

LC 07 – Cinétique et catalyse

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : TermS

(ou STL si on veut utiliser le profil réactionnel)

Commentaires du jury

Extraits du programme (TS)

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.

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.

Déterminer un temps de demi-réaction.

Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur. Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.

Extraits du programme (1ere STL-SPCL)

Facteurs cinétiques. Énergie d'activation d'une réaction. Catalyse homogène et hétérogène.

Effectuer expérimentalement le suivi temporel d'une synthèse chimique. Décrire l'évolution de l'énergie d'un système à l'aide d'un profil réactionnel. Proposer un protocole pour mettre en évidence les facteurs d'influence lors d'une catalyse homogène ou lors d'une catalyse hétérogène. Interpréter, au niveau microscopique, l'évolution de la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration, de la température, et de la présence de catalyseur. Comparer des vitesses de réaction dans différents solvants et discuter du rôle du solvant. Réaliser une synthèse mettant en oeuvre une catalyse dans le cadre de la chimie biomimétique.

Extraits du programme (T STL)

Profils réactionnels.

Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes.

Bibliographie

➤ <i>Hachette TS</i>	→ cours
➤ <i>PC TS, Microméga, JFLM</i>	→ cours
➤ <i>Nathan, Sirius TS</i>	→ cours
➤ <i>Sarrazin</i>	→ bouteille bleue
➤ <i>40 expériences illustrées, Martinand-Lurin et Grüber</i>	→ suivi de l'erythrosine B
➤ <i>100 manip de chimie, Mesplède p212</i>	→ catalyses de la dismutation du peroxyde d'hydrogène
➤ <i>JFLM1</i>	→ bouteille bleue
➤ <i>Bouteille bleue, wikipedia anglais</i>	→ bouteille bleue

Prérequis

- Avancement d'une réaction, tableau d'avancement
- Dosage par étalonnage par spectrophotométrie UV-visible
- Réactions d'oxydo-réduction
- Loi de Beer-Lambert

Expériences

- ☞ Erythrosine B
- ☞ Bouteille bleue (influence de la température et de la concentration)
- ☞ Mise en évidence d'un catalyseur (à voir)
- ☞ Différents types de catalyse pour l'eau oxygénée (à voir)

Table des matières

1 Cinétique d'une réaction	4
1.1 Réactions rapides et lentes	4
1.2 Evolution d'une quantité de matière	5
1.3 Suivi cinétique de l'évolution d'un système chimique	5
2 Facteurs cinétiques	7
2.1 Influence de la concentration	7
2.2 Influence de la température	7
2.3 Interprétation microscopique	8
3 Notion de catalyse	8
3.1 Catalyseur	9
3.2 Différents types de catalyse	9
3.3 Interprétation énergétique	10
3.4 Questions perso	17
3.5 Suivi cinétique de l'évolution d'un système chimique	19

Préparation

Préparation : faire l'érythrosine B à plusieurs températures et concentrations initiales différentes. Vérifier la cohérence des parties et qu'on oublie pas d'introduire des choses (cf. manuels de TS Hachette, Hatier, Nathan). Penser à la flexcam.

Plan : on pourrait montrer une catalyse acide d'un estérification.

Manip :

Passage : Prévoir au moins 15 min sur la catalyse, on peut insister en faisant la manip du JFLM 1.

Questions : ordre global/partiel, formule du temps de demi-réaction pour ordre 1 et 2, coordonnée de réaction, loi Arrhenius, Vant Hoff, exemple de réaction bloquée cinétiquement, test du miroir d'argent pour les sucres, liste d'enzymes et leurs rôles, (amylase, ...), dosage de I_3^- (thiosulfate), voir la LC cinétique homogène pour des questions supplémentaires

Bonus : stabilité du permanganate en solution La superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme potentiel-pH associé aux espèces MnO_4^-/Mn^{2+} montre que les ions permanganate MnO_4^- ne devraient pas exister dans l'eau en solution acide, car ils sont a priori en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène gazeux (prévisions thermodynamique). Pourtant, les solutions aqueuses d'ions permanganate sont d'usage fréquent au laboratoire, car la cinétique associée à l'oxydation de l'eau est très lente.

Placement

TSTL si on parle de profil réactionnel, TS sinon.

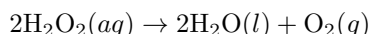
Introduction

Cinétique chimique La cinétique est le domaine de la chimie qui envisage l'étude de la réaction chimique sous un aspect dynamique. Cela contraste avec les bilans de matière où le temps n'est présent que sous la forme d'états initiaux et finaux et avec les dosages par titrage, où on utilise comme réaction support une réaction rapide, considérée comme instantanée. En cinétique chimique, le temps est la variable fondamentale.

Bonus : historique Les premières observations sur la cinétique remontent à Kirchhoff sur l'hydrolyse de l'amidon en 1812. En 1850, Wilhelmy montre que la vitesse d'inversion du glucose est proportionnelle à sa concentration. En 1889, Arrhenius énonce sa loi de variation des vitesses.

Eau oxygénée On utilise l'eau oxygénée H_2O_2 en tant qu'antiseptique ou agent de blanchissement. On l'appelle aussi peroxyde d'hydrogène, où peroxy- désigne la liaison O-O

Dégradation de l'eau oxygénée Vous avez peut-être aussi remarqué qu'avec le temps, une bouteille d'eau oxygénée gonfle, et qu'elle possède une date limite d'utilisation. En effet, l'eau oxygénée se décompose selon la réaction suivante :



Elle est typiquement lente d'après la date de péremption. C'est une réaction de dismutation. La décomposition est accélérée par les rayonnements UV, on conserve l'eau oxygénée dans un récipient opaque. L'eau oxygénée attaque les bactéries en les oxydant. Cependant, il ne faut pas que la concentration en oxydant soit trop élevée sous peine d'être dangereux et d'oxyder trop fortement les cellules de l'organisme alentours. A contrario, une concentration trop faible rendrait l'antiseptique inefficace.

Bonus : volume de l'eau oxygénée Pour l'eau oxygénée, la notion de concentration est donnée par le titre en 'volumes' où 1 volume correspond à 1L de dioxygène O_2 que peut libérer 1L de solution (à 0°C et sous 1 atm). Au delà d'un titre de 20 volumes, l'eau oxygénée est dangereuse et doit être manipulée avec précaution (gants, ventilation). Si elle est peu concentrée (de l'ordre de 2/3 volumes), elle n'est pas efficace.

Dismutation de l'eau oxygénée catalysée par la catalase

✎ Nathan TS p263, Mesplède p212. La notion de dismutation est hors-programme.

Préparation Vidéo : <https://youtu.be/nbNzvVw7w8?t=49> On peut faire les schémas au tableau aussi. On prépare préalablement une boîte de Pétri contenant secrètement un fond de jus de navet, puis on y verse de l'eau oxygénée concentrée (100 volumes). On observe un dégagement de dioxygène [flexcam!] La dégradation se fait plus vite, comment ça ?

Définition : cinétique chimique L'étude des vitesses de réaction s'appelle la cinétique chimique. Si on faisait une analogie entre la réaction chimique et un voyage, ce serait comme si nous n'avions considéré que le point de départ (Lyon, par exemple) - et d'arrivée (Paris, par exemple). Ce qui intéresse beaucoup les voyageurs, c'est la durée du trajet

Intérêts de la cinétique, et est d'une importance capitale pour un grand nombre de réactions. Par exemple, on veut connaître la durée de conservation des aliments, connaître la vitesse de dégradation de polluants pour la lutte contre la pollution... En recherche, la cinétique permet d'avoir des informations sur les mécanismes de la transformation chimique. En effet, un acte moléculaire suit une loi de Van't Hoff.

Objectif On va introduire la notion de cinétique, voir comment on peut l'étudier expérimentalement, quels sont les facteurs qui la modifient et un moyen d'agir sur la cinétique d'une réaction : les catalyseurs.

1 Cinétique d'une réaction

1.1 Réactions rapides et lentes

Réactions lentes et rapides

Vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110. Je pense que c'est pas très nécessaire.

