

## Fiche de présentation

Classe : 1 <sup>ère</sup>	Enseignement : Chimie-biochimie-sciences du vivant
---------------------------	--

THEME du programme : 2 - Les systèmes vivants échangent de la matière et de l'énergie	Sous-thème : 2-2 Chez l'homme, les aliments sont d'abord digérés, puis les nutriments sont absorbés et distribués par le milieu intérieur
---	---

### Vitesse d'une réaction acido-catalysée (n°2.2.a)

#### Extrait du BOEN

CONNAISSANCES	CAPACITES
<p>La vitesse des réactions chimiques et biochimiques dépend de différents paramètres; elle traduit la vitesse de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit.</p> <p>Elle est liée, au niveau moléculaire, à la fréquence des chocs efficaces entre les entités chimiques. rature et de concentrations;</p>	<p>Exploiter des ressources documentaires, ou une activité expérimentale pour :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>– comparer des vitesses de réactions dans différentes conditions de température et de concentrations ;</li><li>– mettre en évidence la notion de catalyse chimique;</li><li>– identifier les groupes caractéristiques des espèces chimiques impliquées dans la réaction d'hydrolyse d'un triglycéride.</li></ul>

#### Compétences transversales et attitudes

- Mobiliser ses connaissances en spectrophotométrie, et éventuellement sur les titrages.
- Élaborer un protocole dans le but d'évaluer l'influence d'un paramètre expérimental.
- Analyser les résultats, modéliser des notions expérimentales.
- Raisonner, argumenter, démontrer
- Travailler en équipe

#### Type de ressource

- Activité expérimentale
- Démarche d'investigation

#### Résumé du contenu de la ressource (et conditions de mise en oeuvre si besoin)

**Mots clés de recherche** : catalyse, vitesse de réaction, spectrophotométrie UV, iodation, acétone, cinétique chimique.

**Provenance** : Académie de Montpellier

Adresse du site académique : <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr> , <http://www.ac-montpellier.fr>

# TP : Vitesse d'une réaction acido-catalysée.

## Introduction.

La synthèse des produits de la vie courante nécessite l'utilisation de matières premières en abondance, et ouvrant un champ de réactions chimiques très large. Longtemps, la pétrochimie a rempli ce rôle, mais en raison des tensions sur le marché du pétrole, et des perspectives de raréfaction, les chimistes orientent désormais leurs recherches vers l'oléochimie, dont la base est l'utilisation des huiles naturelles, et dont une bonne partie des applications repose sur le glycérol, obtenu par hydrolyse des esters gras.

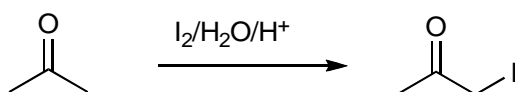
Dans ces procédés, la thermodynamique comme la cinétique sont des outils permettant de maximiser les rendements obtenus et de développer des procédés rentables. L'activité exposée ici propose de présenter les notions de bases autour de la notion de vitesse de réaction, et de mettre en évidence l'influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction, l'iodation de l'acétone.

On trouvera dans les deux articles suivants une présentation très bien structurée et synthétique des développements de l'oléochimie :

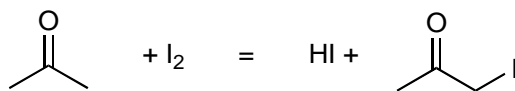
- "Catalyse hétérogène, chimie verte et chimie fine", Gilles Courtois, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **octobre-novembre 2005**, n° 877-878, p. 961-975.
- "Agroressources pour une chimie durable", Françoise Sylvestre et al. *L'actualité Chimique*, **février-mars 2010**, n° 338-339, p. 28-40.

## Résumé.

On étudie la transformation observée lorsqu'on place l'acétone en présence de diiode en milieu acide :



La réaction chimique est modélisée par l'équation-bilan suivante :



Cette réaction est effectuée en milieu acide pour éviter les substitutions ultérieures. Le diiode est rendu soluble par ajout d'iodure de potassium KI qui ne modifie pas la cinétique de la réaction.

L'étude est effectuée par spectrophotométrie. L'iode est en défaut (méthode de dégénérescence de l'ordre). On observe alors une cinétique d'ordre 0, pour le diiode. La pente de la droite obtenue varie avec les concentrations d'acétone et d'acide.

