

Thème : Lois et modèles
Partie : Temps et évolution chimique.
Activités-Cours 2 : Cinétique et catalyse

I. Qu'est-ce qu'une transformation lente ?

1. La qualification lente ou rapide dépend de la technique de mesure utilisée.

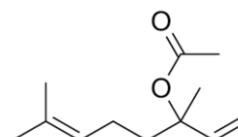
Instrument de mesure	Durée de la mesure
Œil	1 s
Conductimètre	0,1 s
pH-mètre	Quelques secondes

Si la grandeur mesurée ne change pas de façon significative pendant la durée de la mesure, on qualifie la réaction de lente.

2. Exemples de transformations chimiques observées à l'œil.

Ranger dans la colonne correspondante les transformations chimiques suivantes :

- Synthèse d'un ester tel que l'acétate de linalyle (odeur de lavande)
- Décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂) en dioxygène et en eau
- Combustion du méthane. CH₄
- Réaction entre l'acide chlorhydrique (H₃O⁺ + Cl⁻) et la soude (Na⁺ + HO⁻)



Réactions rapides	Réactions lentes

II. Influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction.

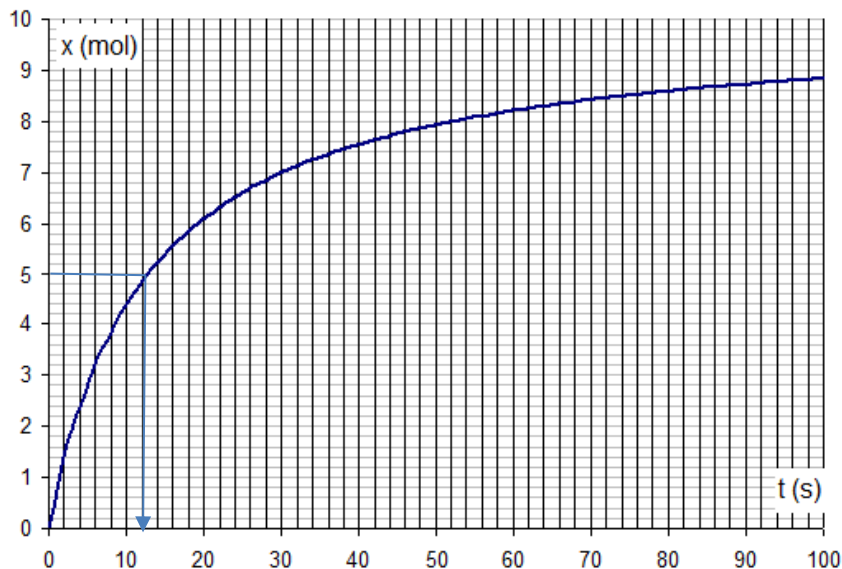
La mise en évidence expérimentale de l'influence des facteurs cinétiques aura été réalisée en TP.

III. Evolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction.

Evolution d'une quantité de matière au cours du temps.

L'avancement final de cette réaction est égal à $x_f = 10,0$ mol.

- A partir de l'étude du graphique suivant, décrire l'évolution de la quantité de matière produite au cours du temps.
La quantité de matière augmente au cours du temps.
La vitesse de formation du produit diminue au cours du temps.
- Proposer une définition du temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$.
Le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement finale $\frac{x_f}{2}$
- Calculer la valeur du temps de demi-réaction de la transformation chimique.
On a $x_f = 10,0$ mol, alors $\frac{x_f}{2} = 2,00$ mol ce qui correspond sur la graphique à $t_{1/2} = 12$ s.



2. La concentration des réactifs et la température sont des facteurs cinétiques.

Sujet bac Antilles Septembre 2005 (extraits).

Afin de synthétiser l'éthanoate de menthyle, on introduit dans un erlenmeyer maintenu dans la glace :

- 0,10 mol d'acide carboxylique précédent
- 0,10 mol de menthol
- quelques gouttes d'acide sulfurique concentré

On répartit de façon égale le mélange dans 10 tubes à essais que l'on surmonte d'un réfrigérant à air. On plonge simultanément les 10 tubes dans un bain marie thermostaté à 70°C et on déclenche le chronomètre.