Réactions rapides et lentes Comme on vient de le voir, différentes réactions peuvent avoir des durées typiques extrêmement différentes. Ainsi, on va généralement définir

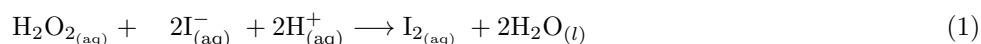
- Les transformations rapides, pour lesquelles nous ne sommes pas capables de suivre l'évolution de la réaction en direct $t_{ev} \ll t_{mesure}$. Ce sont des réactions utilisées pour les dosages. Exemple : $\text{HCl} + \text{NaOH}$ pour le dosage acide-base.
- Les transformations lentes, pour lesquelles un expérimentateur peut apprécier l'évolution à l'œil nu ou à l'aide d'un instrument. $t_{ev} \gg t_{mesure}$. Exemple : la décomposition eau oxygénée prend quelques années. $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ (voir sur la date de péremption sur l'étiquette). Le fer rouille lentement à sa surface.

Temps caractéristique Ces notions dépendent de la méthode de mesure. Pour l'œil, $t_{mesure} \sim 0.1\text{s}$. Pour un suivi pH-métrique, $t_{mesure} \sim 20\text{s}$ est le temps de réponse de l'électrode.

1.2 Evolution d'une quantité de matière

Evolution d'une réaction lente Ici, on va s'intéresser aux réactions lentes, pour lesquelles on peut suivre l'évolution au cours du temps.

Réaction d'intérêt : oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée. On s'intéresse à la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide



Les potentiels standard des couples sont : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$. Le milieu acide sert à stabiliser I_2 . En effet, le diagramme $E\text{-pH}$ de l'iode montre que I_2 n'est pas stable en milieu acide.

Couleur des espèces, approche qualitative On montre la vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=K_yECsIaN8A&t=6s. Les concentrations sont 10^{-2}mol/L de I_2 , 5 volumes de H_2O_2 , 1 mol/L d'acide sulfurique. Les réactifs sont tous incolores. Lorsqu'on les mélange, la réaction se fait et on voit apparaître le produit. L'eau est incolore, c'est le diiode qui est coloré.

Bonus : complexation de I_2 par I^- En réalité, le diiode est complexé par l'iodure selon



et le complexe I_3^- formé donne la couleur à la solution. La réaction s'écrit



On peut mentionner qu'en réalité c'est I_3^- en solution mais il se comporte comme I_2 sur le plan rédox.

Bonus : dosage de I_3^- On peut doser I_3^- avec le thiosulfate de sodium $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ce qui forme I^- et des ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_4^{2-}$. En ajoutant de l'empois d'amidon qui forme un complexe bleu avec I_3^- (ou I_2 ?), on passe d'une solution bleue à incolore en dépassant l'équivalence.

Tableau d'avancement Pour rendre compte de l'évolution du système chimique, on fait un tableau d'avancement comme dans : https://youtu.be/8_-NTZu89us?t=298. ⚠ On suppose que le réactif limitant est H_2O_2 , comme dans l'expérience suivante, on peut utiliser les valeurs concrètes de l'expérience suivante. Comment mesurer $x(t)$?

1.3 Suivi cinétique de l'évolution d'un système chimique

🔗 BUP suivi cinétique

Suivi spectrophotométrique, loi de Beer-Lambert Le diiode donnant une couleur jaune-brune à la solution, cela signifie que la solution absorbe le rayonnement dans le domaine visible. On peut donc utiliser la spectrophotométrie UV-visible et la loi de Beer-Lambert pour remonter à la concentration de diiode. En effet, puisque seul le diiode absorbe dans le domaine visible, on a un lien direct entre la concentration de I_2 et l'absorbance :

$$A(t) = \epsilon \ell \frac{x(t)}{V_{tot}} \quad (4)$$

Suivi cinétique de l'oxydation de I⁻ par l'eau oxygénée

Faire le blanc On commence par faire le blanc, ce qui permet de s'affranchir de l'absorbance du solvant et de toutes les espèces chimiques présentes dans "le blanc", ainsi de la réflexion due à la cuve. 🍷 Au lieu de faire le blanc avec de l'eau distillée, il faudrait faire le blanc avec toutes les espèces en solution à part I₃⁻, qui lui confère sa couleur (ex : solution KI et acide sulfurique). En effet, les solutions de KI peuvent être partiellement oxydées par le O₂ dissous, ce qui leur confère une légère coloration jaune.

Rincer la cuve avec la solution Il faut garder la même cuve et la rincer avec la solution à mesurer.

Spectre d'absorption On mesure le spectre et on relie le maximum d'absorption à la couleur de la solution. Le spectre du diiode possède un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde $\lambda = 470\text{nm}$. 🍷 Le spectre est réalisé en excès d'iodure I⁻ car cela aide à solubiliser le diiode dans l'eau.

Intérêts du maximum d'absorption L'intérêt de se placer au maximum d'absorption $\lambda = 470\text{nm}$ est (i) augmenter la sensibilité $dA/dc = \epsilon_\lambda l$ (ii) minimiser l'incertitude sur A_λ que puisque $dA_\lambda/d\lambda = 0$, une variation de λ (due au spectrophotomètre) induit une variation de A du deuxième ordre. La haute valeur d'absorbance permet d'utiliser des solutions plus diluées, et donc de rester dans le cadre des approximations de la loi de Beer-Lambert). 🍷 En fait, ici, ce serait plutôt pertinent de ne pas travailler au maximum d'absorption car le spectromètre peut saturer en fin de réaction. On peut se placer à 500nm pour éviter cette saturation. cf. lien

Courbe d'étalonnage On prépare différentes solutions de diiode avec des concentrations différentes. cf. tableau sur diaporama. On mesure leur absorbance à la longueur d'onde sélectionnée et on trace la courbe d'étalonnage cf. courbe sur diaporama

Suivi cinétique par spectrophotométrie On prend le protocole du Belin, sur diapo. Le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène.

Courbe de suivi On affiche la courbe de suivi du Belin

Evolution, plateau La concentration de diiode augmente pour tendre vers une concentration finale 1.8 mmol/L. 🍷 Avec les quantités du Belin, on s'attend à une concentration maximale de 1.5 mmol/L. On a modifié les quantités.

Mais ce qui nous intéresse aujourd'hui ce n'est pas le plateau mais l'aspect cinétique. Comment évaluer la vitesse d'une réaction avec une courbe comme celle-ci ? On introduit une nouvelle notion.

Définition : temps de demi-réaction Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que l'avancement de la réaction soit égal à la moitié de l'avancement final. $n(t_{1/2}) = n_0/2$. On le détermine facilement graphiquement. 🍷 Attention, ce n'est pas la moitié du temps total de la réaction !

Notion de fin de réaction Pour certaines expériences, on n'atteindra d'ailleurs jamais rigoureusement l'avancement final : il faudrait attendre un temps infini. Par convention, on dit que la réaction est finie lorsque $t = 10t_{1/2}$, par exemple.

Déduction de la concentration en H₂O₂ Avec le tableau d'avancement, on déduit l'évolution de la concentration en H₂O₂. cf. tableau.

Importance de fixer la température On le verra plus tard.

Méthodes physiques Les méthodes physiques nécessitent une grandeur physique qui varie de manière appréciable entre l'état initial et l'état final, qui peut se relier simplement aux concentrations. De plus, le temps de mesure doit être court devant le temps d'évolution du système. On doit avoir la séparation des échelles :

$$t_{\text{mesure}} \ll t_{1/2} \ll t_{\text{tot, suivi}}$$

On peut mesurer : pression (manométrie), volume (dilatométrie), électrique (conductimétrie, potentiométrie), optique (spectrophotométrie, réfractométrie, polarimétrie pour des stéréoisomères).

Avantages des méthodes physiques Les avantages sont : la rapidité de mesure, la mesure *insitu* (dans le milieu réactionnel, pas besoin de prélever un échantillon), la mesure ne change pas le système étudié (non destructif).

Limites des méthodes physiques Les limites sont : mesure indirecte (nécessite étalonnage, modèle physique), susceptibles à des grandes erreurs à cause d'une réaction parasite ou de l'écart à la linéarité/sortie du domaine de validité.

Méthodes chimiques Les méthodes chimiques consistent à effectuer des titrages des solutions. Bien que cela soit plus lourd en manipulations, la détermination des concentrations est plus directe. Cependant, la durée d'un titrage est longue devant le temps d'évolution de la réaction. Il faut trouver un moyen de stopper la réaction.

