

LC 08 : Cinétique et Catalyse

Patrick Banon, Charles Goulas

2020-2021

Contents

1 Facteurs cinétiques et catalyse	2
1.1 Température et concentration	2
1.2 Catalyseurs	2
1.3 Oxydation du tartrate par l'eau oxygénée	3
2 Suivi temporel d'une réaction chimique	4
2.1 Vitesses volumiques	4
2.2 Loi de vitesse d'ordre 1	4
2.3 Suivi cinétique par spectrophotométrie	5

Introduction générale de la leçon

Niveau : Lycée

Pré-requis : Beer-Lambert, Spectrophotometrie, Fonction exponentielle et logarithme, écriture symbolique d'une réaction chimique

Introduction :

En chimie on peut différencier les réactions chimiques selon la vitesse à laquelle elles s'effectuent. On a d'une part des réactions dites "rapides" comme les réactions de dosage dont on ne peut pas suivre l'évolution à l'oeil nu tant leur vitesse est grande. On a d'autre part des réactions dites "lentes" pouvant aller de quelques secondes à plusieurs semaines mois. La cinétique est une branche de la chimie qui tente de décrire l'évolution temporelle des système chimique. Exemple : étape de fermentation pour la production de vinaigre. La cinétique va permettre de déterminer et de jouer sur des paramètres expérimentaux permettant d'influencer (ralentir ou accélérer) la vitesse d'une réaction (fermentation 1an \rightarrow 24h).

1 Facteurs cinétiques et catalyse

1.1 Température et concentration

Définition : Un Facteur Cinétique est un paramètre expérimental que l'on peut faire varier pour modifier la durée d'une réaction chimique.

En particulier la température et la concentration des réactifs sont des facteurs cinétiques.

Animation présentant qualitativement l'impact de la température et de la concentration des réactifs sur la cinétique d'une réaction. On peut interpréter microscopiquement l'influence de T et $C_{\text{réactifs}}$. T : agitation micro des molécules augmente avec T donc fréquence de "chocs" entre molécules de réactifs plus grande : vitesse de réaction augmente avec T. $C_{\text{réactifs}}$: avec un des réactifs en excès, il y a plus de molécules dans le milieu et on a encore une fois plus de chocs : vitesse augmente avec $C_{\text{réactifs}}$.

Ici certains ont fait un modèle de sphère dure un peu plus développé pour expliquer ces facteurs cinétiques, je pense que l'animation est plus rapide et plus claire, en plus de donner un aspect visuel à la chose.

Transition : On va voir qu'il existe d'autres moyens que les paramètres expérimentaux pour jouer sur la cinétique d'une réaction : les catalyseurs.

1.2 Catalyseurs

Définition : Un Catalyseur est une espèce chimique qui accélère une transformation chimique sans modifier l'état final du système chimique. Il est consommé puis entièrement régénéré au cours de la transformation.

Un catalyseur va intervenir dans la réaction, mais sera régénéré entièrement donc il n'apparaît pas dans l'équation bilan. On distingue 3 types de catalyse :

- **Homogène** : Réactifs et catalyseur dans une même phase fluide (liquide ou gaz)
- **Hétérogène** : Réactifs et catalyseur dans deux phases distinctes
- **Enzymatique** : Le catalyseur est une enzyme (protéine catalysante en biochimie)

Attention les catalyseurs ne sont pas des facteurs cinétiques! Traditionnellement ils sont séparés de facteurs cinétiques. J'ai choisi de les mettre ensemble (en précisant bien à l'oral que ce ne sont pas des facteurs cinétiques) car l'expérience que je présente dans la sous-partie qui suit pourra montrer l'effet de la température et d'un catalyseurs.

Transition : Maintenant qu'on a vu sur quoi jouer pour influencer la vitesse d'une réaction on peut passer à une expérience qui va mettre en évidence l'effet de la température et de l'utilisation d'un catalyseur sur la cinétique d'une réaction.

