

MSP Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Maria Ubero Gonzalez

Mars 2020

Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique. Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.	<i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.</i> <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.</i> Déterminer un temps de demi-réaction. <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.</i> Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.
---	--

Pré-requis

- 1ère S :
 - Réactif limitant, tableau d'avancement, stoechiométrie
 - Synthèse
 - Oxydo-réduction
 - CCM

Manips:

- Quantitative : Suivi temps de synthèse par CCM (précisé dans le BO...)
- Qualitatives :
 - Décomposition des ions thiosulfate en milieu acide
 - Réaction entre ions permanganate et l'acide oxalique
 - Décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence des ions Fe^{3+} , du platine et du navet(enzyme).

Introduction (Leçon de Mathieu, petits modifs pour les manips d'introduction)

Jusqu'à présent, nous avons écrit que des équations bilan pour modéliser les réactions chimiques. Celles-ci nous renseignent sur les réactifs consommés et les produits formés, mais ne donnent aucune information quant à la rapidité de la transformation chimique qui se déroule. Le facteur temps est absent de la modélisation.

La cinétique chimique étudie l'évolution temporelle des systèmes chimiques. Cette discipline a une grande importance dans le milieu industriel, où l'on souhaite produire beaucoup en un minimum de temps :

- Certaines réactions chimiques paraissent immédiates, c'est le cas d'un grand nombre de réactions de dosage, que l'on souhaite rapides. **Manip.** Verser du permanganate de potassium acidifié dans une solution d'ions Fe^{2+} , la couleur fuschia disparaît instantanément.
- Plus lente (quelque minutes) **Manip.** Verser du permanganate de potassium acidifié dans une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, disparition lente de la couleur fuschia.
- Très lentes, des jours ou des années, comme la formation de la rouille (Annexe).

Comment modéliser l'évolution temporelle d'une réaction chimique ? Peut-on influencer sur cette évolution pour accélérer une réaction désirée, ou ralentir voir bloquer une réaction indésirable ? Nous allons répondre à ces questions durant cette leçon.

1 Evolution temporelle d'un système chimique

1.1 Modélisation

Pour caractériser l'évolution d'un système chimique nous pouvons adopter plusieurs approches :

- suivre la diminution de la quantité de matière d'un réactif au cours du temps
- suivre l'augmentation de la quantité de matière d'un produit au cours du temps
- suivre l'avancement de la réaction au cours du temps.

Par exemple (j'utilise cet exemple car je vais en avoir besoin pour la manip quantitative) :

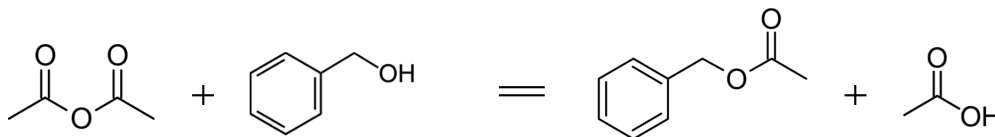
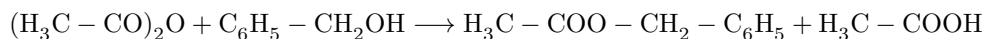


Tableau d'avancement :

	$(H_3C - CO)_2O$	$C_6H_5 - CH_2OH$	$H_3C - COO - CH_2 - C_6H_5$	$H_3C - COOH$
EI	n_1	n_2	/	/
EF	$n_1 - \xi$	$n_2 - \xi$	ξ	ξ

On voit que connaître la quantité de matière d'une seule espèce permet de déterminer l'avancement pourvu qu'on connaisse la composition initiale, et donc la quantité de matière de toutes les autres espèces ayant réagi. Suivre l'avancement en fonction du temps nous permet donc de connaître à tout instant la composition du milieu réactionnel.

1.2 Méthode de suivi de l'avancement

Pour suivre une réaction cinétiquement on peut utiliser :

- Un suivi **qualitatif**. Par exemple lorsqu'au cours de la réaction on détecte un dégagement gazeux, un changement de couleur, la formation ou la disparition d'un solide. En d'autres termes, un phénomène flagrant, bien repérable. Cela permet de savoir à vue d'oeil quand la réaction est terminée.
- **Quantitativement**. On mesure une grandeur physique liée à l'avancement de la réaction. Par exemple :
 - La conductivité (ions formés ou consommés)
 - Absorbance, par spectroscopie UV-visible si des espèces absorbant dans le visible (colorées).
 - Par CCM : affinité (Bien expliqué en annexes).

