

LC07 – Cinétique et Catalyse (Lycée)

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

18 juin 2020

Niveau : Lycée

Bibliographie

- ⚡ *Chimie*, édition Belin, programme TS 2012 →
- ⚡ *Physique-Chimie TS Hachette, Dulaurans - Dupuy* → Chap.9
- ⚡ Précipitation iodure de plomb → Vidéo
- ⚡ Comparaison réaction lente / rapide → Vidéo
- ⚡ Catalyse homogène → Vidéo
- ⚡ Catalyse hétérogène → Vidéo
- ⚡ *Florilège de chimie pratique, Daumarie* → oxydation de I^- p. 84

Prérequis

- Tableau d'avancement
- Loi de Beer-Lambert
- Réactions d'oxydo-réduction
- Réactions acido-basiques

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Cinétique (Cinétique d'une réaction)	2
1.1 Cinétique d'une réaction (Mise en évidence)	2
1.2 Caractériser une vitesse de réaction	2
1.3 Facteurs cinétiques	3
2 Catalyse	4
2.1 Définition	4
2.2 Types de catalyses	4
3 Suivi d'une réaction	5
3.1 Méthodes physiques	6
3.2 Méthodes chimiques	7

Introduction

Dans les derniers cours nous avons étudié les réactions chimiques à travers notamment les tableaux d'avancement pour déterminer l'état final du système. Mais il y a un aspect de la réaction que nous n'avons pas encore regardé : sa vitesse. Et la vitesse d'une réaction est parfois un paramètre crucial. Exemple de la réaction chimique qui provoque le gonflement d'un airbag (30 ms, $2 \text{NaN}_3(s) \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_{2(g)}$) et la dégradation des aliments qu'on veut au contraire la plus lente possible. Comment caractériser cette vitesse de réaction et quels paramètres peuvent avoir un impact ?

1 Cinétique (Cinétique d'une réaction)

1.1 Cinétique d'une réaction (Mise en évidence)

Définition : Cinétique

Étude du déroulement temporel des réactions chimiques.

Manip' : Mise en évidence du caractère lent/rapide d'une réaction

Comparer la réaction rapide de précipitation de l'hydroxyde de Fer II et la réaction lente d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate. Bien penser à noter au tableau l'équation d'oxydation, elle va nous servir tout au long de la leçon.

Vidéos

Pour remplacer les manips ...

- Une garde une précipitation rapide : celle de l'iodure de plomb à partir du nitrate de plomb et de l'iodure de potassium. C'est ce précipité qui donne lieu à la fameuse expérience de la pluie d'or!
<https://youtu.be/2EQznGPZY5A>
- Une vidéo qui compare des réactions rapides et lente. On peut montrer que cette dernière! https://youtu.be/p60_wV4T110?t=102

Définition : Réaction rapide

Une réaction est dite rapide si l'état final est atteint de manière instantanée pour l'oeil $\rightarrow t_f < 0.1s$: suivi impossible par les instruments habituels (spectro)

Définition : Réaction lente

Une réaction est dite lente si l'état final est atteint après plus de quelques secondes : suivi possible à l'oeil ou avec un instrument

1.2 Caractériser une vitesse de réaction

On peut définir un temps caractéristique d'évolution pour comparer la vitesse de deux réactions lentes : le temps de demi-réaction. : plus celui-ci est faible, plus la réaction est rapide. On le détermine sur des

courbes de l'avancement en fonction du temps. Pour cela, on peut tracer la concentration en réactifs en fonction du temps car on a déjà vu que si il n'y a pas de produits à l'instant initial alors la concentration en produit est directement proportionnelle à l'avancement.

Définition : Temps de demi-réaction

C'est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final $x = \frac{x_f}{2}$. Il s'obtient par lecture graphique.

Balancer des schémas sur l'écran! Et dire qu'on verra comment on obtient les courbes dans la suite du cours. On peut se servir de l'intuition donnée par la seconde vidéo pour tracer par exemple la quantité de réactifs dans le bécher, pour une réaction rapide et pour réaction lente.

