

Un système chimique évolue-t-il dans le temps toujours de la même façon ?

I Rappel : caractéristiques d'évolution d'un système chimique

1) Conservation/non conservation

Quelles sont les grandeurs conservées lors d'une réaction chimique ?

Quelles sont notamment les grandeurs qui ne sont pas conservées ?

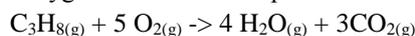
On traduit ces conservations et l'évolution par une équations chimiques séparant réactifs (.....) et produits (.....) par une flèche →

Exemple :



2) Equation chimique et bilan de matière

Exemple : la combustion du propane avec du dioxygène est modélisée par la réaction dont l'équation est la suivante :



Que signifie cette équation ?

Au départ, on trouve 2 mol de C₃H₈, 10 mol de O₂, 2 mol de H₂O et 1 mol de CO₂ dans le milieu réactionnel.

* Quand 1 mol de C₃H₈ a disparu, quelle quantité de matière trouve-t-on en H₂O ?

* Quand il ne reste plus que 2,5 mol de O₂, combien en reste-il en C₃H₈ ?

* Et combien en trouve-t-on en CO₂ ?

On peut réunir ces informations dans un tableau d'avancement faisant intervenir l'avancement x :

Etat	avancement	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})} + 5 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 3\text{CO}_{2(\text{g})}$			
EI	$x_i = 0$	$n_{\text{C}_3\text{H}_8, i}$	$n_{\text{O}_2, i}$	$n_{\text{H}_2\text{O}, i}$	$n_{\text{CO}_2, i}$
Einter 1	x_1		(*1)		
Einter 2	x_2				(*2)
EF	x_f				

Signification complète de la case (*1) :

Signification complète de la case (*2) :

3) Importance de la grandeur x avancement de la réaction

a) Comment évolue l'avancement x au cours du temps ? Qu'est-ce que son évolution va traduire ?

Exemples :

Réaction dite du soleil couchant

Réaction des ions iodure avec les ions plomb II

b) Comment, expérimentalement, connaître l'avancement x d'une réaction à une date donnée ?

c) Pourquoi l'avancement est-il un outil pratique ?

II Suivi cinétique d'une réaction chimique

Le but est de tracer la fonction $x=f(t)$. Il faut donc trouver x à différents instants. Quelles méthodes peut-on employer ? x peut directement être relié à une des quantités de matière d'une des espèces réactives ou produit. On peut aussi utiliser le passage par les concentrations.

1) Une méthode pour connaître la quantité de matière d'une espèce dans un échantillon d'un système chimique : la méthode du dosage par titrage direct

a) Principe et vocabulaire

Lors d'un dosage par titrage, l'espèce que l'on titre (celle dont on cherche la quantité de matière inconnue dans l'échantillon) appelé espèce, éventuellement en solution appelée alors, réagit avec une autre espèce appelée espèce présente dans une solution appelée solution, préparée au laboratoire et dont la concentration c_{titrante} est connue.

La réaction entre l'espèce titrée et l'espèce titrante peut être de toute nature : d'oxydoréduction, acido-basique (voir plus tard dans l'année) etc. Cette réaction doit impérativement avoir les quatre propriétés suivantes :

- Elle doit être
- Elle doit être
- Elle doit être
- Elle doit faire intervenir la variation nette d'une grandeur mesurable (observable) lors de l'équivalence (voir plus loin la définition de ce terme) : couleur, conductance, valeur du pH...

b) Aspect pratique

i) Montage (titrage colorimétrique)

Préciser, sur le schéma, d'un côté la verrerie, de l'autre, les produits avec tous les renseignements.

Si possible, fixer le bécher avec une pince afin d'éviter toute « voltige ».

ii) Déroulement

Manipulation debout !

Penser à fermer le robinet lors de tout remplissage.

Toujours placer un bécher poubelle sous la burette. Cela évite les catastrophes.

En cas de doute, rincer la burette avec la solution titrante.

Remplir la burette jusqu'à la moitié environ dans un premier temps.

Evacuer la bulle retenue dans le robinet en l'ouvrant plusieurs fois de manière rapide.

Remplir à nouveau jusqu'en haut **et alors seulement**, ajuster au zéro (attention au ménisque).

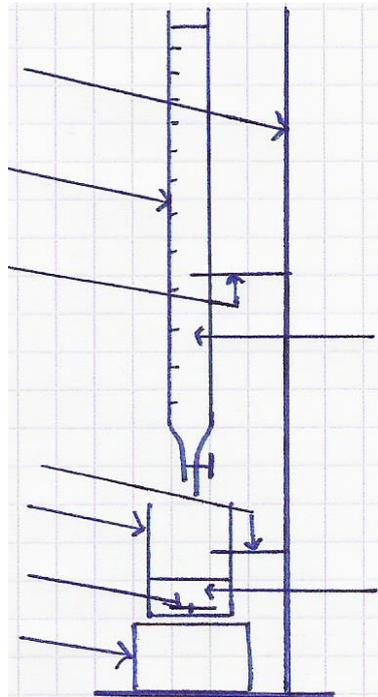
Préparer l'échantillon à doser en le prélevant du système chimique étudié avec une que l'on aura préalablement avec Introduire cet échantillon dans un bécher préalablement rincé avec

Ne pas oublier de mettre en marche l'agitation magnétique.

Faire un premier dosage rapide en notant le volume équivalent V_{E1} à 1 mL près.

Puis recommencer un deuxième dosage avec des qdm de réactifs identiques dans la burette et dans le bécher. Il faut alors ralentir au voisinage de l'équivalence (ralentissez quand le volume versé devient supérieur à $V_{E1} - 2$ mL) et s'arrêter juste après l'équivalence à la goutte près.