1.3 Oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Réalisation de la manip proposée dans le Selseignet-Lemarechal p278. On a une réaction cinétiquement bloquée, même en chauffant à 70-100°C la réaction se fait tellement lentement qu'on ne voit rien avant plusieurs heures. On ajoute alors un catalyseur : la réaction se lance (on a illustré l'effet d'un catalyseur). On isole une partie du mélange réactionnel dans un bécher qu'on plonge dans un bain glacé. La réaction est alors de nouveau bloquée (on a illustré l'effet de la température). Le reste du mélange réactionnel qui évolue à l'air libre continue son évolution jusqu'à l'avancement final. On observe de plus un changement de couleur dû au catalyseur qui de prime abord se dissout dans le mélange (rose), puis intervient dans le mécanisme réactionnel (vert), puis est régénéré (rose). On pourra revenir plus tard sur la couleur verte du mélange dans le bain glacé qui perdure encore après la fin de la leçon (on ralentit vraiment énormément la réaction en imposant une température faible). On ne réalise pas ici de geste expérimental à proprement parler, on se contente de chauffer avec un décapeur thermique (insister sur la sécurité) et de verser des solutions toute prêtes.

Pour la manip, la quantité de catalyseur à ajouter ne doit pas être trop grande sinon on n'a pas le temps d'isoler une partie du mélange pour le mettre dans le bain glacé, mais pas trop faible sinon on attend des plombes que la réaction se lance, et elle sera moins spectaculaire (ça doit mousser quand ça marche bien).

Transition : On a vu l'effet de plusieurs paramètres sur la cinétique d'une réaction, maintenant on va s'intéresser à décrire de façon quantitative la cinétique d'une réaction chimique.

2 Suivi temporel d'une réaction chimique

2.1 Vitesses volumiques

Cadre d'étude : Transformations à volume du milieu réactionnel constant.

Définitions :

Vitesse volumique d'apparition d'un produit $v_{produit} = \frac{d[produit]}{dt}$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif $v_{réactif} = \frac{d[réactif]}{dt}$

Pour définir des vitesses positives on met un $-$ devant $v_{réactif}$ car sa concentration diminue au cours du temps.

Exemple : Décoloration de l'érythrosine B $ClO^- + E = F$, $v_E = \frac{d[E]}{dt}$

On introduit aussi le temps de demi-réaction qui caractérise la durée d'une réaction chimique.

Définition : Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de l'avancement final x_f i.e. $x(t_{1/2}) = x_f/2$

Le fait de considérer des transformations à volume constant permet de définir des vitesses volumiques. Dans les programmes on ne définit pas de vitesse de réaction au lycée mais on sépare bien apparition des produits et disparition des réactifs. L'exemple de la décoloration de l'érythrosine est celui que j'ai présenté en manip dans la suite, on pourrait penser à inclure d'autres exemples. J'ai eu du mal à vraiment exploiter le temps de demi-réaction, je l'ai juste introduit ici car il apparaît dans les programmes et on peut dire qu'une réaction est terminée après quelques fois le temps de demi-réaction. C'est un indicateur de la durée d'une réaction.

Transition : Maintenant que l'on a défini des vitesses caractérisant l'évolution d'un système chimique on va chercher à décrire l'évolution temporelle des concentrations des espèces.

2.2 Loi de vitesse d'ordre 1

Définition : Une réaction est dite d'ordre 1 par rapport à un réactif A si v_A est proportionnelle à la concentration A.

Exemple : La décoloration de l'érythrosine B est d'ordre 1 par rapport à E $v_E = k[E]$

En utilisant la définition de v_E on trouve pour [E] une EDL d'ordre 1 dont la solution est $\ln[E](t) = \ln[E](t=0) - kt$

Le programme de lycée (que ce soit STL ou général) ne présente pas d'ordre global de réaction et de passage aux ordres partiels avec k_{app} . Les STL traitent des ordres 0 et 1 d'où mon choix de m'intéresser à la décoloration de l'érythrosine dont je vais déterminer le k après avoir bien montré qu'elle est d'ordre 1 par rapport à E.

Transition : On se propose de vérifier que cette réaction est bien d'ordre 1 par rapport à E et de déterminer k.

