

LC 6 - CINÉTIQUE ET CATALYSE (LYCÉE)

June 4, 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : Terminale STL

Prérequis

- Loi de Beer-Lambert
- Avancement d'une réaction

Expériences

- 🔥 Décoloration de l'érythrosine B
- 🔥 Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par la catalase

Contents

1	Vitesse de réaction	2
1.1	Définition	2
1.2	Temps de demi-réaction	2
1.3	Les réactions d'ordre 1 et 0	2
2	Facteurs cinétiques	3
2.1	Concentration	3
2.2	Température	3
2.3	Catalyse	3

Programme

Introduction

Jusqu'à présent, nous ne sommes pas intéressé à la vitesse à laquelle ont lieu les réactions chimiques. Dans les situations que vous avez rencontrées jusqu'à présent, les réactions se produisaient très rapidement, si bien qu'on pouvait considérer qu'elles étaient instantanées.

Ce n'est pas le cas de toutes les réactions, et heureusement ! Le fer ne rouille pas instantanément, le lait ne tourne pas instantanément, etc... Aujourd'hui, nous allons étudier les réactions lentes, et voir les paramètres qui influent sur leurs vitesses.

Vitesse de réaction

Illustration expérimentale

On mélange un bécher d'érythrosine avec un bécher de javel (assez concentré pour que la réaction ne soit pas trop lente). On le pose à côté d'un bécher d'érythrosine témoin. Le bécher se décolore à vu d'œil : une réaction chimique est à l'œuvre.

Définition

La réaction qui a lieu ici est la suivante :



La vitesse de réaction est définie comme étant la dérivée par rapport au temps de l'avancement volumique de la réaction.

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

Dans le cas de la décoloration de l'érythrosine, cela nous donne :

$$v = -\frac{1}{V} \frac{dn_{E127}}{dt} = -\frac{d[E127]}{dt} \quad (3)$$

Temps de demi-réaction

Comment caractériser la vitesse de cette réaction ? Comme l'érythrosine est un puissant colorant alimentaire, on peut suivre la concentration en érythrosine au cours du temps en mesurant l'absorbance de la solution (celle-ci évoluant linéairement avec la concentration, voir Beer-Lambert). Comme le pouvoir colorant de l'érythrosine est très fort, on utilise de très faible concentration : c'est le réactif limitant. La javel, elle, est en très large excès, si bien que sa concentration ne change quasiment pas (la consommation de la javel ne peut donc pas influencer la vitesse de la réaction).

On s'exécute : on réalise un suivi devant le Jury, on obtient une jolie courbe.

Première constatation : cette courbe n'est pas droite ! La vitesse n'est donc pas constante !

Pour caractériser la vitesse d'une réaction, on peut définir le demi-temps de réaction. Il s'agit du temps $t_{1/2}$ tel que la concentration en réactif limitant (ici l'érythrosine) soit divisé par deux.

Attention : ce temps de demi-réaction peut lui-même dépendre du temps.

On fait plusieurs fois la mesure de $t_{1/2}$ en prenant différents instants initiaux. On constate que le temps de demi-réaction ne change pas : il est indépendant du temps. Qu'est-ce que cela nous dit ?

Les réactions d'ordre 1 et 0

Nous avons déjà vu ce genre de cas, lorsque nous avons étudié la désintégration atomique. Nous avons vu que la désintégration est caractérisée par un temps de demi-vie qui ne dépend pas de l'état initial.

Par analogie, on peut conclure que la concentration en érythrosine suit le même type de loi mathématique, c'est à dire :

$$[E127] = [E127]_0 \exp(-kt) \quad (4)$$

k est appelée la constante de vitesse, on a $k = \ln(2)/t_{1/2}$.

En exprimant plutôt la vitesse, on a :

$$v = k[E127] \quad (5)$$

Ainsi, la vitesse dépend linéairement de la concentration en érythrosine. On dit que la réaction est d'ordre 1 (vis à vis de l'érythrosine).

Il existe d'autre type de réaction, par exemple les réactions d'ordre 0, dont la vitesse ne dépend pas de la concentration ($v = k$, la concentration en fonction du temps forme une droite affine). Dans le cas d'une équation d'ordre 0, le temps de demi-réaction n'est plus constant. Il dépend de la concentration à l'instant initial : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$.

Mesurer le temps de demi-réaction nous permet donc de différencier les réactions d'ordre 1 et d'ordre 0.

Facteurs cinétiques

Nous venons de voir comment caractériser la cinétique d'une réaction. Mais nous voudrions aussi pouvoir contrôler cette cinétique. Les accélérer (cuisson des aliments) ou les ralentir (préservation de la nourriture).

Concentration

Nous l'avons vu avec la section précédente : la vitesse de réaction change avec la concentration d'érythrosine.

Elle change également avec la concentration de javel. On peut mesurer la constante de vitesse k en changeant la concentration de javel (tout en restant toujours en large excès pour pouvoir considérer que cette concentration ne change pas durant la réaction).

On remarque alors que la constante k croît linéairement avec la concentration en javel ! La concentration des réactifs est donc bien un facteur cinétique important.

Température

Un autre facteur cinétique important est la température. Quand on baisse la température, la vitesse de réaction diminue. A l'inverse, elle augmente si on chauffe. (On peut tenter l'exp avec de l'érythrosine dans un cristalliseur de glace, à vérifier si ça marche bien).