Si vous avez rajouté ne serait-ce qu'une goutte en plus après le changement de couleur, recommencez tout.



c) Aspect théorique

Il faut avoir en tête qu'à chaque ajout d'un certain volume de solution titrante correspond un état initial particulier et donc un tableau d'avancement particulier.

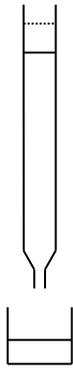
Prenons comme exemple le dosage du peroxyde d'hydrogène présente en solution aqueuse appelée « eau oxygénée » par les ions permanganate d'une solution de permanganate de potassium de concentration c .

Solution titrante : réactif titrant :

Solution titrée : réactif titré :

La réaction est la suivante : $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

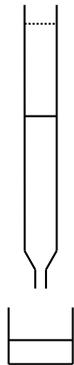
- Ajout d'un faible volume V de solution titrante :



	avant	$6 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{aq})$					
EI :	$x_i = 0$	excès	$n_{\text{MnO}_4^-} =$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$	$n_{\text{Mn}^{2+}} =$	solv	$n_{\text{O}_2} =$
EF	x_f	excès	$n_{\text{MnO}_4^-} =$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$ $n_{\text{H}_2\text{O}_2} - 5x_f$	$n_{\text{Mn}^{2+}} =$	solv	$n_{\text{O}_2} =$

« Avant » l'....., le volume de solution titrante ajouté est tel que la quantité d'espèce réactive n'est pas suffisante pour réagir avec toute la quantité d'espèce (la réaction de titrage étant totale) : la solution possède le réactif limitant, la solution possède le réactif en excès.

- Ajout d'un volume très particulier noté de solution titrante :



	avant	$6 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{aq})$					
EI :	$x_i = 0$	excès	$n_{\text{MnO}_4^-} =$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$	$n_{\text{Mn}^{2+}} =$	solv	$n_{\text{O}_2} =$
EF	x_f	excès	$n_{\text{MnO}_4^-} =$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$ $n_{\text{H}_2\text{O}_2} - 5x_f$	$n_{\text{Mn}^{2+}} =$	solv	$n_{\text{O}_2} =$

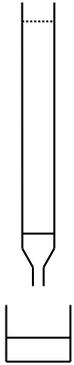
Au cours d'un titrage, il arrive une situation où la quantité d'espèce titrante versée devient suffisante pour réagir avec la quantité totale de l'espèce titrée : les deux espèces sont alors toutes les deux réactifs limitants et, la réaction étant totale, leurs quantités de matière sont nulles dans l'EF de cette situation appelée EQUIVALENCE.
(définition à apprendre par cœur)

C'est à partir de la connaissance de V_E que l'on va pouvoir calculer la quantité inconnue de l'espèce titrée de l'échantillon étudié

Méthode (rédaction et raisonnement à connaître par cœur) :

- **Dans l'EF de l'équivalence**, les qdm de et de sont nulles puisqu'ils sont tous deux réactifs limitants et que la réaction est :
- On en déduit $x_{f,E}$ de deux manières différentes :
- Puis n_{inc} en fonction de c' , V_E .
- Si c' est la concentration de l'espèce dans l'échantillon de volume $V_{\text{échant}}$ que l'on recherche, on la trouve alors également

- Ajout d'un grand volume V' de solution titrante :



	avant	$6 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{aq})$					
EI :	$x_i = 0$	excès	$n_{\text{MnO}_4^-} =$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$	$n_{\text{Mn}^{2+}} =$	solv	$n_{\text{O}_2} =$
EF	x_f	excès	$n_{\text{MnO}_4^-} =$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$ $n_{\text{H}_2\text{O}_2} - 5x_f$	$n_{\text{Mn}^{2+}} =$	solv	$n_{\text{O}_2} =$

« Après » l'....., le volume de solution titrante ajouté est tel qu'une partie de la quantité d'espèce réactive a réagi avec toute l'espèce (la réaction de titrage étant totale), le reste s'accumulant « en excès » dans le milieu : la solution possède le réactif limitant, la solution possède le réactif en excès.

d) Mise en œuvre expérimentale (TP)

i) Equation de la réaction support de titrage

(*) Retrouver l'équation de la réaction support de titrage à partir des deux couples suivants d'oxydoréduction : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$

ii) Préparation de la solution titrante

(*) On désire obtenir dans un premier temps un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution S_1 aqueuse de permanganate de potassium de concentration c_1 en ions permanganate MnO_4^- égale à $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose pour cela de permanganate de potassium solide KMnO_4 et de toute la verrerie nécessaire. Proposer un protocole permettant de réaliser cette solution S_1 en justifiant théoriquement.

(*) A partir de S_1 , on veut obtenir un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ de solution titrante S_2 de concentration $c_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Proposer un protocole permettant de réaliser cette solution S_2 .

iii) Solution titrée et titrage

(*) La solution étudiée est la solution S₃ de peroxyde d'hydrogène contenant l'espèce à titrer. Elle a été obtenue en diluant au 50^{ème} une solution commerciale. On désire titrer cette solution en utilisant un échantillon de volume V_{éch} = 20,0 mL. On rajoutera à ce volume 7 mL d'une solution d'acide sulfurique. Donner la liste du matériel permettant de préparer le titrage et expliquer l'ajout nécessaire de l'acide.

iv) Réaction de titrage

Pourquoi le titrage est-il possible ? Pourquoi, entre autre, l'équivalence va-t-elle être visible ? Comment va-t-on la détecter ?

v) Volume équivalent et concentration molaire de la solution commerciale

Faire le titrage, relever d'abord le volume équivalent de manière grossière (ajout mL par mL) puis faire un titrage fin à la goutte près.

