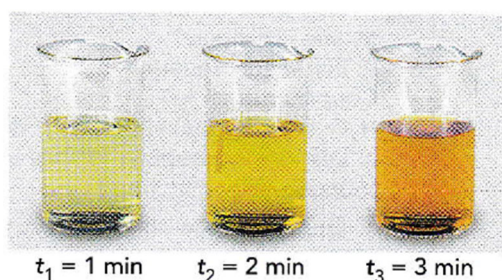


**Modélisation macroscopique de l'évolution d'un système chimique****Transformation lente ou rapide****Définitions**

Une transformation est considérée lente si l'œil ou un capteur peut suivre son évolution. Dans ce cas, la durée de la transformation dépasse quelques secondes.

Exemples de transformations lentes :

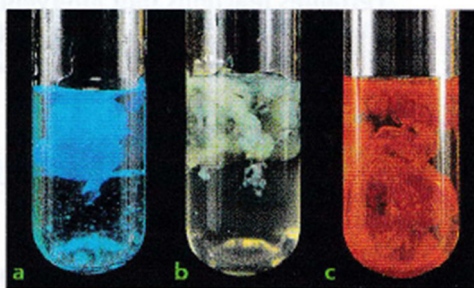
- La corrosion du fer par l'eau et l'oxygène pour former de la rouille
- L'oxydation des ions iodure  $I^-(aq)$  en diiode  $I_2(aq)$  jaune -orangé par le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2(aq)$



Une transformation est considérée rapide si son évolution ne peut pas être suivie par l'œil nu ou un capteur. Dans ce cas, la durée de la transformation est inférieure à la seconde.

Exemples de transformations rapides :

- Les réactions de précipitations des ions hydroxyde  $HO^-(aq)$  avec les ions cuivre (II), fer (II) et fer (III)

**Facteurs cinétiques**

Les facteurs cinétiques sont les paramètres expérimentaux que l'on peut faire varier pour modifier la durée de la transformation.

- **La température :**

En général, lorsque la température augmente, la transformation chimique est plus rapide.

La trempée désigne le refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique pour stopper les réactions chimiques. Le système conserve alors la composition qu'il avait juste avant le refroidissement.

- **Concentration des réactifs :**

Pour certaines transformations, plus la concentration des réactifs en solution est grande, plus la transformation est rapide. Pour ralentir l'évolution d'un système on peut diluer le mélange réactionnel.

## Catalyse, catalyseur

### Définition

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère ou oriente une transformation chimique sans modifier l'état final du système chimique.

Il est consommé, puis régénéré en égale proportion au cours de la transformation.

### Equation bilan

Puisque le catalyseur est consommé, puis régénéré en égale proportion, il n'intervient donc pas dans le bilan réactionnel, et il n'apparaît pas dans l'équation bilan

### La catalyse homogène et la catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, la catalyse est dite homogène. Dans le cas contraire elle est dite hétérogène.

### La catalyse enzymatique

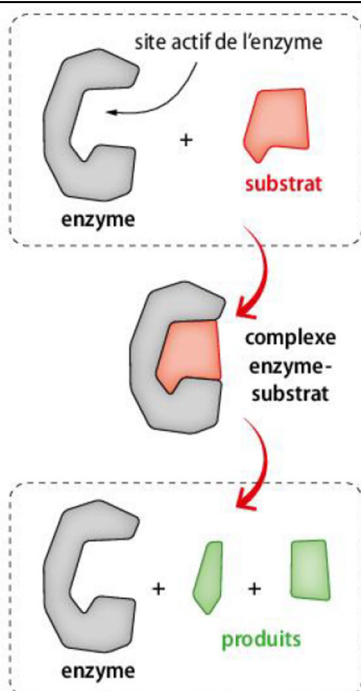
La catalyse est dite enzymatique lorsque le catalyseur est une enzyme.

Une enzyme est une macromolécule d'origine biologique, appelée protéine. Elle est constituée d'un enchaînement d'acide  $\alpha$ -aminés.

Une macromolécule est une molécule pouvant posséder plusieurs centaines ou milliers d'amomes.

De nombreuses transformations en biologie sont catalysées par des enzymes. Les catalyseurs enzymatiques agissent à une température que l'on trouve dans le corps humain (37°C). Une enzyme est 1000 fois plus efficace qu'un catalyseur classique.

Par exemple, la transformation de l'amidon en glucose, première étape de la fabrication du pain est catalysée par une enzyme, l'amylase, produite par les levures du genre *Saccharomyces*. La catalyse est donc enzymatique.



