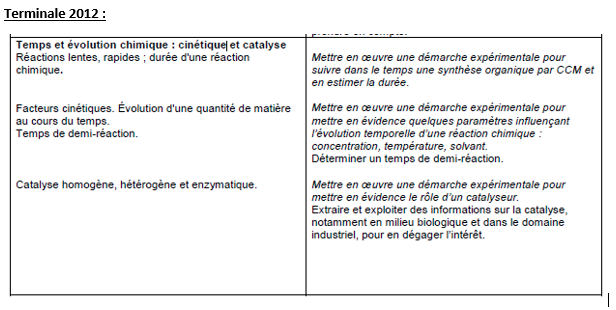
**LC 7- Cinétique et catalyse (Lycée)**

**Prérequis:** Spectrophotométrie, Dissolution et dilution,Réactions acido-basique (Ts)

**Niveau:** Lycée, Terminale S

**Programme:** 

**Bibliographie :**

[1] André DURUPTHY, Thierry DULAURANS et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spéciﬁque.HachetteEducation,2012. ISBN :2011355745.

[2] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spéciﬁque.Nathan,2017.

[3] Mathieu RUFFENACH, Theirry CARIAT, Valérie MORA et al. Physique Chimie, Terminale S enseignementspéciﬁque.Bordas,2012

[4] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal,2004.

[5] <https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/564-facteur-cinetique>

[6] Gilles MABILON. «Dépollution catalytique des gaz d’échappement automobiles». In : L’ActualitéChimique 229(1999),p.117-120.

[7] Physique Chimie terminale S Nouveau Microméga, Hatier

[8] Porteu de Buchère 3ième édition

[9] Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spéciﬁque.Nathan,2012.

**Table des matières :**

Introduction : 2

I- Vitesse d’une réaction chimique 3

1-/ Réactions rapides, réactions lentes 3

2-/ Suivi temporel d’une réaction chimique 4

II- Facteurs cinétiques 6

1-/ Influence de la température 6

2-/ Influence de la concentration 7

III- Utilisation d’un catalyseur 8

1-/ Catalyse homogène 8

2-/ Catalyse hétérogène 9

3-/ Catalyse enzymatique 10

Présenter la leçon, titre, niveau et pré-requis et directement lancer ceS manipulationS.

**Réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate**

[4]p.199

On travaille à une longueur d’onde de 415 nm

Lancer au début de la leçon sur un temps d’acquisition de 10 min.

**Faire un prélèvement et un dépôt CCM ! On met la plaque de Silice à éluer.**

On a lancé le chauffage à reflux 45 minutes plus tôt !

Dès lors on introduit !

# Introduction :

**La cinétique c'est l'étude de la vitesse des réactions chimiques.**

Diapositive : exemple de cinétique au quotidien et dans la nature

La vitesse des réactions chimiques est un enjeu important de la chimie (notamment en industrie où on veut une réaction la plus rapide possible)

En effet, les réactions chimiques ont lieu sur des durées excessivement variables :

* quelques milliards d’années pour permettre la transformation du carbone graphite en carbone diamant dans des conditions de hautes températures et pression.
* quelques jours (un mois) pour que l'eau oxygénée se dégrade.
* quelques jours suffisent pour voir apparaitre les premiers signes de dégradation d’aliments laissés à l’air libre.
* d’autres réactions sont au contraire très rapides, c’est le cas par exemple des réactions explosives qui durent généralement quelques secondes.

La plupart des réactions qu’on a étudiées jusqu'à maintenant on des durées variables, l’objectif de cette leçon est de **quantifier la rapidité d’une réaction chimique** et d’identifier **quelques facteurs qui influencent la vitesse d’une réaction**.

# I- Vitesse d’une réaction chimique

## 1-/ Réactions rapides, réactions lentes

Diapo : Réaction lentes et rapides ?

*Les 2 réactions présentées sont :*

**Expérience 1**

*2 I-(aq) + S2O82-(aq)=I2(aq)+ 2 SO42-(aq) (lente)*

*Même concentration que pour l'expérience de spectro.*

Attentiondans le couple peroxodisulfate/sulfate, le nombre d’oxydation du soufre ne varie pas (+VI), c’est ledegré d’oxydation de l’oxygène qui varie : dans S2O82−, les deux oxygènes centraux sont au degré d’oxydation -I etnon -II comme les autres.