Manip. Suivi d'une réaction par CCM. Pag 237 livre Bordas TS. Synthèse de l'éthanoate de benzyle

Définition d'une réaction rapide: Une réaction rapide est une réaction qui se fait en une durée trop courte pour que son évolution puisse être suivie à l'oeil nu ou avec des appareils de mesure courants, (par exemple : réaction de précipitation). Faire la synthèse et mesurer le temps de la réaction. **ATTENTION ! Dans le protocole il y a écrit qu'il faut prendre le premier prélèvement à $t = 10$ min, PAS DU TOUT!** (je l'ai fait l'année dernière et la réaction était finie dès le premier prélèvement à 10 min...(les gens du CAPES m'avaient dit qu'ils avaient eu la même chose) Faire plutôt:

- $t = 2min$
- $t = 4min$
- $t = 6min$
- $t = 8min$
- $t = 10min$

Suivi d'une réaction lente

La chromatographie sur couche mince permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement d'une réaction lente.

Compétences expérimentales évaluées

- Réaliser un montage expérimental.
- Analyser un résultat expérimental.

principe

Les esters sont des molécules responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs. L'extraction et la séparation étant des opérations coûteuses et complexes, leur synthèse est une alternative utilisée en parfumerie ou dans l'industrie agroalimentaire.

On se propose de synthétiser l'éthanoate de benzyle, ester majoritairement présent dans le parfum du jasmin (Fig. 1), et d'effectuer un suivi temporel de la réaction par CCM pour s'assurer de sa formation.



Fig. 1 Odeur de jasmin résulte de la combinaison de 250 espèces chimiques.

Mise en œuvre au laboratoire

Matériel

- montage à reflux • pierre ponce • anhydride acétique
- alcool benzylique • éthanoate de benzyle • plaque pour CCM
- capillaire • cyclohexane • éthanoate d'éthyle
- lampe UV • éprouvette graduée

Données.

Espèce chimique	Anhydride acétique	Alcool benzylique
Formule	$(\text{H}_3\text{C}-\text{CO})_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$
Masse volumique	$1,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

- Introduire, dans un ballon bicol bien sec, 15 mL d'anhydride acétique et 12 mL d'alcool benzylique mesurés à l'éprouvette graduée. Ajouter quelques grains de pierre ponce.
- Adapter le réfrigérant à eau au ballon, puis placer ce dernier dans le chauffe-ballon. Boucher le second col du ballon et mettre en route la circulation d'eau, puis chauffer le mélange à ébullition douce pendant 30 minutes environ (Fig. 2).

- 1 Pour quelle raison convient-il de chauffer le milieu réactionnel lors de cette synthèse organique ?
 - 2 Pourquoi ne peut-on pas catalyser cette réaction avec une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré ?
- Pour suivre la formation de l'éthanoate de benzyle, on réalise, à l'aide d'un capillaire, cinq prélèvements du milieu

réactionnel aux dates :

- $t_1 = 10 \text{ min}$;
- $t_2 = 15 \text{ min}$;
- $t_3 = 20 \text{ min}$;
- $t_4 = 25 \text{ min}$;
- $t_5 = 30 \text{ min}$.

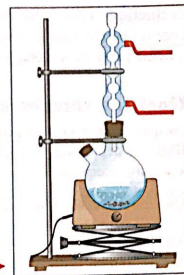
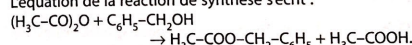


Fig. 2 Montage expérimental.

- Préparer une solution R, obtenue en dissolvant 1 goutte d'alcool benzylique dans 2 mL de cyclohexane, puis une solution P, obtenue en dissolvant 1 goutte d'éthanoate de benzyle dans 2 mL de cyclohexane.
- À l'aide d'un capillaire, déposer une goutte des solutions R et P sur deux plaques pour CCM.
- Répartir sur ces plaques les prélèvements effectués en n'en déposant qu'une goutte à l'aide d'un capillaire.
- Réaliser la chromatographie sur couche mince. L'éluant retenu est un mélange de cyclohexane (10 volumes) et d'éthanoate d'éthyle (1 volume). Révéler le chromatogramme à la lampe UV.