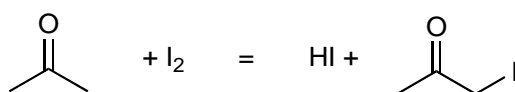
La cinétique de la réaction va être suivie pour trois solutions contenant des quantités différentes d'acide chlorhydrique et d'acétone. On va ainsi déterminer l'influence de différentes concentrations sur la vitesse de la réaction.

L'activité expérimentale peut être mise en place dans l'optique d'une démarche d'investigation. On trouvera plus loin quelques pistes pour mener le TP. Elle nécessite alors la connaissance de quelques résultats sur l'influence de différents paramètres sur la vitesse.

Dans la fiche élève, tout ce qui est en *italique* est un commentaire à destination du professeur.

## Protocole à destination des élèves : démarche d'investigation.

On étudie la réaction en milieu acide :



Le diiode est rendu soluble par ajout d'iodure de potassium KI qui ne modifie pas la cinétique de la réaction.

Le but du TP est d'étudier l'influence de différentes concentrations sur la vitesse de la réaction. Les espèces susceptibles d'intervenir sont le diiode, l'acétone mais aussi l'acide, ici sous forme d'acide chlorhydrique.

## I.Méthode d'étude.

On dispose pour réaliser l'étude de trois solutions : HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , acétone à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et diiode dans KI à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Quel est le réactif limitant ?
- Compte-tenu de ses propriétés, comment est-il possible de suivre sa concentration au cours du temps ?

*A ce stade, les élèves peuvent proposer une étude par titrage de  $I_2$  par le thiosulfate, en présence d'empois d'amidon ou équivalent. Cette méthode nécessite de réfléchir à la façon d'arrêter la réaction. Pour cela, on verse l'échantillon dans un grand volume d'eau glacée. Pour proposer cette solution, il faut savoir que la vitesse diminue si la concentration et la température diminuent. C'est l'occasion de discuter du fait que, pour que la réaction se produise, il est nécessaire que les molécules se rencontrent, ce qui est plus fréquent dans une solution concentrée.*

*D'autre part, elle est plus fastidieuse que la méthode spectroscopique. Enfin, pour en égaler la résolution, c'est-à-dire pour disposer de nombreux points resserrés, elle nécessite de nombreux titrages.*

- Mener les éventuelles études préalables à l'utilisation de la méthode.

*Il s'agit de réfléchir à la longueur d'onde de travail, donc de relever le spectre du diiode, ou de préparer la solution titrante de thiosulfate de sodium adaptée aux concentrations mises en jeu. Dans le premier cas, la discussion permettra de réfléchir à la précision et à la sensibilité de la mesure suivant la longueur d'onde choisie.*

## II.Suivi de la réaction.

On réalisera une première étude sur la solution suivante.

Solution	Acétone $2 \text{ mol/L}$	HCl $0,1 \text{ mol/L}$	eau	$I_2$ $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans KI
S1	20 mL	10 mL	0 mL	20 mL

- Bien réfléchir aux précautions à prendre pour bien associer un temps à une mesure de concentration. Notamment, réfléchir à définir proprement l'instant initial.
- Proposer deux solutions, notées S2 et S3, dont l'étude permettra d'étudier l'influence de la concentration en acétone et en acide sur la vitesse. On réalisera des solutions dans lesquelles les concentrations seront bien choisies pour pouvoir comparer la vitesse à celle de la solution S1.