En rédigeant correctement, en déduire l'expression de la quantité de matière de peroxyde d'hydrogène dans l'échantillon puis la concentration de cette espèce dans l'échantillon prélevé de solution titrée. Quelle est la valeur de la concentration molaire C de la solution commerciale ?

vi) Comparaison avec l'indication du fabricant

Le fabricant indique « eau oxygénée à 10 volumes ». Par convention, l'indication en volumes correspond au volume de dioxygène (en L) que peut dégager un litre de solution dans des conditions où le volume molaire vaut 22,4 L.mol⁻¹ par réaction de dismutation. Qu'est ce qu'une réaction de dismutation ? C'est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur sont les mêmes espèces chimiques, mais appartenant à deux couples différents.

Ici, les deux couples intervenant sont O₂ (g) / H₂O₂ (aq) et H₂O₂ (aq) / H₂O (l) .

La réaction de dismutation, lente dans les conditions habituelles, est : **2 H₂O₂ (aq) → 2 H₂O (l) + O₂ (g)**

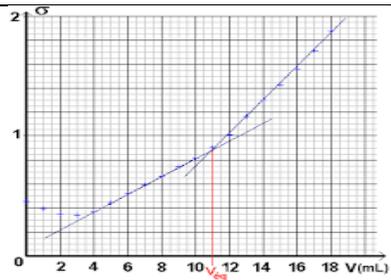
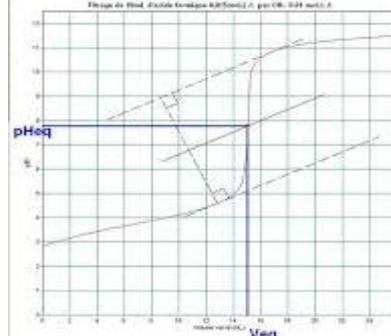
(*) Vous avez trouvé à la question précédente : C = _____. En déduire l'expression du volume de dioxygène libéré par un litre de solution commerciale et donc la valeur « en volumes ».

Calculer cette concentration « en volumes ».

Comparer avec l'indication du fabricant en calculant l'écart relatif en pourcentage.

Proposer des explications pour cet écart. Discuter.

e) Les différents dosages par titrage direct et leur visualisation respective de l'équivalence

Nom du titrage direct	Visualisation de l'équivalence	Mise en œuvre pratique possible si
Dosage par titrage conductimétrique		
Dosage par titrage pH-métrique		
Dosage par tirage colorimétrique		
Dosage par titrage colorimétrique utilisant un indicateur coloré		

f) Mise en œuvre pour un suivi cinétique

Attention ! Deux réactions à ne pas confondre.

Nécessité du prélèvement d'un échantillon du milieu réactionnel étudié cinétiquement

Lien entre V_E et l'avancement de la réaction étudiée

2) Deux autres méthodes pour connaître la concentration d'une espèce dans un échantillon d'une solution : les dosages par étalonnage

a) Définition du dosage par étalonnage

Le dosage par étalonnage consiste à comparer une propriété physique d'un échantillon (propriétés reliées à des grandeurs mesurables) à la même propriété physique pour une gamme d'étalons afin de trouver la concentration inconnue d'une espèce étudiée dans une solution.

Mise en œuvre :

b) Dosage par étalonnage spectrophotométrique (voir aussi 1S)

propriété physique utilisée :

grandeur mesurée :

graphique :

Utilisation pour un suivi cinétique :

c) Dosage par étalonnage conductimétrique

propriété physique utilisée :

grandeur mesurée :

graphique :

Utilisation pour un suivi cinétique :

3) Autres méthodes de suivi cinétique

Suivi cinétique direct par	Principe	Possible si
spectrophotométrie		
conductimétrie		
pHmétrie		
pressiométrie		

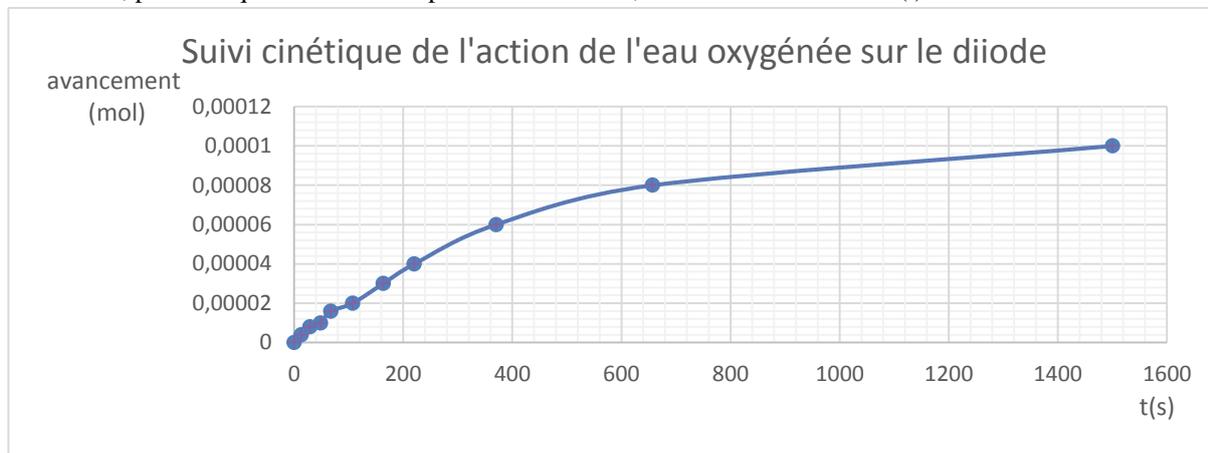
III Comment rendre compte de la vitesse d'une réaction et comment faire varier cette vitesse ?