Exploitation

L'équation de la réaction de synthèse s'écrit :



- 3 Comment se nomme le produit formé en plus de l'éthanoate de benzyle $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$? Apparaît-il sur le chromatogramme ?
- 4 Calculer les quantités de matière de réactifs introduits. En déduire la nature du réactif limitant.
- 5 Justifier l'intérêt des dépôts R et P sur la plaque à chromatographie.
- 6 À l'aide du chromatogramme, discuter de l'évolution temporelle du milieu réactionnel.
- 7 Le chromatogramme à la date t_5 est-il en accord avec la réponse à la question 4 ?

Pour conclure

- 8 D'après le chromatogramme, à partir de quelle date peut-on considérer que l'état final du système chimique est atteint ?

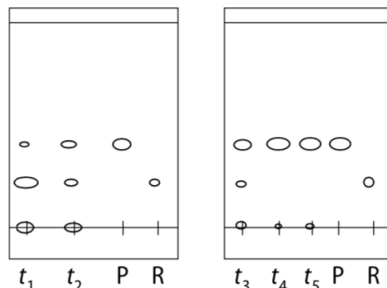
Calcul du réactif limitant

$$n_1 = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{M_1} = 0,16 \text{ mol} \quad V_1 = 15 \text{ mL} \quad \rho_1 = 1,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_1 = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

$$n_2 = \frac{\rho_2 \cdot V_2}{M_2} = 0,12 \text{ mol} \quad V_2 = 12 \text{ mL} \quad \rho_2 = 1,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_2 = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

Grâce au tableau d'avancement fait en 1.1 on trouve que le **réactif limitant** est l'alcool benzylique (c'est pour ça qu'on met l'alcool benzylique (R) sur la CCM).

6. On peut observer sur le chromatogramme que le système chimique évolue au cours du temps : jusqu'à la date t_3 , réactifs et produits coexistent ; à partir de la date t_4 , un des réactifs a été totalement consommé.



7. À la date t_5 , le chromatogramme montre que l'alcool benzylique a totalement disparu : c'est donc bien le réactif limitant.

8. À partir de la date t_4 , l'alcool benzylique a disparu du chromatogramme. L'état final du système est donc atteint.

Idée à faire passer : Une réaction rapide est une réaction qui se fait en une durée trop courte pour que son évolution puisse être suivie à l'oeil nu ou avec des appareils de mesure courants, (réaction de précipitation)

1.3 Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$ est la durée au terme de laquelle l'avancement $x(t_{1/2})$ de la réaction est égal à la moitié de l'avancement final x_f . On considère que l'état final du système est atteint au bout de 6-7 fois le temps de demi-réaction. Ce dernier est donc caractéristique de l'évolution temporelle du système considéré.

Essayer de calculer le temps de demi-réaction avec la manip proposée (complicé je pense).

Intérêt ????

2 Facteurs cinétiques

Nous venons de voir comment caractériser la rapidité d'une réaction mais, est-ce qu'on peut rendre une réaction rapide ou lente ? La réponse est oui. Nous pouvons jouer sur certains facteurs comme :

2.1 Influence de la concentration

Manip qualitative. Décomposition des ions thiosulfate en milieu acide. Pag 182-183. Sarrazin ou pag 230 TS Hachette.

On prend 2 béchers, on fait une croix sur une feuille blanche qu'on met en dessous de ces béchers pour repérer le moment où on ne peut plus voir ces croix :

- Bécher 1: 30 mL d'eau, 20 mL de thiosulfate et 5 mL d'HCl (environ 1 minute)
- Bécher 2: 10 mL d'eau, 40 mL de thiosulfate et 5 mL d'HCl (environ 25 sec)

Conclusion. Plus la concentration des réactifs est grande, plus la réaction est rapide.

Jeter le milieu réactionnel le plus rapide dans un bécher poubelle contenant de l'eau et quelques pastilles de soude, pour dégrader le dioxyde de soufre toxique libéré par la réaction.

A Influence des concentrations

Réaction étudiée

En milieu acide, les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$ réagissent lentement avec les ions hydrogène $H^+(aq)$ pour donner du soufre $S(s)$ et du dioxyde de soufre $SO_2(aq)$ selon la réaction d'équation :


$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) \longrightarrow H_2O(aq) + S(s) + SO_2(aq)$$

Le soufre reste en suspension dans la solution et le mélange s'opacifie progressivement. L'appréciation de la rapidité d'évolution du système se fait en mesurant la durée t_d nécessaire à la disparition visuelle d'un motif placé sous le bécher et toujours observé dans les mêmes conditions (doc. 2).