Bonus : suivi chimique de l'oxydation de I- par H₂O₂, avec ajout de thiosulfate On peut suivre la réaction en ajoutant des faibles quantités connues de thiosulfate, qui réagit avec I₂ formé pour redonner I-. On repère et note les moments où la solution perd sa coloration brune : le thiosulfate ajouté a été consommé (on suppose la réaction instantanée). Lorsque c'est le cas, on en rajoute de manière contrôlée.

Nous avons vu comment caractériser la cinétique d'une réaction et déterminer la durée de réaction. Il est intéressant de pouvoir la modifier (ralentir la formation de la rouille, accélérer la synthèse de médicaments, synthèse de l'ammoniac). Quels sont les facteurs qui influencent la cinétique.

2 Facteurs cinétiques

Facteur cinétique Un facteur cinétique est un paramètre physique capable d'influencer la vitesse d'une transformation chimique.

2.1 Influence de la concentration

Influence de la concentration sur l'oxydation de I- par l'eau oxygénée

Expérience On prépare des béchers différents en faisant varier la concentration en KI. cf. diapo.. On verse la même concentration d'eau oxygénée.

Résultat A l'oeil, on voit que la réaction est plus rapide dans le bécher avec la plus forte concentration. cf. diapo 🍷 Mais l'état final est le même car H₂O₂ est le réactif limitant : sur la dernière photo, ils ont la même couleur.

Une augmentation de concentration en réactifs accélère la réaction *dans la plupart des cas, sauf inhibition*

Méthode graphique On peut le voir avec plusieurs suivis avec différentes compositions initiales. On fait un dessin au tableau. On mesure des $t_{1/2}$ différents. On peut aussi le voir sur une seule acquisition : à Δt fixé, Δc diminue en fonction de t donc la rapidité de l'évolution diminue lorsque la quantité de réactifs diminue. C'est la convexité.

2.2 Influence de la température

Influence de la température Vidéo : https://youtu.be/ykF6w_cTvYg?t=631

Ordre de grandeur Le temps de demi-réaction dépend de la température. **ODG**: une loi empirique est : augmenter la température de 10 Kelvin double la vitesse de réaction. Ainsi, quand pour que l'analyse cinétique ait un sens, il faut contrôler la température.

Application aux synthèses organiques C'est pour cela qu'on chauffe souvent dans une synthèse organique. En industrie, on dépense de l'énergie pour chauffer et accélérer la réaction, par exemple la synthèse de l'ammoniac, l'un des produits les plus synthétisés au monde, 100 Mt/an dans les années 2000, qui se déroule à 450 °C . En vrai, on chauffe pour activer le catalyseur à base de fer, efficace à 400° C .

Application à la conservation des aliments Inversement, une diminution de température ralentit la réaction : c'est le principe du réfrigérateur pour conserver les aliments. **ODG**: 4 °C . Leur dégradation est ralentie.

Applications aux trempes chimiques On peut utiliser des méthodes chimiques pour suivre la cinétique d'une réaction. On emploie des techniques volumétriques ou gravimétriques ou des CCM. Leur avantage est qu'ils mesurent directement de la concentration. Exemples : titrage acide/base, oxydo-réduction, complexation, précipitation. Leurs limites sont qu'on doit prélever à temps réguliers et que souvent le temps de mesure est long devant le temps d'évolution. Pour remédier à cela, on peut utiliser des trempes chimiques, qui sont des méthodes pour ralentir la réaction chimique afin d'effectuer des mesures. Exemples : dilution (efficace pour ordre ≥ 2), trempe thermique (typ. si réaction se fait avec chauffage), disparition d'un réactif ou produit (typ. ralentissement d'une réaction faisant intervenir un acide en modifiant le pH du milieu par l'ajout d'une solution tampon).

Complément : exceptions Il n'existe que de (très) rares cas où l'énergie d'activation est négative $E_A < 0$ et où l'augmentation de la température T conduit au ralentissement de la réaction. C'est le cas pour certaines réactions enzymatiques où l'enzyme se dégrade à la chaleur, ou encore certaines réactions de polymérisation ou la dépolymérisation a lieu à haute température. La seule réaction en une étape qui ralentit quand T augmente est l'oxydation du monoxyde d'azote : $2 \text{NO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_2 \text{(g)}$. Il faut alors chercher du côté de la théorie des chocs microscopiques pour comprendre ce résultat.

2.3 Interprétation microscopique

↗ Site SPCL chap 4.

Notion de chocs efficaces Pour avoir réaction chimique, au niveau microscopique, il faut que deux molécules se rencontrent : on parle de collision. Cependant, pour que le changement de structure puisse se faire, il faut vaincre la répulsion des nuages électroniques et donc que les molécules aient une énergie cinétique suffisamment grande. On parle alors de choc efficace. *On peut montrer un profil réactionnel en faisant l'analogie avec la traversée d'une barrière.* La cinétique est liée au nombre de ces chocs efficaces par unité de temps. *On fait un dessin !*

Intuitivement, on comprend que pour augmenter ce nombre et donc raccourcir la durée de réaction, on peut :

- avoir plus de molécules de réactifs pour un volume donné : concentrations initiales de réactifs plus élevées
- augmenter l'agitation des molécules : température du système chimique plus élevée

Influence du solvant Le solvant utilisé influence aussi la cinétique *par sa polarité par exemple*.

Influence de l'éclairement Photosynthèse.

En fait, accélérer une réaction chimique sans trop chauffer ou utiliser des concentrations importantes est précisément l'objectif d'une chimie durable. C'est pourquoi de nombreux procédés chimiques industriels utilisent des catalyseurs. De plus, on va revenir sur l'expérience introductive où les concentrations et la température étaient identiques.

3 Notion de catalyse

Mise en évidence d'un catalyseur

↗ Nathan TS p263, Mesplède p212 *alternative : oxydation du tritrate par l'eau oxygénée, caractérisée par Co(II) JFLM1 pp278-279*

Présentation On présente trois tubes à essais remplis d'eau oxygénée commerciale. Nous avons dit en introduction que celle-ci se décomposait dans le temps pour former du dioxygène et de l'eau. Nous allons voir si cette réaction peut être accélérée par catalyse.

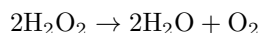
Différentes catalyses Dans les tubes à essais, on introduit (i) une solution de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ii) dioxyde de manganèse solide MnO_2 (iii) un navet réduit en purée. *Faire des schémas sur transparent.*

Observations Dans les trois cas on observe un dégagement gazeux plus ou moins vif qui caractérise la formation d'un gaz, ici le dioxygène. On a donc accéléré la réaction de différentes manières.

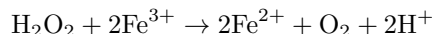
3.1 Catalyseur

Définition : catalyseur Un catalyseur est une espèce chimique permettant d'accélérer une réaction sans rentrer en compte dans le bilan de matière. Il est donc régénéré en fin de réaction. Ainsi, un catalyseur agit uniquement sur la cinétique d'une réaction chimique, il ne modifie pas l'équilibre de la réaction ni le sens d'évolution. *En général, un catalyseur va être adapté pour une réaction donnée. On les caractérise par la surface active, le TOF et le TON.*

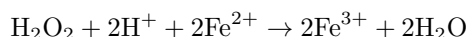
Retour sur la dismutation de l'eau oxygénée en présence de Fe^{3+} Sans catalyse, les couples Ox/Red sont $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et la réaction de dismutation de l'eau oxygénée est :



En présence d'ions fer III, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est mis en jeu. Les réactions sont :



et



En faisant la somme, on retrouve bien $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ donc Fe^{3+} est présent dans les systèmes initial et final. *Le fer présent dans l'hémoglobine du sang accélère la décomposition de l'eau oxygénée : on observe un dégagement gazeux lorsqu'on en applique sur une plaie.*

Un catalyseur modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits : la réaction globale lente est remplacée par plusieurs réactions plus rapides.

