

# LC-08-Cinétique et catalyse (Lycée)

Maud

12 juin 2022

## Pré-requis

- Réaction d'oxydoréduction (première)
- Avancement final et maximal (première)
- Loi de Beer Lambert
- Dérivée de fonction

## Références

- [1] Claire Ameline, Angélique Johann-Dieudonné, Anne Julliard-Condat, Hélène Monin-Soyer, Michel Montangerand, and Laure Morin. *Physique chimie TermS*. Sirius. Nathan, 2012.
- [2] Jérôme Baumann, Jérôme Legrand, Régis Calba, and Stéphane Losson. *Physique chimie Tle 2020*. Belin, 2020.
- [3] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [4] Jean-François Le Maréchal and Bénédicte Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 1. Chimie générale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2004.
- [5] Elodie Martinand-Lurin and Raymond Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. de Boeck, 2012.

🔗 [Glossaire de chimie -Eduscol](#) 🔗 [Académie de Montpellier](#)

## Table des matières

|          |  |          |
|----------|--|----------|
| <b>1</b> | <b>Évolution temporelle d'une quantité de matière</b>                        | <b>3</b> |
| 1.1      | Décoloration de l'érythrosine B . . . . .                                    | 3        |
| 1.2      | Vitesse de disparition en fonction du temps . . . . .                        | 3        |
| 1.3      | Vitesse de disparition en fonction de la concentration en réactifs . . . . . | 4        |
| 1.4      | Temps de demi-réaction . . . . .   | 4        |
| <b>2</b> | <b>Facteurs cinétiques</b>   | <b>5</b> |
| 2.1      | La concentration . . . . .   | 5        |
| 2.2      | La température . . . . .   | 5        |
| <b>3</b> | <b>Etudes des différents types de catalyse</b>                               | <b>5</b> |
| <b>4</b> | <b>Conclusion</b>  | <b>6</b> |

## Introduction pédagogique

### Objectifs pour les profs

- réinvestissement des connaissances en redox pour comprendre les équations de réactions
- Ouverture sur la biologie et la santé avec les enzymes comme catalyseur, pluridisciplinaire
- Faire comprendre que la vitesse de réaction est instantanée, i.e elle peut varier au cours de la réaction
- Insister sur les vitesses qui sont positives donc on doit dans le cas des réactifs introduire un signe "-"
- insister sur l'unité de la vitesse et sur la variabilité de celle de la constante de vitesse
- insister sur la notion de temps de demi-réaction qui n'est pas la moitié du temps de réaction mais qui est une notion basée sur la quantité de matière restante dans le système

### Objectifs pour les élèves

- Choisir un suivi cinétique en fonction des propriétés de la réaction
- Reconnaître les facteurs cinétiques
- être capable de tracer une régression linéaire pour confirmer l'ordre 1 d'une réaction
- Définir un catalyseur
- Reconnaître un catalyseur et en donner sa nature

### Activités/ TD élèves

- réaliser un suivi (conductimétrique/ absorbance)
- Activité sur la catalyse enzymatique
- TP : suivi spectroscopique de la réaction d'oxydo-réduction de  $H_2O_2$  avec  $I^-$ .
- étude en activité d'ordre 1 pour comprendre que l'ordre 1 n'est pas l'unique solution

On fait le choix ici de présenter un ordre 1 qui est en réalité une réaction d'ordre 2 vis à vis des ions hypochlorite et de l'érythrosine mais on met les ions en excès pour pouvoir appliquer sans le dire la méthode de la dégénérescence de l'ordre. Donc pour nous on a une constante de réaction apparente qui comprend la concentration initiale d'ions.

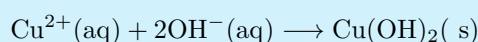
## Introduction générale

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.

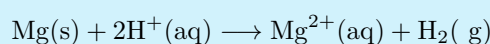
### Manip' intro

↗ [2] p.97

On montre une réaction de précipitation rapide et une réaction de corrosion entre l'acide chlorhydrique et le magnésium qui est plutôt lente. on a :



et



et dismutation de l'eau oxygène qui est extrêmement lente.

