

Faculté des sciences et de la technologie

Département de chimie

Master 2 chimie des matériaux (Semestre 3)

Travaux pratiques

Matière : TP Cinétique chimique et catalyse

Nom et prénom de l'enseignant : Mr. DOUINAT Oukacha

Année Universitaire : 2021-2022

Intitulé du Master : Chimie des matériaux

Semestre : 3

Intitulé de l'UE : Unité d'enseignement méthodologie1 (UEM1)

Intitulé de la matière : TP cinétique et catalyse

Crédits : 4

Coefficients : 2

Objectifs de l'enseignement : montrer l'influence d'un facteur cinétique sur une réaction lente.

Connaissances préalables recommandées : Notions de base en cinétique.

Contenu de la matière :

TP N°1 : Réaction de dismutation des ions de thiosulfate en milieu acide.

TP N°2 : Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée en présence des ions de fer (III) $\text{Fe}_{\text{aq}}^{+3}$.

TP N°3 : Etude cinétique par dosage de la transformation des ions peroxodisulfate et des ions iodures.

TP N°4 : Catalyse enzymatique de la décomposition de l'eau oxygénée

Mode d'évaluation : Examen Ecrit : 50% ; Compte rendu(s) des TPs : 50%.

TP N°1 : Réaction de dismutation des ions de thiosulfate en milieu acide.

L'ion thiosulfate se **dismute** ; il réagit en tant qu'oxydant d'une part et de réducteur d'une autre part. Cette réaction est lente et totale ; elle peut être suivie à l'œil nu par l'apparition d'un précipité jaune de soufre. Le milieu réactionnel s'opacifie ainsi progressivement.

L'ion thiosulfate participe à deux couples redox :

Ion tétrathionate / ion thiosulfate: $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Ion thiosulfate /soufre: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S(s)}$

Expérience :

On dispose deux solutions : Une solution de Thiosulfate de sodium de concentration $C_1=0,25$ mol/L, et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_3=1$ mol/L.

On prépare les mélanges précisés dans le tableau ci-dessous.

Mélange N°.	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_3 (ml)	Durée (s)
1	10	34	6	
2	20	24	6	
3	30	14	6	
4	40	4	6	

Mode opératoire :

1. On verse dans des béchers identiques, sous le fond des quels on a dessiné une croix noire, un volume V_1 de solution de thiosulfate de sodium, puis
2. On ajoute un volume V_2 d'eau distillée.
3. On déclenche le chronomètre à la date précise où un volume V_3 d'acide chlorhydrique est ajouté.
4. On regarde au dessus du bécher et on note la durée au bout de laquelle la croix n'est plus visible en raison de l'opacité du mélange.

Questions :

1. Ecrire les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et la réaction globale.
 2. Pourquoi ajoute-t-on un volume V_2 d'eau dans chaque mélange ?
 3. Calculer la concentration des réactifs dans chaque mélange (présenter dans un tableau).
 4. Justifier l'évolution de la durée l'opacification du mélange 1 au mélange 4.
 5. Etablir le tableau d'avancement de la réaction étudiée.
 6. Pour chaque expérience, quel est l'avancement maximal, le réactif limitant ? L'un des mélanges présente-t-il une particularité ? Laquelle ?
 7. Pour chaque mélange, calculer la masse de soufre apparue à la fin de la réaction.
 8. Décrire l'aspect des béchers lorsque la transformation chimique est arrivée à son terme.
- $M(\text{g/mol}) : \text{S}=32 ; \text{O}=16 ; \text{H}=1.$

TPN°2 : Catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée en présence des ions de fer (III) $\text{Fe}_{\text{aq}}^{+3}$.

Objectif : Utiliser une méthode chimique pour étudier la cinétique d'une réaction.

1. But de la manipulation

Etudier la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en présence de l'ion Fe^{3+} .

1.1. Mode opératoire

On suit l'évolution de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{liq})}$ restant en fonction du temps. Pour cela, effectuer les opérations suivantes.

