Chapitre B3. Évolution temporelle en chimie : cinétique

Activité 1 : Réaction rapides ou lentes ?…

.....

▶ **Expérience n°1 : Transformation entre les ions permanganate et les ions fer (II) en milieu acide**

Dans un bécher on introduit à l'aide d'une éprouvette environ 10 mL d'une solution acidifiée de sel de Mohr (contenant des ions Fe^{2+}). Ajouter progressivement à l'aide d'une pipette graduée environ 2 mL de solution de permanganate de potassium. Agiter légèrement et observer.
On donne l'équation de la réaction :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5Fe^{2+}{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5Fe^{3+}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(\ell)}$$

1. Quelle observation permet d'affirmer qu'une transformation chimique s'est bien produite ?
2. Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous parait : ❒ instantanée ou rapide
   ❒ lente ou très lente

▶ **Expérience n°2 : Réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure en milieu acide**

Dans un bécher introduire à l'aide d'une éprouvette environ 10 mL d'une solution acidifiée d'iodure de potassium. Ajouter avec une éprouvette environ 5 mL d'une solution d'eau oxygénée diluée. Agiter légèrement et observer.
On donne l'équation de la réaction :

$$2\ I^-{}_{(aq)} + 2\ H^+{}_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(\ell)} + I_{2\ (aq)}$$

1. Quelle observation permet d'affirmer qu'une transformation chimique s'est bien produite ? Identifier la (ou les) espèces chimiques concernée(s).
2. Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous parait : ❒ instantanée ou rapide
   ❒ lente ou très lente

Conclusion

a- Quel critère permet de distinguer à l'œil nu, une réaction rapide d'une réaction lente ?
b- Quelle notion vous paraitrait pertinente pour comparer la rapidité (ou la lenteur) avec laquelle se font les transformations ?

Activité 2 : Pour suivre l'avancement, suivons l'absorbance…

.....

A. Principe de l'étude expérimentale

On étudie la cinétique de la **réaction lente** entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure, dont l'équation est :

$$2\ I^-{}_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow I_{2\ (aq)} + 2\ SO_4^{2-}\ (aq)$$

Pour étudier cette cinétique, on suit l'évolution de l'absorbance A du mélange au cours du temps.

1. Pourquoi est-il possible de suivre l'évolution de la transformation avec cette méthode ?
2. Comment doit évoluer l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps ?
3. Rappeler la loi permettant de déterminer la concentration en diiode $[I_2]$ à partir de la mesure de l'absorbance.

B. Protocole

- Relier la sortie du spectrophotomètre à l'entrée EA1 de la carte d'acquisition en veillant aux branchements. La tension mesurée en volt correspond à la valeur de l'absorbance. Ajouter un multimètre (utilisé en voltmètre) pour visualiser la même tension en temps réel.
- Réglages du logiciel "Mesures électriques" : calibre +5/- 5V – Durée d'acquisition : 1200 s – Mesure toutes les 1 s – Déclenchement manuel
- Vérifier que le filtre est glissé dans le colorimètre pour mesurer l'absorbance à 440 nm.
- Faire l'étalonnage du colorimètre à l'aide d'un "blanc" : on met une cuve contenant de l'eau distillée et on ajuste la valeur de l'absorbance à 0,0.
- Une fois l'étalonnage réalisée, préparer une cuve vide et se préparer à faire le mélange.
- Mélanger dans un bécher :
  - 5,0 mL de solution (K^++I^-) de concentration en soluté apporté 0,50 mol.L^{-1} prélevés à la pipette jaugée
  - 5,0 mL d'eau prélevée à la pipette jaugée (utiliser la même pipette).
- Pour que la transformation lors du mélange (à la date t=0s) ait lieu, préparer dans une éprouvette graduée :
  - 20,0 mL de solution (2 K^++ $S_2O_8^{2-}$) de concentration en soluté apporté 0,010 mol.L^{-1}
- Démarrer l'acquisition au moment du mélange. Homogénéiser puis sans tarder, prélever à la pipette un peu du mélange pour le mettre dans la cuve puis placer celle-ci dans le colorimètre. Vérifier que l'absorbance augmente.

Pendant la mesure, faire l'étude théorique…

Activité 2, C. Étude théorique

Données :

- Couples oxydant/réducteur : $S_2O_8^{2-}$ / SO_4^{2-} I_2 / I^-
- On note V le volume total de la solution.

1. Comment à partir de la mesure de l'absorbance peut-on calculer la concentration en diiode $[I_2]$? Rappeler le nom et l'expression de la loi qui relie ces deux grandeurs.