Matériel et produits disponibles

- Des béchers identiques de 100 mL ;
- deux éprouvettes graduées de 15 mL et 25 mL ;
- un chronomètre ;
- trois solutions de thiosulfate de sodium : $2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$, à $0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$;
- trois solutions d'acide chlorhydrique : $H^+(aq) + Cl^-(aq)$, à $0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

DÉMARCHE D'INVESTIGATION



Doc. 2 Disparition progressive du motif.

Manipulation

- Proposer un protocole permettant de mettre en évidence l'influence de la concentration initiale de l'un des réactifs sur la rapidité de la réaction étudiée.
- Mettre en œuvre ce protocole après discussion avec le professeur.

Un pas vers le cours...

1 Faire la synthèse des observations effectuées sur le rôle des concentrations des réactifs sur la rapidité d'évolution d'un système, siège d'une réaction chimique.

2.2 Influence de la température

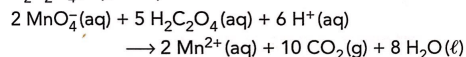
Manip qualitative. Pag 231 livre TS Hachette Influence de la température, réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique. On reprend la manip de l'introduction où on a vu que la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique était lente. Manip qualitative. On prépare un bain-marie à environ 50° et on prépare aussi de la glace.

B Influence de la température



Réaction étudiée

La réaction étudiée est la réaction entre les ions permanganate, $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$, et l'acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$, d'équation :



Lorsque l'ion permanganate est le réactif limitant, la disparition, dans le mélange réactionnel, de la couleur violette indique la fin de la réaction.

Manipulation

- ▶ Rédiger un protocole permettant de mettre en évidence l'influence de la température sur la rapidité de la réaction étudiée.
- ▶ Mettre en œuvre ce protocole après discussion avec le professeur.

Matériel et produits disponibles

- Des béchers identiques de 100 mL ;
- deux éprouvettes graduées de 15 mL et 25 mL ;
- un chronomètre ;
- de la glace pilée dans un cristalliseur ;
- un bain-marie à 50 °C ;
- une solution acidifiée de permanganate de potassium, $\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{MnO}_4^- (\text{aq})$, à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une solution d'acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$, à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Un pas vers le cours...

- 2 Faire la synthèse des observations effectuées à propos du rôle de la température sur la rapidité d'évolution d'un système, siège d'une réaction chimique.

Conclusion. Quand la température augmente, la durée de la réaction est réduite. Au contraire, si on refroidit, on freine la réaction. Un refroidissement brutal peut même bloquer la réaction (on parle de trempe). La trempe permet de mesurer l'avancement à un instant donné (celui où on a trempé l'échantillon du milieu réactif). : on peut doser le produit sans que les concentrations soient faussées par la réaction. (C'est ce qu'il se passe quand on congèle les aliments, les réactions qui les rendent impropres à la consommation sont bloquées).

On peut interpréter microscopiquement nos deux conclusions. Il y a transformation chimique lorsque deux ou plus réactifs se rencontrent. Quand on augmente la température, l'agitation des molécules augmente donc elles se rencontrent plus souvent. Quand on augmente la concentration, il y a plus de réactifs par unité de volume donc les molécules se rencontrent plus souvent aussi.

Il y a aussi **d'autres facteurs cinétiques** comme le solvant ou l'éclairement. (synthèse chlorophyllienne ou photosynthèse : chez les plantes vertes et certaines bactéries, processus de fabrication de matière organique à partir de l'eau et du gaz carbonique de l'atmosphère, utilisant la lumière solaire comme source d'énergie et qui produit un dégagement de dioxygène, ce sont des réactions photochimiques).

Les méthodes cinétiques étudiées sont coûteux car il faut chauffer, augmenter la quantité des réactifs... Il existe encore un autre moyen d'augmenter la vitesse d'une réaction. La catalyse.

3 Catalyse

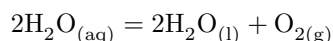
Définition. Un catalyseur est une espèce chimique différente des réactifs, dont la présence diminue la durée de la réaction chimique. Il réagit avec les réactifs mais est intégralement régénéré en fin de réaction. Il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan et est réutilisable.