1) Evolution de l'avancement au cours du temps et des quantités de matière

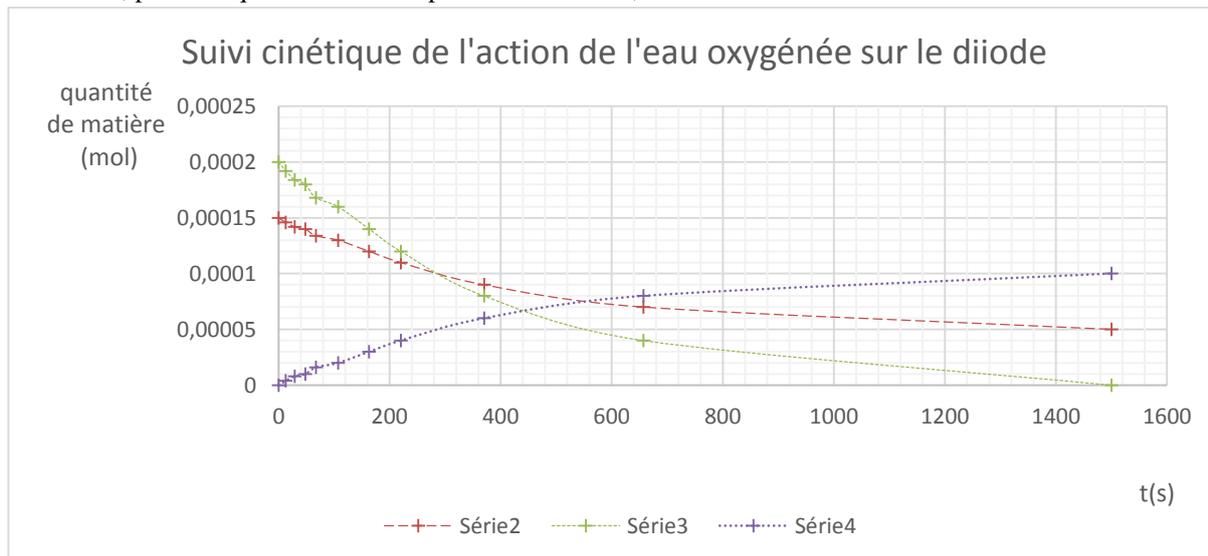
Exemple de la réaction des ions iodure sur l'eau oxygénée avec formation de diiode (voir exercice et TP)

Le tableau d'avancement est le suivant

On obtient, pour des quantités initiales précises en réactifs, la courbe suivante $x = f(t)$



On obtient, pour des quantités initiales précises en réactifs, les courbes suivantes :



Que peut-on en déduire ?

2) Durée d'une transformation et temps de demi-réaction

Une transformation est terminée lorsque l'avancement x atteint l'avancement noté

Il est souvent très difficile de donner une date précise pour l'obtention de cet avancement final. On ne peut choisir un état où x_f est atteint comme critère pour mesurer la transformation.

On appelle durée d'une transformation chimique la durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne une valeur déterminée par l'expérimentateur pour une réaction donnée.

Très souvent, on prend comme durée celle appelée abusivement « temps de $\frac{1}{2}$ réaction » et notée $t_{1/2}$ et qui correspond à la durée pour que

Mathématiquement, cela s'écrit :

Déterminer $t_{1/2}$ pour la réaction précédente.

Méthode :

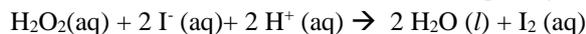
3) Facteurs cinétiques

a) Définition

Tout paramètre contrôlable susceptible de modifier la durée d'une transformation est appelé

b) Concentration initiale des réactifs

La réaction étudiée est la réduction lente du peroxyde d'hydrogène par les ions iodure en milieu acide :



L'évolution de la réaction est suivie par spectrophotométrie, l'absorbance de la solution étant proportionnelle à la concentration en diiode, seule espèce chimique colorée. (loi de Beer-Lambert).

La longueur d'onde choisie pour cette étude, afin de ne pas saturer les spectrophotomètres, est : $\lambda = 560 \text{ nm}$.

Chaque binôme ne réalisera les mesures que sur deux mélanges : **1 puis 2** ou **2 puis 3** ; les résultats seront ensuite regroupés. *Entourer en rouge les mélanges étudiés sur le tableau ci-dessous*

mélange n°	KI	H ₂ O	H ₂ SO ₄	puis H ₂ O ₂
1	18	0	10	2,0
2	10	8	10	2,0
3	10	9	10	1,0
0 (« blanc »)	10	10	10	0

Solutions utilisées avec concentrations apportées :

- acide sulfurique 1,0 mol/L
- solution d'iodure de potassium à 0,10 mol/L
- eau oxygénée à 0,10 mol/L.

1) (*) Construire le tableau d'avancement de la réaction.

2) (*) Après avoir écrit les réactions de dissolutions pour les 3 solutions, déterminer les concentrations effectives des ions $\text{I}^-(\text{aq})$ dans la solution d'iodure de potassium, des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ dans la solution d'acide sulfurique (qui contient notamment des ions sulfate $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) et du peroxyde d'hydrogène dans la solution d'eau oxygénée. En déduire les quantités de matière initiales des réactifs pour les 3 mélanges. En déduire aussi les concentrations initiales dans le mélange, des trois réactifs.

3) (*) Déterminer le réactif limitant pour les trois expériences et la valeur finale de l'avancement.

4) (*) L'eau distillée ainsi que les solutions d'acide sulfurique et d'iodure de potassium sont placés dans des burettes graduées sur la paillasse centrale. L'eau oxygénée sera prélevée à l'aide d'une pipette jaugée. Discuter de la verrerie utilisée.

5) (*) Réglage du zéro : le professeur a préparé un seul mélange pour faire le « blanc », solution de référence (dernière ligne du tableau). Justifier la préparation de cette solution.