*Ag+(aq) + I-(aq) = AgI (s) (rapide)*

*( mélange de nitrate d’argent et d’iodure de potassium, ~10-1 mol/L je pense )*

*On sait grâce à la thermodynamique (càd l'étude du quotient réactionnel) que si on fait réagir des ions iodures et des ions peroxodisulfate, la réaction est largement quantitative et déplacé vers la formation des produits. Mais on ne sait pas à quelle vitesse l’équilibre est atteint ni de quel manière se déroule la réaction.*

*Rq: La notion de constante d'équilibre et le fait que l'évolution se fasse dans le sens direct est dans le nouveau programme de Terminale Spé PC mais aussi en T STL-SPCL (2012), ouf on est sauvé*

Rq: on a accès au constante d’équilibre via l’enthalpie standard de réaction que j'ai calculé grâce au potentiel des couples redox.

*Faisons l'expérience, réalisons les deux réactions :*

*Concluons sur le fait que les deux réactions n’ont à priori pas les mêmes vitesses. Cela amène à définir ce qu'est une réaction rapide et lente.*

[1]p. 234

**Une réaction est *rapide* lorsqu’elle semble achevée dès que les réactifs sont mis en contact ;** réaction finie en moins d’un 1/25 de seconde (persistance rétinienne).

C'est le cas de la réaction entre les ions iodures et argent.

C'est aussi le cas d'une réaction d'explosion.

C’est le cas de la réaction entre le permanganate et les ions ferreux.

**Une réaction est *lente* lorsqu’elle dure plus de quelques secondes.**

C'est la cas de la réaction entre les ions iodures et les ions peroxodisulfate.

C'est aussi le cas de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

C’est le cas de la réaction entre l’acide oxalique et le permanganate de potassium.

On peut préciser une définition de la durée d'une réaction !

[2]p.271

On appelle ***durée d’une transformation chimique* la durée nécessaire pour que l’avancement x atteigne une valeur fixée par l’expérimentateur.**

Il est à remarquer que c’est une définition arbitraire dépendant de chaque expérimentateur. Dans l’industrie, cette valeur est fixée par des contraintes de rentabilité.

Transition : comment pouvons-nous quantifier la durée d’une transformation ?

Pour cela on va faire ...

## 2-/ Suivi temporel d’une réaction chimique

Impératif d'être à l'aise sur le mécanisme !! Cf LC9 -> Estérification -> Intro

[3]p. 238 :

**Suivi temporel : procédure qui consiste à connaitre à chaque instant l’état du système chimique**

On doit donc trouver des méthodes pour trouver l’évolution de la concentration en fonction du temps.

Deux types de suivi peuvent être réalisé :

* **Suivi qualitatif :** [7] p 283 pour le cours, ce qui est en gras...

DIAPO ! (2 diapos, préciser que la révélation ne montre pas la globalité de la plaque, il manque le front de l'éluant)

* **Suivi d'une estérification par CCM**

**Expérience 2 :**

**-En préparation, on a réalisé cette expérience en entier, mais on a préparé deux plaques CCM, une qu'on a fait élué, l'autre qu'on ne fait pas éluer et qu'on garde pour la présentation.**

**-On lance la synthèse 30 minutes avant la préparation, exactement dans les mêmes conditions.**

**Devant le jury :**

**-On prélève avec un capillaire dès le début de la leçon et on dépose sur la plaque de silice, on lance l'élution en début de leçon**

**-On révèle la plaque à ce moment-ci de la leçon !**

**on a réalisé la synthèse 45 minutes avant que le jury n'arrive, on a fait les dépôts**

[3] p. 237

En prélevant du milieux réactionnel un échantillon à différents dates t et en le mettant sur une plaque CCM où sont également déposé le réactif pur et le produit pur, on peut suivre la réaction et savoir lorsque celle-ci est terminée.

Ceci est intéressant et très pratique pour le chimiste organicien, cependant ce n'est pas quantitatif.

* **Suivi quantitatif :**

Il faut connaitre les quantités de matières au cours du tps :

* + **Mesure de l’absorbance en fonction du tps :**  Apparition / disparition d’espèces colorées

On va revenir sur la réaction lente qu'on a présenté au début de la leçon réaction entre les ions iodures et les ions peroxodisulfate), nous avons vu que lors de la mise en contact des réactifs, la solution se colorait peu à peu en orange.