- 1/. Remplir la burette avec la solution de permanganate de potassium $C_{\text{OX}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 2/. Verser dans un erlenmeyer 95 mL de solution d'eau oxygénée (solution commerciale à 30 volumes diluée 30 fois).
- 3/. Préparer 6 béchers contenant chacun 40 mL environ d'eau distillée glacée et 10 mL environ d'acide sulfurique de concentration 1 mol.L^{-1} . Placer ces 6 béchers dans un cristallisoir contenant un mélange d'eau et de la glace.
- 4/. Prélever 5 mL de la solution de chlorure de fer III ($C=0,1 \text{ mol/L}$) et placer cette solution dans l'erlenmeyer contenant la solution d'eau oxygénée (cette solution sera notée S) : **déclencher le chronomètre, agiter**. Le volume de la solution S est $V_S = 100 \text{ mL}$.
5. Aux dates $t = 2 \text{ min}$, 5 min , 10 , 20 , 30 et 40 min , effectuer à l'aide d'une pipette graduée un prélèvement de $V_{\text{p.e.}} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution précédente.
6. Verser rapidement le contenu de la pipette dans l'un des 6 béchers précédents.
7. Doser le peroxyde d'hydrogène présent par la solution de permanganate de potassium, noter le volume V_{OX} , équiv de solution de permanganate de potassium correspondant à l'apparition de la couleur rose, dans le tableau suivant.

Date (min)	0	2	5	10	20	30	40
Volume de KMnO_4 versé (mL)							
$n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{S}, t}$							
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{S}, t} (\text{mol.L}^{-1})$							
Avancement x							

Pour déterminer la concentration à $t = 0$, préparer une solution contenant 95 mL de la solution diluée d'eau oxygénée et d'ajouter 5 mL d'eau. Sa concentration sera notée $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{S}, t} = 0$.

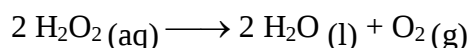
1/. Prélever 10 mL de cette solution, la verser la dans un bécher contenant 40 mL d'eau distillée glacée et 10 mL d'acide sulfurique. Doser avec le permanganate de potassium.

1.2. Exploitation des résultats

Les couples mis en jeu dans la réaction de décomposition de l'eau oxygénée sont $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$.

1- Ecrire les deux demi-équations électroniques correspondant aux couples oxydant-réducteur qui font intervenir l'eau oxygénée.

2- Montrer que l'équation de la réaction de dismutation (**réaction 1**) étudiée est :



3- Ecrire l'équation de la réaction de dosage, sachant que les deux couples(ox/red) mis en jeu sont : $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ et $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$. Cette réaction sera la **réaction 2**.

4- Exprimer $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$ en fonction de V_{red} , V_{ox} , équiv et C_{ox} .

5- Remplir les lignes $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{S}, t}$ et $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{S}, t}$. Détailler les expressions littérales et les applications numériques pour $t = 10$ min.

6- Que dire de l'évolution de $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{S}, t}$ au cours du temps ?

7- Compléter le tableau d'avancement relatif à la réaction de dismutation.

8- Exprimer l'avancement x de la réaction de dismutation en fonction de $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{S}, t = 0}$ et $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{S}, t}$.

9- Remplir la ligne "Avancement x ". Détailler l'application numérique pour $t = 10$ min.

10- On admet qu'à t_∞ , on a : $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{S}, t_\infty} = 0$ et $x = x_{\text{fin}} = x_{\text{max}}$. Calculer x_{max} .

11- A $t = 40$ min; la réaction est-elle terminée ?

12- Tracer l'avancement x en fonction du temps sans oublier la date $t = 0$.

On rappelle que la vitesse volumique à la date t_1 de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée s'écrit : $v_{t_1} = \frac{1}{V_S} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_1}$.

13- Calculer la vitesse de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée à la date $t = 10$ min.

14- Que dire de l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps ? Donner une réponse qualitative. Quelle en est la raison au niveau microscopique ?

Le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale (à t_∞).

15- Déterminer la valeur du temps de demi-réaction pour la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

TP N°3 : Etude cinétique par dosage de la transformation des ions peroxodisulfate et des ions iodures

Objectif: Mettre en évidence le paramètre temps en chimie par le suivi de la transformation chimique entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure.

Mode opératoire :**Partie A**

A l'instant $t = 0$, on réalise le mélange M (Réaction N°1 aura lieu) de :

- $V = 100$ mL de solution S de peroxodisulfate d'ammonium ($C = 0,12$ mole / L) et
- $V' = 100$ mL de solution S' d'iodure de potassium ($C' = 0,20$ mol.L⁻¹).

Réaction N°1 : Une oxydation lente de I^- par $S_2O_8^{2-}$ se produit. Elle met en jeu les couples d'oxydoréduction suivants : $S_2O_8^{2-} (aq) / SO_4^{2-} (aq)$ et $I_2 (aq) / I^- (aq)$.