2.3 Suivi cinétique par spectrophotométrie

On réalise l'expérience vue en TP de décoloration de l'érythrosine B. On observe l'évolution du \ln de l'absorbance du mélange réactionnel au cours du temps ce qui nous donne si le modèle d'ordre 1 est bien vérifié une droite de pente $-k$ que l'on peut déterminer avec un ajustement linéaire sur regressi. J'ai choisi ici de réaliser un pipetage afin d'avoir un geste expérimental et de ne pas parler directement des résultats de l'expérience sans qu'on voit rien de l'expérience. Comme j'étais en retard dans la présentation je l'ai fait...pas bien. Placer le geste en fin de leçon n'est peut être pas la meilleure chose à faire si on est short niveau timing, on risque de plomber la présentation avec un geste mal fait parce que pas le temps.

Conclusion

L'étude de la cinétique des réactions est très utile en industrie pour accélérer tout les processus de synthèse. Dans d'autres cas on peut décider de vouloir ralentir une réaction indésirable, c'est par exemple l'objectif du réfrigérateur qui en maintenant nos aliments à une température basse ralentit la réaction de décomposition de ces derniers.

Questions

Autre facteur cinétique pour l'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée?

La pression peut être un facteur cinétique car on a un dégagement gazeux.

Pourquoi ce choix de l'ordre I/II?

J'ai fais ce choix pour présenter en premier les choses de manières qualitatives avec une expérience qui résume les éléments que j'ai présentés pour ensuite faire une seconde partie qui me semblait moins passionnante pour un élève qui se solde par une seconde expérience pour ranimer l'intérêt.

Est-ce qu'un élève pourrait se perdre avec la notion de réaction quantitative?

Au niveau lycée (et même CPGE) il faut prendre garde à insister sur la différence entre réaction quantitative - liée à une constante d'équilibre de réaction grande qui fixe un avancement maximal dans le sens direct - et réaction rapide - qui atteint son avancement maximal rapidement dans le temps.

Quelle loi traduit l'impact de la température sur la cinétique d'une réaction?

C'est la loi d'Arrhénius. On peut pointer du doigt que le facteur pré-exponentiel ainsi que l'énergie d'activation dépendent à priori de la température. Le facteur pré-exponentiel traduit la fréquence des collisions des réactifs et les effets de gêne stérique.

Généralement on met quelle quantité de catalyseur ?

On en met environ 1/10e d'équivalent molaire. Cela manquait à la définition

selon le correcteur.

Effectuer le tracé d'un graphe E(CR) pour montrer l'effet d'un catalyseur.

On trace un graphe simple avec Réactifs/État de transition/Produits puis on superpose un graphe avec deux états de transition et l'apparition d'un intermédiaire réactionnel et une énergie d'activation plus basse.

Commentaires

Pour l'unité de k , j'ai écrit qu'il s'exprimait en s^{-1} , il vaut mieux éviter cela et dire que k s'exprime comme l'inverse d'un temps pour éviter qu'un élève ne fasse pas la conversion heure/min/seconde dans un exercice.

Pour les réactions toujours donner les formules, ne pas se contenter des noms des molécules qui interviennent. Plus généralement, écrire le maximum d'informations pour une réaction.

On pourrait étoffer la première expérience en laissant un tube à température ambiante sans chauffer mais avec catalyseur, cela donnerait un argument de plus en faveur de la température comme facteur cinétique.

La catalyse enzymatique est une sous-catégorie des catalyses homogène ou hétérogène. On la met traditionnellement à part dans les programmes avec un modèle simple de clé/serrure car c'est un type de catalyse beaucoup utilisé.

Bibliographie

- **Lemarechal p.278** (zotero) pour l'oxydation des ions tartrates
- **Physique-Chimie Terminale spé Bordas p.88** (google drive)
- **Lurin and Gruber p.131** (zotero) pour la décoloration de l'érythrosine B.
- **<https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/564-facteur-cinetique>** pour l'animation sur l'effet de la température/concentration des réactifs