Le réactif appelé substrat, se fixe au site de l'enzyme pour y être transformé.

L'enzyme se retrouve intacte à la fin de la transformation.

### Catalyseur sélectif

Lorsque plusieurs réactions sont possibles, le choix du catalyseur peut orienter la transformation : on dit que le catalyseur est sélectif.

Exemple :

La décomposition à chaud de l'éthanol :

- Avec un catalyseur en cuivre  $Cu_{(s)}$   $H_3C-CH_2-OH_{(g)} \longrightarrow H_3C-CHO_{(g)} + H_2_{(g)}$
- Avec un catalyseur d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_{3(s)}$   $H_3C-CH_2-OH_{(g)} \longrightarrow H_2C=CH_{2(g)} + H_2O_{(g)}$

## Suivi temporel

Le suivi temporel d'une transformation chimique consiste à suivre l'évolution de la quantité de matière des réactifs et des produits au cours du temps.

### Vitesse volumique

La vitesse d'apparition d'un produit  $P$  ;  $V_{app}$ , se définit de façon analogue à la vitesse de déplacement en cinématique :

Si  $n_p(t)$  est la quantité de matière du produit formé à l'instant  $t$ , alors on peut calculer la vitesse moyenne d'apparition d'un produit entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  par la relation :

$$V_{app,moy} = \frac{n_p(t_2) - n_p(t_1)}{t_2 - t_1}$$

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$V_{app,moy} = \frac{n_p(t_1 + \Delta t) - n_p(t_1)}{\Delta t}$$

Dans cette relation  $\Delta t = t_2 - t_1$ , et donc  $t_2 = \Delta t + t_1$

Cette expression s'appelle en mathématique un taux d'accroissement, et elle nous permet de calculer la vitesse moyenne d'apparition du produit entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ , mais elle ne nous donne pas la valeur de la vitesse d'apparition du produit à l'instant  $t_1$ , ni à l'instant  $t_2$

Par contre, si à partir de cette expression, on fait un calcul de limite dans lequel  $\Delta t$  tend vers 0, on trouve alors l'expression suivante :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{n_p(t_1 + \Delta t) - n_p(t_1)}{\Delta t} = n'_p(t_1)$$

Qui correspond à la définition de la dérivée de la fonction  $n_p(t)$  à l'instant  $t_1$  et qui correspond à la vitesse d'apparition du produit à l'instant  $t_1$ .

En physique, pour rendre les expressions plus « lisibles », on écrit la dérivée de la fonction  $n_p(t)$  sous la forme :

$$n'_p(t) = \frac{dn_p(t)}{dt}$$

Attention, il s'agit de la vitesse d'apparition de la quantité de matière du produit dans un système qui a un volume  $V$ .

La vitesse volumique correspond à la vitesse d'apparition du produit dans 1 L c'est-à-dire par unité de volume. En divisant l'expression précédente par le volume  $V$  du système, on obtient la vitesse volumique (vitesse instantanée) :

$$v_{app}(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_p(t)}{dt}$$

$$v_{app}(t) = \frac{d \frac{n_p(t)}{V}}{dt}$$

$$v_{app}(t) = \frac{d[P]}{dt}$$

$[P]$  représente la concentration molaire du produit  $P$  apparu à l'instant  $t$

Unité de  $v_{app}(t)$  :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Lorsque les produits apparaissent, les réactifs disparaissent.

La vitesse de disparition d'un réactif  $R$  a donc pour expression :

$$v_{disp}(t) = - \frac{d[R]}{dt}$$

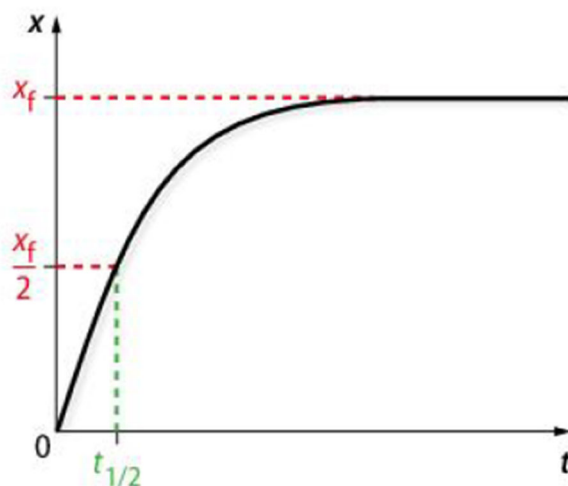
La vitesse de disparition est comptée positivement, mais comme la concentration du réactif  $R$  diminue au cours du temps, la fonction  $[R](t)$  est décroissante et sa dérivée est négative.

### Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, noté  $t_{1/2}$ , est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de l'avancement final  $x_f$ .

Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée caractéristique d'une transformation chimique.

En effet, sur le graphique ci-dessous, on s'aperçoit qu'il est difficile d'évaluer exactement la durée de la transformation qui correspond à la durée au bout de laquelle le système chimique cesse d'évoluer.



## Loi de vitesse d'ordre 1

### Définition

Une réaction est dite d'ordre 1 par rapport à un réactif  $R$  si la vitesse volumique de disparition de  $R$  est proportionnelle à la concentration en quantité de matière de ce réactif.

$$v_{disp}(t) = k \times [R](t)$$

La constante de vitesse  $k$ , (unité  $s^{-1}$ ), de la réaction ne dépend que de la température  $T$ .

L'ordre d'une réaction se déduit uniquement de l'expérience ;

### Méthodes pour reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1

#### a. Méthode 1

Vérifier que l'évolution de la concentration en fonction du temps  $[R](t)$  est modélisable par une fonction exponentielle.

En effet, d'après les expressions :

$$v_{disp}(t) = - \frac{d[R]}{dt} \quad \text{et} \quad v_{disp}(t) = k \times [R](t)$$

On a l'expression :

$$- \frac{d[R]}{dt} = k \times [R](t)$$

D'où :

$$\frac{d[R]}{[R]} = -k \times dt$$

Par intégration, on trouve :

$$\ln([R]) = -k \times t + \text{constante}$$

Voir méthode 2

En prenant l'exponentielle de chaque terme, on obtient l'expression :

$$\exp(\ln([R])) = \exp(-k \times t + \text{constante})$$

$$[R](t) = e^{-k \times t + \text{constante}}$$

$$[R](t) = e^{-k \times t} \times e^{\text{constante}}$$

Si  $t = 0$ , alors l'expression devient :  $[R](0) = e^{-0} \times e^{\text{constante}} = e^{\text{constante}}$  car  $e^{-0} = 1$

En posant  $[R](0) = [R]_0$ , on obtient l'expression :

$$[R](t) = [R]_0 \times e^{-k \times t}$$

#### b. Méthode 2

Vérifier que  $\ln[R](t)$  est une fonction affine.

$$\ln[R] = -k \times t + \text{constante}$$

#### c. Méthode 3

Vérifier que la vitesse de disparition du réactif en fonction de sa concentration est une fonction linéaire.

$$v_{disp} = k \times [R]$$

#### d. Méthode 4

Vérifier que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[R]_0$  du réactif R.

En effet, on a la relation :

$$[R](t) = [R]_0 \times e^{-k \times t}$$

Pour  $t = t_{1/2}$ , on :

$$[R](t_{1/2}) = \frac{[R]_0}{2}$$

D'où :

$$\frac{[R]_0}{2} = [R]_0 \times e^{-k \times t_{1/2}}$$

Puis :

$$\frac{1}{2} = e^{-k \times t_{1/2}}$$

En prenant le logarithme népérien :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{1}{2}\right) &= \ln(e^{-k \times t_{1/2}}) = -k \times t_{1/2} \\ -\ln(2) &= -k \times t_{1/2} \end{aligned}$$

Et donc

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

#### Loi de vitesse pour un produit

Lorsqu'il n'est pas possible de suivre l'évolution de la concentration d'un réactif impliqué dans une transformation chimique, il suffit de suivre l'évolution de la concentration d'un produit formé.

En effet, les quantités de matières des réactifs consommés et celle des produits formés sont liées par l'équation bilan.

## Exercices

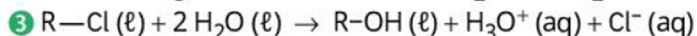
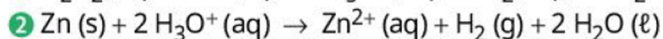
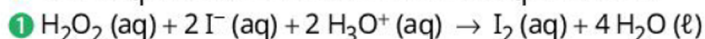
## Exercice 1 : QCM

	A	B	C
Un acide est :	une espèce susceptible de <b>céder un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>capter un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>céder un électron <math>e^-</math></b>
Une base est :	une espèce susceptible de <b>céder un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>capter un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>céder un électron <math>e^-</math></b>
La base conjugué de l'ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ est :	$NH_3$	$NH_5^{2+}$	$NaOH$
La base conjugué de l'ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$ est :	$CH_3COO^{2-}$	$CH_2COO^{2-}$	$CH_3COOH$
Le pH est :	Lié à la concentration en ion $NH_4^+$	Lié à la concentration en ion $H_3O^+$	Lié à la concentration en ion $CH_3COO^-$
Le pH est :	Une échelle allant de 0 à 7 en milieu aqueux	Est compris entre 0 et 7 en milieu acide	Est compris entre 0 et 7 en milieu basique
La formule reliant le pH à la concentration de la solution est :	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pH = -\log[HO^-]$	$pH = -\log[H_2O]$