Mise en évidence de la régénération

Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=cZkG4Rm64Yk> On catalyse la décomposition de l'eau oxygénée avec une solution de chlorure de fer (III). A la fin de la réaction, la solution reprend la couleur de la solution de chlorure de fer (III) initiale. *On pourrait faire un test d'identification des ions Fe^{3+} : on introduit de la soude et un précipité rouge apparaît. On reprend une solution de H_2O_2 dans laquelle on ajoute un peu de Fe^{3+} . On remarque que la dismutation de l'eau oxygénée est plus rapide. On prélève ensuite un petit volume de la solution finale et en introduisant un peu de soude pour vérifier qu'on a encore bien du Fe^{3+} .*

Mécanisme microscopique ➤ Site des STL (1ere STL, chp 7, activité 3) Profil énergétique et énergie d'activation : avec et sans catalyseur. *On répète : un catalyseur modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits : la réaction globale lente est remplacée par plusieurs réactions plus rapides.*

3.2 Différents types de catalyse

On distingue trois grands types de catalyses.

Catalyse homogène : le catalyseur est dans la même phase que les autres réactifs (et le solvant). ex : en phase liquide, décomposition de l'eau oxygénée en présence de Fe^{3+} .

Catalyse hétérogène : le catalyseur n'est pas dans la même phase que les réactifs (et le solvant). La réaction est d'autant plus rapide que la surface de contact est élevée. *On utilise souvent des poudres ou de la mousse pour maximiser la surface de contact. On montre la comparaison fil vs panier de platine pour la dismutation de H_2O_2 .*

Bonus : pots catalytiques ➤ Wiki Les moteurs à combustion interne rejettent quelques sous-produits de la combustion air-essence et des hydrocarbures imbrûlés : CO, NO₂. L'idée est de les transformer en gaz moins toxiques (H₂O, CO₂, N₂). Les gaz d'échappement passent dans une chambre en acier inox dans laquelle est montée une structure en nid d'abeille (augmente la surface de contact!) faite en céramique. La surface de la céramique est recouverte essentiellement d'alumine et de métaux comme le palladium ou le rhodium, catalysant les réactions d'oxydation (pour CO et hydrocarbures, en CO₂) et de réduction (pour NO₂ en N₂) des gaz toxiques en gaz moins toxiques. Les réactions d'oxydation (demandant une forte présence d'oxygène) et de réduction (demandant une faible présence d'oxygène) sont contradictoires. Elles ne se produisent simultanément que si la quantité d'air lors de la combustion est optimale. Ceci est assuré par la sonde lambda qui renseigne le calculateur de gestion du moteur sur la quantité de carburant à injecter. *La sonde lambda fonctionne sur le même principe que l'électrode de verre, avec une membrane perméable à O₂. On dit qu'un catalyseur est régénéré, mais il peut se dégrader. La surface des nids d'abeille se dégrade, et on détecte à présent de plus en plus de traces de rhodium et palladium au bord des routes qui sont combinés à d'autres atomes ce qui montre qu'il s'agit bien de dégradations chimiques et pas physiques dues aux hautes températures ou*

pression etc...

Synthèse de l'ammoniac Exemple 2 : synthèse de l'ammoniac, l'un des produits les plus synthétisés au monde, 100 Mt/an dans les années 2000, catalysé par du Fer solide.

Catalyse enzymatique ⚡ Belin p63. *C'est une forme de catalyse homogène, mais le fait de le classer ainsi est hérité des livres de terminale* Le catalyseur est une protéine spécialisée pour une réaction donnée, appelée enzyme. Une enzyme est une macro-molécule organique. Les réactifs s'insèrent de façon spécifique sur un site de l'enzyme (site actif) puis sont libérés sous forme des produits [Projeter le manuel avec les beaux schémas](#). On parle de *mécanisme clef-serrure*. Les enzymes opèrent dans des conditions douces qui sont celles de l'organisme qui les abrite. **ODG:** 37°C pour le corps humain. Avantages : très rapide, très sélectif. Inconvénients : coûteux, pas toujours possible.

Exemple de catalyse enzymatique : la lactase ⚡ Belin p63. La lactose peut se décomposer en galactose et glucose. Pour que la décomposition ait lieu, il faut qu'elle s'insère dans un endroit particulier de la lactase, un enzyme de l'intestin, dont la géométrie lui correspond de manière spécifique. Une déficience de lactase (20 à 40% de la population) se traduit par des troubles digestifs lors de la consommation de lactose : c'est l'intolérance au lactose. les industriels ajoutent de la lac-tase dans le lait dit «facile à digérer»

Bonus : exemples de catalyse enzymatique Dans la lessive "active à froid" pour laver les taches de sang et d'herbe, l'amylase dans la salive aide à l'hydrolyse de l'amidon présent dans le pain (polymère de glucose) en maltose. *Le nom d'une enzyme indique souvent la nature ou la transformation mise en jeu : ainsi, l'amylase transforme l'amidon en maltose, la saccharase catalyse l'hydrolyse du saccharose en glucose et fructose et les réductases favorisent les réductions des groupes carbonyles, acides, esters. Le lactase de l'intestin grêle transforme le lactose en glucose et galactose. La lipase dégrade les lipides en acide gras et en glycérol. Elle est retrouvée dans le pancréas et est importante pour la digestion des lipides provenant de la nourriture. De même, la maltase et la pepsine sont des enzymes essentielles dans le système digestif. De plus, la pepsine appartient au groupe des "protéases". Les protéases sont des enzymes qui dégradent les protéines en peptides. Au cours de la digestion, les peptides produits par les protéases sont par la suite dégradés en acides aminés par les peptidases. Les enzymes sont très utilisées dans l'industrie agroalimentaire (fabrication du pain, préparation de boissons fermentées, conservation des aliments et des boissons, etc.), l'analyse médicale et la synthèse de médicaments.*

Retour sur l'eau oxygénée Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces, ainsi la catalase est, à concentration égale et dans des conditions optimales, 10^6 fois plus efficace que les ions fers (III) pour la décomposition de l'eau oxygénée.

3.3 Interprétation énergétique

Interprétation énergétique Un catalyseur peut avoir deux types d'effets :

- Abaisser directement l'énergie d'activation (1 bosse).
- Permettre un nouveau chemin réactionnel dont l'énergie est plus basse (deux bosses).

Ici, il faut faire un graphe sur la différence de profil énergétique dans les deux cas.

Dans les cas des tubes à essai, Pt ou le navet sont dans la première catégorie, alors que le Fe^{3+} est dans la deuxième : il est consommé puis régénéré. S'il reste du temps : rentrer plus en détail dans les principes d'adsorption ou de site actif enzymatique, sinon stop.

Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons fait une première approche de l'étude des vitesses de réaction chimique, et montré comment les quantifier et les modifier : action de T, de la concentration, ajout d'un catalyseur. Nous avons également vu un grand nombre d'exemple pour lesquels nous cherchons à accélérer, ou au contraire ralentir la cinétique. Dans le cas du corps humain, la fièvre est ainsi un moyen naturel d'élever la température pour favoriser les réaction d'élimination de toxines, tandis que l'on utilise de la glace pour soulager les douleurs.

Ouverture : Cependant, nous n'avons pour le moment pas de moyen quantitatif de prédire la vitesse d'une réaction, ni de la modéliser plus précisément. Cela est pourtant essentiel à la mise en place industrielle d'un très grand nombre de synthèses (ammoniac par exemple), afin de trouver quelles sont les "meilleures" conditions sous lesquelles faire une réaction. Cette question dépasse cependant le programme de lycée et sera abordée dans le supérieur.