La catalyse ne peut accélérer qu'une réaction thermodynamiquement possible (c'est à dire réalisable sans le catalyseur, même si elle est très lente). Si la réaction est impossible thermodynamiquement, ajouter un catalyseur ne fera pas démarrer la réaction. le catalyseur ne modifie que le "chemin réactionnel".

3.1 Types de catalyse

Manip qualitative. Livre TS pag 231. Réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (présent dans l'eau oxygénée). Expliquer chaque type de catalyse et faire chaque manip juste après.

- **Homogène.** Le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène (même phase). Par exemple nous pouvons nous intéresser à la décomposition de l'eau oxygénée. Le peroxyde d'hydrogène appartient à deux couples redox : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ où il joue le rôle d'oxydant et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ où il joue le rôle de réducteur. L'eau oxygénée ne peut donc pas être stable : elle va se dismuter, selon la réaction :



Cette réaction est très lente mais peut être accélérée par catalyse homogène. Faire manip avec ions Fe^{3+} . Comme on utilise du chlorure de fer, il est mieux d'avoir 3 tubes :

- Tube 1 : De l'eau oxygénée à 20 volumes.
- Tube 2 : De l'eau oxygénée à 20 volumes plus chlorure de sodium.
- Tube 3 : De l'eau oxygénée à 20 volumes plus chlorure de fer(III).

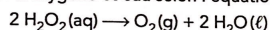
De cette façon on montre qu'avec les ions chlorure ne se passe rien. C'est la présence des ions ferriques qui accélère la réaction.

- **Hétérogène.** Le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène (phases différentes). Les catalyseurs sont généralement des solides. Faire la manip avec le petit cylindre de platine, on voit un dégagement gazeux.
- **Enzymatique.** Le catalyseur est une protéine, appelée enzyme. Les enzymes présentent des cavités ayant une structure spatiale telle que seuls certains réactifs, de forme adaptée, peuvent s'y fixer, un peu comme une clé dans une serrure. Faire la manip avec le morceau de navet, on voit un dégagement gazeux.

C Influence des catalyseurs

Réaction étudiée

La réaction étudiée est la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (présent dans l'eau oxygénée, doc. 3) en dioxygène et eau selon l'équation :



Manipulation

► Dans quatre béchers marqués A, B, C et D, verser 20 mL d'eau oxygénée ou solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 30 volumes. Le bécher A sert de témoin.

► Introduire :

- dans le bécher B, un petit cylindre de platine utilisé pour la désinfection et le nettoyage des lentilles corréennes;
- dans le bécher C, quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure de fer(III) ou de sulfate de fer(III);
- dans le bécher D, un petit morceau de foie contenant une enzyme, la *catalase*.

► Observer.

- 3 Pourquoi n'observe-t-on pas ou très peu de dégagement de dioxygène dans le bécher A ?
- 4 Quel est alors le rôle du platine, des ions fer(III) et de la catalase dans le déroulement de cette réaction dans les béchers B, C et D ?

Compétence expérimentale
• Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.



Doc. 3

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

La décomposition de ce peroxyde pouvant aussi être accélérée sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, les flacons d'eau oxygénée doivent être conservés à l'abri de la lumière.

Un pas vers le cours...

5 Proposer une définition pour les termes suivants : catalyseur; réaction catalysée; catalyse hétérogène; catalyse homogène; catalyse enzymatique.

- 6 Rechercher des exemples d'applications de la catalyse dans la vie quotidienne.
- 7 Rechercher, dans le cours des sciences de la Vie et de la Terre, des exemples de catalyse enzymatique.

Conclusion

Nous avons vu tout au long de cette leçon qu'il est possible de suivre dans le temps l'avancement d'une réaction par des méthodes physiques (mesure de la conductivité, de l'absorbance, CCM) ou chimiques (par trempage plus dosage). Le temps de demi-réaction est une grandeur qui nous permet d'évaluer la rapidité d'une réaction chimique.

Nous avons vu qu'il était aussi possible de modifier la vitesse d'une réaction en agissant sur des facteurs comme la température ou la concentration ou en introduisant un catalyseur dans le milieu. Dans l'industrie, les méthodes catalytiques sont très utilisées, par exemple dans le cas de la **synthèse de l'ammoniac** (utilisé dans les engrais, entre autres). Cette synthèse serait impossible à échelle industrielle sans catalyseur, car la réaction est très lente. On utilise un catalyseur à base de fer (voir procédé Haber en annexe).