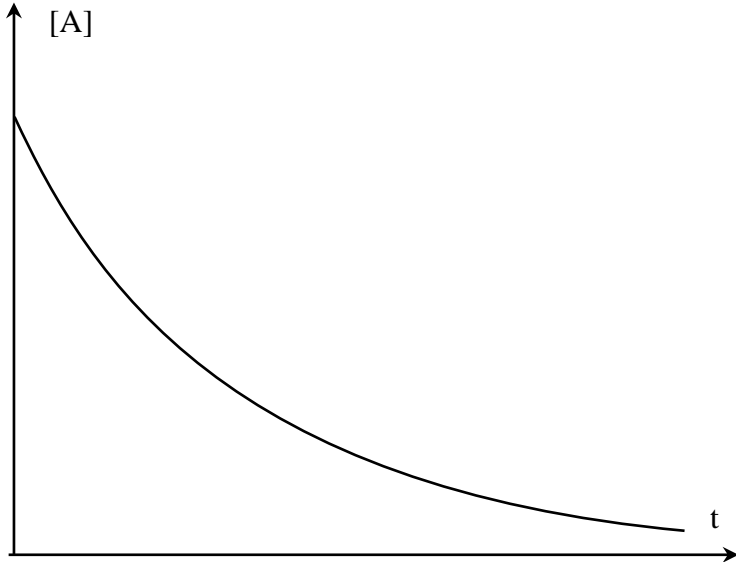
*La première solution "suggère" que l'on utilise de l'eau dans les solutions suivantes, de manière à travailler dans tous les cas dans le même volume et ainsi pouvoir réaliser facilement des solutions aisément comparables.*

## III.Interprétation.

- Exploiter la courbe de manière à comparer les vitesses de réactions des différentes solutions. Cette exploitation devra être quantitative.

*Les élèves peuvent proposer d'utiliser la pente de la courbe ou simplement le temps au bout duquel la réaction est terminée, car la forme de la courbe le permet. Le temps de réaction n'étant pas une vitesse, on pourra souligner que la vitesse est une grandeur "par unité de temps", ce qui permet d'orienter la réflexion vers la pente de la courbe, qui permet de définir une vitesse instantanée.*

On pourra présenter une courbe donnant la concentration en fonction du temps telle que :

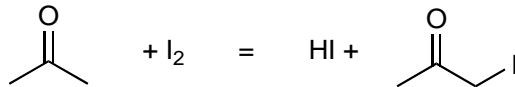


et réfléchir avec les élèves à la question de savoir si la vitesse de la réaction est toujours la même, où si la réaction est plus rapide, de manière à mettre en évidence le résultat suivant : la vitesse de la réaction est donnée par l'opposé du coefficient directeur de la tangente.

- Proposer une dernière solution permettant d'étudier l'influence de la concentration en diiode sur la vitesse de réaction. Cette solution sera élaborée de manière à être facilement comparée aux précédentes.

## Version détaillée à destination du professeur.

On étudie la cinétique de la réaction :



Cette réaction est effectuée en milieu acide pour éviter les substitutions ultérieures. Le diiode est rendu soluble par ajout d'iodure de potassium KI qui ne modifie pas la cinétique de la réaction.

L'étude est effectuée par spectrophotométrie. En effet, la solution est initialement jaune du fait de la présence de diiode, puis se décolore avec la disparition de ce dernier.

La solution n'étant pas trop concentrée en diiode, on peut appliquer la loi de **Beer-Lambert** :  $A = \epsilon lc$  avec  $\epsilon$ , coefficient d'extinction molaire caractéristique ici de  $\text{I}_2$  à la longueur d'onde d'étude,  $\lambda$ ,  $l$  la longueur de la cuve et  $c$  la concentration molaire en  $\text{I}_2$ .  $A$  est l'absorbance de la solution et vaut  $\log(I_0/I)$  où  $I_0$  est l'intensité lumineuse envoyée sur la cuve et  $I$  l'intensité lumineuse après traversée de la cuve.

Cette loi peut faire l'objet d'une vérification expérimentale, occasion de se familiariser avec le spectrophotomètre, et de comprendre la nécessité de "faire le blanc".

La cinétique de la réaction va être suivie pour trois solutions contenant des quantités différentes d'acide chlorhydrique et d'acétone.

### I. Détermination de la longueur d'onde d'étude.

Relever le spectre de la solution de diiode diluée 5 fois.

À quelle longueur d'onde la mesure de l'absorbance sera-t-elle la plus précise ?

### II. Suivi de la réaction.

On dispose de trois solutions qu'on va mélanger dans des proportions différentes. La réaction commençant dès l'ajout de diiode, on veillera à déclencher l'acquisition à ce moment.

- Programmer le spectrophotomètre pour effectuer une cinétique de 10 minutes (120 points toutes les 5 secondes).
- Fixer la longueur d'onde à la valeur voulue.
- Faire le blanc.
- Ajouter dans un bécher l'acétone, l'acide, l'eau, tout en agitant.