# 1 Évolution temporelle d'une quantité de matière

## 1.1 Décoloration de l'érythrosine B

### Remarque

On peut choisir soit un suivi conductimétrique soit un suivi par absorbance. Pour l'absorbance, le choix s'est porté sur une réaction qui se décolore car dans ce cas précis on sait exactement l'absorbance au temps infini qui est zéro (ce qui n'est pas le cas pour une solution qui se colore au cours du temps)

### Suivi de la décoloration de l'érythrosine B

[5] p.141

### Remarque

Ici, pour l'érythrosine, on peut faire le choix de faire un unique suivi car pour la premier STL, on ne doit pas déterminer l'ordre de la réaction.

L'érythrosine B est rose, elle absorbe dans le visible grâce à une transition  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ , l'addition de  $\text{ClO}^-$  rompt le système  $\Pi$  ce qui implique une augmentation de l'écart entre la HO et la BV de la molécule donc elle devient transparent. Ainsi, puisque l'érythrosine est la seule molécule qui absorbe dans cette réaction, on peut suivre l'avancement de la réaction en déterminant la concentration d'érythrosine dans la solution au cours du temps. En effet, grâce à la loi de Beer-Lamber, on obtient

$$A = \varepsilon_{(B,\lambda)} L [B]$$

pour retrouver la courbe d'évolution de la concentration  $[B] = f(t)$ .

### Transition

Comment à partir de cette courbe, peut-on caractériser la vitesse de la réaction, dans notre cas la vitesse de disparition de l'érythrosine B ?

## 1.2 Vitesse de disparition en fonction du temps

Une première idée consiste à voir à quelle vitesse varie la concentration des réactifs. Une réaction est d'autant plus rapide qu'elle consomme vite les réactifs. Définissons donc la vitesse de disparition des réactifs.

### Définition

**Vitesse de disparition :** (*on prend directement l'exemple de l'érythrosine*)

$$v_{d,B} = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{dn(B)}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

La concentration en érythrosine diminue, donc sa dérivée est négative. On met un signe "-" pour avoir une vitesse positive et on travaille en concentration pour avoir une vitesse qui ne dépend pas de la taille du système. Ainsi, on voit bien qu'**une réaction est d'autant plus rapide que la vitesse de disparition est grande.**

De la même manière, on peut définir la vitesse d'apparition d'un produit :

### Définition

**Vitesse d'apparition :**

$$v_{d,A} = \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{dn(A)}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

On a obtenu précédemment la courbe de disparition de l'érythrosine au cours du temps. Donc d'après ce qu'on vient de voir on peut obtenir sa vitesse de disparition en traçant la dérivée de la concentration d'érythrosine au cours du temps. (*On le fait devant eux sur Regressi.*)

Ici on peut voir que la vitesse de disparition diminue au cours de la réaction,  $v_{d,B} = f(t)$ . Par conséquent, ce n'est pas pratique de regarder directement la vitesse de disparition pour dire si une réaction est globalement rapide ou lente.

Mais en soi, on s'attend à voir la vitesse diminuer. Plus on approche de la fin de la réaction et moins il y a de réactifs, donc plus ils mettent du temps à se trouver pour réagir ensemble.

### Transition

Comment peut-on relier la vitesse de disparition en fonction de la concentration des réactifs dans le système ?

### Remarque

La partie qui suit n'est pas dans le programme de première STL.

## 1.3 Vitesse de disparition en fonction de la concentration en réactifs

Regardons cette fois comment évolue la vitesse de disparition en fonction de la concentration de réactifs restants. On va regarder l'évolution de la vitesse de disparition de l'érythrosine en fonction de la concentration en érythrosine. On remarque que l'on a une droite.

Comme on a pu le définir précédemment, la vitesse de disparition de l'érythrosine s'écrit :  $v_{d,B} = -\frac{d[B]}{dt}$ . On veut lier la vitesse de disparition de  $H_2O_2$  à sa concentration dans le milieu. Pour cela, on peut faire une hypothèse sur ce qu'on appelle l'ordre de la réaction.

### Définition

**Réaction d'ordre 1** : Réaction pour laquelle la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration en réactif

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[B]$$

avec  $k$  la constante de vitesse.