À intervalles de temps réguliers, on place un tube à essai dans un bain d'eau glacée et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) en présence d'un indicateur coloré approprié.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière d'ester formée en fonction du temps ($n_{\text{ester formé}} = f(t)$) donnée en ANNEXE graphique A :

2.1. A partir des temps de demi-réaction, comparer les vitesses de réaction dans les conditions expérimentales.

Pour aller plus loin :

La vitesse a pour expression $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ (mol.s⁻¹.L⁻¹)

$\frac{dx}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe en un point.

2.2. Comment évaluer graphiquement la vitesse de la réaction ?

2.3. Comparer les vitesses v_1 (à $t = t_1$) et v_2 (à $t = t_2$) et justifier l'évolution de la valeur de la vitesse de la réaction au cours du temps.

1. Par définition la vitesse volumique de la réaction à l'instant t est: $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)_t$

où V est le volume du mélange réactionnel (V est constant) et x l'avancement.

D'après l'équation $n_{\text{ester formé}}(t) = x(t)$, donc $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d n_{\text{ester formé}}}{dt}\right)_t$.

Le terme $\left(\frac{d n_{\text{ester formé}}}{dt}\right)_t$ est égal au coefficient directeur de la tangente au graphe $n_{\text{ester formé}}(t)$ à la date t .

Ainsi pour évaluer (= calculer) la vitesse volumique de réaction, on calcule la valeur du coefficient directeur de la tangente, puis on le multiplie par $1/V$.

2. On a $t_2 > t_1$, et $\left(\frac{d n_{\text{ester formé}}}{dt}\right)_{t_1} > \left(\frac{d n_{\text{ester formé}}}{dt}\right)_{t_2}$ donc $v_1 > v_2$.

La valeur de la vitesse volumique de la réaction diminue au cours du temps à cause du facteur cinétique "concentration des réactifs" qui diminue au cours du temps.

INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :

On réalise 3 autres expériences de façon analogue à l'expérience n°1 mais en faisant varier les conditions expérimentales (température, quantité de matière initiale des réactifs) suivant le tableau ci-dessous :

Quantité de matière (en mol)	Expérience n°1	Expérience n°2	Expérience n°3
Acide carboxylique	0,10	0,10	0,20
Menthol	0,10	0,10	0,10
Température (°C)	70	20	70

On trace à nouveau les courbes $n_{\text{ester formé}} = f(t)$ et on obtient les allures données en ci-dessous.

3. Attribuer, en justifiant votre réponse, les courbes a, b et c aux conditions expérimentales 1, 2 et 3. Conclure.

• En comparant les 3 graphes, on observe que deux présentent une tangente horizontale (a et b) à la courbe pour t élevé. Donc les réactions sont terminées (équilibre atteint). Le graphe c ne présente pas de tangente horizontale: la réaction n'est pas terminée.

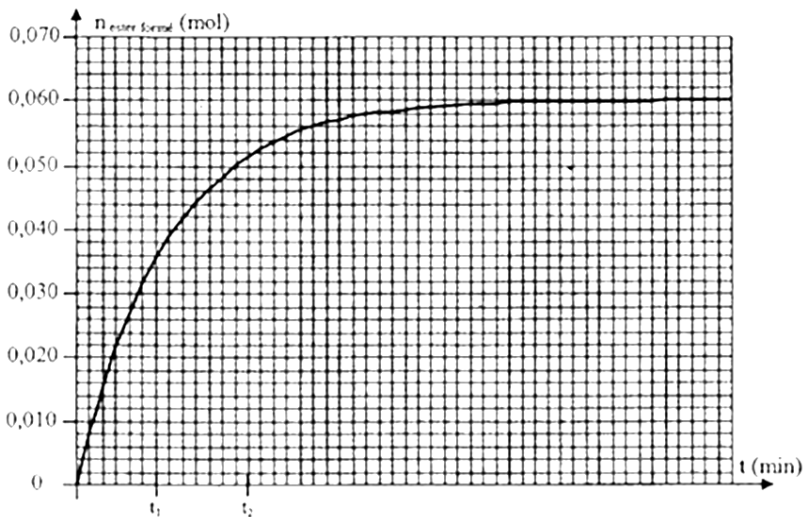
• Les expériences n°1 et n°2 ont les mêmes quantités initiales de réactifs donc les mêmes concentrations initiales mais la température est plus grande dans l'expérience n°1 que dans l'expérience n°2. La température est un facteur cinétique: l'équilibre (identique pour les expériences n°1 et n°2) est atteint plus rapidement pour l'expérience n°1 que pour l'expérience n°2. On peut donc attribuer:

