LC08 : Cinétique et catalyse

Prérequis :	Niveau : Lycée
_	
_	
_	
_	

Bibliographie:

Livre de Terminale Générale, Nathan Sirius; des pages 72 à 95	[1]
Livre de Terminale Générale, Bordas; des pages 88 à 111	[2]
Animation facteurs cinétiques au niveau microscopique, EduMedia	[3]
Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée	[4]

Rapports de jury :

 ${\bf 2017}: \textit{Extrait rapports}$

Table des matières

1	Modification de l'évolution temporelle	2
	1.1 Facteurs cinétiques	2
	1.2 Catalyse	3
	1.3 Etude de l'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée	
2	Suivi temporel d'une réaction chimique	5
	2.1 Vitesses volumiques	5
	2.2 Loi de vitesse d'ordre 1	
	2.3 Suivi temporel expérimental	7
3	Idées de manipulations :	8
	3.1 Oxydation du tartrate par l'eau oxygénée	8
	3.2 Décoloration de l'érythrosine B	
	3.3 Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée	9
4	Remarques et questions	9
5	Compléments et programme	10

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'oeil nu tant leur vitesse est grande. On a d'autre part des réactions dites "lentes" pouvant aller de quelques secondes à plusieurs semaines, mois. ([2] page 94)

La cinétique est une branche de la chimie qui tente de décrire l'évolution temporelle des système chimique.

Exemple: étape de fermentation pour la production de vinaigre. La cinétique va permettre de déterminer et de jouer sur des paramètres expérimentaux permettant d'influencer (ralentir ou accélérer) la vitesse d'une réaction (fermentation $1an \rightarrow 24h$).

Trouver une source pour avoir plus d'explications

Problématique : Comment faire changer la vitesse d'une réaction et quantifier cela?

Proposition de plan:

ATTENTION cette leçon est sûrement un peu longue, il faudrait donc sûrement ne pas tout dire ou mettre une partie sur diapo, car il faut absolument arriver aux gestes techniques de la fin.

On peut aussi modifier le plan, en gardant le I avec les facteurs cinétiques et leur interprétation microscopique, puis on garde le II, et en III on met la catalyse (cas où les réactifs sont trop chers on peut mettre des catalyseurs) et la manip.

1 Modification de l'évolution temporelle

1.1 Facteurs cinétiques

☆ Les facteurs cinétiques sont (comme leur nom l'indique) des paramètres expérimentaux que l'on peut faire varier pour modifier la durée d'une transformation chimique. ([2] page 94)

☆ En particulier, la température et la concentration en quantité de matière des réactifs sont des facteurs cinétiques.

On peut essayer de comprendre dans quel sens se fait l'évolution avec une animation.

Animation: Animation facteurs cinétiques au niveau microscopique

On constate sur cette animation, que l'on peut voir la réaction au niveau microscopique comme des chocs entre les réactifs. Il existe des chocs que l'on appelle efficaces ([2] page 96). Lorsque la température augmente, l'agitation thermique augmente, donc la fréquence des chocs efficaces augmente. Lorsque la concentration des réactifs augmente, il y a plus d'entités par unité de

volume, donc les chocs efficaces sont lus fréquents.

☆ On en déduit donc que :

- Plus la température du milieu réactionnel augmente, plus la réaction est rapide.
- Plus la concentration en réactifs, est importante, plus la réaction est rapide.

Prérequis :

Transition: Les facteurs cinétiques (et donc les paramètres expérimentaux) ne sont pas le seul moyen de modifier la cinétique d'une réaction. Il existe aussi ce qu'on appelle des catalyseurs.

1.2 Catalyse

☆ Un **catalyseur** est une espèce chimique capable de diminuer la durée d'une réaction sans être consommé, ni produit par la réaction. Il est consommé puis régénéré en égale proportion au cours de la transformation. Un catalyseur n'intervient dans le bilan réactionnel, donc n'apparait pas dans l'équation de la réaction. ([1] page 78 et [2] page 94)

Notation de l'utilisation d'un catalyseur : ([1] page 78)

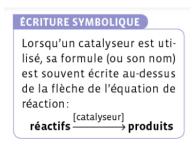


Figure 1 – Notation de l'utilisation d'un catalyseur

☆ Un catalyseur est dit **spécifique** à une réaction lorsqu'il n'agit que pour une transformation particulière. ([2] page 94)

☆ On peut classer les catalyses selon deux catégories :

- Une catalyse est dite **homogène** si le catalyseur et les réactifs sont dans une même phase fluide. Souvent le catalyseur est introduit en quantité catalytique, c'est-à-dire beaucoup plus faible que celle des réactifs.
- Une catalyse est dite **hétérogène** si les réactifs et le catalyseur forment deux phases distinctes. Lorsque le catalyseur est solide, la réaction est catalysé en surface du catalyseur. On choisit donc une forme adaptée (poudre, structure alvéolaire...) qui augmente la surface de contact.