2. Établir le tableau descriptif de l'évolution du système (on suppose la transformation totale) :

		$2\ I^-_{(aq)}$	$+\ S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$I_{2(aq)}$ +	$2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
		quantités en mol				
EI	x=0					
État intermédiaire	x					
EF	$x=x_{max}$					

3. Déterminer le réactif limitant puis la valeur de x_{max}.

4. Calculer la valeur théorique (notée $[I_2]_{max}$) de la concentration en diiode à la fin de la transformation.

5. Déterminer la relation littérale entre $[I_2]$ et x puis la relation littérale entre l'absorbance A et x.

6. En observant à l'écran l'évolution de l'absorbance, représenter l'allure de la courbe représentant x en fonction du temps.

Activité 2, D. Exploitation des résultats

Une fois les mesures terminées, transférer les données dans Regressi. Afficher puis imprimer le graphe après accord.

1. La réaction vous apparait-elle terminée à t = 1200 s ? Justifier.

2. Tracer la droite correspondant à l'asymptote de la courbe.

3. À l'aide de la valeur expérimentale de l'absorbance maximale et de la valeur théorique de x_{max}, calculer la constante de proportionnalité entre A et x.

Faire calculer x à Regressi et afficher l'évolution de x en fonction du temps.

4. À l'aide du § 3 du modèle déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

5. A quel instant la vitesse de la réaction vous semble maximale, à quel instant est-elle quasiment nulle ?

6. Quel outil mathématique graphique pourrait donner une idée de la vitesse de la réaction au cours du temps ?

7. Tracer l'allure de la courbe si on renouvelait l'expérience à T = 50 °C. Comment doit évoluer le temps de demi-réaction ? Justifier graphiquement. Vérifier l'accord de votre réponse avec le § 4 du modèle.

8. La réaction sera-t-elle plus ou moins rapide si l'on renouvelait l'expérience avec des solutions initiales diluées ? Justifier.

Activité 3 : Mise en évidence de quelques facteurs cinétiques

Document ***Aspect microscopique d'une transformation chimique***

Lorsque deux entités s'entrechoquent, leurs énergies peuvent être suffisantes pour casser des liaisons et en établir d'autres. Cependant, il n'y a pas forcément modification des liaisons dès qu'il y a choc car il faut certaines conditions bien particulières (orientation des molécules, choc "frontal" ou non....). On distingue donc les chocs dit **efficaces** qui donnent lieu à de nouvelles entités, des chocs inefficaces qui laissent les entités intactes. Selon les transformations, tout choc a un certaine probabilité d'être efficace et cette probabilité dépend de la transformation chimique considérée et des conditions dans lesquelles la transformation a lieu.

1. En utilisant le document ci-dessus, justifier clairement que la température et concentration puissent être des "facteurs cinétiques".
2. Donner un exemple de la vie courante qui illustre le facteur cinétique température.
3. Expliquer pourquoi le facteur cinétique "concentration" a été mis en évidence au cours de l'activité 2.
4. Dans trois béchers de 100 mL identiques, on introduit les volumes précisés dans le tableau :

Bécher n°	**1**	**2**	**3**
Volume de sol. iodure de potassium (mL)	5	10	20
Volume de sol. acide sulfurique (mL)	1	1	1
Volume d'eau (mL)	19	14	4

On verse avec une pipette plastique 2 mL d'eau oxygéné **simultanément** dans les 3 béchers.
Décrire ce que l'on va observer.

Activité 3 - Partie 2 – Un troisième facteur cinétique : le catalyseur

L'eau oxygénée H_2O_2 peut aussi réagir sur elle-même (une telle réaction est une *dismutation*) selon la réaction suivante :

$$2\ H_2O_{2\,(aq)} \rightarrow O_{2\,(g)} + 2\ H_2O_{(\ell)}$$

Dans un petit bécher, on met 10 mL d'une solution d'eau oxygénée.

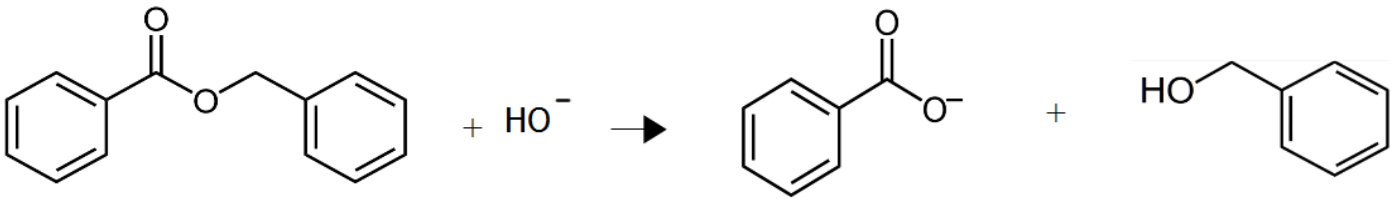
1. Par rapport à l'observation à l'œil nu, cette transformation vous parait : ❒ instantanée ou rapide
   ❒ lente ou très lente
2. Dans 5 béchers, on verse environ 10 mL d'une solution d'eau oxygénée concentrée.

