

LC 08 : Cinétique et catalyse

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 24, 2021

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Spectroscopie UV-Visible
- Loi de Beer-Lambert
- Fonction exponentielle et logarithmique
- EDL ordre 1
- Ecriture symbolique d'une réaction chimique
- Dosages
- Notion d'avancement

Introduction

Introduire la notion de transformation rapide/lente (exemple d'une réaction support de titrage). Insister sur le caractère essentiel des grandeurs caractéristiques de réaction → exemple d'un médicament contre la fièvre : si son efficacité est concentrée en 30 secondes, ça va pas, si la réaction prend une semaine, non plus ... De fait, l'étude de la cinétique d'une réaction est primordiale → blabla pharmaceutique blabla industriel blabla capitalisme

1 Suivi temporel d'une réaction chimique

1.1 Vitesse de réaction

- Hypothèses de l'étude: Réaction à volume constant, et concentration homogène dans le volume (agitation)
- Exemple de la décoloration de l'érythrosine B: $E127 + ClO^- \rightarrow F$ (présenter les molécules sur diapo, discuter de réactif coloré/produits incolores pour le suivi cinétique. E127 colorant alimentaire pour la cerise)
- Définir vitesse de disparition du réactif: $v_{Réactifs} = -\frac{d[Réactifs]}{dt} = -\frac{d[E127]}{dt} = -\frac{d[ClO^-]}{dt}$
- Définir vitesse d'apparition du produit: $v_{Produit} = \frac{d[Produit]}{dt} = \frac{d[F]}{dt}$
- Définir temps de demi réaction $t_{1/2}$ tel que (en notant l'avancement ξ) :
 $\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_{final}}{2}$, insister sur sa pertinence comme critère renseignant sur la cinétique de la réaction (pour un industriel par exemple).

On a défini proprement le problème, maintenant, voyons comment établir la dépendance en temps de la concentration

1.2 Loi d'ordre 1

- Définition: On dit qu'une réaction est d'ordre 1 par rapport à un réactif A si la vitesse est proportionnelle à la concentration en A. La constante de proportionnalité est appelée constante de vitesse et est notée k .
- On suppose que la réaction ci dessus est en ordre 1 par rapport à l'érythrosine. Montrer l'équa diff: $v_{Réactifs} = -\frac{d[E127]}{dt} = k[E127]$
- La résoudre. Obtenir: $\ln\left(\frac{[E127](t)}{[E127]_{ini}}\right) = -kt$

Voyons comment on peut expérimentalement vérifier l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1 vis à vis de l'Érythrosine

1.3 Suivi cinétique par spectrophotométrie

- Rappel loi de Beer-Lambert
- Exprimer le résultat précédent avec l'absorbance
- Faire l'acquisition en live d'un suivi cinétique (ne pas oublier d'être prêt à dégainer le spectre pour justifier la longueur d'onde de travail)

- Dire au jury qu'on va pas attendre 5 minutes, et traiter des données prises en préparation, on pourra toujours vérifier après que les nouvelles données collent
- Traiter sous regressi
- Conclure sur la vérification de l'hypothèse de l'ordre 1.

On sait désormais caractériser la cinétique d'une réaction, voyons comment influencer dessus pour de possibles applications

2 Facteurs cinétiques et catalyse

2.1 Notions de chocs. Température et concentration

- Expliquer une réaction chimique comme un choc. Potentiellement utiliser l'exemple stylo + capuchon
- Définir un facteur cinétique: C'est un paramètre experimental que l'on peu tfaire varier pour modifier la durée d'une réaction chimique.
- Influence de la température. Relier température et agitation microscopique. Ça augmente à la fois la fréquence des chocs et leur efficacité.
- Influence de la concentration. Dire que si C augmente, alors les molécules vont plus s'entrechoquer. Elles sont plus "serrées"
- Pas hésiter à montrer une animations

Plutôt que de jouer sur les facteurs cinétiques, il existe des espèces qui permettent d'accélérer la réaction.