On peut citer d'autres exemples comme le **pot catalytique** des voitures (regarder diapos). Les moteurs à essence rejettent des gaz polluants, résultant du non respect des proportions stoechiométriques lors de la combustion des hydrocarbures par le dioxygène : du monoxyde de carbone, des hydrocarbures non brûlés et des oxydes d'azote (NO et NO_2) sont émis par le moteur. Le pot catalytique a pour objectif de dégrader ces gaz (environ 95%). Un pot catalytique est constitué d'un isolant thermique en céramique creusé en nid d'abeille, la paroi des alvéoles étant imprégnée de métaux comme le platine (Pt), le rhodium (Rh) et le palladium (Pd). Ces métaux agissent comme catalyseurs dans :

- l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone,

- la réduction des oxydes d'azote en diazote,
- l'oxydation en eau et dioxyde de carbone des hydrocarbures non brûlés par le moteur.

Remarque : essence sans plomb nécessaire, car le plomb recouvre les métaux qui ne peuvent plus catalyser les réactions. Elles deviennent lentes ou peuvent même être bloquées.

Finalement, la **catalyse enzymatique** est très importante en biochimie et en particulier dans le mécanisme de la digestion des médicaments. La digestion est un ensemble de processus mécaniques et chimiques permettant à un organisme vivant (nous) de transformer par réaction chimique les aliments consommés (eux) en nutriments assimilables. Divers types de sécrétions digestives (salive, sucs gastrique, pancréatique, intestinal et bile) sont produits par divers organes pour faciliter la digestion. Ces sécrétions contiennent des enzymes chargées de favoriser les réactions chimiques produisant des acides aminés, acides gras, vitamines ... à partir des protides, lipides et glucides (p 296 Physique Chimie Terminale S, Hatier (Nouveau Microméga)).

Elles sont particulièrement efficaces : pour briser les liaisons chimiques au sein des protéines sans enzymes, on doit avoir recours à une catalyse par les ions H^+ de concentration 6 mol/L à chaud (110°C), pendant 24 heures environ, là où la digestion ne dure que quelques heures chez l'être humain.

Annexes

CCM

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique de chromatographie dont la phase mobile est liquide. Elle est couramment utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse (CCM analytique) ou de purification (CCM préparative).

Elle comprend :

- une phase stationnaire : une couche mince de matériel adsorbant (usuellement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose)
- une phase liquide, dite phase mobile ou éluant : un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire.

Rapport frontal

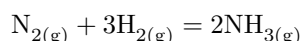
Le rapport frontal (R_f) ou facteur de rétention d'un composé est le rapport de la distance ligne de dépôt-composé sur la distance ligne de dépôt-front de solvant. Il est compris entre 0 et 1, et est caractéristique du composé, du matériau de la plaque et du système d'éluant.

Facteurs influençant la migration

Le R_f des produits dépend de leur affinité relative pour la phase stationnaire et la phase mobile. Dans la plupart des cas, la phase stationnaire est polaire (silice, alumine, cellulose). Plus un composé est lui-même polaire, plus il aura d'affinité pour la phase stationnaire et, par conséquent, plus il sera retenu sur la plaque. Plus on augmente la polarité de l'éluant, plus il entre en compétition avec la phase stationnaire et puisqu'il est en mouvement, plus il entraîne le composé avec lui.

Synthèse de l'ammoniac

Procédé Haber : hydrogénation du diazote atmosphérique en présence d'un catalyseur (fer et potasse).



Pour déplacer l'équilibre vers la droite :

- augmenter la pression (loi de Le Châtelier, une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre total de moles de gaz);
- maintenir une température faible (loi de Van't Hoff, une augmentation de T déplace l'équilibre vers le sens endothermique, la réaction étant exothermique on doit diminuer T);

En pratique, la réaction est très lente à basse température (cinétique). Elle se fait donc à une température plus élevée (environ 450°C) qui permet d'obtenir une quantité appréciable d'ammoniac dans un temps satisfaisant.