1.3 Facteurs cinétiques

Définition : Facteur cinétique

Paramètre susceptible d'influencer la vitesse de la réaction.

Manip' : Mise en évidence du rôle de T

Préparer 2 tubes à essais contenant du I^- à 2 températures : un $T_{ambient}$ et un mélange eau-glace. Introduire environ exactement au même moment $S_2O_8^{2-}$ à $4 \cdot 10^{-2}$. Attendre 1 minute en comblant à l'oral, genre sur la dangerosité du diiode, on a pas chauffé la solution car les vapeurs de diiode sont toxiques. Comparer alors la couleur des 2 solutions devant un papier blanc ou noir. $\rightarrow T$ est un facteur cinétique.

Température : plus elle augmente, plus la réaction est rapide \rightarrow Utilité d'un frigo : ralentir les processus de décomposition des produits alimentaires.

Manip' : Mise en évidence du rôle des c_i

Préparer 2 tubes à essais de I^- (à voir précisément lesquelles). Introduire environ exactement au même moment $S_2O_8^{2-}$ à $4 \cdot 10^{-2}$ et 0.2 M. Attendre puis comparer la couleur des solutions devant un papier blanc ou noir. $\rightarrow c_i$ est un facteur cinétique

Vidéo

Ici on peut voir l'influence de ces deux paramètres :
<https://youtu.be/9GEmhPIL76U>

Programme Python

Il y a aussi un petit code à balancer pour visualiser l'influence de la température et la définition du temps de demi-vie.

- **Concentrations des réactifs** : plus elles sont élevées, plus la réaction est rapide (on aurait pu faire la même comparaison en changeant la concentration en $S_2O_8^{2-}$, le résultat aurait été le même)
- Le **solvant** peut aussi intervenir dans la vitesse de la réaction (ex : $(CH_3)_3COH + Cl^- \rightarrow (CH_3)_3CCl + OH^-$ est beaucoup plus rapide dans l'eau que dans l'éthanol) → Diapo)
- Présence de **catalyseurs** : on peut accélérer la réaction en ajoutant un catalyseur

Les catalyseurs jouent actuellement un rôle très important dans l'industrie chimique (58 % des réactions chimiques industrielles sont catalysées) et notamment dans la chimie verte : voyons pourquoi !

2 Catalyse

2.1 Définition

Définition : Catalyseur

Une espèce qui n'intervient pas dans le bilan général de la réaction mais qui améliore sa rapidité.

Un catalyseur agit uniquement sur la cinétique d'une réaction chimique, il ne modifie pas l'équilibre de la réaction ni le sens d'évolution. Microscopiquement, le catalyseur modifie les étapes permettant de passer des réactifs aux produits.

Un catalyseur est propre à une réaction et peut être inefficace sur une autre réaction. De la même manière, une réaction ne peut être catalysée que par certains catalyseurs.

2.2 Types de catalyses

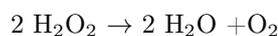
Définition : Catalyse homogène

Le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase (ex : en solution)

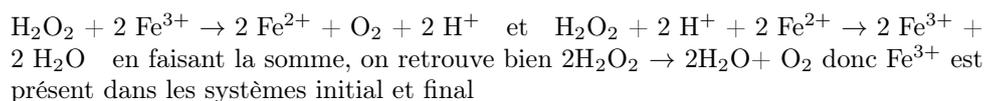
Exemple

Dismutation de l'eau oxygénée en présence de Fe^{3+}

Sans catalyse : la réaction de dismutation de l'eau oxygénée est :



Couples Ox/Red : Fe^{3+} / Fe^{2+} , H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 Avec catalyse : les réactions sont :



Manip' : Mise en évidence d'une catalyse homogène

Dans la solution de Fe^{3+} , on prélève un petit volume pour montrer le test d'identification des ions Fe^{3+} . Dans ce petit volume on introduit de la soude et on montre le précipité rouge. On reprend une solution de H_2O_2 dans laquelle on ajoute un peu de Fe^{3+} . On remarque que la dismutation de l'eau oxygénée est plus rapide. On prélève ensuite un petit volume de la solution finale et en introduisant un peu de soude pour vérifier qu'on a encore bien du Fe^{3+} .