- Ajouter le diode dans un second bécher.
- Verser le contenu du second bécher dans le premier, tout en agitant : la réaction commence, il faut donc lancer l'acquisition.
- Prélever à la pipette et préparer la cuve.
- La placer dans le spectrophotomètre.

Ces dernières étapes devront être effectuées rapidement pour obtenir le maximum de points en débutant l'enregistrement le plus vite possible.

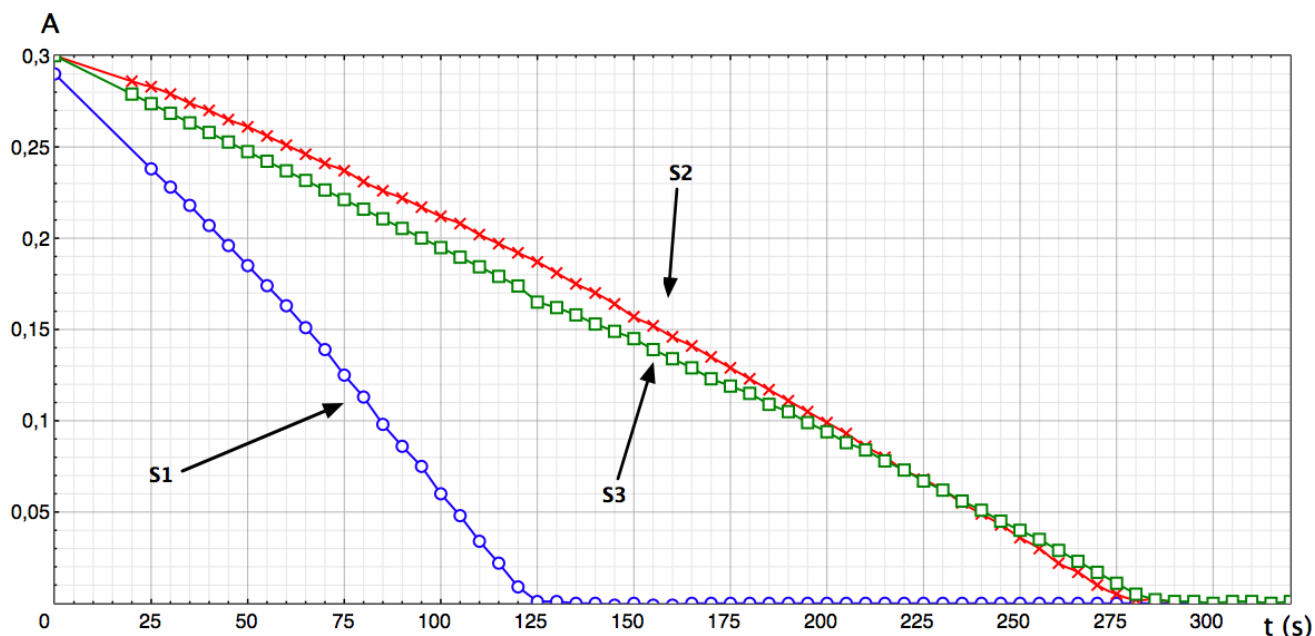
Solution	Acétone $2 \text{ mol.L}^{-1}$	HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	eau	$\text{I}_2$ $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans KI
S1	20 mL	10 mL	0 mL	20 mL
S2	20 mL	5 mL	5 mL	20 mL
S3	10 mL	10 mL	10 mL	20 mL

### III. Exploitation des résultats.

Comparer les différentes courbes en les superposant et répondre aux questions suivantes :

1. Quelle réaction est la plus rapide ?
2. Quelles concentrations influencent la vitesse ?
3. Quelle espèce joue le rôle de catalyseur ?
4. La courbe relevée permet-elle l'obtention de la vitesse de la réaction ? Proposer un moyen de la calculer.
5. Comparer quantitativement les vitesses des différentes réactions.
6. Quelle est l'espèce dont l'influence sur la vitesse n'a pas été testée ? Proposer un protocole pour étudier son influence.

### Résultats.



1. On constate que la réaction est plus rapide lorsque les concentrations d'acide et d'acétone sont les plus élevées.
2. On a fait varier concentration de l'acide et de l'acétone et on constate que plus ces espèces sont concentrées, plus la vitesse augmente.