graphe c \Leftrightarrow expérience n°2
 graphe b \Leftrightarrow expérience n°1

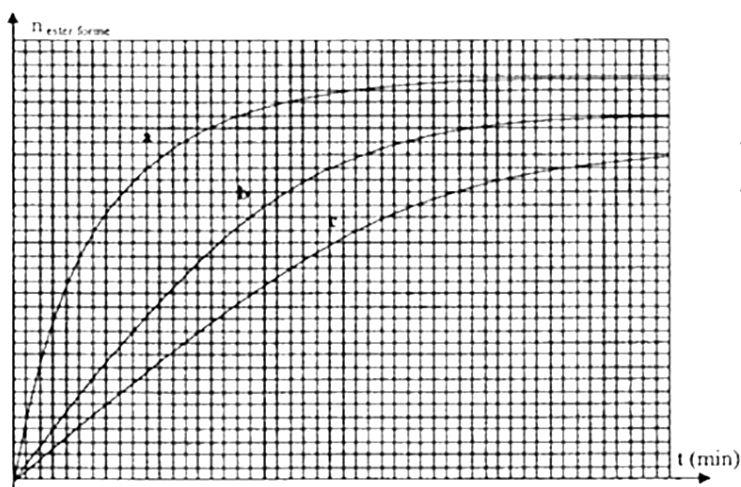
• Les expériences n°1 et n°3 se font à la même température (70°C) mais les quantités initiales de réactifs sont différentes pour l'acide carboxylique (identiques pour le menthol). La quantité d'ester formée est donc plus grande pour l'expérience n°3 que pour l'expérience n°1.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique. La vitesse initiale de la réaction (et donc le coefficient directeur de la tangente à la courbe à l'origine) est donc plus grand pour l'expérience n°3 que pour l'expérience n°1. On peut donc attribuer:

graphe a \Leftrightarrow expérience n°3
 graphe b \Leftrightarrow expérience n°1



Graphique A



Graphique B

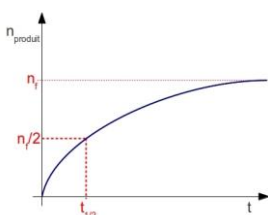
Influence de la concentration des réactifs et le température.

Une transformation chimique est d'autant plus rapide que la concentration des réactifs est élevée.

Applications au laboratoire.

- Dans une transformation chimique, l'emploi au moins d'un réactif en excès entraîne :
 - o Une augmentation de la vitesse de réaction.
 - o Une augmentation de l'avancement final (aspect non cinétique).
- La dilution : en diminuant la concentration des réactifs, on peut ralentir ou stopper une réaction.

Remarque : si l'on verse de l'eau froide dans un milieu réactionnel, on fait intervenir les deux facteurs cinétiques (trempe + dilution).
- La diminution de la concentration des réactifs due à leur transformation en produits lors d'une transformation chimique, entraîne une diminution de la vitesse de réaction.



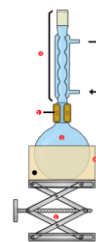
2.2. Interprétation microscopique.

Plus la quantité de réactifs est élevée par unité de volume, plus les molécules sont proches les unes des autres, plus la probabilité de collisions efficaces augmente.

Une transformation chimique est d'autant plus rapide que la température des réactifs est élevée.

1.1. Illustrations dans la vie courante :

-
- Congélation (diminution la vitesse de développement des microorganismes).
- Autocuiseur (accélère la cuisson)



1.2. Applications au laboratoire :

- Trempe : trempage dans un bain d'eau glacée (stoppe la réaction)
- Chauffage (accélère la réaction). Ex : Chauffage à reflux.

1.3. Interprétation microscopique.

Une élévation de température entraîne une augmentation de l'agitation moléculaire. La probabilité de chocs efficaces entre molécules augmente.

3. Nature du solvant.

La nature du solvant influe sur la vitesse de réaction. La polarité (polaire ou apolaire) du solvant peut influencer sur la vitesse de réaction. L'aptitude du solvant à créer des liaisons hydrogène (protique ou aprotique) peut également influencer sur la vitesse de réaction.

3.1. Caractéristique d'un solvant.

Un solvant se caractérise par plusieurs grandeurs physiques dont en particulier sa constante diélectrique ϵ_r qui donne l'aptitude de la molécule de solvant à se polariser sous l'action d'un champ électrique créé par une autre molécule.

