

LC 8 : Facteurs cinétiques (L)

Yann Gouttenoire, Sylvain Fayard

November 4, 2015

Contents

| | |
|--|----------|
| Remarques générales | 1 |
| Introduction | 2 |
| 1 1ère Approche | 2 |
| 1.1 Enjeux industriels | 2 |
| 1.2 Notion de chocs | 2 |
| 1.3 Lien avec les mécanismes | 2 |
| 2 Facteurs cinétiques | 3 |
| 2.1 La température | 3 |
| 2.2 Les concentrations | 3 |
| 3 Les catalyseurs | 3 |
| Conclusion | 4 |
| Les questions du correcteur | 4 |
| Les remarques du correcteur | 4 |

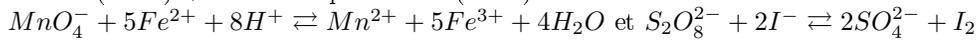
Remarques générales

Les manipulations de cinétiques sont longues (forcément), il faut être bien organisé pour pouvoir faire une manip pendant que l'acquisition d'une autre est en cours pour ne pas perdre de temps en préparation. L'influence du solvant fait explicitement partie des facteurs cinétiques dans les programmes de lycée, on ne peut pas l'omettre dans cette leçon.

Introduction

Dans le cadre de la cinétique, on s'intéresse à comment un système chimique passe de l'état initial à l'état final. Toutes les réactions ne se font pas à la même vitesse.

Expérience illustrative: permanganate de potassium (0.1M) + sel de Mohr (0.1M): décoloration rapide / peroxydisulfate de sodium (0.2M) + iodure de potassium (0.2M): coloration lente



Objectif: qu'est ce qui influe la vitesse d'une réaction, comment la contrôler?

1 1ère Approche

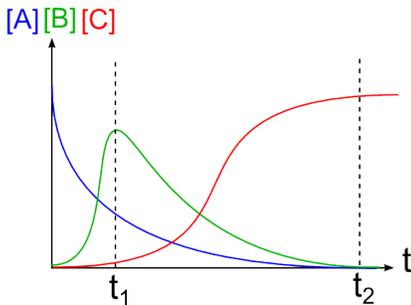
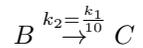
1.1 Enjeux industriels

synthèses: réduire le temps de production pour gagner en rentabilité

dosages: avoir une réaction rapide pour atteindre l'équilibre rapidement après chaque goutte ajoutée

conservation des aliments: on cherche ici à ralentir

choisir un produit. Exemple: contrôle cinétique vs contrôle thermodynamique. Courbe sur cinéwin: $A \xrightarrow{k_1} B$

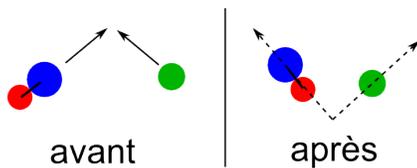


Si on arrête à t_1 , on obtient le produit B au lieu du produit C.

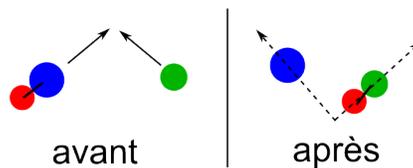
1.2 Notion de chocs

Agitation thermique \Rightarrow molécules en mouvements. (stationnaire ne veut pas dire immobile). Donc il y a des chocs en permanence. On distingue 2 types de chocs:

choc élastique



choc efficace



Pour augmenter la vitesse, on cherche à augmenter la probabilité de chocs efficaces. Remarque: il y a beaucoup plus de chocs réactif/solvant que réactif/réactif.

1.3 Lien avec les mécanismes

Mécanisme: succession d'étapes élémentaires par lesquelles se fait une réaction

Comparer des mécanismes peut permettre d'intuire quel "chemin" sera le plus rapide. Permet de comprendre notamment comment les catalyseurs agissent.

2 Facteurs cinétiques

2.1 La température

Expérience qualitative: On refait la réaction des ions peroxydisulfates sur les ions iodures dans 3 béchers: un dans un bain de glace, un à température ambiante et un sur un chauffage. On mesure les températures (2°, 21° et 60°). Remarque: placer les béchers contenant l'un des deux réactifs sur chauffage et dans le bain de glace avant le début de la leçon pour que l'équilibre thermique soit atteint au moment de la manipulation. On observe que la coloration apparaît d'autant plus rapidement que la température est importante.

En effet, si la température augmente, les chocs sont plus nombreux et plus énergétiques (donc plus efficaces). Remarque: c'est vrai dans la grande majorité des cas, mais il existe des exceptions.

Application: frigo, congélateurs, cocottes-minutes, trempes chimiques par refroidissement.

2.2 Les concentrations

Si les concentrations des réactifs sont importantes, il y a beaucoup de chocs et la vitesse est importante. Au cours de la réaction, les concentrations en réactifs diminuent et la réaction ralentit de plus en plus.

Application: industrie, trempes chimiques par dilution

Expérience quantitative: Suivi par spectrophotométrie.

On fait encore la même réaction, mais avec des concentrations plus faibles pour ne pas saturer le spectro.

A partir des solutions mères, on réalise en préparation: une solution d'iode à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et des solutions de peroxydisulfate à 200, 100, 50 et 20 mmol/L.