### Remarque

On peut définir la même égalité pour une vitesse de formation et dans ce cas il n'y a pas de signe moins.

Grâce à cette hypothèse on peut remonter à une expression analytique de la concentration en peroxyde d'hydrogène au cours de la réaction en résolvant l'équation différentielle.

Ici, on a un nouveau critère pour juger de la vitesse d'une réaction. **Une réaction est d'autant plus rapide que sa constante de vitesse est grande.** C'est un bon critère pour les réactions d'ordre 1. Le problème, c'est que les réactions d'ordre 1 sont un cas particulier. Un cas particulier fréquent et utile, mais pas une généralité. On trace  $v_{d,B} = f([B])$ , on remarque que ce n'est pas une droite.

## 1.4 Temps de demi-réaction

Gardons cette idée pour plus tard et essayons une autre idée. Intuitivement, une réaction est d'autant plus rapide qu'elle se finit vite. Pour rappel, la fin de la réaction, ou l'état final, c'est quand les concentrations n'évoluent plus. On définit ainsi le temps de réaction comme la durée après laquelle l'avancement atteint sa valeur finale. Une réaction est d'autant plus rapide que son temps de réaction est court.

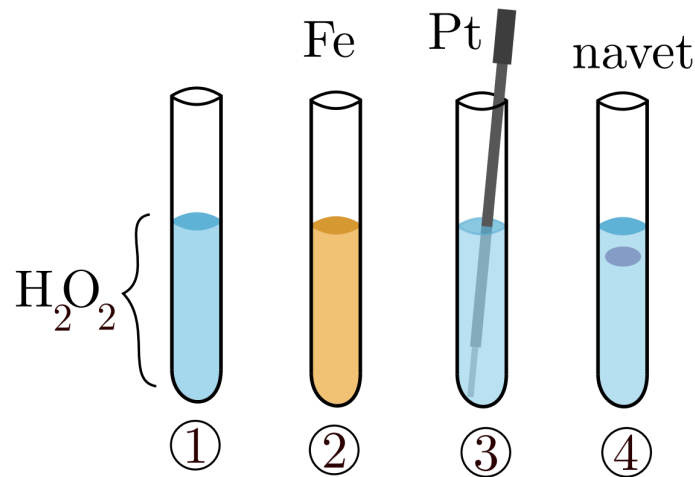
Ici, on peut revenir à la courbe de concentration de l'érythrosine B en fonction du temps. Le problème, c'est que la réaction est de plus en plus lente vers la fin. A partir de quand peut-on dire qu'une réaction est terminée ? On se fixe un autre point de repère : quand la moitié des réactifs a réagi.

### Définition

**Temps de demi-réaction** : Durée après laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

Cette notion est beaucoup plus précise : sur la courbe précédente, la moitié de l'avancement est repérée par cette droite  $[B] = \frac{[B]_0}{2}$  et le temps de demi-réaction est précisément à l'intersection.

**Attention**

Ce n'est pas la moitié du temps de réaction !

**Une réaction est d'autant plus rapide que son temps de demi-réaction est court.**

On peut alors donner le temps de demi-réaction de la décoloration de l'érythrosine B (avec incertitude).

**Transition**

On a finalement un critère pour décrire la vitesse d'une réaction. On peut donc caractériser la vitesse de réaction grâce aux outils vus ci-dessous. Mais comment peut-on influencer cette vitesse ? Quels sont les facteurs influençant la cinétique chimique d'une réaction ?

## 2 Facteurs cinétiques

### 2.1 La concentration

On montre l'influence de la concentration sur la réaction d'une réaction. On peut montrer sur une [vidéo](#) ou la refaire nous même avec le [protocole](#). On montre les courbe d'absorbance des 4 solutions d'érythrosine.

On montre qu'en changeant la concentration en eau oxygénée ça change le temps de demi-réaction ? (quantitatif ?)

### 2.2 La température

[3] p.282 On a un protocole [ici](#) On fait avec l'érythrosine !

**Transition**

Quand on chauffe un réacteur, on utilise plus d'énergie que nécessaire pour faire la réaction. De même quand on concentre le milieu, on favorise des réactions parasites, ce qui diminue le rendement. Pourrait-on gagner du temps sur la réaction dans le cadre d'une chimie plus verte ?