Pour illustrer cela, on va étudier l'exemple suivant :

 \rightleftarrows Exemple : Décomposition de l'eau oxygénée $2H_2O_{2(aq)} \leftrightarrows O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

On s'attend à obtenir des bulles si la réaction a lieu. Or si on met de l'eau oxygénée dans un bécher elle ne se dismute pas (blocage cinétique).

Diapo: Prinicpe des manips

Manip : Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée

☆ Il existe la **catalyse enzymatique**, qui correspond à un cas de catalyse où le catalyseur est une enzyme (protéine servant à accélérer les réactions biochimiques).

Manip : Catalyse enzymatique de la dismutation de l'eau oxygénée

Modèle clé-serrure de la catalyse enzymatique ([2] page 94) : cf figure 2

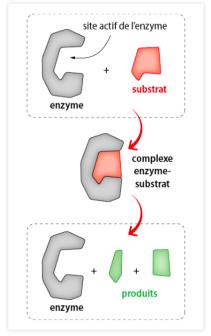


FIG. 2 Le réactif, appelé substrat, se fixe au site actif de l'enzyme pour y être transformé. L'enzyme se retrouve intacte à la fin de la transformation.

FIGURE 2 – Modèle clé serrure de la catalyse enzymatique

Diapo : Modèle clé-serrure de la catalyse enzymatique

 $\underline{\text{Remarque}}$: Une catalyse enzymatique n'est pas une troisième catégorie à part. Elle peut être $\underline{\text{homogène}}$ ou hétérogène.

Transition: Nous allons maintenant montrer sur une expérience, le cas particulier de l'influence de la température et de l'ajout d'un catalyseur.

1.3 Etude de l'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Ne pas faire cette partie et la remplacer par des manips qualitative de la dismutation de l'eau oxygénée pour illustrer les types de catalyse.

Diapo: Explication du principe de la manipulation

Manip: Oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Diapo: Présentation et discussion des résultats

Transition: On a pu voir avec l'expérience qui précède qu'il y avait des vitesses différentes grâce aux couleurs des espèces mises en jeu. Mais comment suivre la vitesse d'une réaction quand elle ne fait pas intervenir d'espèces colorées? et comment exprimer quantitativement la vitesse d'une réaction?

2 Suivi temporel d'une réaction chimique

2.1 Vitesses volumiques

On veut d'abord quantifier la vitesse d'une réaction. Or lors d'une réaction, on sait que la quantité de réactif diminue et celle des produits augmente. C'est à partir de leurs concentrations que l'on va pouvoir définir la vitesse (unique) d'une réaction.

☆ On se place dans le cas d'une réaction en solution et à volume constant : On définit la vitesse d'apparition d'un produit : ([2] page 95)

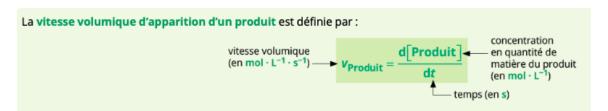


Figure 3 – Définition d'une vitesse d'apparition d'un produit

On remarque que la vitesse est positive.

On définit la vitesse de consommation/disparition d'un réactif : ([2] page 95)

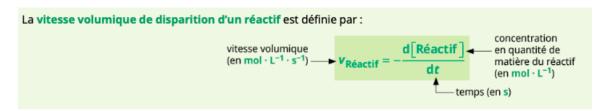


Figure 4 – Définition d'une vitesse d'apparition d'un réactif

C'est ici une autre manière de définir la vitesse mais elle doit toujours être positive, or la concentration en réactif diminue donc la dérivée est négative, c'est pourquoi il y a un signe "-".

☆ Exemple: Cas de l'erythrosine B, que l'on va traiter ensuite.

$$ClO^- + E \leftrightarrows F$$

On a alors : $v_E = \frac{d[E]}{dt}$

 \Rightarrow On peut définir le **temps de demi-réaction**, $t_{1/2}$, comme la durée au bout de laquelle l'avancement à atteint la moitié de sa valeur finale.