6) Préparation d'une solution étudiée :

- Faire le zéro au spectrophotomètre.
- Dans un bécher, préparer le mélange réactionnel à étudier, **sans mettre l'eau oxygénée**. Agiter à la main pendant une dizaine de secondes.
- A l'aide d'une pipette jaugée, introduire rapidement tout le volume d'eau oxygénée prévu dans le tableau ci-dessus ; déclencher le chronomètre (par l'autre membre du binôme) lorsque la moitié de l'eau oxygénée aura été versée.
- Remplir une cuve bien propre de spectrophotométrie aux 2/3 avec le mélange précédent (pipette jetable) et faire les mesures d'absorbance toutes les minutes pendant 27 min en plaçant les résultats dans un tableau.
- Tracer la courbe $A = f(t)$ au fur et à mesure (on placera $A = 1,0$ à 15 cm) sur papier millimétré dans sens paysage.
- Dès que l'étude du premier mélange est terminée, passer au second en suivant le même protocole (changer de cuve et refaire un zéro) et en traçant A sur le même graphique.

7) Exploitation des résultats

- Récupérer les résultats d'un groupe travaillant sur le troisième mélange. Tracer la troisième courbe.

- (*) Pourquoi ajoute-t-on de l'eau distillée dans les mélanges 2 et 3 ?

- (*) Rappeler la définition du temps de demi-réaction. Comment le déterminer pour les 3 expériences à partir des courbes donnant l'absorbance ? Etre très précis dans la justification.

- Déterminer les trois temps de demi-réaction.

- La concentration initiale en ion iodure a-t-elle une influence sur la cinétique de la réaction ? Justifier.

- La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène a-t-elle une influence sur la cinétique de la réaction ? Justifier.

Conclusion :

c) Température du milieu réactionnel

d) Autres paramètres cinétiques

e) Applications

4) Catalyse

Document 1 : Introduction

Extraits de « La chimie aujourd'hui et demain » R. Breslow

En termes généraux, les catalyseurs accélèrent les transformations chimiques[...]. De nombreuses réactions chimiques sont lentes parce qu'elles doivent passer par des états intermédiaires qui ont une énergie élevée et sont donc difficiles à atteindre. Passés ces états intermédiaires, les produits ont de nouveau une énergie faible, comme les réactifs de départ.

Une bonne analogie [pour expliquer comment fonctionnent les catalyseurs] est celle des montagnes et des tunnels. En allant de Denver à San-Francisco par voie terrestre, il devrait y avoir une descente des 5000 pieds d'altitude initiale jusqu'au niveau de la mer. Entre les deux cependant, il y a des chaînes de montagnes qui réclament de l'énergie pour être franchies. Elles ralentissent la progression. On a résolu ce problème géographique en creusant des tunnels à travers les montagnes pour créer un nouveau chemin qui ne demande pas tant d'énergie et d'efforts. Les catalyseurs créent de nouvelles voies pour surmonter les barrières énergétiques. Dans un certain sens, ils créent des tunnels. Les chimistes comprennent à présent comment ils fonctionnent.

Document 2 : un exemple de la vie quotidienne (voir aussi expériences faites en classe)

L'eau oxygénée H_2O_2 est un désinfectant qui peut, entre autres, être utilisé pour la désinfection des lentilles de contact : en effet, des dépôts de graisse et de protéines se forment et agissent comme substrats de micro-organismes qui peuvent endommager la lentille et l'œil. Une solution aqueuse de 1 à 5 % en volume d'eau oxygénée peut être utilisée pour ce nettoyage.

Néanmoins, un rinçage soigneux avec destruction des restes d'eau oxygénée est indispensable car tout contact de cette substance avec les yeux provoquerait de graves irritations ! Pour cela, deux procédés sont utilisés chez le particulier :

- dans le procédé le plus ancien, c'est un disque constitué d'une grille solide de platine qui sert de catalyseur.
- dans un procédé plus récent, on place, en même temps que la solution de peroxyde d'hydrogène, une pastille de catalase contenant une quantité suffisante d'enzyme pour assurer la décomposition complète du peroxyde. La pastille est conçue de manière à gonfler et libérer progressivement l'enzyme à une vitesse contrôlée laissant le temps au peroxyde d'assurer le nettoyage de la lentille. On rappelle qu'une enzyme est une protéine, molécule du vivant, qui a pour rôle de catalyser des réactions bien précises.

Dans ces deux procédés, l'eau oxygénée subit la dismutation $2 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ (réaction très lente sans catalyseur) qui possède alors deux avantages :

- pendant le processus, des bulles de dioxygène formées ont une action « mécanique » sur les lentilles et permettent de décoller les impuretés,
- à la fin du processus, il ne reste que de l'eau (sans danger pour l'œil).

Un troisième procédé, montré au laboratoire, utilise les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ comme catalyseur. Le mécanisme détaillé, au niveau microscopique est le suivant :

- dans une première étape, $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ agissent ensemble. On obtient notamment du dioxygène et des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.
- Dans une deuxième étape, les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ réagissent avec l'eau oxygénée pour fournir de l'eau et à nouveau des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.
- Le bilan global macroscopique correspond à l'équation de dismutation de l'eau oxygénée.

En tout état de cause, la réaction de dismutation de l'eau oxygénée a (ou aurait) bien lieu, même en l'absence de catalyseur, mais elle est (serait) très lente. Qui plus est, en présence ou en absence de catalyseur, l'état final (obtenu au bout d'un certain temps) est strictement le même.