## 3 Etudes des différents types de catalyse

[1] p. 268

**Influence du catalyseur**

[1]p.263

On présente ici les trois types de catalyse.

### Définition

**Catalyseur** : Espèce qui **augmente la vitesse** d'une réaction **sans en modifier** le bilan ou les caractéristiques thermodynamiques.

Le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel. Étant à la fois réactif et produit, il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction qui modélise la transformation, mais il apparaît dans l'écriture du mécanisme réactionnel. Selon les états physiques du catalyseur et du milieu réactionnel, la catalyse est qualifiée d'homogène ou d'hétérogène ou d'enzymatique.

### Remarque

Autre def venant d'un BUP : un catalyseur est une espèce chimique capable d'accélérer une réaction sans en modifier le bilan thermodynamique.

### Définition

- La catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (chlorure de fer) [2] p.99, [4] p.280 ;
- La catalyse est dite **hétérogène** lorsque le catalyseur est dans une phase différentes de celle des réactifs (le platine, [Explications](#) p.3) ;
- La catalyse est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une macromolécule biologique (appelé protéine) constituée d'un enchaînement d'acide  $\alpha$ -aminés (navet/ pomme de terre).

### Remarque

La catalyse enzymatique n'est facilement qu'un cas particulier de la catalyse homogène.

A l'issue d'une transformation, le catalyseur est régénéré. Il est donc nécessaire de la séparer du milieu réactionnel.

Les enzymes sont des catalyseurs très spécifiques : le plus souvent, chaque enzymes ne catalyse qu'un réaction particulière. Les catalyses enzymatiques sont largement utilisées dans l'industrie des détergeants (lessives) et dans l'industrie agroalimentaire (industrie laitière, panification, etc). Les enzymes sont de plus en plus utilisée par l'industrie chimique car elles permettent d'améliorer les rendements, de diminuer les coûts énergétiques en travaillant à basse température et de limiter les rejets toxiques. (exemple : cf. [1] p.270)

| Catalyse      | Homogène  | Hétérogène                                     | Enzymatique  |
|---------------|---|--|--|
| Avantages     | Toutes les molécules de catalyseurs sont disponibles. | Facilement recyclable.                         | Diminution du coût énergétique, augmentation du rendement, limite les rejets toxiques. |
| Inconvénients | Difficilement recyclable                              | Seule la surface du catalyseur est disponible. | Spécifique pour une réaction en particulier. Spécifique d'un milieu (solvant, pH)      |

## 4 Conclusion

Cette leçon nous a permis de déterminer différents moyens de mesurer la vitesse d'une réaction. Nous avons aussi vu des méthodes pour accélérer ou ralentir une réaction en jouant sur la température, la concentration ou la présence de catalyseurs. Gardons en tête que nous nous sommes concentrés ici sur des réactions totales mais que le même raisonnement peut être appliqué à des réactions équilibrées. Dans ce cas, les facteurs cinétiques peuvent parfois diminuer le rendement final. Il faut alors faire un compromis entre la vitesse de la réaction et son rendement.

## BO

• **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.<br>Temps de demi-réaction.<br>Notion mathématique : nombre dérivé. | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Définir les vitesses de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.</li> </ul> <p><b>Capacité expérimentale</b> : 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><b>Capacité numérique</b> : utiliser un tableur pour déterminer la valeur approchée d'un nombre dérivé à partir de données expérimentales.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Estimer un temps de demi-réaction en exploitant une courbe ou un tableau de valeurs (temps, concentration).</li> </ul> |
| Facteurs cinétiques.<br>Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 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.</li> <li>- Définir un catalyseur et l'identifier dans une transformation chimique.</li> <li>- Qualifier la nature de la catalyse.</li> </ul>   |

FIGURE 1 – BO 1er 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.

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

FIGURE 2 – BO Tle STL



| <b>Techniques expérimentales capteurs et la cinématique</b>   |   |
|---|---|
| <p><b>Suivi temporel et modélisation macroscopique</b></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><b>Modélisation microscopique</b></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><b>Capacité numérique :</b> 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> |

FIGURE 3 – BO Tle G