Remarque: on change les concentrations de l'espèce en excès pour que l'état final soit toujours le même.

On règle le spectro (370nm ou 450 nm et une acquisition de 5 mins), on fait le blanc, puis on mélange dans un bécher 5mL de la solution d'iode et 5mL d'une des solutions de peroxydisulfate on en verse une partie dans la cuve et on lance l'acquisition. En préparation, on aura fait l'opération avec les autres solutions ainsi qu'une acquisition d'une durée plus longue (30 mins).

Pendant que l'acquisition se fait devant le jury, on montre les courbes obtenues: le spectre de l'état final avec les 2 pics, la courbe sur une longue acquisition: On s'attend à une courbe monotone qui atteint un plateau (on peut faire une simulation sur chimigéné). $v = \frac{d[I_2]}{dt} \propto \frac{dA}{dt}$ diminue au cours du temps. On peut voir graphiquement $t_{1/2} \neq \frac{t_{total}}{2}$. Expérimentalement, on a obtenu une courbe croissante puis décroissante (réaction parasite qui consomme I_2 ? oxydation de I_2 ?). Cependant, on peut tout de même mesurer la vitesse initiale (pente à l'origine). On importe les courbes sur IGOR et on fait un ajustement affine sur les premiers points. La pente est proportionnelle à la vitesse initiale. Si on trace la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en peroxydisulfate, on obtient une droite. (le point réaliser devant le jury peut être éloigné si la température a varié.

Ici $v_0 \propto [S_2O_8^{2-}]_0$ car l'ordre partiel par rapport au peroxydisulfate est 1, mais ce n'est pas une généralité.

/!\ les concentrations effectives en ions iode et peroxydisulfate sont 2 fois plus faible que celle des solutions préparées car on réalise une dilution par deux au moment où on mélange les réactifs.

Remarque: c'est une réaction très lente à ces concentrations, il aurait fallu ajouter un catalyseur pour pouvoir atteindre effectivement l'état final et mesurer un temps de demie réaction.

3 Les catalyseurs

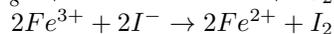
On les met à part car ils ont un statut un peu différent.

définition: un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Elle apparaît dans le mécanisme, mais est régénérée.

1er intérêt: on a besoin que de petites quantités.

Le catalyseur permet de faire la réaction en passant par un autre chemin, plus favorable énergétiquement.

Exemple: pour notre réaction, on peut utiliser des ions Fe^{2+} :



Il s'agit d'une catalyse homogène. Il existe 2 autre type de catalyse: hétérogène et enzymatique.

Exemple de catalyse hétérogène: pots catalytique pour transformer NO et CO en N_2 et CO_2 . **Expérience qualitative:** platine dans l'eau oxygénée

Exemple de catalyse enzymatique: digestion, certaines lessives.

Remarque, l'état de surface joue aussi un rôle. Exemple du Nickel de Raney (1926): on crée un solide spongieux pour augmenter la surface. (on précipite l'Al d'un alliage Al/Ni avec de la soude concentrée)

Conclusion

Messages forts de la leçon: il est important de pouvoir contrôler la cinétique, la vitesse est liée à la notion de probabilité de chocs efficaces et les 3 principaux facteurs sont la température, les concentrations en réactifs et les catalyseurs.

Ouverture: il existe des modèles et des lois semi empiriques pour exprimer analytiquement la vitesse et ainsi prévoir quantitativement l'influence des différents facteurs ainsi que l'évolution temporelle des concentrations.

Les questions du correcteur

*De quoi dépend ϵ dans la loi de Beer-Lambert? De l'espèce, du solvant, de la longueur d'onde, de la température

*Y a-t-il d'autres facteurs cinétiques? Comment montrer expérimentalement leur influence? le solvant, cf remarques ci-dessous

*Comment aurait-on pu améliorer le protocole du suivi par spectrophotométrie? thermostatier pour s'assurer de la constance de la température. Et moyenne glissante de la courbe pour réduire le bruit.

Les remarques du correcteur

*Il faut parler de l'influence du solvant! Manip possible: hydrolyse du chlorure de tertiobutyle dans différents solvants avec suivi conductimétrique. Il s'agit d'une SN_1 (cf le Blanchard)

*Les catalyseurs ont leur place dans cette leçon mais il n'est pas indispensable d'en parler.

*Leçon niveau lycée: on peut écrire $v = \frac{d[P]}{dt}$ si on en a besoin (par exemple pour la vitesse initiale), le jury appréciera qu'on fasse un effort pédagogique, par exemple une analogie avec la vitesse en mécanique.

*La notion de mécanisme est à la limite quand on fait une leçon niveau lycée

*Il est peut être plus logique de commencer par l'influence des concentrations car ça n'agit que sur le nombre de chocs par unité de temps alors que la température agit sur 2 plans: le nombre de chocs par unité de temps et l'efficacité des chocs.

*Terminologie: il vaut mieux parler d'étape facile ou difficile plutôt que lente ou rapide (ça peut être trompeur, par exemple dans le cas d'une étape à grand k mais dont le réactif est fourni trop lentement par les étapes précédentes)

*Terminologie: le jury préfère "équation de réaction" plutôt que "équation bilan"

Biblio