

Cinétique et catalyse

4 juin 2021

Leçon de niveau lycée. On pourra la placer au niveau de Terminale spécialité Physique-Chimie.

Notions à aborder. Transformations lentes et rapides. vitesse de réaction, vitesse volumique de disparition d'un réactif, d'apparition d'un produit, réactions avec ordre, loi de vitesse d'ordre 0 ou 1, temps de demi-réaction. Influence des paramètres cinétiques : température, concentration, notion de catalyse, interprétation microscopique.

Manips-support. Voir aussi : Porteu-De Buchère, oxydation des ions iode par spectrophotométrie.

Voir Mesplède & Randon : manip n°75. Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide ; manip n°79, suivi cinétique de la décoloration. Préférer la manip 79

Réaction $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$: dégénérescence de l'ordre, détermination de l'ordre partiel de l'eau oxygénée.

Prérequis. Oxydoréduction, équilibres, tableaux d'avancement, réactions acide-base, loi de Beer-Lambert, tableaux d'avancement.

Les calculs de quotients réactionnels et de constantes d'équilibre permettent d'indiquer quelles proportions finales de produits on peut espérer obtenir en fonction des quantités de réactifs introduites. Cependant, cela ne dit rien sur le temps que l'on doit passer à attendre que la réaction se produise. Ainsi, certaines réaction se font très rapidement (c'est par exemple, ce qu'on attend d'une réaction support d'un titrage). Mais il existe aussi des réaction lentes, voire très lentes : quelques secondes, quelques minutes, quelques millions d'années (la formation du pétrole).

L'enjeu de cette leçon est de donner les outils permettant de caractériser la vitesse à laquelle se déroule une transformation chimique, ainsi que les différentes pistes permettant au laborantin d'accélérer une réaction, ou même la ralentir.

1 Des réactions lentes, rapides

Si j'ajoute du nitrate d'argent dans ma solution d'ions iodure, on observe instantanément l'apparition d'un précipité. On n'a pas pu, avec nos yeux, percevoir de changement graduel de la solution. On arrive très vite à l'état final de la transformation.

Si j'ajoute du bleu de bromophénol dans de la soude à 1mol/L, celui-ci se décolore de manière plus progressive.

Toutes les réactions chimiques ne se produisent pas à la même vitesse. On pourrait chercher à les classer entre des réactions lentes et des réactions rapides.

Une réaction particulière qui nous permet de départager les autres se produit dans nos yeux, au niveau de nos récepteurs (opsines). En effet après avoir été excitée par de la lumière, l'opsine met un certain temps à revenir dans sa configuration initiale : c'est à l'origine du phénomène de persistance rétinienne, qui donne la durée limite des transformations que l'on peut suivre à l'œil nu (environ un dixième de seconde).

On considère qu'une réaction est rapide si on ne peut pas la suivre à l'œil nu (durée inférieure à un dixième de seconde environ), et lente dans le cas contraire.

2 Eléments d'étude cinétique, définitions

Lorsqu'on produit une réaction chimique, il y a consommation des réactifs et apparition de produits. Ceci se traduit par une variation, dans le temps, des concentrations des réactifs et des produits. Au cours de la présentation, on va réaliser des expériences mettant en jeu la réaction suivante :



Note : c'est une version simplifiée de la réaction qui tient compte de la formation d'ions triiodure.

Présenter un tableau d'avancement.

Au cours de la réaction, les quantités de matière des réactifs vont diminuer, et les quantités de matière des produits vont augmenter. On peut calculer la vitesse à laquelle disparaissent les ions iodure : on définit la vitesse de disparition des ions iodure, $v_{disp,iodure} = -\frac{dn(I^-)}{dt}$. Si de plus le volume du mélange réactionnel est constant, alors on peut diviser cette vitesse par le volume et définir la *vitesse volumique de disparition* du réactif : $v_{vol,disp,iodure} = -\frac{1}{V} \frac{dn(I^-)}{dt} = -\frac{d[I^-]}{dt}$.

Vitesse d'apparition de $I_2 = \frac{d[I_2]}{dt}$. Noter les signes - pour les réactifs, c'est une convention.

On définit également la *vitesse de réaction* que l'on peut calculer à partir de la variation de concentration de n'importe quelle espèce intervenant dans la réaction : $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[I]}{dt}$, et au moyen de l'avancement (voir dans le tableau d'avancement). Cela permet de rassembler tout le monde.

2.1 Lois de vitesse

Réaction avec ordre : il arrive que la vitesse de réaction se mette sous une forme particulière : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$. Auquel cas on dit que la réaction admet un ordre. Ordre partiel $\alpha, \beta \dots$ et ordre total : somme des ordres partiels. k est la constante de vitesse de la réaction. On parlera d'une loi de vitesse, l'expression particulière de la vitesse de réaction. Il faut noter que ceci est déterminé de manière empirique.

Calculer la relation de variation de la concentration des réactifs pour l'ordre 0, l'ordre 1 ; ne pas passer trop de temps sur les calculs. Pour 1 réactif seulement.

Ordre 0 : $v = k$; $-\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k$; $[A](t) = [A]_0 - \nu kt$.

Ordre 1 : $v = k[A]$; $-\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$; $\frac{d[A]}{[A]} = -\nu k$; $[A](t) = [A]_0 e^{-\nu kt}$.

Comment déterminer une loi de vitesse expérimentalement ? On se propose ici d'étudier une méthode spectrophotométrique.