	ajout	observations
Bécher 1	2 gouttes de la solution de chlorure de fer (III).	
Bécher 2	2 gouttes de la solution de sulfate de cuivre (II).	
Bécher 3	1 petit morceau de navet	
Bécher 4	fil de platine	
Bécher 5	mousse de platine	

3. Utiliser vos observations pour identifier les catalyseurs de cette réaction et deux propriétés différentes d'un catalyseur.

<u>Activité 4</u> : Suivi cinétique à partir de l'exploitation d'un chromatogramme

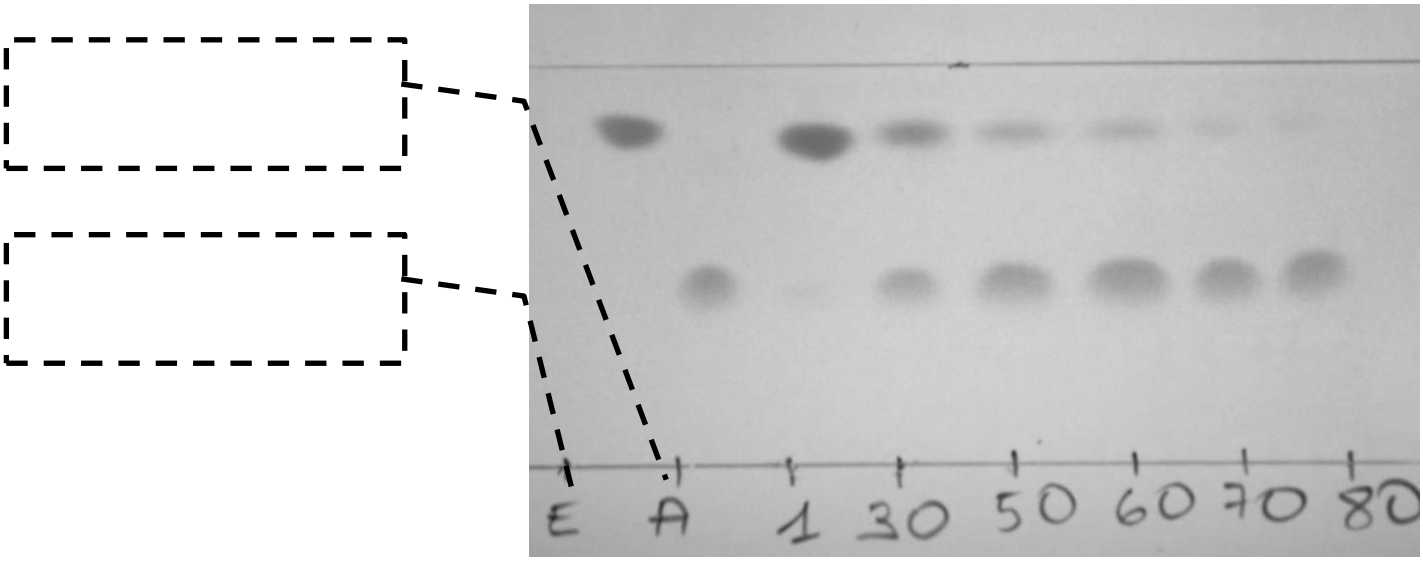
On étudie l'hydrolyse basique du benzoate de benzyle à froid dont l'équation de réaction est :



Ester : benzoate de benzyle | Ion hydroxyde | Ion benzoate | Alcool benzylique

Cette réaction est quasi-totale. La méthode de suivi envisagée est la chromatographie sur couche mince (CCM), certaines espèces chimiques intervenant dans cette réaction pouvant être révélées grâce aux UV.

Aux dates t : 1 min ; 30 min ; 50 min ; 60 min ; 70 min ; 80 min on effectue un prélèvement dans le milieu réactionnel. Chaque prélèvement est ensuite versé dans l'éther diéthylique, puis un dépôt est réalisé sur la plaque chromatographique. Au bout des 80 min on procède à l'élution et la révélation donne le chromatogramme ci-dessous.