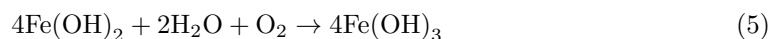
Mécanisme probable de formation de la rouille

Quand le fer entre en contact avec l'eau, un processus électrochimique lent commence, dont les étapes pourraient (c'est apparemment encore une question ouverte) être :

- Etape 1 : oxydation du fer et réduction du dioxygène



- Etape 2 : oxydation de l'hydroxyde de fer(II) en hydroxyde de fer(III)



- Etape 3 : formation de l'oxyde de fer(III) hydraté



Triglycérides, acides aminés, protéines, glucose

Glycérol et triglycérides

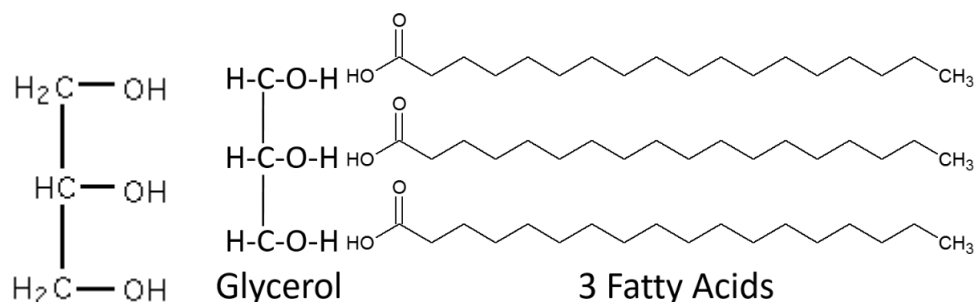


Figure 1: Gauche : glycérol. Droite : un triglycéride.

Acides alpha-aminés

Le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ est un acide faible, ce qui signifie qu'il tend à libérer un proton pour donner un carboxylate $-\text{COO}^-$ chargé négativement. La forme carboxylate est prédominante à pH supérieur au pKa de l'acide carboxylique, c'est-à-dire environ 2,2 pour les acides aminés protéinogènes. De façon symétrique, le groupe amine $-\text{NH}_2$ est une base faible, ce qui signifie qu'il tend à recevoir un proton pour donner un ammonium $-\text{NH}_3^+$. La forme ammonium prédomine à pH inférieur au pKa de l'amine, c'est-à-dire environ 9,4 pour les acides aminés protéinogènes.

Dans la mesure où, par définition, les acides aminés ont à la fois un groupe carboxyle et un groupe amine, ce sont des molécules amphotères :

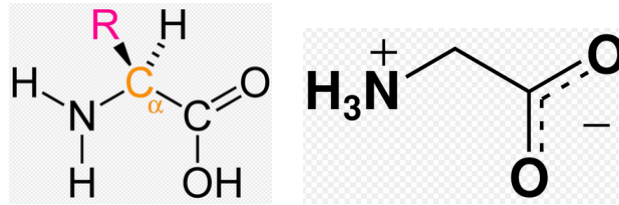


Figure 2: Gauche : forme générale d'un acide α -aminé. Droite : la glycine est le plus simple d'entre eux, représentée ici sous forme de zwitterion.

- $pH < 2,2$, les acides α -aminés présentent un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ neutre et un groupe ammonium $-\text{NH}_3^+$ chargé positivement, l'ensemble ayant une charge électrique globale $+1$;
- $2,2 < pH < 9,4$, les acides α -aminés présentent un groupe carboxylate $-\text{COO}^-$ chargé négativement et un groupe ammonium $-\text{NH}_3^+$ chargé positivement, l'ensemble étant globalement neutre (forme zwitterionique);
- $pH > 9,4$, les acides α -aminés présentent un groupe carboxylate $-\text{COO}^-$ chargé négativement et un groupe amine $-\text{NH}_2$ neutre, l'ensemble ayant une charge électrique globale -1 .

La présence de deux groupes fonctionnels portant des charges électriques opposées $+1$ et -1 sur des atomes non adjacents définit un **zwitterion**. La forme non ionisée des acides aminés est une espèce chimique extrêmement minoritaire en solution aqueuse (moins de 0,1 ppm) puisque généralement au moins l'un des deux groupes est ionisé.