*Nous allons donc suivre au cours du temps l'aborbance qui est directement reliée à la concentration en diiode formé par la loi de Beer-Lambert*

Diapo : Suivi cinétique de la réaction entre les ions iodures et les ions peroxodisulfates

La réaction a pour équation celle marquée sur la slide ( ).

Il s'agit du suivi cinétique que l'on a lancé au début de la leçon

Le coefficient d'extinction molaire de I3- à 415 nm vaut 4360 L.mol-1.cm-1(MES GA)

Expérience 3: Suivie spectrophotométrique de la réaction de I- avec S2O82-

On peut montrer le spectro avan afin de parler la longueur d'onde à laquelle on se place.

Montrer la courbe (ne pas l’effecer).

CHIMIGENE -> Cinétique -> Collection-> exemples-> Oxydation de l'ion iodure ...

concentratioan en I- : 0,75 mol/L

concentration en peroxodisulfate : 2,5.10-4

Ensuite ....

Simulation étudiée -> k=0,0158 s-1.L.mol-1, Ea j'y touche pas ...

Choix de la grandeur étudiée -> Etude de l'absorbance de la solution -> I2 = 4360 !

Tracer

[4]p199

**Comment interpréter cette courbe ?**

L'absorbance augmente, cela signifie que [I2] augmente (Beer-Lambert)

Rq: Savoir que la substance colorée est en réalité le complexe I3–, mais ne pas en parler.

I3- présente un max d'absorption vers 350 nm mais on travaille à 415nm pq le coeff d'extinction est tres grand à 350 nm, Idée: On pourrait donc travailler à 350nm avec des concentrations plus faible. Oui mais dans ce cas la réaction serait trop lente. On prend donc une longeur d'onde un peu plus grande, ainsi l'absorbance n'est pas trop élevé avec de telles concentrations.

On a donc à un facteur près accès à la concentration en diiode en fonction du temps.

Mais comment quantifier cette cinétique ?

Pour quantifier la durée d’une réaction on peut utiliser une notion appelée *temps de demi-réaction*.

[2]p.272 On appelle ***temps de demi-réaction* la durée de transformation pour laquelle l’avancement est égal à la moitié de l’avancement final . Autrement dit :**

**.**

*Attention, (comme cela est visible sur les courbes de l’absorbance.*

Pour déterminer l’avancement final, on peut se fier à la valeur maximale atteinte par l’absorbance car d’après la loi de Beer-Lambert :

**=**

Diapo tableau d'avancement (cf. en dessous)

**A(tf)==**

**t1/2= t tel que x=xf/2 => A(t)=A(tf)/2 ! Déterminer t1/2 ainsi !!**

Sur Regressi on peut aussi tracer l'avancement en fonction du temps sur Regressi ! cf [8] p.37

x(t)=n0.At/A∞

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **2 I-(aq) + S2O82-(aq) = I2(aq) + 2 SO42-(aq)** | | | | |
| Etat initial | (EXCES) | n0 | 0 | 0 |
| A l’instant t  Avancement = x(t) | (EXCES) | n0-x | x | 2.x |
| A l’instant t final  Avancement xf | (EXCES) | n0-xf=0 | xf=n0 | 2.xf=2.n0 |

Diapo temps de demi -réaction

On conclue t1/2= 60s

On a suivi de manière quantitative la réaction en s'intéressant à l'absorbance d'une solution (espèce colorée).

Il est à noter que si la réaction ne met pas en jeu de molécules colorées, on peut suivre une concentration à l’aide d’autres **méthodes telles que la conductimétrie** si on a des espèces chargées. Au pire, on peut toujours effectuer des titrages en prélevant un peu du milieu réactionnel.

Transition :

On vient de s'intéresser au suivi cinétique d'une réaction chimique. Une réaction chimique que l'on rencontre au quotidien, c'est la décomposition des aliments. Certains aliments se décomposent en quelques jours à l’air libre. Cependant, nous savons que les placer au réfrigérateur permet de ralentir la dégradation de ces derniers. Il s'agit d'un facteur cinétique peuvant influencer la vitesse d’une réaction chimique.

# II- Facteurs cinétiques

## 1-/ Influence de la température

DIAPO Influence de la température

<https://www.youtube.com/watch?v=9GEmhPIL76U>

Temps utile : 1 :13 – 1 :50 (passer la vidéo en vitesse fois 2) si besoin !