Ainsi, les aliments dans le frigo périssent moins vite. Et les plats cuisent plus vite à la cocotte minute (120°C) qu'à la casserole (100°C). De même, le papier n'entre pas en combustion à température ambiante : la réaction est trop lente.

Catalyse

Un catalyseur est une espèce chimique qui n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction (le catalyseur n'est ni créé ni détruit), mais qui influence la vitesse de celle-ci.

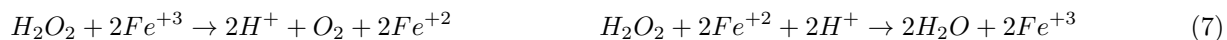
On distingue trois types de catalyses :

- La catalyse homogène : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase. C'est le rôle de l'acide lorsqu'on oxyde du fer dans l'eau (c'est également pour cela qu'on fait la pile Daniell dans l'acide et non dans l'eau pur).

Un exemple de catalyse homogène : le rôle des ions Fe^{+3} dans la dismutation de l'eau oxygénée :



De base, cette réaction est lente, mais si on ajoute des ions fer III :



Les ions fer III permettent de prendre un autre chemin réactionnel. Au final, le résultat est le même : la dismutation de l'eau oxygénée. Mais comme ce deuxième chemin est nettement plus rapide que le premier, augmenter la concentration en fer III augmente drastiquement la vitesse de réaction.

on montre la [vidéo](#) de la dismutation.

- La catalyse hétérogène : le catalyseur et les réactifs sont dans deux phases distinctes. En chimie organique, on peut penser à l'hydrogénation sur une surface de nickel ou de platine. On peut aussi penser à la synthèse de l'ammoniac sur du fer. Lire la page wikipedia pour avoir des exemples en tête en cas de questions.

- La catalyse enzymatique : ici, le catalyseur est une enzyme. Les enzymes, de par leur géométrie, "capturent" certaines molécules, favorisant les réactions entre celles-ci.

Expérience : eau oxygénée plus morceau de navet. L'enzyme en jeu est la catalase, qui catalyse la réaction de dismutation. Des bulles d'oxygène se forment autour du navet.

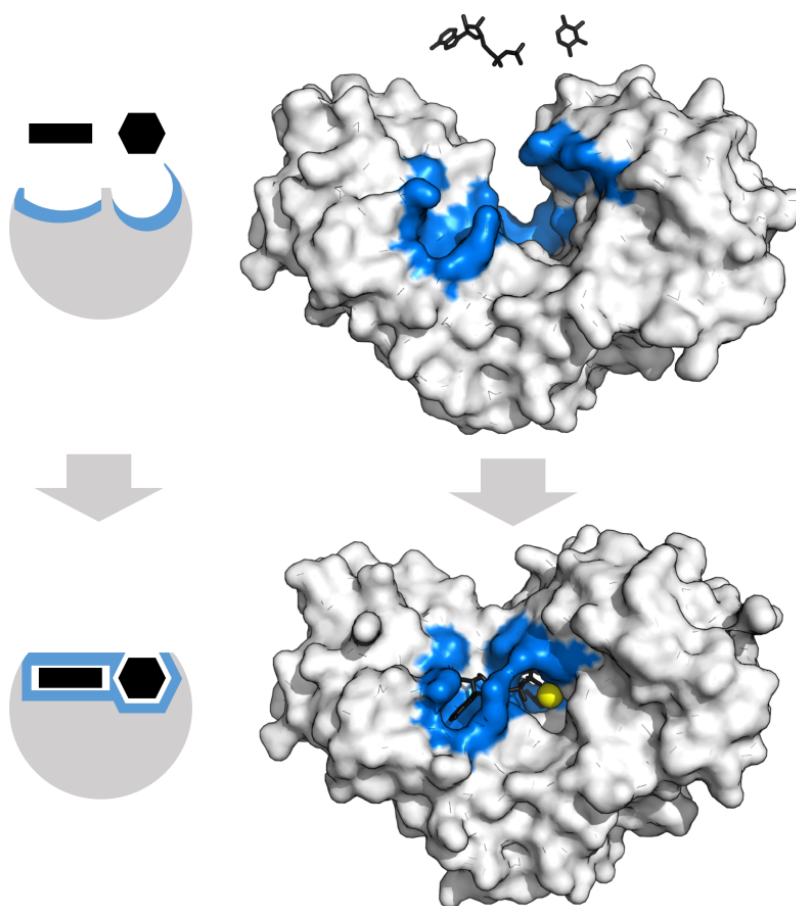


Figure 1: illustration provenant de la page wikipedia anglaise de la catalyse enzymatique

Conclusion

Nous avons vu que les réactions ne sont pas toujours instantanée. Au contraire, leur cinétique revet une importance particulière dans notre entourage, que ce soit au niveau de l'organisme, de la conservation des aliments ou de la synthèse industrielle. Nous avons vu comment caractériser ces vitesses de réactions, et en particulier dans le cas de réactions simples, dites d'ordre 0 ou 1.

Nous avons ensuite de manière plus qualitative vu quels sont les facteurs influençant la vitesse de réaction. Ces facteurs sont important pour accélérer une réaction désirée, ou à l'inverse en retarder une non désirée.