Questions

- Beaucoup de questions sur la cinétique homogène : acte élémentaire, différents types de mécanismes, Van't Hoff, Arrhénius, retrouver un ordre de réaction.
- Profil énergétique de la réaction.
- Place de la leçon dans la progression au lycée. Expliciter les réquis et en quoi ils sont utiles pour la leçon.
- Différence entre $x_{\max}$ et x_f .
- Catalyse Micaëlis-Menten.
- Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique.
- Actualité de la recherche/ catalyseur ? Catalyse enzymatique pour les synthèses industrielles et la chimie verte. Dernier prix Nobel de chimie relatif à un catalyseur ? PN 2005 : Pour les réactions de couplage catalysées par le palladium en synthèse organique.
- Structure pot catalytique
- $E_p = f(CR)$ avec ou sans catalyseur
- Importance catalyseur/industrie chimique (non posée car conclusion OK)
- Blocage cinétique (non posée car mentionné dès le début)
- Applications quotidiennes
- Catalyse en chimie orga ? Expé lampe sans flamme ?
- Catalyseur = élément clé du raffinage du pétrole. Principe raffinage ?
- exemple dans la vie de catalyse homogène, hétérogène et enzymatique
- La loi de Beer-Lambert, c'est valable jusqu'où ?
- Définissez-moi un agrégat.
- Vous avez dit que seul I³- absorbait, arrive-t-il cependant que des espèces non absorbantes influent sur l'absorbance d'une solution à une certaine longueur d'onde ?
- Pouvez-vous faire un spectre dans le domaine du visible pour la solution finale ? Pendant ce temps on va continuer les questions. - 7Je l'ai fait, et là, pantois, je me rendais compte que j'avais choisi 520 nm, comme dans le JFLM, en pensant que c'était le maximum d'absorbance, mais ce n'était pas le cas. Il semblait y avoir une bande assez large se prolongeant dans l'UV, mais elle faisait saturer le spectrophotomètre à partir de 450... Mon temps de demi-réaction était peut-être faux du coup, car aux temps longs, je ne sais pas si j'étais bien dans les conditions de Beer-Lambert à 520 nm. C'est peut-être pour ça finalement qu'on choisit 520 nm : parce que ça absorbe "beaucoup mais pas trop".
- Dans la bouteille bleue, vous avez mis des ions H⁺ (ndlr comme JFLM le fait, attention !) mais pourtant vous indiquez mettre de la potasse avec le glucose en plus du bleu de méthylène non ?
- Pourquoi de façon générale, met-on les sucres en milieu basique, pensez au test de Tollens etc... ?
- Pourquoi votre solution chauffée est-elle devenue marron ?
- Qu'est-ce qu'une enzyme ?
- Connaissez-vous des composés bloqués cinétiquement ?
- La loi d'Arrhénius c'est quoi ?
- Van't Hoff ?
- Mais alors, pour la synthèse de l'ammoniac

- formule de Lewis de l'acide oxalique -exemple dans la vie de catalyse homogène, hétérogène et enzymatique - qu'est qu'une enzyme - écrire la loi de Van' hoff - diagramme d'énergie - qu'est ce que les coordonnées réactionnelles - dessiner le chemin réactionnel avec catalyseur - comment s'appelle l'état au maximum de l'énergie - loi de beer lambert - comment déterminer le coefficient d'extinction molaire - avec quoi on peut doser I³⁻ - c'est précis de déterminer une durée de réaction ?
- La solution de permanganate de potassium a-t-elle été acidifiée ? Et pourquoi ? Retour sur l'expérience de suivi cinétique de la réaction peroxodisulfate avec les ions iodures, pouvez-vous m'écrire la relation reliant la vitesse de réaction et les concentrations ? Questions sur l'ordre global, l'ordre partiel. Comment évoluerait le temps de demi-réaction pour une réaction du 1er ordre en ions peroxodisulfate ? Quel est le lien possible entre l'ordre partiel pour une espèce chimique et la stœchiométrie de l'équation de réaction ? Pouvez vous m'écrire la formule de Lewis de l'ion peroxodisulfate ? D'où vient le préfixe peroxy que l'on retrouve également dans le peroxyde d'hydrogène ? Est il possible que la vitesse d'une réaction dépende de la concentration en produit ? Qu'en est il des réactions auto-catalysées ? Comment s'écrit alors l'influence de la concentration en produit dans une réaction auto-catalysée ou une réaction inhibée ? Retour sur la réaction entre le bromomethane et l'ion iodure, pouvez vous me décrire le mécanisme microscopique de cette réaction ? Quelles sont les sites nucléophiles et électrophiles ? Pouvez vous écrire les flèches courbes décrivant le mécanisme ? Nature de la réaction ? Est ce une S_N1 ou une S_N2 ? D'où vient le 1 ou 2 et quel est le lien avec la cinétique de la réaction ? Pouvez vous me tracer le paysage énergétique d'une réaction en fonction du chemin réactionnel et me décrire les modifications induites par la présence d'un catalyseur ? Pourquoi les états initial et final n'ont pas la même énergie ? Endothermique ou exothermique ?
- La loi de Beer-Lambert, c'est valable jusqu'où ? • Définissez-moi un agrégat. • Vous avez-dit que seul I³⁻ absorbait, arrive-t-il cependant que des espèces non absorbantes influent sur l'absorbance d'une solution à une certaine longueur d'onde ? • Pouvez-vous faire un spectre dans le domaine du visible pour la solution finale ? Pendant ce temps on va continuer les questions. - Je l'ai fait, et là, pantois, je me rendais compte que j'avais choisi 520 nm, comme dans le JFLM, en pensant que c'était le maximum d'absorbance, mais ce n'était pas le cas. Il semblait y avoir une bande assez large se prolongeant dans l'UV, mais elle faisait saturer le spectrophotomètre à partir de 450... Mon temps de demi-réaction était peut-être faux du coup, car aux temps longs, je ne sais pas si j'étais bien dans les conditions de Beer- Lambert à 520 nm. C'est peut-être pour ça finalement qu'on choisit 520 nm : parce que ça absorbe "beaucoup mais pas trop". • Dans la bouteille bleue, vous avez mis des ions H⁺ (ndlr comme JFLM le fait, attention !) mais pourtant vous indiquez mettre de la potasse avec le glucose en plus du bleu de méthylène non ? • Pourquoi de façon générale, met-on les sucres en milieu basique, pensez au test de Tollens etc... ? • Pourquoi votre solution chauffée est- elle devenue marron ? • Qu'est-ce qu'une enzyme ? • Connaissez-vous des composés bloqués cinétiquement ? • La loi d'Arrhénius c'est quoi ? • Van't Hoff ? • Mais alors, pour la synthèse de l'ammoniac ?

Remarque :

- si il reste du temps, introduire le profil réactionnel pour la cinétique. C'est au programme de STL : profil réactionnel, énergie d'activation, mécanismes réactionnels, intermédiaires de réaction, étape cinétiquement déterminante.
- Il faudrait faire de la chimie orga, par exemple un suivi par CCM...
- Autre manip : "Autres manip possibles : la bouteille bleue (pour l'influence de la température et de la concentration), synthèse de l'acétate de benzyle (Grüber) avec suivi CCM. A faire avec un Dean-Stark (pour avoir disparition totale des réactifs), avec et sans catalyseur pour faire la démonstration de l'intérêt du catalyseur. Peut s'agrémenter très bien d'un détail mécanistique, avec profil réactionnel."

Compléments/Questions**La bouteille bleue**

Référence : La chimie expérimentale, JFLM, p265.

Mélange de potasse (KOH, 0.5g), glucose (0.5g), eau (25mL) et solution de bleu de méthylène jusqu'à coloration soutenue puis décoloration. Donner les concentrations à l'oral.

Glucose : réducteur, comme de nombreux sucres. Va être oxydé en milieu basique. Possède 5 fonctions alcool et 1 fonction aldéhyde. C'est la fonction aldéhyde CHO qui s'oxyde en COOH pour former l'acide gluconique. Les sucres possédant une fonction aldéhyde sont des sucres réducteurs. Réaction de Tollens, test du miroir d'argent (oxydation de CHO par Ag^+ en COOH et Ag(s)), caractéristique des aldéhyde. Réactif de Benedict.

Bleu de méthylène : indicateur redox, bleu dans sa forme oxydée, incolore dans sa forme réduite.

Le glucose réduit le bleu de méthylène en milieu basique, d'où la décoloration. En agitant le tube à essai/flacon, le dioxygène de l'air, dissous par agitation, oxyde rapidement le bleu de méthylène qui reprend sa coloration bleue.

Influence de la température avec eau chaude/glaçons avant d'agiter.

On peut répéter la manip plusieurs fois. Ouvrir le flacon pour recharger l'air en O_2 .

Equations de réactions p266 : $\text{O}_2 + \text{BMH}$ (rapide) et $\text{BM}^+ + \text{glucose}$ (lente). Attention, à équilibrer en milieu basique.

Précautions de sécurité : Potassium hydroxide is a corrosive solid ; it is especially dangerous to eyes and may blister and burn skin. Avoid contact with eyes and skin and clean up all spills immediately. Methylene blue solution is slightly toxic by ingestion.