## Exercice 2 : Choix d'un capteur

1. Rappeler ce qu'est une transformation lente et une transformation rapide.

2. Voici l'équation de trois réactions chimiques lentes :



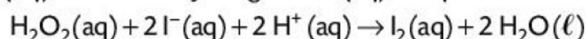
Parmi les capteurs suivants, lequel (ou lesquels) est (sont) adapté(s) au suivi de chacune des réactions fournies ?

Justifier la réponse.

- |                  |                      |
|------------------|----------------------|
| a. Conductimètre | b. Spectrophotomètre |
| c. Manomètre     | d. pH-mètre          |

## Exercice 3 : Justifier une méthode expérimentale

On suit l'évolution de la concentration en diiode de quatre mélanges réactionnels (A, B, C et D) lors de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ , les ions iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$  et les ions hydrogène  $\text{H}^+(\text{aq})$ . L'équation s'écrit :

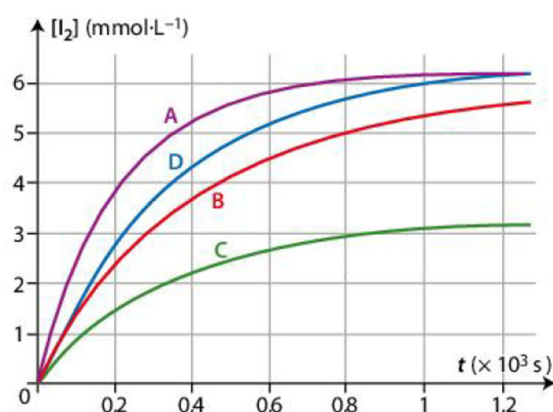


Le diiode est la seule espèce colorée.

Les quantités initiales des réactifs dans les mélanges réactionnels de volumes égaux sont données ci-dessous :

Mélange	A	B	C	D
$n_0(\text{I}^-)$ (mmol)	2	1	1	2
$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ (mmol)	0,20	0,20	0,10	0,20
$n_0(\text{H}^+)$ (mmol)	20	20	20	10

Pour chaque mélange, on trace l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps :



1. Justifier l'utilisation d'un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la concentration en diiode dans les mélanges.

2. En comparant les courbes deux à deux, montrer l'influence de la concentration sur la rapidité d'évolution d'un système.

## Exercice 4 : Identifier un catalyseur

La décomposition du saccharose dans l'eau (hydrolyse) en glucose et en fructose est réalisée de trois manières différentes. A chaque fois, le temps de demi-réaction a été relevé :

- Essai n°1 : à  $4^\circ\text{C}$ ,  $t_{1/2} = 140$  minutes
- Essai n°2 : à  $37^\circ\text{C}$ ,  $t_{1/2} = 28$  minutes
- Essai n°3 : à  $37^\circ\text{C}$  avec addition d'acide sulfurique (espèce non consommée),  $t_{1/2} = 4$  minutes

1. Identifier le facteur cinétique et son influence.
2. Identifier le catalyseur et son influence.

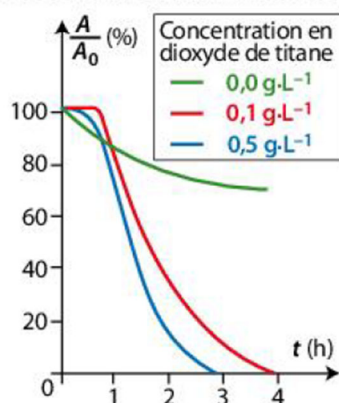


### Exercice 5 : Identifier l'influence d'un catalyseur

La rhodamine, utilisée comme colorant dans l'industrie du papier, doit être éliminée des effluents industriels. Pour étudier sa photo-dégradation en présence d'un catalyseur, le dioxyde de titane, on expose à la lumière une solution de rhodamine. On relève l'absorbance  $A$  de la solution au cours du temps. Sur le graphique ci-dessous, le rapport  $\frac{A}{A_0}$  représente le rapport entre l'absorbance  $A$  mesurée et l'absorbance  $A_0$  de la solution avant l'exposition à la lumière.