On rappelle que la loi de Beer-Lambert relie l'absorbance à la concentration. Pratique car on peut facilement mesurer la concentration sans perturber la solution, puisqu'une seule espèce absorbe dans le visible (le diiode). En réalisant la réaction dans la cuve du spectrophotomètre, et en prenant régulièrement des mesures d'absorbances, on pourra tracer l'évolution dans le temps de celle-ci, et la relier à l'évolution en concentration de l'espèce absorbante en solution. Voyons ce qu'on en tire.

2.1.1 Manip support.

Dans un bécher de 50mL, placer 8mL d'eau distillée, 10mL d'iodure de potassium 0,25 mol/L, 10mL d'acide sulfurique. Faire le blanc avec la solution. Ajouter 2mL d'eau oxygénée 0,12 mol/L (1 volume) dans le bécher, lancer le chronomètre, remplir la cuve avec la solution et placer dans le spectromètre ($\lambda = 520nm$). Relever la valeur de l'absorbance toutes les minutes pendant 20 minutes.

Concentrations initiales : V total = 30mL ; concentration en iodures : 0,0833 mol/L environ. Acide sulfurique 0,333 mol/L, eau oxygénée : 0,008 mol/L ; on est en dégénérescence de l'ordre.

On fait l'hypothèse que $v = k[I^-]^\alpha[H_2O_2]^\beta$; dans cette situation, $[I^-]$ varie peu, on le met donc dans la constante de vitesse et on se trouve dans la situation suivante : $v \approx k_{app}[H_2O_2]^\beta$ avec $k_{app} = k[I^-]^\alpha$.

On observe sur la courbe que l'absorbance, directement liée à la concentration en I_2 par la loi de Beer-Lambert, augmente progressivement (signe que la réaction est en train de se produire) puis tend vers une valeur maximale. On peut montrer le temps de demi-réaction : la durée à laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur maximale. Déterminer l'ordre partiel par rapport à l'eau oxygénée.

3 Facteurs cinétiques

Maintenant qu'on a vu les outils permettant de caractériser la cinétique d'une réaction, voyons comment on peut influencer sur celle-ci.

3.1 Concentration des réactifs

En changeant la concentration en l'un des réactifs, on peut former plus vite l'un des produits. On peut le comprendre avec la loi de vitesse d'ordre 1. Ceci n'est pas toujours vrai : par exemple pour l'ordre 0. C'est une des raisons pour lesquelles les synthèses industrielles se font en gros volumes.

3.2 Température

Si on ne peut pas changer les concentrations des réactifs, on pourra jouer quand-même sur la température. Voir manip 75, ou bien placer des tubes à

essais avec les solutions précédentes au bain-marie (avec bouchon pour éviter le diiode gazeux) ou dans la glace.

La température a tendance à accélérer le déroulement d'une réaction : pour que deux molécules réagissent à l'échelle microscopique, on doit en général les mettre au contact pour réaliser des *chocs efficaces* ; l'agitation thermique permet d'augmenter le nombre de chocs efficaces se produisant par seconde.

Attention cependant à conjuguer l'aspect cinétique d'une réaction (on veut que ça se produise rapidement) et l'aspect équilibre de la réaction (parfois, l'augmentation de la température baisse la constante d'équilibre, ce qui est problématique pour le rendement total).

3.3 Catalyse hétérogène, catalyse homogène

Définition d'un catalyseur : un catalyseur est une espèce chimique qui ne fait pas partie des réactifs (il n'est pas consommé par la réaction), mais qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

Introduire une pièce de platine dans une solution d'eau oxygénée, sa dismutation se produit plus rapidement. C'est un cas de catalyse hétérogène : le platine, n'est pas consommé par la réaction qui se produit : il n'intervient pas dans l'équation de réaction ($2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$). Cependant il accélère grandement la réaction qui se produit au contact de sa surface. Il ne se trouve pas dans la même phase que les réactifs, c'est pour ça que l'on parle de catalyse hétérogène. Les pots catalytiques : le platine permet d'accélérer la décomposition des gaz polluants (monoxyde d'azote et monoxyde de carbone peut être réduit en diazote et dioxyde de carbone).

Catalyse homogène : ions fer (II) dans l'eau oxygénée. Il y a régénération du catalyseur. C'est une catalyse homogène car le catalyseur est mélangé aux réactifs. Une catalyse homogène est généralement susceptible d'accélérer davantage la réaction puisque c'est pleinement au contact. On peut utiliser des catalyseurs sous forme de poudres dans l'industrie.

Catalyse enzymatique : les enzymes sont des molécules biologiques assez complexes. Leur rôle est de catalyser une réaction bien précise. Grande influence de la température car ces très grandes molécules sont fragiles et sont adaptées aux températures internes des êtres vivants.

Si on a le temps : rôle de la catalyse acide dans l'estérification.

4 Conclusion

L'étude de la cinétique chimique est, avec celle des équilibres chimiques, une partie très importante de la chimie qui lui est complémentaire. Nous avons vu certains facteurs cinétiques (température, concentrations) et l'effet des catalyseurs. Les éléments abordés ici peuvent s'appliquer à toutes classes de réactions chimiques, elles permettent dans l'oxydoréduction de déterminer le courant débité par une pile, ou la vitesse de corrosion d'un métal dans l'eau. La cinétique est un enjeu de société important puisqu'à l'échelle industrielle on peut chercher à accélérer des réactions (décomposition de polluants par exemple, ou formation très longue du pétrole), ou en ralentir d'autres (usure d'une pièce métallique par exemple).

Bibliographie

- <http://mchampion.fr/TP/TP%2013%20-%20Cinetique%20H2O2.pdf>
- <http://spc.corneille.free.fr/TerminaleS/chimiets/A/3-%20Catalyse%20et%20catalyseurs%20.pdf>
- https://travaux.eleves.ensc-rennes.fr/chimiePasAPas/ester_mecanisme.html