Compléments :

- Expérimentalement, la loi de vitesse est d'ordre global 3 et d'ordres partiels 1 en les réactifs : $v = k[\text{glucose}][\text{OH}^-][\text{BM}^+]$. On pourrait mesurer le temps de débleuissement.
- Pour montrer que c'est bien O_2 , qui bleuit la solution, on pourrait enrichir ou appauvrir le gaz du contenant en O_2 .
- Blue bottle experiment (wikipedia). Alternatives au glucose : vitamine C, benzoïne. Alternatives à la potasse : hydroxyde de sodium (NaOH). Alternatives au BMH : Phenosafranine (rose/incolore), indigo carmine (couleurs des feux rouges, jaune, rouge, vert), resazurin (bleu vers rose/violet).
- Version chimie verte [Greening the Blue Bottle, Wellman, Noble, 2003] : Wellman and Noble proposed a new formulation for the Blue Bottle experiment, vitamin C is used instead of glucose, while methylene blue and oxygen are still used. Instead of half-molar KOH (corrosive), the solution has a pH of 3. Copper is added as a catalyst for the reoxidation of leucomethylene blue to methylene blue. These modifications give an experiment that generates a smaller amount of waste that is less corrosive and easier to neutralize, and therefore is an example of green chemistry modification.
- Flinn sci (<https://www.flinnsci.com/api/library/Download/31761239ddc649038215364c5f186ee4>) Reaction of dextrose with methylene blue in the presence of base results in oxidation of the sugar molecule. The aldehyde or hemiacetal functional group in dextrose is oxidized to a carboxylic acid derivative (gluconic acid or gluconolactone). Oxidation of dextrose in this reaction represents an application of the concept of "reducing sugars" that students may be familiar with from prior biology classes. Dextrose is called a reducing sugar because it acts as a reducing agent in reactions with Cu^{2+} or Ag^+ ions (recall the Benedict's test and Tollen's test from carbohydrate chemistry).

Suivi cinétique de l'érythrosine B. [De Boeck p.131]

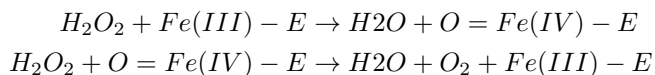
Le jour J, demander du NaOH pour neutraliser l'eau de Javel avant de la jeter. But : déterminer la constante de vitesse et les ordres partiels de la réaction entre l'érythrosine B (E127) et les ions hypochlorites. Etapes : cf biblio très détaillée.

- Préparation de la solution d'érythrosine B (de concentration connue) + spectre d'absorption (≈ 528 nm dans l'eau, couleur = transition électronique $\pi - \pi^*$). Addition du nucléophile de ClO^- rupture d'une partie de la conjugaison dans le système π .
- Dosage des ions hypochlorites (eau de javel). Titrage indirect. Ajoute I^- en excès pour former du IO_3^- . **Ensuite**, ce place en milieu acide pour avoir du diiode I_2 . Titre le diode avec du thiosulfate de sodium (gants). (jeter que une fois neutralisé). Empois d'amidon si nécessaire (complexe amidon-iode de couleur bleue intense)
- Suivi cinétique par spectrophotométrie. $\text{E127} + \text{ClO}^- \rightarrow ?$ (addition nucléophile). Considère que seul E127 absorbe à la longueur d'onde considérée. Avec $[\text{ClO}^-]$ en excès pour considérer sa concentration constante : méthode d'Ostwald.

Complément :

- L'érythrosine B (E127) (formule moléculaire brute : $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{I}_4\text{Na}_2\text{O}_5$) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments. (E127 code numérique pour additifs alimentaires).
- Eau de javel (NaClO). Fabrication $\text{Cl}_2 + 2(\text{Na}^+ + \text{OH}^-) \rightarrow (\text{Na}^+ + \text{ClO}^-) + (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) + \text{H}_2\text{O}$. Excès de NaOH permet de rester en milieu basique.
Dégradation : i) par oxydation en chlorates : $3(\text{Na}^+ + \text{ClO}^-) \rightarrow (\text{Na}^+ + \text{ClO}_3^-) + 2(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ ii) par formation de dioxygène : $2(\text{Na}^+ + \text{ClO}^-) \rightarrow \text{O}_2 + 2(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$. La dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) de l'air acidifie le milieu et favorise la formation d'acide hypochloreux qui lui-même se décompose en dichlore suivant la réaction : $\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Le maintien d'un excès de soude (NaOH) permet donc de stabiliser les solutions de Javel en neutralisant l'influence du CO_2 atmosphérique. AU concentrations commerciales : provoque une sévère irritation des yeux (+ dangers pour l'environnement).

Catalase : Ces enzymes sont formées de quatre chaînes polypeptidiques d'environ 500 résidus d'acides aminés, comportant chacune une molécule d'hème. Pour catalyser la réaction, l'atome de fer de l'hème réalise une coupure hétérolytique de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène, créant de ce fait une molécule d'eau et un groupe Fe(IV)=O hautement oxydant ; ce dernier peut ensuite oxyder une autre molécule de peroxyde d'hydrogène pour donner du dioxygène. Ce processus est illustré plus spécifiquement par les équations suivantes :

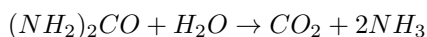


Sa vitesse de réaction ne semble en effet limitée que par la diffusion, c'est-à-dire par la vitesse limite avec laquelle les molécules parviennent au site actif de l'enzyme

Urée :

- **Généralités :** L'urée ($\text{O} = \text{C} - (\text{NH}_2)_2$) joue un rôle important dans le métabolisme des composés azotés chez les animaux et est la principale substance contenant de l'azote dans l'urine des espèces urotéliques comme les mammifères. C'est un solide incolore et inodore, hautement soluble dans l'eau, et pratiquement non toxique (DL50 de 15 g/kg chez le rat). Dissoute dans l'eau, elle n'est ni acide ni basique. **Dans le corps humain, elle intervient dans de nombreux processus métaboliques, notamment pour l'excrétion d'azote.**
- **Utilisation :** L'urée est largement utilisée en agriculture comme engrais azoté (apport d'azote nécessaire à la croissance des plantes). C'est également une importante matière première pour l'industrie chimique.

Exemple :

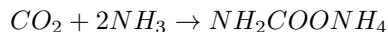


urée + eau du sol donne de l'azote pour les plantes !

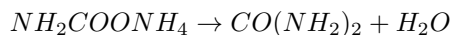
- **Production dans le corps :** Elle est synthétisée dans le **foie** par la combinaison de **deux molécules d'ammoniac** (NH_3) avec une **molécule de CO_2** dans le cycle de l'urée.

- *Synthèse industrielle* : L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2). La réaction de synthèse se fait sous forte pression (de 140 à 160 bar) selon les procédés et sous des températures de 160 °C à 180 °C. Elle a lieu en deux temps :

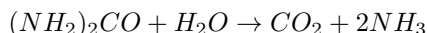
synthèse du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$), produit intermédiaire stable uniquement sous haute pression :



décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau :



Uréase : L'uréase (découverte en 1876 par Musculus) est une enzyme qui catalyse la réaction de transformation de l'urée en dioxyde de carbone et ammoniac :



L'uréase est présente chez des bactéries, des levures et chez certaines plantes.

Prix nobel :

- Prix Nobel de chimie pour la catalyse au palladium en 2010
- Sabatier (Prix Nobel 1912) sur l'hydrogénation catalytique
- Yves Chauvin (Prix Nobel 2005) sur le développement de la méthode de la métathèse des alcènes en synthèse organique

Pot catalytique : Le pot catalytique ou catalyseur est un élément de l'ensemble du pot d'échappement des moteurs à combustion interne qui vise à réduire la nocivité des gaz d'échappement.

Les éléments catalyseurs déclenchent ou accentuent les réactions chimiques qui tendent à transformer les constituants les plus toxiques des gaz d'échappement (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, oxydes d'azote), en éléments moins toxiques (eau, dioxyde de carbone et diazote).

Catalyse en chimie organique :

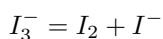
Raffinage du pétrole : catalyseur = élément clé du raffinage du pétrole. https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinage_du_p%C3%A9trole en gros ne pas en parler, c'est galère

A reviser : Le mécanisme d'une estérification est exigible par exemple, mais aussi les approximations classiques d'établissement de lois cinétiques (AEQS, ECD, Hammond). Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique.