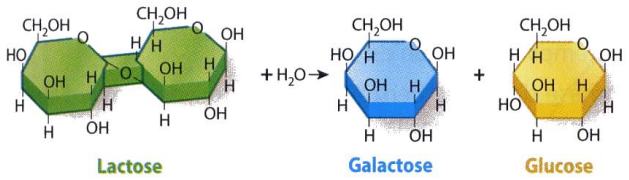
1. À l'aide de l'équation de la réaction, justifier qu'on nomme cette réaction "hydrolyse basique".
2. Les dépôts E et A représentent deux espèces chimiques témoins. Identifier chacune de ces espèces chimiques en remplissant les deux cadres ci-dessus.
3. Quelle espèce chimique a le plus d'affinité avec l'éluant utilisé ?
4. La réaction vous semble-t-elle terminée à t = 80 min ?

Retour sur la nomenclature *: À partir des formules données dans l'équation, entourer les groupes caractéristiques puis nommer les fonctions.*

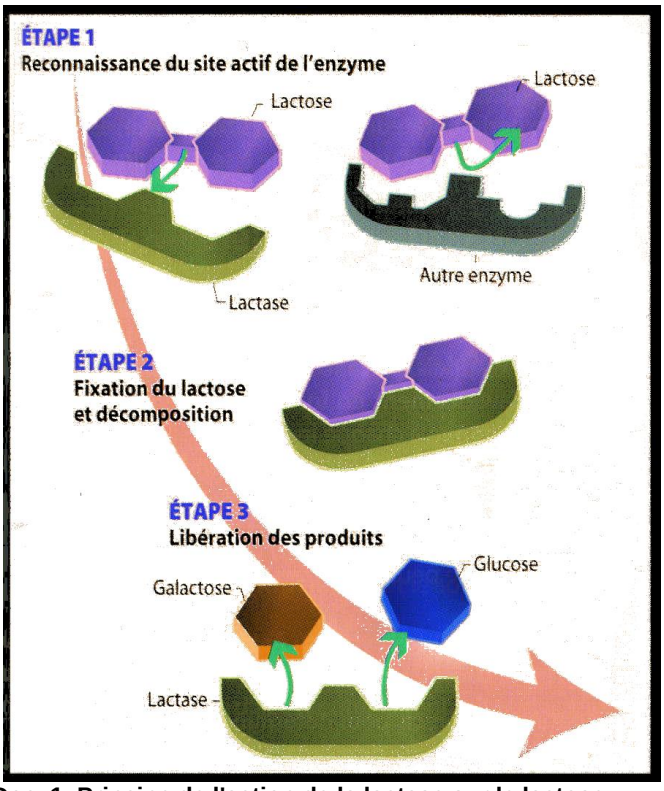
Activité 5 : Une enzyme de l'intestin dans une bouteille de lait

Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces et spécifiques d'une réaction. On se propose ici, sur un exemple, de comprendre comment elles agissent.

La lactase est une enzyme présente dans l'intestin : elle accélère la décomposition du lactose présent dans les produits laitiers pour former du galactose et du glucose.



Pour que la décomposition ait lieu, le lactose doit s'insérer dans un endroit particulier de la lactase dont la géométrie lui correspond de façon spécifique : le site actif **(Doc 1)** Une fois le lactose fixé sur l'enzyme, les interactions entre les deux espèces favorisent la transformation du lactose en glucose et galactose, qui sont finalement libérés.



Doc. 1. Principe de l'action de la lactase sur le lactose

Conditions expérimentales, à $c_{lactose}$ = 1 mmol·L^{-1}	Temps de demi-réaction
En absence de catalyseur	~ 1 mois
En milieu acide (pH = 4)	60 min
En présence de lactase (c = 1 µmol·L^{-1})	60 s
En présence de lactase (c = 1 µmol·L^{-1}) et de **thiolactose** (c = 1 mmol·L^{-1})	3 min

Doc 2
Temps de demi-réaction de la décomposition du lactose en fonction des conditions expérimentales (à θ = 25 °C).

S'informer

La molécule de **thiolactose** a une géométrie similaire à celle du lactose. Elle peut occuper le site actif de la lactase, mais n'est pas transformée.

Mise en évidence expérimentale

Afin de mettre en évidence le rôle de la lactase dans la décomposition du lactose, plusieurs expériences sont effectuées **(Doc 2)**

La lactase et l'intolérance au lactose

En France, 20 à 40 % de la population présente un déficit en lactase dans l'intestin. Chez la plupart des personnes concernées, la consommation de lait entraîne des troubles digestifs : c'est l'intolérance au lactose. Les industriels ont donc développé des laits à teneur réduite en lactose.

Une application de la catalyse contre l'intolérance au lactose.