Vidéo

Ici on voit la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée par les ions Fer III. On peut faire un commentaire sur la police scientifique et la révélation des traces de sang, c'est mainstream mais efficace : <https://youtu.be/axff0TFZIH4>

ex industriel : synthèse de l'acide acétique (= acide éthanoïque, demande de 6.5 Mt/an , solvant) catalysée par soluté de Cobalt

Dans le cas contraire, on parle de catalyse hétérogène

Exemples

Pot catalytique Grille installée en sortie des pots d'échappement des moteurs à combustion. La combustion produit des gaz toxiques CO , monoxydes d'azote NO_x , hydrocarbures H_nC_m . Le but du pot catalytique est d'améliorer la cinétique de leur transformation en gaz inoffensifs. Faire un diapo.

Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée Montrer une vidéo

Industrie Synthèse de l'ammoniac, l'un des produits les plus synthétisés au monde, 100 Mt/an dans les années 2000, catalysé par du Fer solide

Définition : Catalyse enzymatique

Une enzyme est une macro-molécule organique. Les réactifs s'insèrent de façon spécifique sur un site de l'enzyme (**site actif**) puis sont libérés sous forme des produits → Diapo

-> on voit la sélectivité de la catalyse -> ex de l'hydrolyse : découpage du polymère amidon en monomères de glucose pour être distribués par le sang rapide à 100 et lent à 37, réaction catalysée par l'enzyme amylase.

Nous allons maintenant vérifier expérimentalement le rôle d'un catalyseur en suivant une réaction en fonction du temps, comme vous serez amenés à le faire en TP

3 Suivi d'une réaction

Nous avons dit que le $t_{1/2}$ se déduisait d'une lecture graphique sur la courbe de la concentration des produits. Comment obtenir l'évolution de la concentration en produits ?

3.1 Méthodes physiques

Principe

On mesure la concentration par une manière détournée, grâce à des grandeurs macroscopiques. Vous en faites pas, ça va se concrétiser tout de suite. Le but ici est de regarder l'effet du catalyseur homogène Fe^{2+} sur le temps de demie-réaction.

Une méthode de suivi cinétique se doit d'être suffisamment rapide en fonction de la réaction étudiée.

Exemples

1. Par spectrophotométrie

On a déjà vu que la concentration était liée linéairement à l'absorbance d'une solution et ici, la seule espèce absorbante est I_2 donc d'après Beer-Lambert $A \propto [\text{I}_2]$

$$A = KC$$

	$2 \text{I}^-_{(aq)}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$	\rightarrow	$\text{I}_2_{(aq)}$	$2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
$t=0$	1,50E-002	5,00E-006		0	0
t	$15e-3 - 2x$	$5e-6 - x$		x	$2 x$
$t=t_f$	$15e-3 - 2x_f$	$5e-6 - x_f$		x_f	$2 x_f$

Si on mesure l'absorbance d'une solution dans le temps, on a donc accès à la concentration de I_2 en fonction du temps.

Expérience : Suivi spectro de la réaction $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} + 2\text{I}^-_{(aq)}$

↗ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ (Belin p.61 + Dulaurans p.237)

⊖ n min

On a fait le blanc et mesuré l'absorbance maximale du I_2 (composé coloré) à l'avance.

- On introduit $V_1 = 15.0$ mL d'une solution de KI ($\text{K}^+ + \text{I}^-$ à $c_1 = 1.0 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un tricol
- On ajoute rapidement $V_2 = 5.0$ mL ? d'une solution de peroxydisulfate à $c_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une solution de Fe^{2+} EN MÊME TEMPS DANS LE TRICOL
- Le spectro nous donne l'évolution temporelle de l'absorbance et on peut déterminer un $t_{1/2}$, bien faire attention à déclencher l'acquisition en même temps qu'on mélange les solutions

2. **Par conductimétrie** : On mesure la conductivité en fonction du temps. Cette méthode s'utilise dans le cas où on produit (ou consomme) des ions.
3. **Par manométrie** : On mesure la pression au cours du temps. La réaction doit produire (ou consommer) du gaz et elle doit se dérouler dans une enceinte fermée.