Diapo: Figure temps de demi-réaction

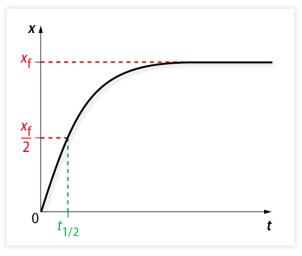


FIG. 4 Détermination graphique du temps de demi-réaction.

Figure 5 – Temps de demi-réaction

Cette grandeur est particulièrement utile pour évaluer la fin d'une réaction chimique (au bout de quelques fois le temps de demi-réaction).

Transition: La définition des vitesses permet de quantifier la notion de vitesse. Mais une donnée importante lors du suivi d'une réaction est celle de la concentration d'une espèce. C'est en général la grandeur que l'on peut évaluer expérimentalement. On va donc chercher un lien entre vitesse et concentration.

2.2 Loi de vitesse d'ordre 1

(Très bien fait dans le [11] pages 80-81)

 $\not\simeq$ Une réaction est dite **d'ordre 1** par rapport à un réactif A si la vitesse de consommation de ce réactif v_A est proportionnelle à la concentration de A.

Exemple : La décoloration de l'érythrosine B est d'ordre un par rapport à l'érythrosine : $v_E(t) = k \times [R](t)$.

Remarques:

- Le coefficient de proportionnalité, la constante de vitesse, k, est positif.
- Pour une réaction donnée, k dépend de la température
- ☆ Détermination des unités : L'étude des unités donne le fait que k est l'inverse d'un temps.

 \Rightarrow Si l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un, alors on peut montrer que [E] suit une équation différentielle linéaire d'ordre un. La solution donne : ln([E](t)) = ln([E](t=0)) - kt

Transition: On a affirmé que la décoloration de l'Erythrosine B était une loi de vitesse d'ordre un. Or l'ordre d'une réaction se déduit uniquement de l'expérience. donc il va nous falloir trouver une méthode pour suivre expérimentalement la concentration d'une espèce.

2.3 Suivi temporel expérimental

Lorsque l'on étudiait l'évolution temporelle de manière qualitative le capteur était notre oeil, mais lorsqu'on veut faire une étude quantitative, on peut avoir recours à d'autres capteurs.

Pour suivre l'évolution dans le temps d'une transformation chimique, le capteur choisi doit :

- avoir un temps de réponse très inférieur à la durée de la transformation
- mesurer une grandeur physique qui dépend des quantités de matière d'un réactif ou d'un produit.

Exemples de suivi temporel : méthodes physiques comme la conductimétrie, la mesure de pression, la spectrophotométrie.

La présence d'espèces colorées justifie que l'on utilise la spectrophotométrie pour le suivi temporel de la décoloration de l'Erythrosine B.

Diapo: Explication de la manipulation

Manip: Décoloration de l'Erythrosine B

Diapo: Exploitation de la manipulation

Conclusion:

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

Pas ouf cette conclusion

Autres idées :

- On a vu que l'on pouvait donner des explications microscopiques des facteurs cinétiques
 Mais aussi des réactions chimiques peuvent être interprétées microscopiquement
- Cela pourrait permettre de prédire les produits d'une réaction chimique.

3 Idées de manipulations :

3.1 Oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

On ne va pas faire cette manipulation en fait.

Objectif : Montrer l'influence de la température et de l'ajout d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction.

Produits	Matériel

En préparation:

/

En direct:

/

3.2 Décoloration de l'érythrosine B

Objectif : Montrer les ordres par rapport aux réactifs de la décoloration de l'Erythrosine B.

Produits	Matériel
Erythrosine B	Spectro UV
Eau de Javel	chronomètre
Soude	
Solution de thoisulfate de sodium à 0.05mol/L	
Solution de KI	
Solution d'acide éthanoïque à 3mol/L	

Suivre le protocole associé.

En préparation:

- ✓ Faire une solution d'Erythrosine B (15mg dasn 100mL puis diluer par 20)
- ✓ Faire des solutions de Javel : 3mL dans 20mL, puis 5mL dans 20mL, 8mL dans 20mL, 10mL dans 10mL.
- ✓ Faire un spectre de l'Erythrosine B (pour relever le maximum d'absorption)
- ✓ Dosage de l'eau de Javel.
- ✓ Verser la solution d'eau de Javel dans 10mL d'Erythrosine B et déclencher le chronomètre et suivre l'absorbance au cours du temps.

