

LC08 : Cinétique et catalyse

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	4
Introduction	5
I Facteurs cinétiques	5
I.1 Illustration des facteurs cinétiques	5
I.2 Aspects microscopiques	5
II Evolution temporelle d'un système chimique	5
II.1 Vitesse volumique	5
II.2 Loi de vitesse d'ordre 1	6
II.3 Méthode expérimentale de suivi	7
III Catalyse	7
III.1 Catalyse homogène	7
III.2 Catalyse hétérogène	7
III.3 Catalyse enzymatique	7
Conclusion	8
A Commentaires et questions	8
B Liste matériel	9

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- Pour des remarques diverses des auteurs
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables

Extrait du bulletin officiel

Enseignement de spécialité :

<p>Suivi temporel et modélisation macroscopique</p> <p>Transformations lentes et rapides.</p> <p>Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.</p> <p>Catalyse, catalyseur.</p> <p>Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p> <p>Loi de vitesse d'ordre 1.</p> <p>Modélisation microscopique</p> <p>Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.</p> <p>Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.</p> <p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.</p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.</p> <p>Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.</p> <p><i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i></p> <p>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.</p> <p><i>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.</i></p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.</p> <p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>
---	---

Physique chimie terminale générale

Enseignement de STL :

• 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.	<ul style="list-style-type: none"> Définir les vitesses de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. <p>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.</p> <p>Capacité numérique : utiliser un tableur pour déterminer la valeur approchée d'un nombre dérivé à partir de données expérimentales.</p> <ul style="list-style-type: none"> Estimer un temps de demi-réaction en exploitant une courbe ou un tableau de valeurs (temps, concentration).
Facteurs cinétiques. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.	<ul style="list-style-type: none"> 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.

Sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL

• Cinétique d'une réaction chimique

Dans la continuité de la classe de première, la vitesse d'une transformation chimique est décrite en introduisant la loi de vitesse et l'ordre de réaction qui peut être déterminé expérimentalement en réalisant un suivi cinétique. Cette partie du programme est réinvestie dans la partie traitant de la radioactivité.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Loi de vitesse, constante de vitesse. Ordre de réaction. Temps de demi-réaction.	<ul style="list-style-type: none"> Établir la loi d'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps pour une réaction d'ordre 0 ou d'ordre 1. Déterminer l'ordre d'une réaction et la constante de vitesse en exploitant des données issues d'un suivi cinétique. Déterminer le temps de demi-réaction. <p>Capacités expérimentale et numérique :</p> <ul style="list-style-type: none"> Réaliser le suivi cinétique d'une transformation chimique et l'exploiter pour déterminer l'ordre de réaction.
Notions du programme de mathématiques associées : Équations différentielles. Exponentielle. Logarithme népérien.	

Sciences physiques et chimiques en laboratoire de terminale STL

Bibliographie

- [1] [Animation facteur cinétique](#)
- [2] [Animation énergie d'activation](#)
- [3] Livres terminales : Belin pour exemples enzymes dans le corps humain ou pour l'expérience avec le peroxodysulfate p96, exercice sur le même thème dans le Hachette et le Hatier.

Introduction

Dans cette leçon on va s'intéresser à la rapidité à laquelle se déroule les réactions chimiques. En effet les réactions chimiques ne sont pas instantanées et peuvent avoir des durées extrêmement variées : feux d'artifice, le pourrissement d'un fruit, la corrosion du fer.

On va chercher à modifier cette vitesse en ralentissant les réactions chimiques pour la conservation, de la nourriture par exemple, ou en les accélérant dans une optique industrielle.

I Facteurs cinétiques

I.1 Illustration des facteurs cinétiques

Une réaction est *lente* si on peut suivre son évolution à l'oeil nu ou à l'aide d'un appareil de mesure courant. Sinon, la réaction est *rapide*.

Un facteur cinétique est un paramètre expérimental qui *modifie la durée d'une réaction*.

Les plus courants :

- La *température*
- la *concentration* des réactifs.

Montrer l'animation sur les facteurs cinétiques [1].

I.2 Aspects microscopiques

Les facteurs cinétiques modifient la probabilité que les réactifs interagissent pour former les produits. En augmentant cette probabilité, on réduit la durée de la transformation.

On a deux aspects :

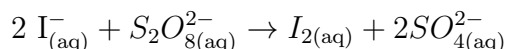
- La rencontre des deux réactifs
- L'effective transformation des réactifs en produits après leur rencontre qui se traduit par une barrière énergétique à franchir.

Montrer l'animation sur la rencontre des réactifs [2].

Transition : comment formaliser l'évolution temporelle des réactifs en produits ?

II Evolution temporelle d'un système chimique

II.1 Vitesse volumique



Vitesse de disparition des ions peroxodisulfate :

$$v_{disp}(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

Vitesse d'apparition du diiode :

$$v_{app}(t) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

Remarque : Ces vitesses sont en $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$. Elles ne dépendent pas de la taille du système.

Diapo sur tangente, interprétation de la vitesse comme la pente de la tangente de la courbe de la concentration en $[I_2]$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle on a consommé la moitié de la quantité initiale de réactifs :

$$[S_2O_8^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

Transition : on va maintenant décrire un modèle utile pour certaines réactions chimiques.

II.2 Loi de vitesse d'ordre 1

Certaines réaction chimiques suivent une loi de vitesse dite d'ordre 1 où la vitesse de disparition d'un des réactifs est *proportionnelle à la concentration*.