- 1) a) Ecrire, en utilisant les couples ox/red qu'on identifiera très correctement, les deux équations chimiques correspondant aux deux étapes du troisième procédé du document 2. Retrouver alors le bilan global au niveau macroscopique de la réaction.
b) Expliquer, en utilisant cet exemple, pourquoi un catalyseur peut n'être introduit qu'en (très) faible quantité par rapport aux réactifs de la réaction qu'il catalyse.
- 2) Définir, à partir de ces deux documents, avec grand soin un catalyseur très proprement (par cœur)
- 3) Une catalyse peut être qualifiée d'homogène, ou hétérogène, ou encore enzymatique. Définir ces termes et donner un exemple pour chacun d'eux (par cœur)

Document 3 : spécificité d'un catalyseur

La biochimie étudie les réactions du vivant.

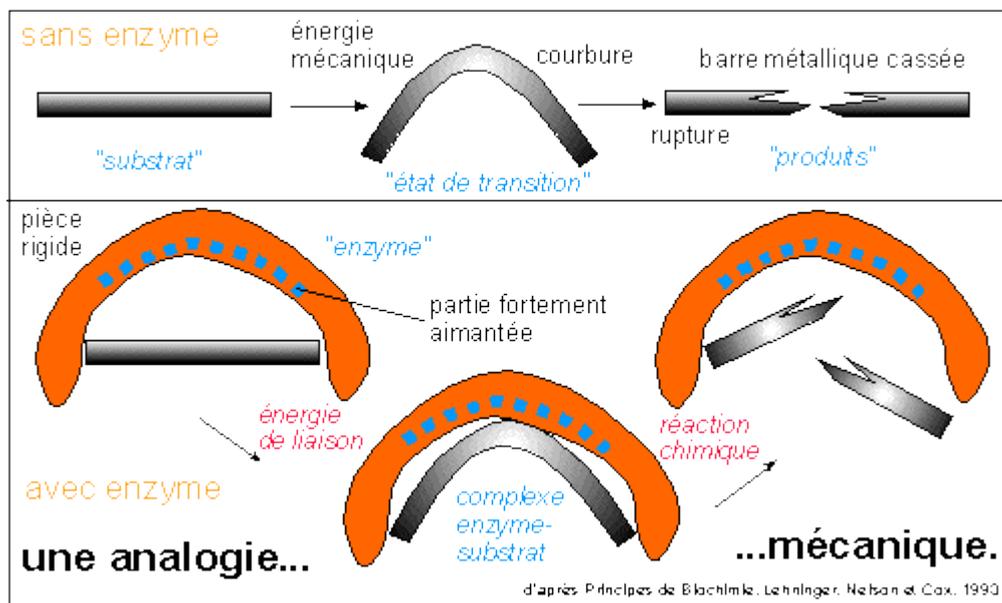
Article issu du site du CNRS <http://www.cnrs.fr/insb/recherche/parutions/articles2011/t-meinzel.htm>

« L'un des principes fondamentaux du monde vivant est sa capacité à réaliser de manière extrêmement rapide et précise des réactions chimiques d'une grande complexité et de les enchaîner. C'est ainsi que les cellules perdurent et se divisent. Des macromolécules spécifiques, les enzymes, en quantités infimes par rapport aux réactants, ont le rôle de catalyser ces réactions biochimiques et peuvent être réutilisées un nombre incalculable de fois.

Mais comment ces protéines essentielles à la vie peuvent-elles accélérer les réactions aussi efficacement ? En fait, le substrat doit d'abord être reconnu par l'enzyme, entrer en contact avec certains groupes chimiques qui lui sont propres, puis subir une transformation, favorisée par l'environnement chimique ainsi constitué et associée à des déformations de groupements moléculaires physiquement rapprochés dans l'espace. L'ensemble atteint ainsi un état éphémère très réactionnel appelé « état de transition » [beaucoup moins haut en énergie qu'en absence d'enzyme], ce qui augmente la rapidité de la réaction biochimique de plusieurs centaines de milliards de fois !

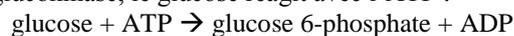
Une enzyme est capable de changer de conformation selon l'état d'avancement de la réaction chimique qu'elle catalyse. La première modification morphologique de la macromolécule est induite par la fixation du substrat dans une poche bien spécifique de l'enzyme initialement ouverte. Cette étape, au cours de laquelle l'enzyme se referme progressivement autour du composé, permet, par exemple, la formation d'une liaison hydrogène bien placée qui stabilise alors le complexe dans un état particulièrement réactif. [La réaction a lieu alors très rapidement.] Enfin, lorsque l'enzyme a [...] libéré les produits de cette réaction, elle retrouve sa forme ouverte de départ, prête à accueillir un nouveau composé. »

Une analogie mécanique ... pour les SI students avec ses qualités et ses défauts comme toute analogie...



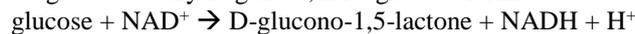
Exemple concret : dans un organisme vivant, un mélange de glucose, d'ATP et de NAD⁺ n'évolue pas significativement à 37°C.

En présence de glucokinase, le glucose réagit avec l'ATP :



Cette réaction est la première étape de la glycolyse : une voie métabolique d'assimilation du glucose et de production d'énergie chez les organismes vivants.

Mais en présence de glucose-deshydrogénase, il réagit avec NAD⁺ :



Cette réaction est la première étape d'une autre voie du métabolisme énergétique d'assimilation du glucose : la voie des pentoses phosphates, ou voie de Warburg-Dickens-Horecker.

Un autre sucre, comme le fructose qui est également à la base de production d'énergie directement utilisable pour les êtres vivants, ne voit absolument pas son métabolisme catalysé par les enzymes précédentes mais par d'autres de type « fructase ».

4) A partir du document 3, mettre en évidence et définir la double spécificité d'un catalyseur, particulièrement rencontrée chez les enzymes.