En direct:

✓ Réaliser la mesure pour une solution

3.3 Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée

Objectif : Montrer différents types de catalyse.

Produits	Matériel
Eau oxygénée	Tubes à essai
Radis	Fil de platine
solution de fer III à 1mol/L	

Lorsqu'elle se dismute, l'eau oxygénée produit de l'eau et du dioxygène gazeux. On voit donc l'apparition de bulles quand la réaction se produit. Mais si on regarde juste la solution comme ça on ne voit pas de bulles, la réaction se produit très lentement.

En préparation:

✓ On teste la manipulation.

En direct:

- ✓ On a de l'eau oxygénée dans 4 tubes à essai (dont un de test)
- ✓ On met 1mL de solution de fer dans un des tubes à essai.
- ✓ On met le fil de platine dans un autre tube à essai
- ✓ On met le radis dans le troisième tube à essai.

4 Remarques et questions

Remarques:

Questions:

Préparation pour les questions

Vitesses volumiques:

5 Compléments et programme

2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation

A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique

Cette partie prolonge l'étude de la modélisation macroscopique des transformations chimiques en abordant leurs caractéristiques cinétiques : vitesse volumique de disparition d'un réactif, vitesse volumique d'apparition d'un produit et temps de demi-réaction. La vitesse volumique, dérivée temporelle de la concentration de l'espèce, est privilégiée car elle est indépendante de la taille du système. L'approche expérimentale permet d'éclairer le choix d'un outil de suivi de la transformation, de mettre en évidence les facteurs cinétiques et le rôle d'un catalyseur, de déterminer un temps de demi-réaction et de tester l'existence d'une loi de vitesse. La « vitesse de réaction », dérivée temporelle de l'avancement de réaction, n'est pas au programme.

Les mécanismes réactionnels sont présentés comme des modèles microscopiques élaborés pour rendre compte des caractéristiques cinétiques par l'écriture d'une succession d'actes élémentaires. Les exemples de mécanismes réactionnels sont empruntés à tous les domaines de la chimie.

Les domaines d'application sont variés : santé, alimentation, environnement, synthèses au laboratoire ou dans l'industrie, etc.

Figure 6 – Programme de Terminale Générale

Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :

Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction, schémas de Lewis, position dans le tableau périodique, électronégativité, polarité d'une liaison.

dans le tableau périodique, électronégativité, polarité d'une liaison.	
Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Suivi temporel et modélisation macroscopique	
Transformations lentes et rapides.	Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.
Facteurs cinétiques : température, concentration des	·
réactifs. Catalyse, catalyseur.	Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
	Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.
Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.	À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.
Temps de demi-réaction.	Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.
Loi de vitesse d'ordre 1.	Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.
	Capacité numérique: À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.
Modélisation microscopique	
Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.	À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en
Modification du mécanisme par	
ajout d'un <mark>catalyse</mark> ur.	Interpréter l'influence des concentrations et de la
Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.	température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

FIGURE 7 – Programme de Terminale Générale

· Cinétique d'une réaction chimique

Certaines transformations chimiques sont tellement rapides qu'elles paraissent instantanées, d'autres sont suffisamment lentes pour permettre la mesure de la vitesse de transformation d'un réactif ou de formation d'un produit. L'objectif de cette partie est de caractériser ces vitesses de transformation ou de formation. Le temps de demi-réaction permet d'estimer la durée d'une transformation chimique modélisée par une réaction unique. L'effet d'un catalyseur est observé expérimentalement, notamment dans le domaine biologique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif. Temps de demi-réaction. Notion mathématique : nombre dérivé.	 Définir les vitesses de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. Capacité expérimentale : suivre l'évolution temporelle de la concentration d'un réactif ou d'un produit pour déterminer la valeur de la vitesse d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif en estimant la valeur du nombre dérivé en un point de la courbe d'évolution. Capacité numérique : utiliser un tableur pour déterminer la valeur approchée d'un nombre dérivé à partir de données expérimentales. Estimer un temps de demi-réaction en exploitant une courbe ou un tableau de valeurs (temps, concentration).
Facteurs cinétiques. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.	 Exploiter des données expérimentales pour mettre en évidence l'influence de la température ou des concentrations des réactifs sur la vitesse de disparition ou d'apparition. Définir un catalyseur et l'identifier dans une transformation chimique. Qualifier la nature de la catalyse.

FIGURE 8 – Programme de Première STL (Physique-Chimie et Mathématiques)