Que faire la partie animation flash si besoin !

**Si on manque de temps sauter cette expérience et tout faire via l'animation.**

**Expérience 4:**

[8] p.34

Réaction à plusieurs températures dans des tubes à essai.

Rq: On prépare la solution dans un seul tube à essai initialement pour que ce soit exactement la même composition dans les trois tubes à essai.

On constate que la réaction est plus rapide à chaud

*En 1889, Arrhenius a proposé une loi empirique :*

**k: constante de vitesse à la température T**

**Ea: Energie d'activation en J.mol.-1. Correspond à la barrière d'énergie à franchir pour effectuer la réaction.**

**A: facteur pré-exponentiel, de même dimension que k.**

Rq: Avoir profil réactionnel en tête (même ac rôle catalyseur et IR)

Rq: Le facteur préexponentiel A traduit la fréquence des collisions (il est en fait relié à l’entropie). Pour plus de détails, lire PCSI DUNOD p 275 et suivantes, puis PC/PC\* Dunod p 593 et suivantes. NE PAS LE DIRE, CA PARAIT GALERE... Mais l'avoir en tete au cas où..

Rq :À priori doublement de la vitesse environ tous les 10°C

**Conclusion (=Cours...) :**

[2]p.273 :De façon générale, **plus la température du milieu est élevée, plus la durée de la transformation diminue. La température est donc un facteur cinétique.**

A l’échelle microscopique on peut interpréter ce résultat en considérant que plus la température augmente plus le nombre de choc est élevé et plus les chocs sont efficaces.

Diapo : animation Flash [[lien](http://scphysiques.free.fr/animations/anims/chimie/cinetique2.swf)] [1]p235

Montrer qu’a concentration égales , le temps de demi-réaction diminue quand T augmente.

Applications : Cuissons des aliments, réfrigérateur. (Attention : compromis entre vitesse et coût energétique)

## 2-/ Influence de la concentration

<https://www.youtube.com/watch?v=9GEmhPIL76U>

Cette fois, il faut comparer tube 1 et 2

Dans le tube 1, on a 5 mL de KI, 1 mL de peroxodisulfate 9 mL d’eau

Dans le tube 2, on a 5 mL de KI et 10 mL de peroxodisulfate.

Que faire la partie animation flash si besoin !

Si on manque de temps sauter cette expérience et tout faire via l'animation.

**Expérience 5 :**

En préparation, refaire la manipulation des ions iodures et ions peroxodisulfates pour différentes concentrations en ions peroxodisulfate (concentrations % par 2)

Montrer à ce moment-ci les deux courbes superposées. Montrer que t1/2 est plus petite.

**Sinon expérience qualitative dans des tubes à essai (cf ppt), je pense plutôt sur celle-ci !**

Tous les autres paramètres du système étant maintenus constant, l’augmentation **de la concentration en réactifs diminue la durée d’évolution du système.**

Interprétation : plus la concentration est élevée, plus le nombre de chocs augmente et sont efficaces.

Diapo : animation Flash [[lien](http://scphysiques.free.fr/animations/anims/chimie/cinetique2.swf)]

Applications de ce qu'on vient de voir : la trempe chimique : en effet, pour ralentir une réaction chimique on ajoute de l’eau glacée, ce qui permet à la fois de jouer sur le facteur température et la concentration.

Transition : il existe d’autres facteurs influençant la vitesse d’une réaction chimique comme le solvant, la surface de contact… Comment améliorer la cinétique d’une réaction sans modifier les conditions expérimentales ?Nous allons voir un dernier moyen, particulièrement important dans les domaines industriel etbiologique, d’accélérer une réaction : la catalyse.