Dans le cas que l'on étudie, si on suppose que la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfates :

$$v_{disp}(t) = k [S_2O_8^{2-}](t)$$

Or, $v_{disp}(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}](t)}{dt}$, d'où :

$$\frac{d[S_2O_8^{2-}](t)}{dt} + k [S_2O_8^{2-}](t) = 0$$

Alors :

$$[S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}]_0 e^{-kt}$$

Transition : on a un modèle théorique qui nous donne $[S_2O_8^{2-}](t)$ mais comment vérifier que la réaction que l'on étudie suit une loi d'ordre 1 et vérifie donc l'évolution prédite ?

II.3 Méthode expérimentale de suivi

Pour suivre l'évolution de la composition du système, on va utiliser une propriété physique de I_2 : il s'agit d'une espèce colorée.

On va réaliser un suivi photométrique de la solution.

Diapo : relie la concentration des ions peroxydisulfates à la concentration d' I_2 .

Expérience, diapo droite \ln en fonction du temps.

Remarque: il existe d'autres méthodes de suivi, le suivi par conductimétrie, par titrage...

Transition : Quand on ne peut pas chauffer d'avantage ou que les réactifs coûtent trop chers, on utilise un catalyseur qui va servir à accélérer la réaction. Ces catalyseurs sont d'une grande importance dans l'industrie.

III Catalyse

Un catalyseur est une espèce qui *modifie la durée* d'une transformation *sans modifier l'état final du système*, il est utilisé puis régénéré au cours de la réaction chimique.

Il *n'intervient pas dans le bilan*.

Comme un catalyseur est régénéré il peut être utilisé en quantité bien plus faible que les réactifs : on parle de quantité catalytique.

III.1 Catalyse homogène

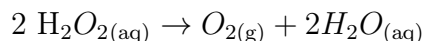
Le catalyseur est *dans la même phase* que les réactifs en catalyse homogène.

Diapo profil énergétique catalyse

III.2 Catalyse hétérogène

Lorsqu'on souhaite pouvoir retirer facilement le catalyseur du milieu réactionnel, on utilise un catalyseur hétérogène qui est *dans une phase différente* des réactifs.

Exemple : et pas H_2 :)



III.3 Catalyse enzymatique

Dans les milieux biologiques, la catalyse est réalisée par des protéines nommées enzymes.

Les enzymes peuvent intervenir par exemple dans la fermentation alcoolique (transformation du sucre en éthanol), l'hydrolyse du sucre en glucose et fructose, la décomposition de l'amidon lors de la digestion par la salive.

Diapo : modèle clé - serrure.

Chercher des refs industrielles.

Conclusion

Pour conclure, on a vu l'importance et la manière de quantifier la vitesse des réactions chimiques. On a également vu les outils que l'on pouvait utiliser pour la mesurer et pour la modifier. Il est possible maintenant d'utiliser ces propriétés de vitesse des réactions chimiques pour réaliser des réactions plutôt que d'autres ou alors pour réaliser des réactions chimiques défavorables thermodynamiquement.

A Commentaires et questions

Questions de correcteur : (Arthur), → c'est quoi les réactions chimiques mises en oeuvres dans le pourrissement d'un fruit ? Des réactions d'oxydations du glucose en éthanol.

Sur la partie 1: → Est ce qu'il y a d'autres facteurs cinétiques ? Le pH, pression, solvant, lumière... → Pourquoi on est un blocage cinétique pour l'eau oxygénée ? On sait pas trop, localement on a une grande stabilité on a du mal à relâcher un électron dans le milieu.

(Valentin) → Odeur de l'influence de la température sur la vitesse de réaction ? La température joue sur le facteur k par la loi d'Arrhénius. $E_a \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ et multipliée par 2 tous les 10 degrés

(Arthur) → Est ce que la concentration des produits peut jouer sur la vitesse d'une réaction ? On peut imaginer que lorsque la concentration des produits est grande ça peut empêcher la réaction. Si il y a une réaction inverse les produits peuvent intervenir (ou même une autre réaction).

Sur la partie 2: (Fabien) → Unité du temps de demi-vie ? La seconde.

→ Quel ordre tu mesures avec la méthode des coefficients stoechiométriques ? (Romain) La somme des ordres ?

→ Autres méthodes pour suivre la cinétique ? Loi de Kohlrausch. (destructive) Titration avec une trempe. Suivi potentiométrique. Suivi de la pression. Suivi polarimétrique par la mesure du pouvoir rotatoire (loi de Bio).

→ Pourquoi on est à λ_{max} ? L'absorbance ne varie pas autour de cette valeur car c'est un max. → Pourquoi absorbance < 1 ? Intensité trop faible, rapport signal sur bruit trop faible. Voir laser ?

(Arthur) → Est ce qu'il y a des réactions qui respectent assurément des lois de vitesse d'ordre 1 ? Jamais sur à 100%, les S_N1 sont proches de $v = k \times [C]$. Avec un acte élémentaire et la loi de Van't Hoff.

(Fabien) → Pourquoi pas expérience avec le Fer ? Qualitativement on peut le faire à la fin.

→ D'autres choses dans la partie catalyse ? Exemple dans le corps humain : la catalase. salive...

→ Modèle d'action d'une enzyme ? Clé serrure.

A quoi correspond le minimum local ? Forme des courbes ? Réaction totale ? Comment révéler les ions Fe^{3+} ? Comment faire pour un IR rapide ?

Différence entre réactions par stade ou en chaîne ?

B Liste matériel

Manips :