Constante diélectrique ϵ_r à 25°C	éthanol	eau
	24,3	78,5

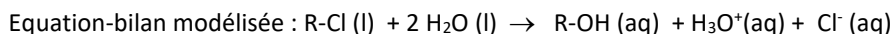
3.2. Les solvants les plus utilisés au laboratoire.

- Les solvants apolaires.
 - o Hexane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 - o Cyclohexane C_6H_{12}
- Les solvants polaires-apatiques.
 - o Acétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
 - o Dichlorométhane CH_2Cl_2
- Les solvants polaires-protiques.
 - o Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
 - o Eau H_2O

Hors Programme

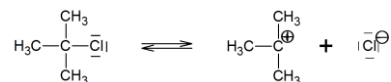
3.3. Un exemple d'influence du solvant sur la cinétique d'une transformation.

On étudie la synthèse du 2-méthylpropan-2-ol par hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un solvant eau/éthanol. (Réaction vue en TP).



La cinétique d'une transformation est toujours imposée par l'étape la plus lente, on dit que c'est l'étape cinétiquement déterminante.

Dans cette transformation, il s'agit de l'étape suivante :



Un solvant polaire favorisera la formation et la séparation des charges, tandis qu'un solvant apolaire favorisera la disparition des charges.

L'utilisation d'un mélange eau/éthanol contenant majoritairement de l'éthanol favorisera-t-il la cinétique de la réaction ?

La constante diélectrique de l'éthanol est plus faible que celle de l'eau, l'éthanol est un solvant moins polaire que l'eau. Il ne favorisera pas la formation et la séparation des charges.

L'étape cinétiquement déterminante n'est pas favorisée.

La réaction sera plus lente par rapport à une transformation réalisée avec un mélange contenant majoritairement de l'eau.

IV. La catalyse. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.

1. Définitions.

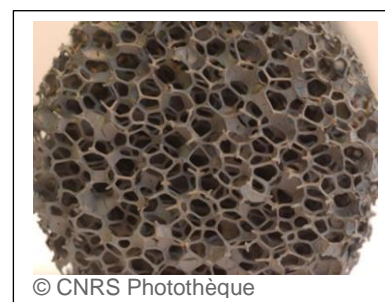
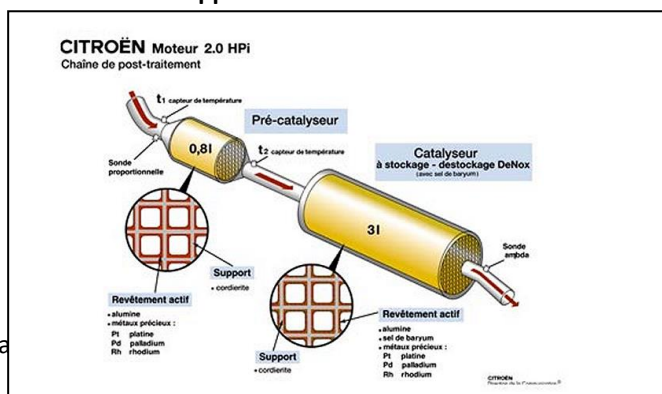
Catalyse homogène : réactifs et catalyseur dans la même phase (solide/liquide/gazeuse)

Catalyse hétérogène : réactifs et catalyseur dans des phases différentes.

2. Homogène vs hétérogène.

	Homogène	Hétérogène
Exemples	Acides (H ₃ O ⁺) et bases (HO ⁻) Enzymes	Métaux de transition (Zn, Cu, Pt, Fe...) Zéolites (minéral microporeux appartenant au groupe des silicates)
Avantages	Bon contact réactifs/catalyseur-efficace-sélectif-conditions douces	Facilité de séparation et de recyclage du catalyseur.
Désavantages	Séparation difficile (par distillation avec risque de dégradation du catalyseur)	Réactivité limitée à la surface exposée du catalyseur. Pour augmenter la surface, les métaux sont vaporisés sur des supports peu coûteux.

3. Applications industrielles.



Mousse de catalyseurs utilisée dans les pots catalytiques.

La catalyse hétérogène s'applique également à l'industrie de l'automobile.

Pour lutter efficacement contre la pollution atmosphérique, les voitures sont aujourd'hui équipées de pots catalytiques.