# III- Utilisation d’un catalyseur

**Garder 10 minutes au moins pour cette partie !**

[2]p. 274 : **un *catalyseur* est une espèce chimique qui diminue la durée d’une transformation. On dit que la réaction est *catalysée.* Un catalyseur n’apparait pas dans l’équation de la réaction, il est regénéré au cours de la réaction.**

On va étudier la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène qu'on a mentionné en introduction

Toutes les catalyses ici :

**https://www.youtube.com/watch?v=nbNzvVwW7w8**

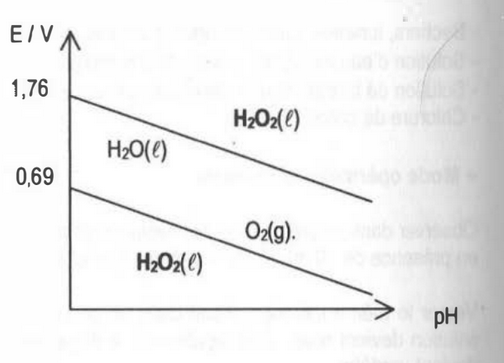
## 1-/ Catalyse homogène

**Catalyse homogène : catalyseur et réactifs sont dans la même phase**

[9] p269

Expérience 6 : Catalyse par Fe2+ de la dismutation de H2O2 dans un tube à essais [9]p263 [4]p212

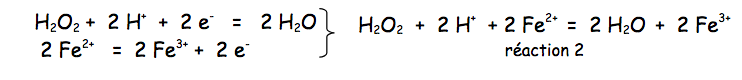
* Dans un tube à essaie contenant du peroxyde d’hydrogène **dilué** ajouter une solution d’ions Fe2+ .
* Montrer à coté un tube à essai témoin contenant seulement la solution de H2O2
* On peut caractériser le gaz produit en laçant une allumette : O2 ~ carburant
* Mettre le tube à essai dans un cristallisoir au cas où ...



**Equation de la réaction au tableau : 2 H2O2(aq) -> 2H2O(l)+ O2(g)**

Comment cette équation est catalysée ?

**Première étape : C**ouples H2O2 / H2O et Fe3+ / Fe2+

****

**Deuxième étape :** couples O2 / H2O2 et Fe3+ / Fe2+

Macintosh HD:Users:matthis:Desktop:Capture d’écran 2020-05-14 à 00.20.06.png

Ne pas écrire les demi-équtions pour gagner du temps.

Si on somme ces deux équations, on voit bien que Fe2+ n'apparaît pas !

La coloration rouge est due aux ions Fe3+

La réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapides. On voit bien que le catalyseur est consommé puis régénéré.

On voit qu’on pourrait catalyser avec Fe3+ car dismutation = oxydation et réduction (il suffit de choisir dans quel ordre !). Le diagramme E-pH de [4]p212 est éclairant.

Contextualisation : On utilise l'eau oxygéné sur les plaies, elle mousse, il s'agit de la décomposition du H2O2 catalysé par Fe2+ présent dans l'hémoglobine.

La catalyse homogène est pratique mais on a une seule phase, on peut l'utilsier en chimie organique, mais problème : difficile de séparer...

## 2-/ Catalyse hétérogène

Expérience 7 : Catalyse hétérogène de la dismutation de H2O2 dans un tube à essais [9]p263 [4]p212

* Dans un tube à essaie contenant du peroxyde d’hydrogène **dilué** ajouter lefil d’argent (ou de platin, moins efficace)
* Montrer à coté un tube à essai témoin contenant seulement la solution de H2O2
* Noter les bulles sur le fils

On voit que la réaction est plus rapide dans le tube à essai contenant le fil et que le dioxygène se forme à la surface du fil.

**Catalyse hétérogène :** le catalyseur est dans une phase différente du réactif

[9]269

**Application : pots catalytiques :**

[6] et [9] p.269

Diapo : Pots catalytique

Des métaux tels que le palladium, le platine et le rhodium, déposés sur des céramiques catalysent les réactions suivantes :

* 2 NO(g) + 2CO(g) 🡪 N2(g) + 2 CO2(g) (palladium ou rhodium)
* 2 CO(g) + O2(g) 🡪 2CO2(g) (palladium, platine ou rhodium)

Ainsi le dioxyde de carbone et le diazote, beaucoup moins nocifs que les monoxyde d’azote et de carbone sont rejeté dans l’atmosphère.