1. Commenter les temps de demi-réaction du document 2.
2. Quelles est la condition sur les géométries du lactose et de l'enzyme pour que la réaction soit catalysée ?
3. Expliquer pourquoi la réaction est plus lente en présence de thiolactose.

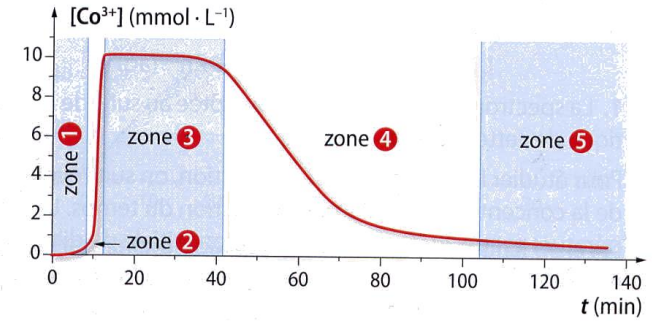
4. Synthèse : rédiger une synthèse sur la principe d'action des enzymes et leur intérêt.

Exercices

Exercice 1

L'eau oxygénée H_2O_2 (aq) est capable d'oxyder les ions tartrate $C_4H_4O_6^{2-}$ (aq) en milieu acide selon une réaction extrêmement lente, que l'on peut catalyser par les ions cobalt (II) Co^{2+} (aq).

La courbe ci-dessous représente l'évolution temporelle de la concentration en ions Co^{3+} (aq) présents dans le mélange réactionnel.



Données. *Couples redox : H_2O_2 (aq)/H_2O (l) ; CO_2 (aq)/$C_4H_4O_6^{2-}$ (aq) ; Co^{3+} (aq) (vert)/Co^{2+} (aq) (rose).*

1. Rappeler ce qu'est une réaction lente.

2. Quelle est la méthode physique la plus adaptée pour le suivi temporel de la concentration en ions Co^{3+} (aq) ? Justifier.

3. Dans les zones 2 et 4, le mélange réactionnel a une couleur verdâtre. Quelle est la couleur du mélange réactionnel dans les zones 1, 3 et 5 ? Justifier.

3. Écrire les demi-équations redox associées à chacun des couples figurant en données.

4. a. Écrire l'équation des réactions d'oxydoréduction se déroulant respectivement dans les zones 2 et 4.

b. Laquelle des deux réactions est la plus rapide ?

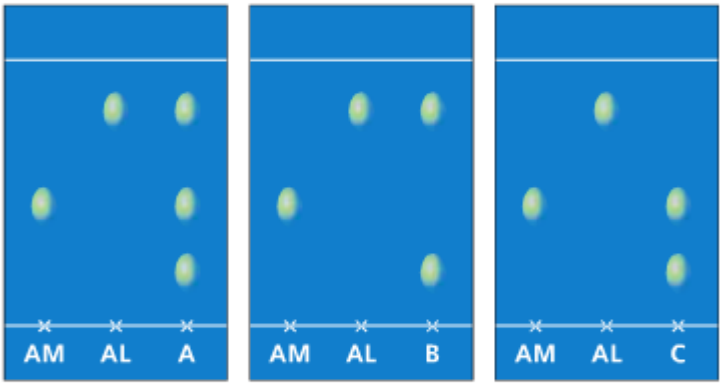
5. Comment la courbe met-elle en évidence le fait qu'un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction ?

6. La quantité de matière finale de dioxyde de carbone obtenu est-elle plus grande, plus petite ou inchangée avec la présence du catalyseur ? Justifier.

7. Pourquoi peut-on parler de catalyse homogène ?

Exercice 2

Lors de la maturation d'un vin rouge, le vigneron attend, pour mettre le vin en tonneau, la fin de la transformation de l'acide malique en acide lactique. Pour suivre cette évolution, il effectue une chromatographie d'échantillons (A, B et C) du même vin, à différentes dates, ainsi que d'échantillons d'acide malique (AM) et d'acide lactique (AL) de référence. Après révélation, le vigneron a obtenu les chromatogrammes ci-dessous :



a. D'après les chromatogrammes, identifier l'échantillon qui contient à la fois l'acide malique et l'acide lactique. Identifier le ou les échantillons qui ne contiennent que l'un des deux acides. En déduire quel échantillon correspond au vin bon à mettre en tonneau.

b. Le vigneron a effectué des chromatographies au bout de 3, 12 et 28 jours. Attribuer aux échantillons A, B et C leur âge respectif.

c. Est-il possible de déduire de ces chromatogrammes une estimation de la durée de maturation de ce vin rouge ?