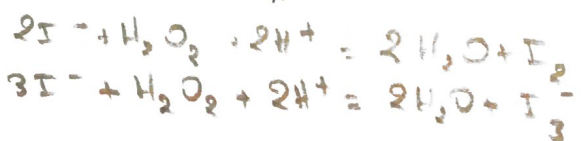
2. Temps de demi-réaction

Le tps de demi-réaction: durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur maximale.

Loi de Beer-Lambert:

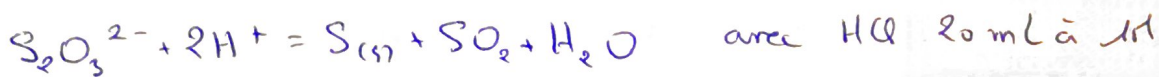
$$A_\lambda(\text{I}_3^-) = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot [\text{I}_3^-]$$

$$= \epsilon_\lambda \cdot l \cdot x.$$



III. Facteurs influençant la réaction

1. Présentation de la réaction de l'exemple



et $S_2O_3^{2-}$ de mL à $0,1M$
 $\times 905 \text{ mL}$



2. Influence de la concentration des réactifs

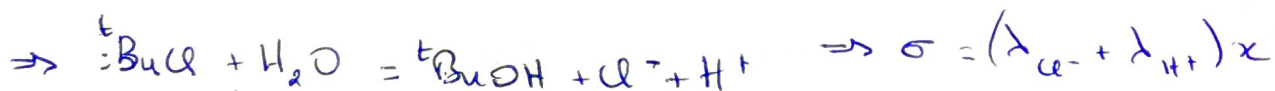
- L'augmentation de la concentration d'un des réactifs va diminuer la durée de réaction.

3. Influence de la température

- L'augmentation de la température du Σ va diminuer la durée de réaction

4. Influence du solvant

Loi de Nernst-Einstein : $\sigma = \sum \lambda_i [C_i]$
 $= \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{H^+} [H^+]$



$t=0$	n_0	excès			
t	$n_0 - x$	/	x	x	x

Bécher A : $\sigma = 2,98 \text{ mS}$

— B : $\sigma = 3,04 \text{ mS}$

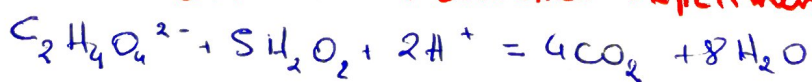
Le solvant influence la durée de la réaction du système.

5. Autres facteurs cinétiques

Etat de surface, lumière, catalyseur.

IV. Le phénomène de catalyse

1. Mise en évidence expérimentale



H_2O_2 à 10 mL à 2M + 20 mL eau et 1g de sel manganate + $CoCl_2$.

2. Définition

catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui modifie (diminue ou augmente) la durée de réaction sans en modifier le bilan, ni apparaître dans l'éq. de réaction.

Exemple : $\text{Co(III)} / \text{Co(II)}$

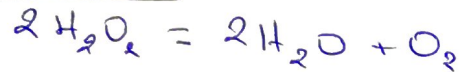
Co(II) : rose rose \rightarrow rose \rightarrow rose

Co(III) : rose $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$

La durée de la réaction à diminuer.

V. Ses différents types de catalyse.

Réaction : dismutation du peroxyde d'hydrogène



FeCl_3 | à 0,2 M 1 mL
à 0,2 M 5 mL

H_2O_2 | 30 mL à 20 V
30 mL à 20 V

1. Catalyse homogène

Lorsque le réactif et le catalyseur st dans une même phase, la catalyse est dite homogène. Ex : $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

2. Catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur et le réactif st dans des phases \neq , la catalyse est dite hétérogène. Ex : $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + \text{Pt}_{(s)}$