Il faut maximiser le contact entre le catalyseur et les réactifs pour catalyser au mieux les réaction 🡪 grille en nid d’abeille

## 3-/ Catalyse enzymatique

**Enzyme : protéines capables de catalyser des réactions chimiques.**

**Rq :** enzyme macromolécule d'origine biologique constituée d'un enchaînement d'acides aminés

Elles présentent des sites réactifs qui ont une certaine structure spatiale et sur lesquelles seules certaines espèces chimiques de forme adaptée peuvent se fixer

**🡪 les catalyses enzymatiques sont très spécifiques.**

Expérience 8 : Catalyse enzymatique de la dismutation de H2O2 dans un tube à essais

[9]p263 [4]p212

* Découper le navet (protéine = catalase) en petit morceaux. Le jus de navet marche peut-être mieux
* Dans un tube à essaie contenant du peroxyde d’hydrogène **dilué** ajouter le navet
* Montrer à coté un tube à essai témoin contenant seulement la solution de H2O2
* Noter l’ apparition des bulles

La catalyse enzymatique présente l’avantage:

* d’être en général plus efficace que les deux autres catalyses (par exemple la catalase contenu dans le navet est, à concentration égale, 1 million de fois plus efficace que les ions Fe2+ pour décomposer le peroxyde d’hydrogène),
* élément naturel

De plus les conditions expérimentales de l’utilisation de ces catalyseur sont douces : T° ~ 37°C et pH peu éloigné de 7 ce qui permet une grande économie d’Energie pour les industriels .

Dans la catalyse enzymatique , les réactifs et le catalyseur ne forment qu’une seule phase mais la réaction a lieu à la surface de l’enzyme.

Diapo: Bilan sur les différents types de catalyse

# Conclusion :

### Au cours de cette leçon, nous avons vu comment on peut caractériser la vitesse d’une réaction chimique par le biais du temps de demi-réaction. *On peut faire un parallèle avec la radioactivité.* Nous avons également vu quelques facteurs qui peuvent influencer la cinétique d’une réaction. Nous pourrions maintenant chercher à déterminer les lois de vitesse des réactions chimiques afin d’être plus quantitatifs et de mettre en avant différents comportements.

# Questions:

**Savoir mécanisme estérification**

**La cinétique a un impact sur la cuisson et dégradation des aliments ?**

*La température est un facteur cinétique*

**Exemple de réactions pour lesquelles on pourrait suivre l’évolution de la pression, la concentration et la conductivité ?**

*Pour la pression*

*Pour la concentration : Iodométrie*

*Pour la conductivité :*

**Pour le suivi cinétique du diiode pourquoi avoir choisi 415 nm ?**

*Le max d’absorbance est dans l’UV vers 380 nm mais l’appareil ne permet de travailler avec cette longueur d’onde donc on a choisi la plus faible longueur d’onde de travail proposé par l’appareil. De plus absorbe trop à 380 nm*

**Pourquoi se placer à la longueur d’onde du maximum d’absorption ?**

*Meilleure précision et plus grande sensibilité*

**Qu’est-ce que la photosynthèse ?**

*Les végétaux produisent des nutriments en présence de lumière. Celle-ci est en fait un catalyseur.*

**C’est quoi HCl concentré ?**

*Cela n’existe pas mais on en demande.*

*L’acide chlorhydrique en solution aqueuse est toujours exprimé à l’aide d’un %.*

*Sinon, cette espèce est pure sous forme gazeuse.*

**C’est quoi une combustion ? Réaction de combustion complète ?**

*Réaction entre un élément chimique (souvent un gaz) avec le dioxygène de l’air pour former dans le cas d’une combustion complète du dioxyde de carbone et de l’eau et dans le cas d’une combustion incomplète du monoxyde de carbone (voire carbone solide seul) et de l’eau.*

**Comment peut-on vérifier qu’une réaction est terminée ?**

*On peut faire un suivi CCM.*

**Est-ce que les méthodes de suivis chimiques sont inutiles par rapport aux suivis physiques ?**

*Non, l’avantage des suivis chimiques c’est que l’on accède directement à la concentration sans aucune hypothèse sur l’application d’une loi.*

**Qu’est-ce qu’une trempe chimique ?**

*Dilution avec un solvant froid pour ralentir voire stopper une réaction chimique*

**Pourquoi écrire les couples sous la forme Ox/Red ?**

*C’est une convention*

**Comment agit un catalyseur du point de vue microscopique ?**

*Modification du profil réactionnel en passant par un intermédiaire réactionnel.*

**Existe-t-il une théorie pour expliquer ce qu’il y a dans le A de la loi d’Arrhenius ?**

*Oui il y a la théorie d’Eyring avec la relation d’Eyring-Polyani :*



**Dans la vie courante à quoi sert le permanganate ?**

*C’est un désinfectant*