3.2 Méthodes chimiques

On prélève des échantillons du mélange réactionnel à des intervalles réguliers en gélant la réaction dans cet échantillon afin de réaliser des titrages ou une CCM pour déterminer l'avancement à chaque étape.

NB

- On gèle la réaction grâce à un processus de **trempe** : Il consiste à introduire rapidement l'échantillon dans un mélange d'eau et de glace. La réaction est alors stoppée (fortement ralentie) à cause de la basse température et de la forte dilution.
- On ne fait pas de suivi par pHmètrie direct, car l'échelle est logarithmique et écrase toutes les variations de concentrations.

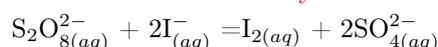
Compléments (non évoqué à l'oral)

Questions

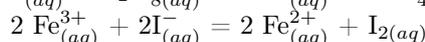
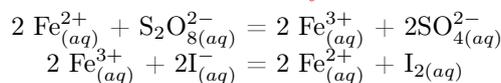
—

Commentaires du jury

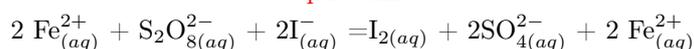
Réaction non catalysée :



Réaction catalysée :

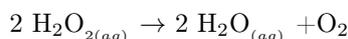


ce qui donne :

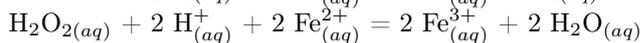
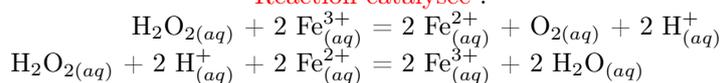


Couples Ox/Red : $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$

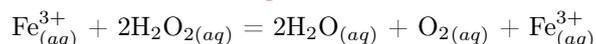
Réaction non catalysée :



Réaction catalysée :



ce qui donne



5 mL de $\text{I}^-(\text{aq})$ à $5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5 mL de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ à $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

quelques gouttes de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Questions

Toutes les expériences utilisées sont inorganiques... Pourquoi ? Est-ce volontaire ?

Pas volontaire, mais je voulais des réactions qui se voient à l'oeil nu et la création du diiode s'inscrit bien dans cette optique. Mais il existe bien des suivis cinétiques en chimie organique. Par exemple par des méthodes de suivis chimique : par trempe d'échantillons au cours du temps. Puis mesure de l'avancement par titrage ou CCM des échantillons.

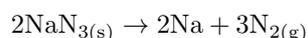
Sur l'exemple projeté (suivi par CCM), pourquoi on a toujours des réactifs à la fin ?

Il faut s'intéresser à la thermodynamique de la réaction (pas forcément totale).

Toute réaction qui a une grande constante d'équilibre est-elle totale ? Quelle condition a-t-on pour que cette grandeur soit représentative de l'avancement final ? Par exemple la transformation du carbone graphite en diamant est très favorable pour le graphite mais elle n'a pas lieu...

Vous avez donné l'exemple de l'airbag... Quelle réaction a lieu ?

C'est la réaction qui produit du diazote gazeux (qui gonfle l'airbag) :



Vous avez beaucoup parlé du peroxodisulfate, vous pouvez donner sa structure de LEWIS ?

Oui ! (Mais mon binôme ne sait pas faire ça en 30 secondes sur LaTeX :/)

Très bien, vous dites que ce composé peut régir avec les ions iodures... Quel mécanisme vous pouvez proposer ? Est-ce que vous pouvez analyser la réactivité des espèces en solution et raisonner à partir de là ? (nucléophilie, électrophilie...). Pour vous aider : il existe des formes mésomères du peroxodisulfate, vous pouvez en écrire, dans laquelle le soufre respecte l'octet par exemple ?