Questions partie A :

1. Ecrire les équations de demi-réaction correspondantes et l'équation de la réaction N°1.

2. Déterminer les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'état initial.

En déduire, à la date $t = 0$, la concentration molaire en ions peroxodisulfate $[S_2O_8^{2-}]_0$, et en ions iodure $[I^-]_0$ dans le mélange réalisé ?

3. Décrire l'évolution du système chimique à l'aide d'un tableau d'avancement. On appellera $x(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant t . En déduire les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'état final.

Partie B :**Dosage du diiode formé à différentes dates (Réaction N°2 aura lieu)**

On prélève, à différentes dates t , des volumes $V_1 = 10$ mL du mélange M, que l'on refroidit dans un bécher contenant 40 mL d'eau glacée

b) Dans chaque prélèvement on dose le diiode I_2 formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 0,10$ mol.L⁻¹, en présence d'empois d'amidon.

La réaction de dosage, rapide et totale, est la suivante : $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ (2)

Dans le **tableau N° 1** (ci-dessous), noter les différentes valeurs V_2 du volume de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage des différents prélèvements :

Date de prélèvement (min)	2	5	10	15	20	25	30	35	45	60	70
$V_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ (mL)											
$[\text{I}_2]$ à la date t_i (mol.L ⁻¹)											

Questions partie B :

1. Pourquoi dose-t-on le diiode I_2 formé en présence d'empois d'amidon ?
2. Exprimer la relation entre la quantité de matière de diiode $n(\text{I}_2)$, présent dans le prélèvement, et la quantité de matière d'ions thiosulfate $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ nécessaire à ce dosage.
3. En déduire, en fonction de C_2 , V_1 et V_2 , la concentration $[\text{I}_2]$ du diiode contenu dans chaque prélèvement de volume V_1 .
4. Compléter le tableau proposé ci-dessus.
5. Tracer le graphe $[\text{I}_2] = f(t)$.

Peut-on dire qu'à la date $t = 70$ min la réaction étudiée (1) est pratiquement terminée ?

6 - Définir l'avancement volumique de la réaction. Montrer qu'il est, à chaque instant, égal à la concentration molaire volumique du diiode formé.

7 - Vitesse volumique de la réaction.

- a) Définir la vitesse volumique de la réaction.
- c) Déterminer cette vitesse à l'instant de date 20 min .

8- Définir le temps de demi-réaction $T_{1/2}$. Peut-on, avec les mesures faites, le déterminer graphiquement ?

TP N°4 : Catalyse enzymatique de la décomposition de l'eau oxygénée**1.- Objectif**

L'expérience présentée a pour but d'étudier la cinétique d'une enzyme omniprésente dans les cellules, la **peroxydase (Catalase)**.

2.- Principe

La **peroxydase** décompose l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) en eau et oxygène selon la réaction :

$$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

Elle protège ainsi nos cellules des peroxydes toxiques formés lors des réactions d'oxydation.

3.- Matériel

- Enzyme Catalase extrait de la foie de (bœuf, poulet) ou des légumes (navet ; pomme de terre.....) - un broyeur électrique - eau oxygénée - filtre à café - essuie-tout – entonnoir - coton - pinces à épiler - pots de yaourt vides – Chronomètre.

4.- Préparation et mesures

1. Broyer environ 5 grammes de foie dans un quart de litre d'eau et filtrer sur un filtre à café. Filtrer une deuxième fois dans un entonnoir en plaçant un tampon de coton au fond de l'entonnoir. Le filtrat constitue l'extrait enzymatique.
2. Mélanger 30 ml d'eau oxygénée à 30 volumes avec 500 ml d'eau. C'est la solution stock de substrat.
3. Découper des carrés de 1 cm x 1 cm dans un filtre à café et les mettre à tremper pendant une minute dans l'extrait enzymatique. Les récupérer avec la pince, les poser sur un papier essuie-tout et les retourner après une minute.
4. A partir de la solution stock, préparer par dilution des solutions filles de l'eau oxygénée (voir le tableau)
5. Saisir un des carrés de papier avec la pince et le déposer rapidement au fond du chaque bécher.
6. Chronométrer le temps nécessaire pour que le papier remonte et vienne flotter en surface

Tableau N°1:

N°	1	2	3	4	5	6	7
V _{H₂O₂} (ml)	100	80	60	40	20	10	0
V _{H₂O} (ml)	0	20	40	60	80	90	100
Temps(s)							
Fraction volumique							

Questions :

Compléter le tableau N°1

Noter les observations.

Interpréter les résultats trouvés.

Écrire les deux demi-équations puis l'équation de décomposition de l'eau oxygénée.

Données : couples rédox : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.