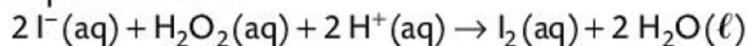
1. Justifier à l'aide du graphique que le dioxyde de titane est bien un catalyseur et non un réactif.

2. Déterminer l'influence de la concentration en catalyseur sur la cinétique de la réaction.



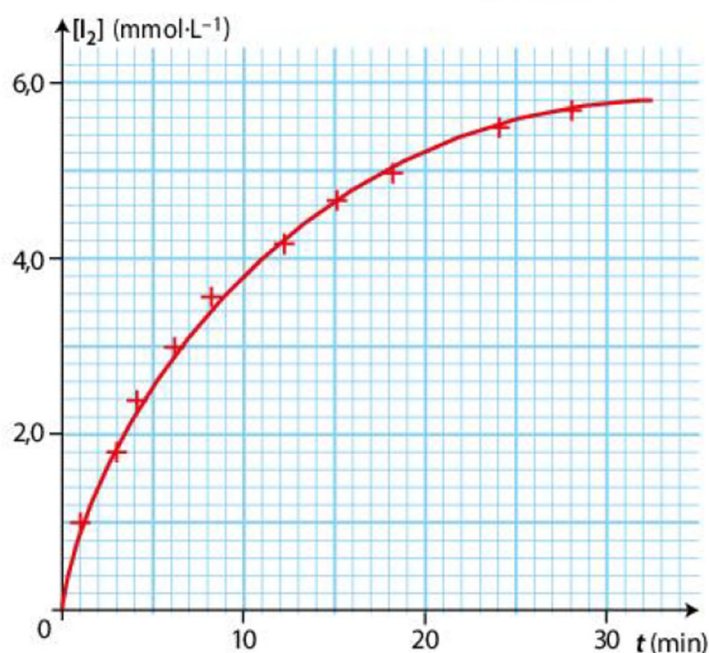
### Exercice 6 : Déterminer une vitesse d'apparition

On trace l'évolution temporelle de la concentration en diiode  $I_2$  (aq),  $[I_2] = f(t)$ , lors de la réaction entre les ions iodure  $I^-$  (aq) et le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (aq). L'équation s'écrit :



• Déterminer graphiquement les vitesses volumiques d'apparition du diiode à  $t_1 = 0$  min et  $t_2 = 10$  min, puis conclure.

Utiliser le r



### Exercice 7 : Vérifier l'ordre de réaction

On étudie la décomposition du pentaoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

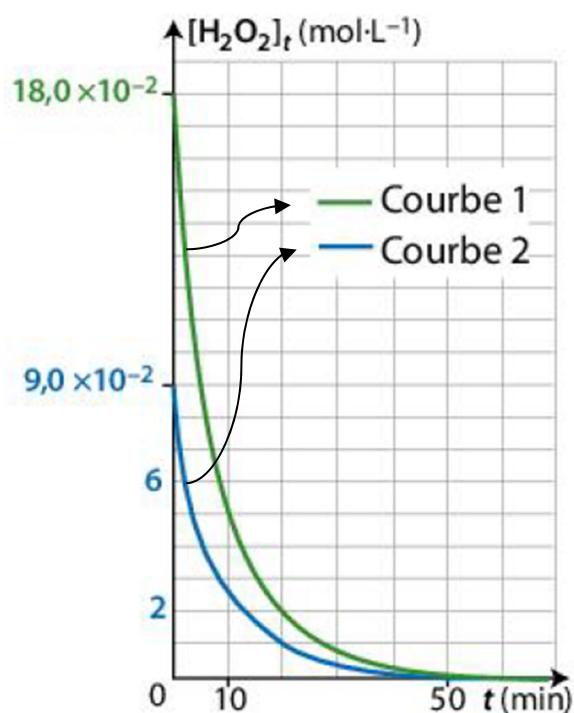
$t$ (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	250	210	176	125	89	62	43	31

1. Recopier les données expérimentales dans un tableau, puis calculer la valeur de la vitesse de disparition du pentaoxyde de diazote aux différentes dates du tableau.
2. Tracer le graphe de l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration  $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ .
3. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au pentaoxyde de diazote.

Utiliser le

### Exercice 8 : Décomposition de l'eau oxygénée

On étudie la décomposition au cours du temps, en présence d'un catalyseur, de deux solutions de concentrations initiales différentes en peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) (courbes 1 et 2).



1. Déterminer si l'évolution de la concentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$  suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.
2. Déterminer graphiquement la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène à la date  $t = 20$  min (courbe 2).