Document 4 : importance de la catalyse en chimie verte et dans l'industrie

Le concept de « chimie verte » (« green chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

La chimie verte s'appuie sur 12 principes : (ceux non directement liés au programme de terminale S ont été écrit en petit)

1. Prévention : il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.

2. Économie d'atomes : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.

3. Synthèses chimiques moins nocives : lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.

4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires : les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.

5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires : lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.

6. Amélioration du rendement énergétique : les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.

7. Utilisation de matières premières renouvelables : lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables.

8. Réduction de la quantité de produits dérivés : lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.

9. Catalyse : les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.

10. Conception de substances non-persistantes : les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.

11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution : des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.

12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents : les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne, en effet elle permet en général de :

- réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental,
- diminuer les efforts de séparation puisqu'elle augmente la sélectivité des réactions,
- diminuer la quantité (car variété) de réactifs utilisés.

Document 5 : exemple de la synthèse de l'ibuprofène

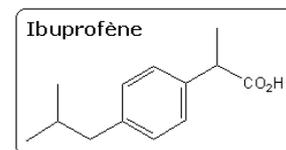
O. Chaumette d'après le site de l'ENS (Ecole Normale Supérieure) de Cachan - <http://culturesciences.chimie.ens.fr/>

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire et le principe actif de plusieurs anti-douleurs commerciaux (Advil®, Nurofen®...)

La molécule a été découverte par la société Boots dans les années 1960 et cette société a breveté une synthèse qui a longtemps été la méthode de choix pour la production industrielle. Cette synthèse a permis de produire annuellement des milliers de tonnes d'ibuprofène mais elle s'est accompagnée de la formation d'une quantité encore plus importante de sous-produits non utilisés et non recyclés qu'il a fallu détruire ou retraiter.

Dans les années 1990, la société BHC a mis au point un procédé « vert », c'est à dire reposant sur les principes de la chimie verte. La nouvelle voie de synthèse est beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle : la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé.

Voici la comparaison des deux procédés :



1. Le procédé Boots :

C'est un procédé en 6 étapes sans utilisation de catalyseur.

Dans le schéma de synthèse ci-contre, on a représenté **en vert les atomes qui se retrouvent dans la molécule cible** et **en rouge ceux qui forment des sous-produits à retraiter**.

On se rend compte qu'un grand nombre d'atomes ne se retrouveront pas dans la molécule d'ibuprofène et devront être éliminés.

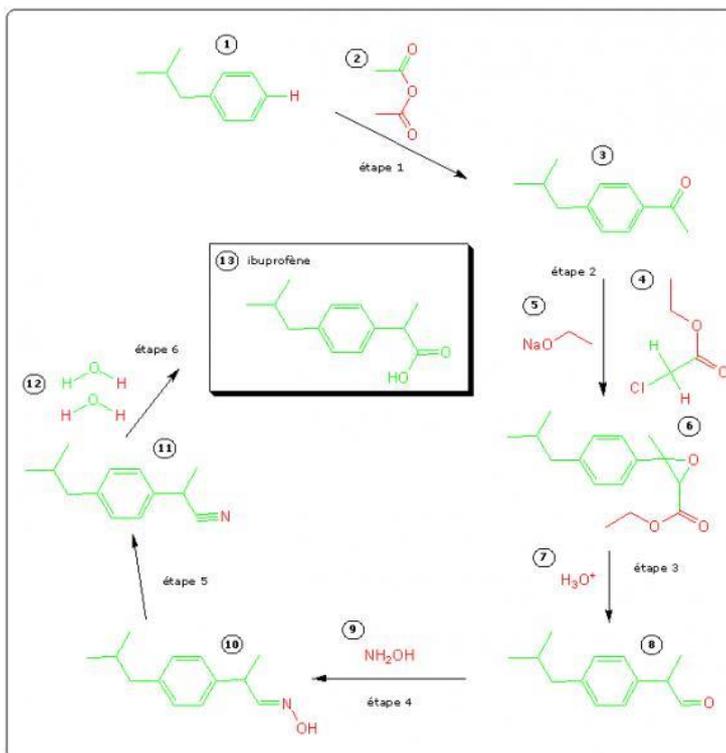
L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique : on calcule le rapport entre la quantité d'ibuprofène obtenu et la quantité de réactif utilisée. Ce rendement ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés et de leur élimination/traitement.

Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son **utilisation atomique (UA)** :

$$UA = \frac{\text{masse molaire du produit recherché}}{\text{somme des masses molaires de tous les réactifs utilisés}}$$

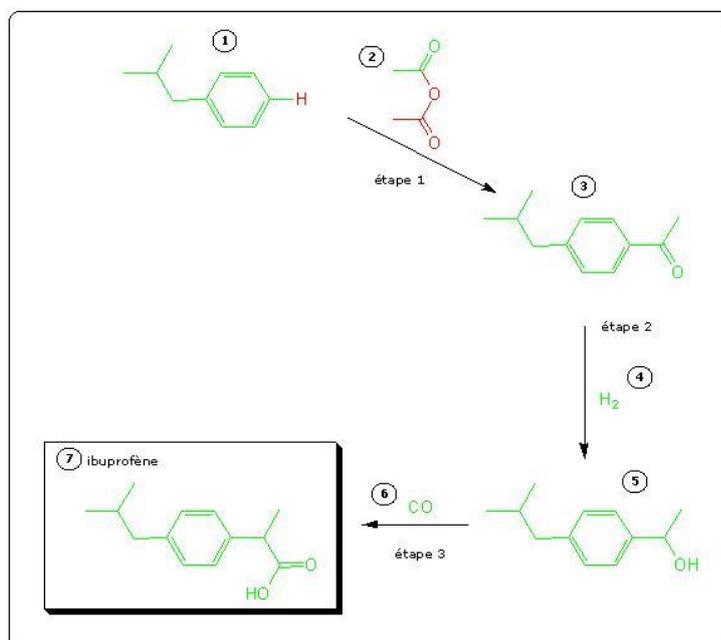
Exemple dans le procédé Boots :