Catalyse Micaëlis Menten.

Questions

- Approximations classiques d'établissement de lois cinétiques (AEQS, ECD, Hammond) ?
- Beaucoup de questions sur la cinétique homogène : acte élémentaire, différents types de mécanismes, Van't Hoff, Arrhénius, retrouver un ordre de réaction.
- Profil énergétique de la réaction ?
- Différence entre x_{max} et x_f ?
- Catalyse Micaëlis Menten ?
- Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique ?
- Catalyse de la synthèse de l'ammoniac ? Procédé Haber (1909) : synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène catalysée par du fer.
- Pourquoi l'ion I_3^- est-il coloré ? En fait, dismutation :



La couleur est en fait due à la présence de I_2 .

- **Différence entre x_f et $x_{\max}$?** x_f est observé expérimentalement et $x_{\max}$ est théorique.
- **Est-ce que le temps de demi-réaction diminue toujours quand on augmente la concentration en réactif ?** Non, ça marche seulement pour le réactif en excès. Si on modifie la concentration en un réactif limitant alors on modifie aussi $x_{\max}$.
- **Comment démontrer l'influence de la température de manière théorique ?** Démonstration de la loi d'Arrhénius
- **Comment est déterminée l'énergie d'activation ?**
- **Que se passe-t-il au niveau microscopique quand on ajoute un catalyseur ?**
- **Quels sont les deux types de mécanismes qu'on peut étudier en cinétique ?** Par stade et en chaîne.

Passage

Plan

Prérequis

Oxydo-réduction, tableau d'avancement, loi de Beer-Lambert.

Introduction

On s'est intéressé aux tableaux d'avancement qui permettent de déterminer l'état final d'un système chimique. Il faut aussi s'intéresser à un autre aspect : la cinétique. Par exemple, la réaction de gonflement d'un airbag qu'on veut rapide (30 ms), dégradation des aliments que l'on veut conserver (lent). **Manip d'intro** : précipitation des ions Fe^{3+} dans de la soude en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Réaction rapide. Oxydation des ions iodure par le peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Ecriture de la réaction au tableau : $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ qui va servir pour la suite. **Cinétique** : étude du déroulement temporel des réactions.

Plan

I) Cinétique d'une réaction 1) Réactions lentes/rapides. Une réaction est dite rapide si l'état final est atteint de manière instantanée pour l'oeil humain. Une réaction est lente si l'état final est atteint après au moins quelques secondes. Pour les réactions rapides, le suivi à l'oeil ou avec un instrument lent comme le spectrophotomètre est impossible. Pour une réaction lente, un tel suivi est possible.

2) Vitesse d'une réaction. On veut un paramètre quantitatif qui compare des réactions lentes. On définit le temps de demi-réaction $t_{1/2}$: le temps auquel l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final. Obtenu par lecture graphique, montrer avec le diapo un exemple. Plus $t_{1/2}$ augmente, plus la réaction est lente.

3) Facteurs cinétiques. Facteurs cinétiques : paramètre qui peut influencer la vitesse d'une réaction. Manip : Faire la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$. Faire un tube à essai témoin. Mettre une feuille blanche derrière pour mieux comparer. On observe que baisser la température ralentit la réaction. Ce résultat se généralise. La température est un facteur cinétique. Augmenter la température du mélange accélère la réaction. C'est ce qui est utilisé lorsqu'on conserve nos aliments au frigo. Augmenter la concentration en réactifs accélère la réaction. Mais en industrie, on utilise surtout des catalyseurs.

II) Les catalyseurs 1) Définition. Espèce chimique qui n'intervient pas dans le bilan global de la réaction mais accélère la réaction. Il ne modifie pas l'état final du système ni son sens d'évolution. Un catalyseur est spécifique (douteux) : il n'agit que sur certaines réactions. Comment ça marche ? Remplace la réaction lente par une série de réactions plus rapides. Manip : catalyse homogène de la dismutation de l'eau oxygénée par les ions Fer (III). Définition de la **catalyse homogène** : le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase. C'était notre cas. **Catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs. Exemple : sur diapo, les gaz nocifs des pots d'échappement des voitures est transformé en gaz non nocifs pour l'homme. **Catalyse enzymatique**. Enzyme : macromolécule organique. Spécificité du mécanisme de la catalyse enzymatique : mécanisme clef serrure. Exemple du découpage de l'amidon : réaction rapide à 100 degrés ou à température du corps humain catalysée par l'enzyme amylase. Beaucoup de réactions ayant lieu dans le corps humain sont catalysées par des enzymes.

En TP, on peut voir comment suivre la cinétique d'une réaction.

III) Suivi cinétique. On veut tracer l'avancement en fonction au cours du temps pour déterminer le temps de demi-réaction. 1) Méthodes physiques. On remonte à une concentration avec une grandeur macroscopique. Par exemple, l'absorbance avec la loi de Beer-Lambert. Ici, $A \propto [\text{I}_2]$ Manip : on a repéré la longueur d'onde maximale d'absorption. On a réalisé le blanc avec le solvant. Pendant que ça tourne, on présente les autres méthodes physique : conductimétrie, manométrie. On montre la courbe préparée : avec/sans catalyse, on a le même avancement final. On repère les temps de demi-réaction.

Ouverture : on veut utiliser des catalyseurs pur éviter de chauffer chimie verte.

3.4 Questions perso

On a le droit de sortir les diapos pendant les questions ?

Questions

- Raison particulière de n'avoir choisi que des réactions de chimie inorganique, c'est volontaire ?
- Une estérification c'est une réaction totale ? Non, l'acétalisation et l'estérification sont à peu près les seules réactions organiques à l'équilibre thermodynamique.

- Est-ce qu'une grande constante de réaction implique une réaction totale ? Non, il faut comparer au quotient de réaction. Sinon il peut y avoir blocage cinétique (diamant et graphite). Il faut qu'il y ait contrôle thermodynamique.
- Réaction à l'intérieur d'un airbag ? Production de diazote.
- Structure de Lewis du peroxodisulfate ? Mécanisme de la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$? En utilisant une forme mésomère du peroxodisulfate où un soufre respecte la règle de l'octet.
- Structure de Lewis du peroxodisulfate ? Mécanisme de la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$? En utilisant une forme mésomère du peroxodisulfate où un soufre respecte la règle de l'octet.
- Vous avez oublié de définir le terme de cinétique, comment faire pour la trace écrite de l'élève ? On rebondit sur ce qui vient d'être fait et on l'insère ici.
- Qu'est-ce qui caractérise plus finement la vitesse de réaction ? La vitesse volumique de réaction. Si elle admet un ordre, ses ordres partiels et la constante de vitesse.
- Quelle est la nouvelle grandeur des programmes de terminale S ? Vitesse d'apparition, disparition.
- Quand on trace des graphes $E_p(CR)$ pour différentes réactions, est-ce que c'est la même abscisse ? Non, mais on normalise la C.R. pour mieux les comparer. Ce qui nous intéresse ce sont les énergies.
- Est-ce qu'on aurait pu chauffer la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ pour augmenter la visibilité de l'influence de la température ? Il aurait fallu se mettre sous hotte à cause des vapeurs de diiode.
- Caractérisation de l'efficacité d'un catalyseur ? TON et TOF ? Turnover number : nombre de fois qu'un catalyseur peut être utilisée pour un cycle catalytique. Turnover frequency : nombre de cycles par seconde. Pourquoi un catalyseur aurait une durée de vie alors qu'il est régénéré ? Dégradation de l'état de surface, réactions parasites.
- Sémantiquement, la catalyse est soit homogène soit hétérogène. Pourquoi sépare-t-on la catalyse enzymatique ?
- **Valeur de la République** : Si vous remarquez qu'un élève est isolé, que faites-vous ? On demande aux collègues si c'est que dans notre cours. En parler au professeur principal.