3. L'acide n'est pas un réactif et influence la vitesse. Si on ajoute de l'acide, la vitesse augmente. Un inhibiteur aurait le rôle inverse : son ajout ralentirait la réaction.

**Remarque** : l'acide est en toute rigueur un autocatalyseur dans le sens où il est formé au cours de la réaction. Sa formation au fur et à mesure de la réaction augmente sa concentration et donc la vitesse devrait augmenter. Cela n'est pas observé car sa concentration initiale étant élevée, l'augmentation au cours de la réaction n'a pas une influence visible.

4. La vitesse mesure le nombre de fois que s'opère la réaction par unité de temps et de volume. C'est donc le nombre de moles de diiode qui disparaissent par unité de temps. L'absorbance ne mesure pas directement la concentration de diiode : A est simplement proportionnelle à cette concentration.

5. Pour cela on va mesurer la pente des différentes courbes. Ces pentes ne donnent pas la vitesse de la réaction, mais comparer leurs valeurs permettra de comparer les vitesses :

Solution	Pente (s <sup>-1</sup> )
S1	-2,44E-03
S2	-1,11E-03
S3	-1,04E-03

On peut donc dire que S2 et S3 ont la même vitesse, et que cette vitesse est le double de S1. La vitesse est proportionnelle aux concentrations d'acide et d'acétone.

6. On n'a pas testé l'influence de [I<sub>2</sub>] sur la vitesse : pour cela il faudrait reprendre une des solutions et en modifier la concentration de I<sub>2</sub>. On propose par exemple cette solution à comparer à S3 :

Solution	Acétone 2 mol.L <sup>-1</sup>	HCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	eau	I <sub>2</sub> 2,5.10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> dans KI
S4	10 mL	10 mL	0 mL	30 mL

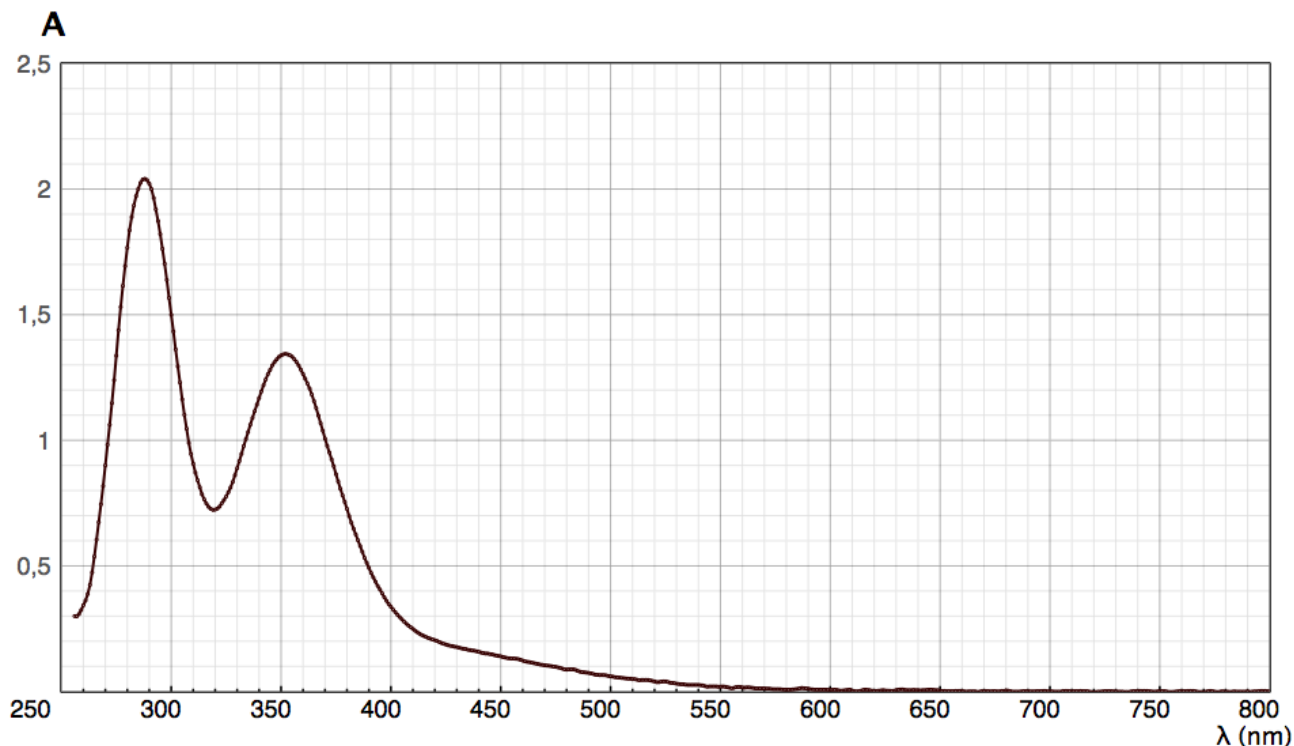
Cependant, l'allure des courbes permet aussi de conclure : la vitesse est la même tout au long de la réaction, preuve que la concentration de diiode n'influence pas la vitesse. En effet, au cours du temps, la concentration de diiode diminue, et pourtant la vitesse ne varie pas. Ceci se justifie en précisant que dans le même temps la variation de la concentration d'acétone est négligeable, vue la concentration initiale.