3. Catalyse Enzymatique

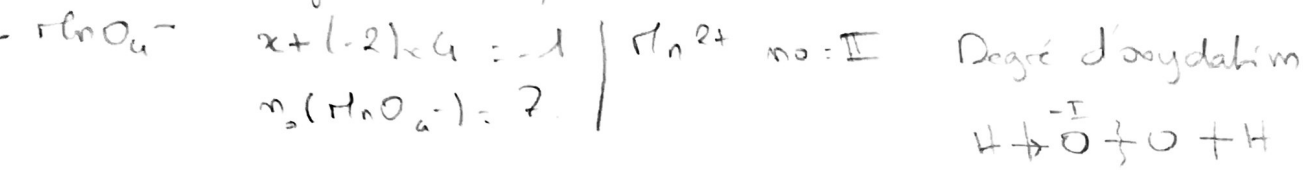
VI. Application de catalyse

Synthèse de l'ammoniac : Haber Bosch 1915.

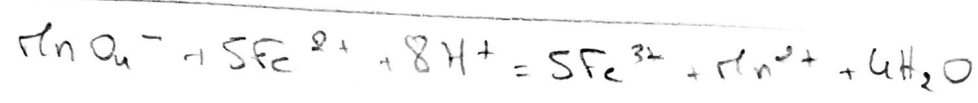
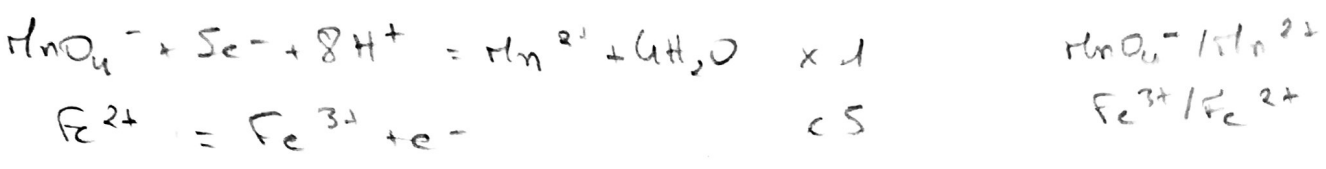
Le catalyseur solide à base de fer métallique : $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \xrightleftharpoons[\text{endo}]{\text{exo. Fe(s)}} 2\text{NH}_3(g)$

Questions:

- Obtenir la Synthèse chimique ammoniac.



- Réactif MnO_4^- réagit rapide avec Fe^{2+}



- Condit° spectroscopiques ?

En lycée $A = f(t)$

- Comment peut-on mesurer vitesse en 1 pt t sur le graph ?
 vitesse c'est la pente, tangente au point.

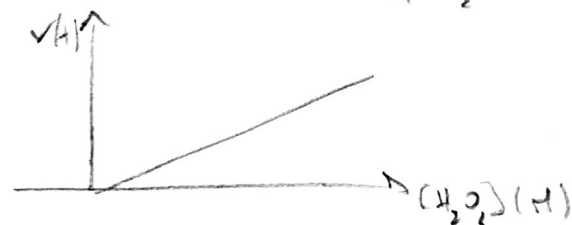


Et $v = f([H_2O_2])$

$$a = \frac{A_2 - A_1}{t_2 - t_1}$$

hypothèse ordre 1 : $v = k[H_2O_2]$

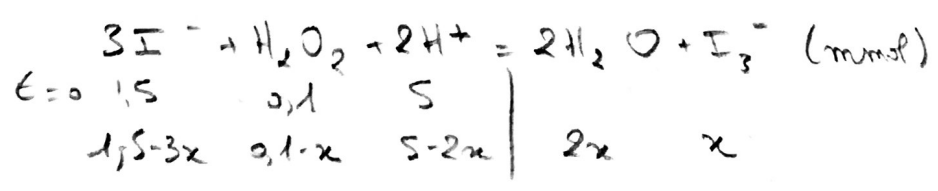
- Comment on mesure $[H_2O_2]$ à t ?