Réactifs (masse molaire en g.mol ⁻¹)			Atomes utilisés dans l'ibuprofène		Atomes non utilisés dans l'ibuprofène	
1	C ₁₀ H ₁₄	134	10 C, 13 H	133	1 H	1
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	2 C, 3H	27	2 C, 3 H, 3 O	75
4	C ₄ H ₇ ClO ₂	122,5	1 C, 1H	13	3 C, 6 H, 1 Cl, 2 O	109,5
5	C ₂ H ₅ ONa	68		0	2 C, 5 H, 1 O, 1 Na	68
7	H ₃ O ⁺	19		0	3 H, 1 O	19
9	NH ₃	33		0	1 N, 3 H, 1 O	33
12	H ₄ O ₂	36	1 H, 2 O	33	3 H	3
Total (masse molaire en g.mol⁻¹)			Ibuprofène		Déchets	
	C₂₀H₄₂NO₁₀ClNa	514,5	C₁₃H₁₈O₂	206	C₇H₂₄NO₈ClNa	308,5



2. Le procédé BHC :

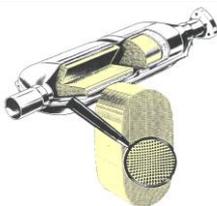
Cette synthèse est effectuée en 3 étapes et fait appel à des réactions catalysées. Le schéma de synthèse reprend les conventions précédentes : **les atomes qui se retrouvent dans la molécule cible sont en vert** et **ceux qui forment des sous-produits en rouge**.



Voici le bilan du procédé BHC :

Réactif (g.mol ⁻¹)			Atomes utilisés dans l'ibuprofène		Atomes non-utilisés dans l'ibuprofène	
1	C ₁₀ H ₁₄	134	10 C, 13 H	133	1 H	1
2	C ₄ H ₆ O ₃	102	2 C, 3 H, 1 O	43	2 C, 3 H, 2 O	59
4	H ₂	2	2 H	2		
6	CO	28	CO	28		
Total (g.mol⁻¹)			Ibuprofène		Déchets	
C ₁₅ H ₂₂ O ₄			C ₁₃ H ₁₈ O ₂		C ₂ H ₄ O ₂	

- 5) a) Que vous inspire le schéma de synthèse du procédé Boots (mise à part sa complexité !) ?
 b) Quelle est la somme des masses molaires de tous les réactifs utilisés dans ce procédé ? Quelle est la masse molaire du produit recherché ? Montrer alors que l'utilisation atomique UA de cette synthèse est de 40%.
 c) Expliquer ce que représentent ces 40% d'UA.
 d) Pourquoi les catalyseurs utilisés (qui ne figurent d'ailleurs pas sur le schéma) n'entrent pas en compte dans le calcul de masse molaire des réactifs pour le procédé BHC ?
 e) Calculer l'utilisation atomique UA du procédé BHC.
 f) La production annuelle d'ibuprofène est de l'ordre de 13000 tonnes. Quelle est la quantité de déchet obtenue si on utilise l'un puis l'autre des deux procédés ? Conclure.



Document 6 : exemple des pots catalytiques

L'accroissement du parc automobile mondial a provoqué une augmentation inquiétante des niveaux de pollution de l'air par émission de gaz toxiques (multiplié par 3 depuis 1960)

Les moteurs des voitures à essence (moteur à explosion) fonctionnent à partir de la combustion de l'essence :

En théorie : cette combustion est totale donc il y a production de CO₂ et H₂O inoffensifs

En réalité : la combustion est incomplète et il a émissions gazeuses :

- De monoxyde de carbone CO : inodore, incolore, très toxique
- D'HydroCarbures imbrûlés : notés HC (dont benzène C₆H₆ fortement toxique)
- D'oxydes d'azote : N₂O, NO, NO₂, responsables de la formation des pluies acides, d'ozone.

Des normes d'émanation de ces gaz ont été fixées. Pour entrer dans les limites imposées par ces normes, les constructeurs ont ajouté un catalyseur sur le trajet des gaz émis, c'est à dire dans le pot d'échappement.

L'objectif est de transformer simultanément les gaz polluants en gaz inoffensifs

O. Chaumette d'après un diaporama d'une conférence d'Anouk Galtayries, Maître de Conférences à l'ENSCP Jussieu

6) Relire et réapprendre le cours sur la combustion de 1S.

a) Quel gaz inoffensif peut-on produire en transformant le monoxyde de carbone CO ? Compléter et équilibrer alors l'équation bilan : CO + O₂ → (il s'agit d'une oxydation de CO par ...)

b) Pour les hydrocarbures (comme le benzène), la présence de catalyseur comme le Palladium (Pd) ou le Platine (Pt) permet de réaliser la réaction suivante rapidement : C₆H₆ + O₂ → CO₂ + H₂O

- Reproduire l'équation et trouver les nombres stoechiométriques. De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier en mettant en évidence deux demi-réactions.
- Conclure quant à l'intérêt de l'utilisation de ce catalyseur.

c) Le Rhodium (Rh) permet la réduction rapide du monoxyde d'azote en même temps que l'oxydation rapide du CO suivant la réaction : 2 NO + 2 CO → N₂ + 2 CO₂. Que pensez-vous des gaz produits par cette réaction ?

d) L'utilisation du pot catalytique est-elle la solution au problème de réchauffement de la planète ?