Iodure est un bon nucléophile. De plus dans la forme mésomère proposée, le soufre semble être électrophile.

Que faites-vous en cours pour la trace écrite de l'élève lorsque vous vous rendez-compte que vous avez oublié un point du cours ?

Essayer de l'inclure au moment où j'en suis.

Quelles autres grandeurs cinétiques permettent de caractériser plus finement la vitesse d'une réaction ? (plus loin que le lycée).

On peut faire appel aux ordres de réaction : si la réaction admet un ordre, la vitesse peut s'écrire

$$v = k[\text{I}^-]^p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^q$$

D'accord et si elle n'admet pas d'ordre ?

Et dans le contexte des nouveaux programmes, quelle nouvelle grandeur est introduite, permettant de discuter plus finement ? Au passage, vous savez quand est-ce qu'ils sont mis en place les nouveaux programmes ?

Vous dites que les catalyseurs n'apparaissent pas dans le bilan, donc comment expliquer leur action ?

Dans le cadre du programme de STL, le profil réactionnel est abordé, donc on peut faire un petit schéma : création d'un intermédiaire réactionnel dont l'énergie d'activation est plus faible.

C'est quoi l'abscisse que vous avez dessiné ?

Les coordonnées réactionnelles caractérisent l'avancée de la réaction à l'échelle microscopique

Du coup ce sont les même abscisses pour les deux courbes (avec et sans catalyseur) ?
Pas nécessairement.

Pourquoi les mettre sur le même graphique alors ?
C'est un abus d'écriture mais pédagogiquement, c'est plus visuel

Règles de sécurité pour l'eau oxygénée ?
Faire attention à, où on jette le mélange final (Fer = métal lourd). L'eau oxygénée elle même est utilisée comme antiseptique donc pas dangereux, mais la réaction est assez violente, j'aurais du mettre des lunettes.

Les quantités de réactif était un peu au pif pour montrer l'influence de la température alors que vous dites après que la concentration a un impact...
Oui il aurait mieux fallu mesurer précisément.

Comment vous auriez pu mieux mettre en évidence l'influence de la température ?
J'aurais pu chauffer le mélange mais alors j'aurais du me mettre sous hotte car on risquerait de créer du diiode gazeux.

Comment améliorer le rendu visuel ?
Utiliser des solutions plus concentrées.

On peut revenir sur la "spécificité" des catalyseurs ?
La spécificité d'un catalyseur, c'est le fait que celui-ci puisse catalyser une réaction mais être totalement inefficace dans une autre. Par exemple en ajoutant du Fe^{3+} dans la réaction de formation de I_2 , ça n'aurait rien changé, alors qu'il catalyse la dismutation de l'eau oxygénée.

Ok mais ça s'appelle pas vraiment comme ça...

D'autres grandeurs caractéristiques pour étudier la cinétique est par exemple le "ton" : nombre de fois qu'un catalyseur peut faire un cycle avant de ne plus être efficace?... Comment expliquez-vous qu'un catalyseur ait une durée de vie alors qu'il est censé être régénéré ?
Il doit y avoir un changement de ses propriétés... Peut-être changement de géométrie...

Sémiotiquement, soit deux espèces sont dans la même phase ou pas... Alors pourquoi classer la catalyse enzymatique en dehors ?
Ça rentre dans la catalyse homogène, mais le fait de le classer ainsi est hérité des livres de terminale, et de plus, il s'agit d'une catalyse toute particulière pour le corps humain notamment.

Dans votre classe, vous avez un élève vraiment isolé... Que faites-vous ?
J'en parle aux collègues pour voir si c'est que dans mon cours... Si ce n'est pas le cas, on peut en parler au professeur principal et peut-être engager un dialogue avec les parents.