En effet, les voitures à essence contribuent à la pollution de l'air car le moteur ne réalise pas une combustion parfaite du mélange air-essence. Le moteur produit ainsi de l'eau H_2O , du dioxyde de carbone CO_2 mais aussi des gaz nocifs tels que du monoxyde de carbone CO , des hydrocarbures et des oxydes d'azote NO_x .

Pour remédier à ces émissions polluantes, un mélange de catalyseurs solides, composé de palladium Pd , de platine Pt et de rhodium Rh , est ajouté sur le trajet de ces gaz, c'est-à-dire dans le pot d'échappement. Les gaz nocifs sont ainsi réduits ou oxydés, selon les cas, en gaz inoffensifs (H_2O , CO_2 , N_2).

Expliquer en quelques lignes, l'intérêt de l'utilisation d'une mousse de catalyseurs.

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs hétérogènes (catalyseur solide et réactifs gazeux).

La catalyse hétérogène est d'autant plus efficace que la surface de contact du catalyseur est élevée.

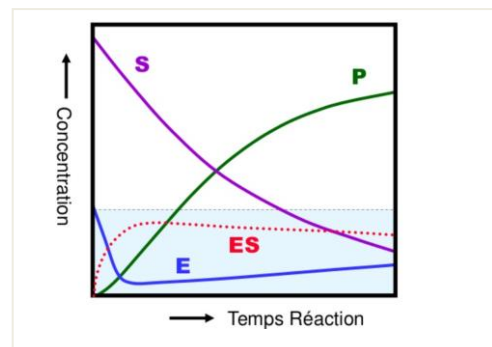
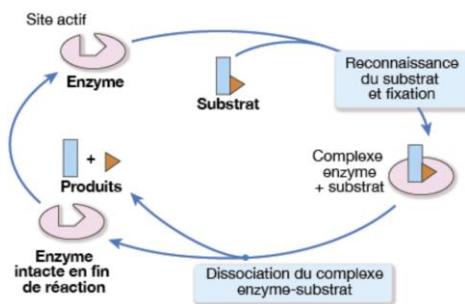
La mousse a une surface beaucoup plus élevée qu'une plaque de métal et donc permet une catalyse plus efficace.

4. Catalyse enzymatique. Etude de l'uréase. Bac Métropole 2013.

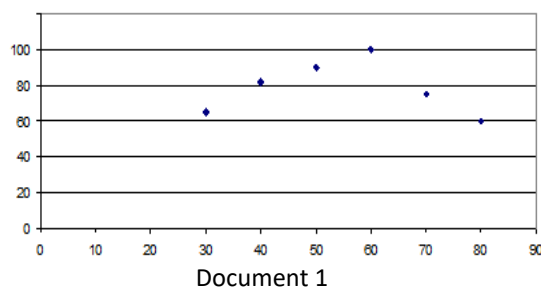
L'uréase est une enzyme découverte par J-B Sumner en 1926. Elle joue un rôle important au sein des organismes vivants dans la décomposition d'une molécule organique, l'urée.

La catalyse enzymatique consiste en la formation d'un complexe entre l'enzyme, noté E et le réactif ou substrat, noté S.

La transformation catalysée peut s'écrire : $\text{E} + \text{S}$

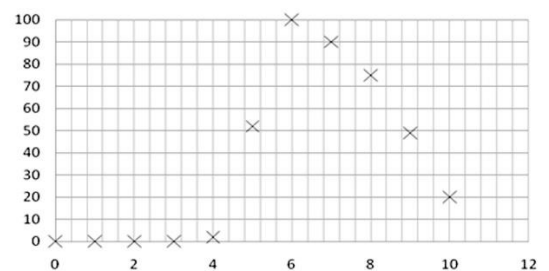


Activité relative (en pourcentage) de l'uréase en fonction de la température



Document 1

Activité relative (en pourcentage) de l'uréase en fonction du pH à une température de 30°C.