$A(\lambda) =$

Déterminer k par une autre technique. → méthode différentiel *

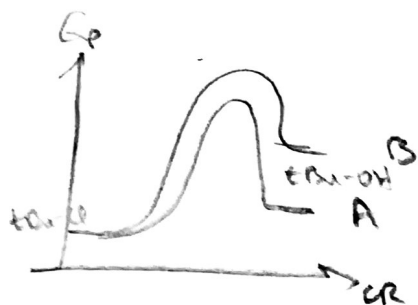
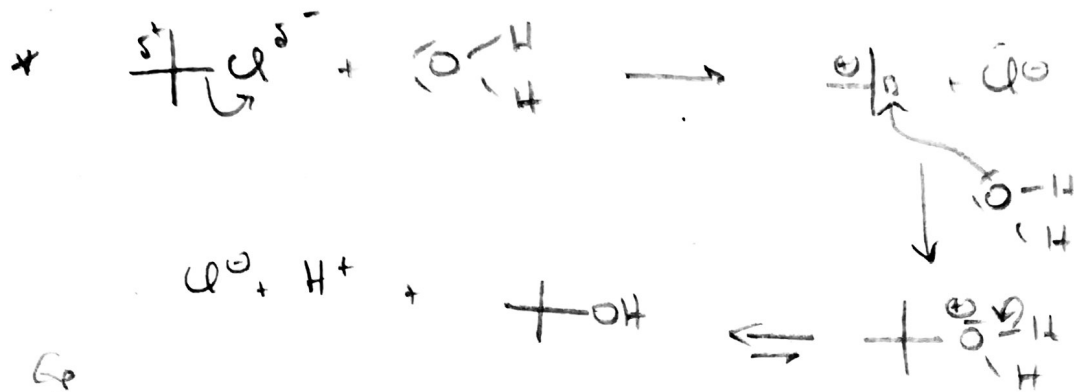
$$k = A e^{-\left(\frac{\epsilon \cdot d}{[I^-]}\right)} \quad v =$$



$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(0,1-x) \\ \Rightarrow \frac{d(0,1-x)}{0,1-x} &= -k dt \\ \Rightarrow \ln(0,1-x) &= -kt \\ \Rightarrow 0,1-x &= e^{-kt} \\ \Rightarrow x &= 0,1 e^{-kt} \end{aligned}$$

Pq HI jaune parfois ? (due I_2) O_2 oxyde I^- formant I_2 à l'eq. ←

Plu blanc car HI à $C_{HI} t=0$? $A = \log \frac{I_0}{I_t}$ $\frac{I_0}{I_t} = \frac{I_0}{I_0 - I_2}$



Formule de l'acétone : CC(=O)C
solvant aprotique polaire.

* Est-ce qu'il peut y avoir une interaction entre solvant et ion ?

Vitesse de réaction si réactif est en dessous de produit.

Si on baisse la barrière de potentiel réaction rapide par A.

* Réactions : 2 couples de l'eau oxygénée sur échelle $\times 1,77$ ✓ $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2$
 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $\times 0,77$ ✓ $\times 0,68$ ✓ $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$

on met du Fe^{3+} avec H_2O_2 + rapide crée Fe^{2+} qui réagit avec H_2O_2 pour régénérer Fe^{3+} et donner de l'eau.

Remarque : Réaction acido-base instantanée (de lente c'est l'OR).
 $\text{HNO}_3 + \text{Fe}^{2+}$: réaction de base.

Acide oxyélique concentrée pour voir changement de couleur

faire + de l'eau

mais ✓ ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) / pour $[\text{SO}_3]_0$

Limitat?

Arrêt réaction comment ?

T proprement à la place de réaction chimie orga.

Si HI est un peu jaune obligatoire de le blanchir

Réactif en défaut.

$t_{1/2}$ / avec réactif

Hypo 6 identique de ces 2 solvants même constante de vitesse.