Et si effectivement il a un problème psychologique, il ne veut se mettre avec personne. Comment organiseriez-vous les TP ?
Je ferai un peu avec lui, sans abandonner les autres groupes. Sinon je peux demander à un éducateur... Je ne sais pas si j'ai le droit de le laisser manipuler seul.

Donc le rôle du binôme c'est d'assurer la sécurité de l'autre ?
Non, mais dans ce cas, peut-être que sa maladie le met en danger plus que les autres.

Tu sais pourquoi ta catalyse pour l'eau oxygénée a fonctionné qu'au bout de 10 minutes ?
La réaction est exothermique donc au début c'est lent mais ça chauffe un peu quand même. Au bout d'un moment la température est suffisamment haute et BIM ça part en couilles !

Approximations classiques d'établissement de lois cinétiques (AEQS, ECD, Hammond) ?

Sabatier (Prix Nobel 1912) ?

Yves Chauvin (Prix Nobel 2005) ?

Beaucoup de questions sur la cinétique homogène : acte élémentaire, différents types de mécanismes, Van't Ho, Arrhénius, retrouver un ordre de réaction.

Profil énergétique de la réaction ?

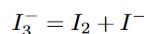
Différence entre x_{\max} et x_f ?

Catalyse Mickaëlis Menten ?

Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique ?

Catalyse de la synthèse de l'ammoniac ? Procédé Haber (1909) : synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène catalysée par du fer.

Pourquoi l'ion I_3^- est-il coloré ? En fait, dismutation :



La couleur est en fait due à la présence de I_2 .

Différence entre x_f et x_{\max} ? x_f est observé expérimentalement et x_{\max} est théorique.

Est-ce que le temps de demi-réaction diminue toujours quand on augmente la concentration en réactif ? Non, ça marche seulement pour le réactif en excès. Si on modifie la concentration en un réactif limitant alors on modifie aussi x_{\max} .

Comment démontrer l'influence de la température de manière théorique ? Démonstration de la loi d'Arrhénius

Comment est déterminée l'énergie d'activation ?

Que se passe-t-il au niveau microscopique quand on ajoute un catalyseur ?

Quels sont les deux types de mécanismes qu'on peut étudier en cinétique ? Par stade et en chaîne.

Commentaires

- Bonne présentation mais manque de couleurs
- Bons points culture (airbag etc.)
- Dommage que toutes les expériences tournent autour du red-ox... On aurait pu faire du suivi par CCM, petite estérification des familles. Surtout que le jury adore la CCM, y a plein de questions à poser dessus.
- Je sais plus trop si t'as parlé de l'effet des concentrations et du solvant...
- Notion de spécificité pas claire, y a plein de catalyseurs non-spécifiques (par exemple une estérification est catalysée par n'importe quelle acide fort).
- En gros c'était bien comme leçon, mais fait un suivi organique : CCM ou autre méthode (hydrolyse du bromure de t-butyl suivi par conductimétrie).
- Le mécanisme c'était galère... Ça arrive au nouveau programme l'année prochaine d'ailleurs !
- Au programme on a la notion de vitesse de formation et de disparition.
- Mesure tes quantités pour les expériences (quitte à dire "j'ai mis trois goutte"). Faut au moins que ce soit à peu près les mêmes.
- Je pense que tu peux faire un bain-marie pour chauffer, ça va niveau risque.

- Utilise des cristallisoirs en verre ou bien une flex cam (vu du dessus, on voit mieux les couleurs et ça montre que tu penses aux élèves).
- Bonne explication du profil réactionnel!
- C'est bien d'être conscient des programmes aussi (surtout STL qui sont souvent oubliés).
- Ça vient d'où le "85% des réactions industrielles sont catalysées"? Ça me paraît beaucoup quand même...
- Écris plutôt les réactions au tableau AVANT de les faire en live.
- Formes mésomères à revoir.
- Y a peu de réactions en chimie orga qui ont un équilibre (juste estérification et acétalisation je crois).
- Pour la question des valeurs : pas de problème à faire manipuler un élève seul.
- Pour le temps de vie d'un catalyseur, cela peut aussi être dû aux réactions parasites.