## Commentaires.

L'étude utilise la méthode de dégénérescence de l'ordre : certains composés sont en excès, et leur concentration pourra être considérée constante au cours de l'expérience.

L'absorbance étant proportionnelle à la concentration, la dérivée de la courbe ne donne pas accès à la vitesse. Il faudrait calculer d'abord la concentration en utilisant le coefficient d'extinction molaire.

## Spectre du diiode dans KI.



Deux maxima d'absorption sont observés : 288 et 355 nm.

Ce spectre a été relevé à l'aide d'une cuve en quartz. La longueur d'onde de travail choisie dans le protocole est 355 nm car elle est accessible dans des cuves en plastique. On n'a pas noté dans le temps de l'expérience de dissolution du plastique par l'acétone.

### Rappel sur la précision des mesures.

On travaille dans ce type d'expérience au maximum d'absorbance pour deux raisons :

- L'absorbance mesurée étant grande, l'incertitude relative sur la mesure sera moindre.
- Si l'appareil ne fixe pas la longueur d'onde précisément, et de manière reproductible d'une expérience à l'autre, l'absorbance ne sera pas modifiée, car on est au maximum d'absorbance. Ainsi, si on utilise la valeur du coefficient d'extinction molaire à 355 nm et que la mesure, en raison d'un erreur de l'appareil, se fait à 356 nm, la concentration déduite de la loi de Beer-Lambert sera quand même précise, car A présente quasiment la même valeur aux deux longueurs d'onde.

### Résultats de l'étude.

#### Définitions.

La vitesse de la réaction conduite dans un volume V, et dont l'avancement est noté x, est par définition :

$$v = 1/V \times dx/dt$$

Compte-tenu de la stœchiométrie, elle s'identifie, à volume constant, à :

$$v = -d[I_2]/dt \text{ ou } v = -d[\text{Acétone}]/dt \quad (\text{vitesses de disparition des réactifs})$$
$$v = d[\text{Produit}]/dt \quad (\text{vitesse d'apparition du produit})$$

La loi de vitesse est l'expression de cette vitesse en fonction des concentrations des espèces présentes.

#### Loi de vitesse.

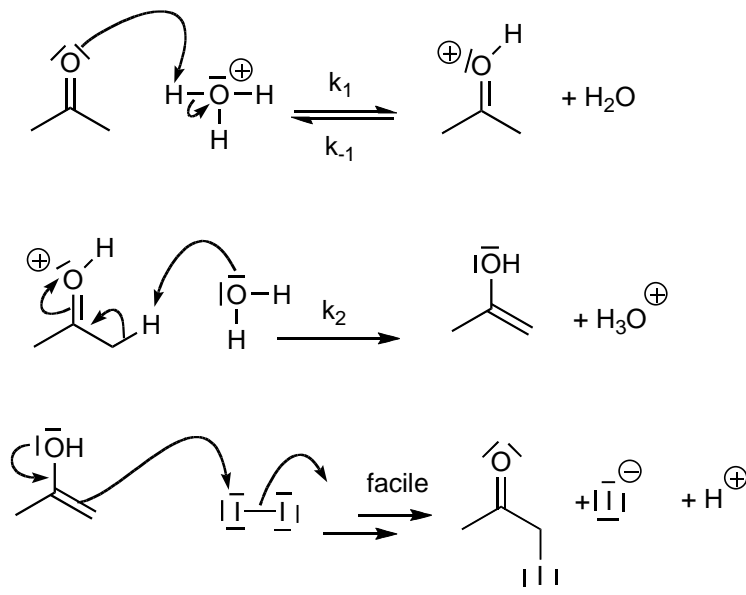
La loi de vitesse est  $v = k[\text{acétone}][\text{acide}]$