2.2 Catalyse

- Définir: Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une transformation chimique sans modifier l'état final du système chimique. Il est consommé puis régénéré au cours de la transformation.
- Il intervient dans la réaction mais pas dans le bilan
- 3 types de catalyse: Homogène, Hétérogène, Enzymatique
- Il modifie la nature du choc et comment il se fait, généralement en le décomposant en plusieurs étapes. Pour filer la métaphore du stylo, ça pourrait être un adaptateur pour le bouchon. Possibilité d'illustrer son intérêt sur un pseudo profil énergétique (analogie d'une colline pour une bille)

Voyons visuellement l'impact de la température et de la catalyse sur la réaction

2.3 Mise en évidence

- Exemple de l'oxydation des ions tartrates par l'eau oxygénée catalysée par les ions cobalt II
- Initialement on lance la réaction. On a pas le dégagement gazeux escompté même en chauffant au décapeur thermique.
- En mettant le cobalt II, il donne sa teinte rose au milieu, avant de réagir en produisant le dégagement gazeux et en se transformant en cobalt III de couleur verte.
- Dès que les réactions sont lancés, on met dans un bain glacé un tube à essai et au décapeur un autre, on laisse un dernier tranquille.
- On compare qualitativement le temps de retour à la couleur rose (qui ne doit pas arriver pour le dernier tube à essai).

Conclusion de la leçon

La question de la catalyse est à prendre en compte dans toutes les réactions de la chimie dès lors qu'on réalise une réaction. Notamment dans l'industrie des procédés et le milieu pharmaceutiques, mais même plus proche de nous avec nos réfrigérateurs qui servent à réduire le temps de décompositions des aliments

Manipulations, Ressources

- Décoloration de l'Erythrosine B (Lurin et Gruber)
- Oxydation des ions Tartrate par l'eau oxygénée catalysée par le cobalt II (Le Maréchal p.278)
<https://www.youtube.com/watch?v=n0m0rtoKvvs>
- Animation sur l'influence des facteurs cinétiques (température et concentration)
<https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/564-facteur-cinetique>

Remarques

- Pic absorption érythrosine : 526-527 nm
- En TP de révision : ordres partiels de 1 pour l'érythrosine déduite de la méthode intégrale (on suppose ordre 1 et ça marche, cf coeff corrélation) et de 1,36 pour la Javel (tracé de $\ln(k_{app}) = f(\ln([ClO^-]))$ en plus de la rég. lin. $k_{app} = f([ClO^-])$ qui donne k)
- Bien penser à faire le blanc à chaque acquisition d'une cinétique.
- Exporter les courbes en fichier compatible Regressi pour le traitement de données
- Pour le tartrate, bien mettre chaque erlen dans un cristalliseur (risque d'emballement de la réaction)
- Prévoir 6 erlen, 2 à froid, 2 à T ambiante, 2 à chaud. A chaque fois un avec catalyseur et un sans (à la limite on peut oublier celle à T ambiante)
- Il faut essayer de toujours mettre la même dose de catalyseur. Ni trop pour pas faire emballer la réaction, mais assez pour la lancer
- Aucune des non catalysés ne montre de dégazement gazeux: La réaction ne se lance pas
- La catalysée froide ne se lance pas et reste rose. La catalysée ambiante se lance en une dizaine de minutes, mais repasse au rose en quelques heures. La catalysée chauffée repasse au rose en moins d'une minute.
- Attention, on peut nous donner une solution d'eau oxygénée à 30%, Auquel cas il faut mettre 2 ml d'eau oxygénée et pas 10 contrairement au protocole du Le maréchal.
- On peut potentiellement prendre une dose du vert et le mettre dans le cristalliseur rempli de glace pour bloquer la réaction et illustrer l'intermédiaire réactionnel.

Bibliographie + BO

- PDF du protocole du titrage de la Javel et du suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B : Lurin and Gruber
- Lemarechal p.278 pour l'oxydation des ions tartrates
- Term spé Hatier, chapitre 4