Pendant la digestion, les acides aminés sont séparés les uns des autres. Vingt d'entre eux environ seront réutilisés par le corps pour fabriquer les protéines des cheveux, de la peau, des muscles, des os, du sang, et d'autres tissus et organes. **9 acides aminés sont essentiels**, c'est-à-dire que le corps ne peut les synthétiser, et qu'il doit se les procurer dans l'alimentation.

Protéines

Les protéines sont des macromolécules biologiques présentes dans toutes les cellules vivantes. Elles sont formées d'une ou de plusieurs chaînes polypeptidiques. Chacune de ces chaînes est constituée de l'enchaînement de résidus d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques :

- **Liaison peptidique** : La liaison est le résultat de la réaction entre la fonction acide carboxylique COOH du premier acide aminé et la fonction amine NH_2 du deuxième, avec comme produit secondaire une molécule d'eau.
- **Structure des protéines** : quatre niveaux d'organisation
 - **Structure primaire** : séquence en acides aminés;
 - **Structure secondaire** : arrangement locaux des acides aminés, **stabilisées par des liaisons hydrogène**, hélices α et feuilletts β ;
 - **Structure tertiaire** : forme générale de la protéine observable à l'échelle de la molécule tout entière (repliement d'une protéine);

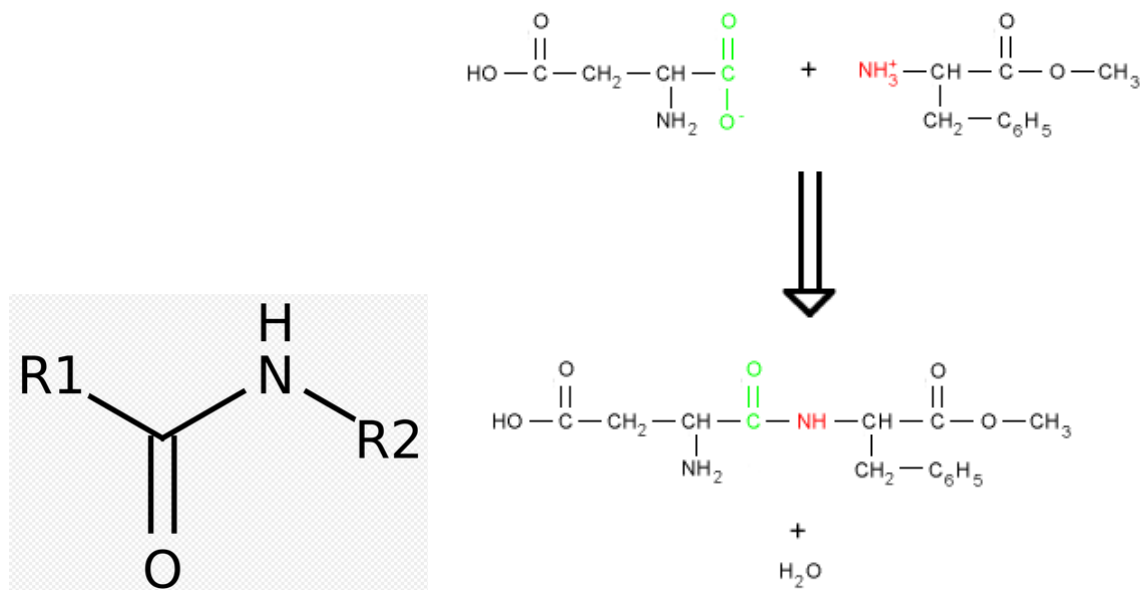


Figure 3: Gauche : forme générale d'un acide α -aminé. Droite : la glycine est le plus simple d'entre eux, représentée ici sous forme de zwitterion.

- **Structure quaternaire** : complexe résultant de l'assemblage de plusieurs molécules de protéines (plusieurs chaînes polypeptidiques), appelées dans ce cas sous-unités protéiques, pour former un complexe protéique unique. Toutes les protéines ne sont pas nécessairement constituées de plusieurs sous-unités et ne possèdent par conséquent pas toujours de structure quaternaire.

Glucose

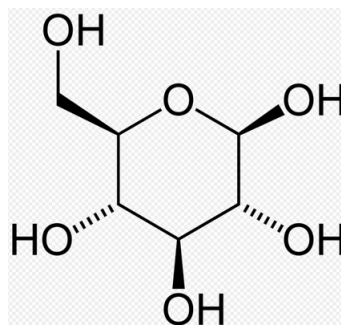


Figure 4: Glucose.