L'ordre en diiode est nul, c'est-à-dire que cette espèce n'a pas d'influence sur la vitesse. Cela peut être vérifié en reprenant l'une des expériences, et en en modifiant la concentration de diiode. On obtient une droite de même pente, ne démarrant pas à la même valeur initiale.

On peut comprendre ce résultat par l'étude d'une seule courbe : l'absorbance étant fonction affine du temps, la vitesse est constante tout au long de l'expérience, alors que dans le même temps, la concentration de diiode varie : celle-ci n'a donc pas d'influence sur la vitesse.

### Interprétation à destination des professeurs (hors programme pour les élèves).

Le mécanisme de la réaction permet de comprendre ce résultat (ou plutôt, on a proposé un tel mécanisme pour interpréter ce résultat). Le diiode intervient dans une étape qui n'est pas cinétiquement déterminante, c'est-à-dire qu'elle est facile. D'après l'expression de  $v$ , on peut penser que l'étape qui fixe la vitesse nécessite la rencontre entre acétone et acide, et c'est une des possibilités. Dans ce cas, on comprend que ce qui favorisera la rencontre de ces espèces permettra d'accélérer la réaction.



#### Détermination de la loi de vitesse :

On peut retrouver la loi de vitesse expérimentale en partant du mécanisme proposé, à condition d'utiliser l'une des trois hypothèses suivantes :

- La première étape est l'étape cinétiquement déterminante. C'est elle qui impose sa vitesse à la succession de processus.

Alors la vitesse de cette étape fixe la vitesse :  $v = -d[\text{Acétone}]/dt = v_1 = k_1[\text{Acétone}][\text{H}^+]$

- On applique l'approximation des états quasi-stationnaires au premier intermédiaire.

On note  $I$  cet intermédiaire : instable, il est détruit aussitôt formé et ne s'accumule pas. Sa concentration reste faible. On écrit que sa vitesse de formation est nulle.

$d[I]/dt = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$  donc  $[I] = k_1[\text{Acétone}][\text{H}^+] / (k_{-1} + k_2)$  (remarque :  $v_2 = k_2[I]$  car l'eau est le solvant donc apparaît avec un ordre dégénéré).

$$v = v_1 - v_{-1} = v_2 = k_2 k_1 / (k_{-1} + k_2) [\text{Acétone}][\text{H}^+]$$

- La première étape est un équilibre rapide et la deuxième est difficile.

Remarque : il ne faut pas dans ce cas prendre comme définition de la vitesse celle de l'acétone car on écrit alors  $v = v_1 - v_{-1} = 0$  d'après l'hypothèse! En réalité, ces deux vitesses ne sont pas rigoureusement égales et la petite différence négligée ici est responsable de la disparition de l'acétone.

Prenons  $v = -d[I_2]/dt = v_3$

Le second intermédiaire est formé difficilement et détruit facilement : AEQS pour lui donc  $v_2 = v_3$ .

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow [I] = k_{-1} / k_1 [\text{Acétone}][\text{H}^+] \Rightarrow v = k_2 k_{-1} / k_1 [\text{Acétone}][\text{H}^+]$$

On trouve la bonne loi de vitesse mais les hypothèses conduisent à des expressions différentes pour  $k$ .

D'autres manipulations seraient donc nécessaires pour déterminer quelle hypothèse est en réalité la bonne.

## Bibliographie.

Le TP est tiré d'un article du Bulletin de l'Union des Physiciens :

Cinétique chimique suivie par spectrophotométrie ; action du diiode sur la propanone (acétone), Catherine Baillet et Marianne Hanauer, *BUP*, mars 1994, n°762, p.447.