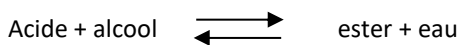


Document 2

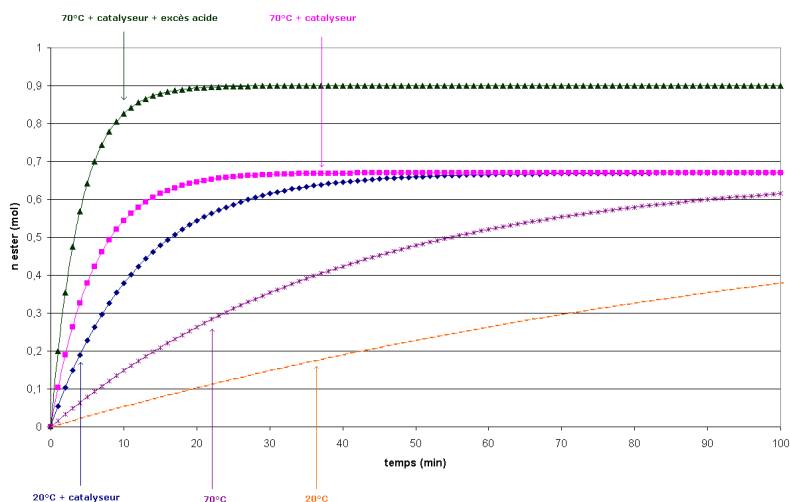
- Quelle est en général l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction chimique ?
La température, en général, augmente la vitesse de réaction.
- Décrire l'influence de la température sur la cinétique de la réaction catalysée par l'uréase.
L'activité de l'uréase est maximale pour une température de 60°C, mais est plus faible pour des températures inférieures ou supérieures à cette température.
- Interpréter le document 2.
Le document 2 montre l'influence du pH du milieu sur l'activité de l'uréase.

On constate que l'activité est maximale pour un pH proche de 6.
L'activité dépend donc du pH du milieu et est maximale pour un pH proche de celui du milieu biologique.

V. Analyse de l'évolution d'une réaction chimique dans des conditions expérimentales différentes.



Il s'agit d'une réaction d'estérification.
Cette réaction est lente. Il faut plusieurs heures pour qu'une quantité appréciable d'ester soit formée.
Cette réaction est limitée, c'est-à-dire que l'on n'obtient jamais la quantité maximale de produit, car une réaction inverse (hydrolyse dans ce cas) tend à reformer les réactifs.



Méthode : il faut choisir les expériences témoins adaptées pour effectuer l'étude de l'influence des différentes conditions expérimentales. Il faut également choisir un critère pour quantifier la vitesse de réaction ($t_{1/2}$ ou pente de la tangente à l'origine)

Témoin n°1 : Expérience à 20°C Critère : $t_{1/2}$

La valeur de l'avancement final est égal à $x_f = 0,67 \text{ mol}$ soit $\frac{x_f}{2} \approx 0,335 \text{ mol}$

La valeur du temps de demi réaction pour l'expérience témoin n°1 est égale à $t_{1/2} = 85 \text{ min}$.

Comparaisons :

- Expérience 20°C ($t_{1/2} = 85 \text{ min}$).et Expérience 70°C ($t_{1/2} = 27 \text{ min}$) : la température augmente la vitesse de réaction.
- Expérience 20°C ($t_{1/2} = 85 \text{ min}$).et Expérience (20°C + catalyseur) ($t_{1/2} = 9 \text{ min}$) : Un catalyseur augmente la vitesse de réaction.

Dans un deuxième temps il faut choisir une nouvelle expérience témoin et un critère pour étudier la vitesse de réaction ($t_{1/2}$ ou pente de la tangente à l'origine)

Témoin n°2 : Expérience à 70°C Critère : $t_{1/2}$

La valeur de l'avancement final est égal à $x_f = 0,67 \text{ mol}$ soit $\frac{x_f}{2} \approx 0,335 \text{ mol}$

La valeur du temps de demi réaction pour l'expérience témoin n°2 est égale à $t_{1/2} = 27 \text{ min}$.

Expérience 70°C ($t_{1/2} = 27 \text{ min}$).et Expérience (70°C + catalyseur) ($t_{1/2} = 4 \text{ min}$). Un catalyseur augmente la vitesse de réaction.

Témoin n°3 : Expérience (70°C + catalyseur) Critère : $t_{1/2}$

Expérience 70°C ($t_{1/2} = 27 \text{ min}$).et Expérience (70°C + catalyseur + excès d'un réactif) ($t_{1/2} = 2 \text{ min}$).

On constate que la présence d'un excès de l'un des réactifs (acide) a deux influences :

- Une modification cinétique de la réaction. La vitesse augmente en présence d'un excès d'un réactif.
- Une modification thermodynamique. L'avancement final augmente. $x_f = 0,9 \text{ mol}$.