

Cinétique et catalyse

Niveau : Lycée

Prérequis : tableau d'avancement, absorbance, spectrophotométrie, fonction exponentielle, équations différentielles linéaires d'ordre 1

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'œil 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 systèmes chimiques. Exemple : étape de fermentation pour la production de vinaigre. La cinétique va permettre de déterminer et de jouer sur des paramètres expérimentaux influençant la vitesse d'une réaction (fermentation 1 an → 24h).

I Facteurs cinétiques et catalyse

1) Illustration des facteurs cinétiques

Une réaction est lente si on peut suivre son évolution à l'œil nu ou à l'aide d'un appareil courant. Sinon, la réaction est rapide. Un facteur cinétique est un paramètre expérimental que l'on peut faire varier pour modifier la durée d'une réaction.

- la température
- la concentration des réactifs

2) Catalyse

Un catalyseur est une espèce qui accélère une transformation chimique sans modifier l'état final. Il n'intervient pas dans le bilan. On distingue 3 types de catalyse :

- homogène : le catalyseur est dans la même phase que les réactifs
- hétérogène : le catalyseur est dans une phase différente des réactifs (ex : $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$, catalyseur : platine solide)
- enzymatique : le catalyseur est une enzyme (protéine)

On introduit généralement le catalyseur à environ 1/10 d'équivalent molaire.

Expérience : oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

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

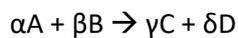
plonge dans un bain glacé. La réaction est alors de nouveau bloquée (on a illustré l'effet de la température). Le reste du mélange réactionnel qui évolue à l'air libre continue son évolution jusqu'à l'avancement final. On observe de plus un changement de couleur dû au catalyseur qui de prime abord se dissout dans le mélange (rose), puis intervient dans le mécanisme réactionnel (vert), puis est régénéré (rose).

On 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.

II Évolution temporelle d'un système

1) Vitesse volumique

On se place dans le cadre de transformations à volume constant.



La vitesse de disparition des réactifs s'écrit : $v_{disp}(t) = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt}$

La vitesse d'apparition des produits s'écrit : $v_{app}(t) = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$

On considère la réaction suivante : $2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$

La vitesse de disparition des ions peroxodisulfates s'écrit : $v_{disp}(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$

La vitesse d'apparition du diiode s'écrit : $v_{app}(t) = \frac{d[I_2]}{dt}$

On peut caractériser une réaction par son temps de demi-réaction, défini comme la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de l'avancement final.

$$[S_2O_8^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

Maintenant qu'on a défini des vitesses caractérisant l'évolution d'un système chimique, on va chercher à décrire l'évolution temporelle des concentrations en espèces.

2) Loi de vitesse d'ordre 1

Pour une loi de vitesse d'ordre 1, la vitesse de disparition d'un réactif est proportionnelle à sa concentration.

$v_{disp}(t) = k[S_2O_8^{2-}](t)$, k est la constante de vitesse, pour un ordre 1 k est l'inverse d'un temps

D'où : $\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} + k[S_2O_8^{2-}] = 0$

Donc : $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 e^{-kt}$

On en déduit que le temps de demi-réaction s'écrit : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

3) Suivi cinétique par spectrophotométrie

Expérience : décoloration de l'érythrosine B : on observe l'évolution de $\ln(A)$ en fonction de t , ce qui donne une droite de pente $-k$. Introduire 15 mg d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée. Diluer cette solution d'un facteur 20 (ce qui donne une solution de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Enregistrer le spectre d'absorption (entre 400 et 650 nm) et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (environ 530 nm). Prélever 2 mL de la solution de NaClO (10-15%) et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL, compléter avec de l'eau distillée. Prélever 10 mL de cette solution et verser dans un bécher de 50 mL. Ajouter environ 10 mL d'une solution de KI à 15% (en masse) et 5 mL d'acide éthanoïque (3 mol.L^{-1}). Doser par une solution de thiosulfate de sodium ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) pour déterminer la concentration de la solution commerciale de NaClO. Dans des béchers de 50 mL, introduire la solution d'ions hypochlorite (commerciale) avec de l'eau distillée dans des proportions variables (total : 20 mL), ajouter rapidement la solution d'érythrosine B, déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mesure l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 min).

Conclusion

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

Bibliographie

- Physique-chimie terminale spé, Bordas
- Lurin et Gruber p131 (érythrosine B)
- Lemaréchal p278 (oxydation des ions tartrates)

Questions

- Est-ce qu'un élève pourrait se perdre avec la notion de réaction quantitative ?
 - ➔ Au niveau lycée (et même CPGE), il faut insister sur la différence entre réaction quantitative (constante de réaction élevée, avancement maximal dans le sens direct) et réaction rapide (qui atteint son avancement maximal rapidement).
- Quelle loi traduit l'impact de la température sur la cinétique d'une réaction ?
 - ➔ Loi d'Arrhénius. Le facteur pré-exponentiel et 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.
- Tracer E(CR) pour montrer l'effet d'un catalyseur.