Commentaires

- Indiquer les quantités de réactif introduites dans les expériences. Notamment parce que la vitesse dépend de la concentration.
- On aurait pu montrer les résultats du suivi cinétique pendant.
- Ça tourne que sur du rédox alors que le programme demande un suivi sur CCM d'une synthèse organique (esterification de l'acétate de benzyle). Dans le florilège, suivi tert-butyle par conductimétrie, on a l'influence du solvant.
- Parler de l'influence du solvant.
- Faire attention aux erreurs des manuels scolaires.
- Apprécier de faire référence au programme de STL, sur les coordonnées réactionnelles, en question.
- écrire la réaction au tableau avant de la faire.

Erythrosine B L'érythrosine B est un colorant azoïque (groupe azo $\text{N}=\text{N}$ qui relie deux noyaux benzéniques) utilisé pour colorer les aliments et les vêtements (parce que tout le monde sait que c'est la même chose). C'est le colorant E127. On note qu'il est toxique par ingestion et qu'il peut avoir divers effets sur la santé.

Réaction d'intérêt On remarque aussi que l'érythrosine B absorbe dans le domaine du visible (colorant de couleur rose). La longueur d'onde correspondante est $\lambda = 528 \text{ nm}$. *Ce sont des transitions $\pi - \pi^*$ du système conjugué.* On s'intéresse ici à la réaction des ions hypochlorite sur l'érythrosine B (noté E127). On note cette réaction : $\text{ClO}^- + \text{E127} \rightarrow \text{E127F}$. *La réaction est une addition nucléophile 1,6 de l'hypochlorite ClO^- sur l'érythrosine B pour former l'énolate correspondant (forme de F de l'érythrosine, noté E127F). Il y a rupture d'une partie de la conjugaison dans le système π . On a alors augmentation de l'écart entre la HO et la BV ce qui est à l'origine du déplacement de la longueur d'onde d'absorption de la forme F vers l'UV. On a donc expérimentalement une décoloration progressive de la solution d'érythrosine B.*

Tableau d'avancement  Hachette p239

	E127	ClO ⁻	E127F
$x = 0$	x_0	excès	0
$x(t)$	$x_0 - x(t)$	excès	$x(t)$
x_{max}	$x_0 - x_{max} = 0$	excès	x_{max}

3.5 Suivi cinétique de l'évolution d'un système chimique

Spectre d'absorption de E127 On constate l'érythrosine B absorbe dans le visible. On peut donc utiliser la spectrophotométrie UV-visible et la loi de Beer-Lambert pour remonter à la concentration de E127. On considère que seul E127 (en particulier pas E127 F) absorbe à la longueur d'onde considérée. $A = \epsilon \ell c$, on a donc un lien direct entre la concentration de E127 et l'absorbance :

$$A(t) = \epsilon \ell \frac{x_0 - x(t)}{V_{tot}} \quad (5)$$

Manip du suivi cinétique de l'érythrosine B

🔗 Gruber p131.

Préparation Demander du NaOH pour neutraliser l'eau de Javel avant de la jeter. Réaliser le spectre d'absorbance, noter la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{max} \approx 527\text{nm}$, coefficient d'absorption molaire. Doser de l'eau de Javel.

Préparation : dosage de l'eau de Javel Dosage des ions hypochlorites (eau de javel). Titrage indirect. Ajoute I⁻ en excès pour former du IO₃⁻. Ensuite, ce place en milieu acide pour avoir du diiode I₂. Titre le diode avec du thiosulfate de sodium (gants). (jeter que une fois neutralisé). Empois d'amidon si nécessaire (complexe amidon-iodure de couleur bleue intense)

Présentation On fait un suivi cinétique par spectrophotométrie. Placer une autre cuve sur la table pour suivre la décoloration à l'oeil aussi. On trace $c(t)$. Ne pas oublier d'enlever la cuve du spectrophotomètre à la fin du suivi !

Mais comment évaluer la vitesse d'une réaction avec une courbe comme celle-ci ? On introduit une nouvelle notion.

Définition : temps de demi-réaction Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que l'avancement de la réaction soit égal à la moitié de l'avancement final. $n(t_{1/2}) = n_0/2$. On le détermine facilement graphiquement. Attention, ce n'est pas la moitié du temps total de la réaction !

Notion de fin de réaction Pour certaines expériences, on n'atteindra d'ailleurs jamais rigoureusement l'avancement final : il faudrait attendre un temps infini. Par convention, on dit que la réaction est finie lorsque $t = 7t_{1/2}$, par exemple.

Importance de fixer la température On le verra plus tard.

Méthodes physiques Les méthodes physiques nécessitent une grandeur physique qui varie de manière appréciable entre l'état initial et l'état final, qui peut se relier simplement aux concentrations. De plus, le temps de mesure doit être court devant le temps d'évolution du système. On doit avoir la séparation des échelles :

$$t_{\text{mesure}} \ll t_{1/2} \ll t_{\text{tot, suivi}}$$

On peut mesurer : pression (manométrie), volume (dilatométrie), électrique (conductimétrie, potentiométrie), optique (spectrophotométrie, réfractométrie, polarimétrie pour des stéréoisomères). Les avantages sont : la rapidité de mesure, la mesure *insitu* (dans le milieu réactionnel, pas besoin de prélever un échantillon), la mesure ne change pas le système étudié (non destructif). Les limites sont : mesure indirecte (nécessite étalonnage, modèle physique), susceptibles à des grandes erreurs à cause d'une réaction parasite.

La bouteille bleue

🔗 JFLM 1 p265, Sarrazin.

Solution La solution témoin est un mélange de potasse (KOH, 0.5g), glucose (0.5g), eau (25mL) et solution de bleu de méthylène jusqu'à coloration soutenue puis décoloration. On fait une solution témoin, une qui sera froide, une chaude et une plus concentrée. Faire un schéma et donner les concentrations à l'oral.

Le glucose 📖 📖 Flinn sci Le glucose est un sucre. Il possède 5 fonctions alcool et 1 fonction aldéhyde. En milieu basique, la fonction aldéhyde CHO peut s'oxyder en fonction carboxylique COOH pour former l'acide gluconique.

Les sucres possédant une fonction aldéhyde sont des sucres réducteurs. *Un test pour les sucres est la réaction de Tollens ou test du miroir d'argent qui est l'oxydation de CHO par Ag^+ en COOH et Ag(s)), qui caractérise des aldéhydes. Réactif de Benedict.*

Bleu de méthylène Le bleu de méthylène est un indicateur rédox : il est bleu dans sa forme oxydée et incolore dans sa forme réduite. *Projeter la réaction.*

Réaction d'intérêt Le glucose réduit le bleu de méthylène en milieu basique, d'où la décoloration (plutôt lente). En agitant le tube à essai/flacon, le dioxygène de l'air, dissous par agitation, oxyde (plutôt rapidement) le bleu de méthylène qui reprend sa coloration bleue. *Pour montrer que c'est bien O_2 , qui bleuit la solution, on pourrait enrichir ou appauvrir le gaz du contenant en O_2 . On donne les équations, équilibrées en milieu basique. Projeter sur diapo.*

Facteurs cinétiques On montre l'influence de la température en trempant des tubes à essais dans l'eau chaude ou un bain eau-glace avant d'agiter. *On peut répéter la manip plusieurs fois et si besoin, ouvrir le flacon pour recharger l'air en O_2 .*

Bonus : précautions de sécurité Potassium hydroxide is a corrosive solid ; it is especially dangerous to eyes and may blister and burn skin. Avoid contact with eyes and skin and clean up all spills immediately. Methylene blue solution is slightly toxic by ingestion.

Bonus : loi de vitesse Expérimentalement, la loi de vitesse est d'ordre global 3 et d'ordres partiels 1 en les réactifs $v = k[\text{glucose}][\text{OH}^-][\text{BM}^+]$

Bonus : produits alternatifs, version chimie verte  *Greening the Blue Bottle*, Wellman, Noble, (2003). Wellman and Noble proposed a new formulation for the Blue Bottle experiment, vitamin C is used instead of glucose, while methylene blue and oxygen are still used. Instead of half-molar KOH (corrosive), the solution has a pH of 3. Copper is added as a catalyst for the reoxidation of leucomethylene blue to methylene blue. These modifications give an experiment that generates a smaller amount of waste that is less corrosive and easier to neutralize, and therefore is an example of green chemistry modification. De plus, on pourrait utiliser de la soude (hydroxyde de sodium NaOH) au lieu de la potasse KOH.