

Évolution temporelle

Avant d'aborder le chapitre

EN AUTONOMIE

LES ACQUIS INDISPENSABLES

• 1^{re} Enseignement de spécialité

• Un **tableau d'avancement** permet de suivre l'évolution d'un système chimique et de déterminer la quantité de matière de ses réactif(s) et produit(s) au cours d'une transformation chimique.

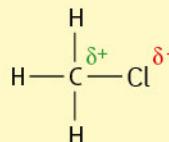
• Pour une transformation totale, **l'avancement final** d'une réaction chimique est égal à l'avancement maximal.

• La dérivée d'une fonction MATHS

La dérivée d'une fonction en un point correspond à la limite du taux de variation de la fonction en ce point.

• Une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités suffisamment différentes est **polaire ou polarisée**. Dans une liaison polarisée :

- l'atome le plus électronégatif porte une **charge partielle négative δ^-** ;
- l'atome le moins électronégatif porte une **charge partielle positive δ^+** .



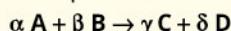
POUR VÉRIFIER LES ACQUIS

Pour chaque situation, rédiger une réponse qui explique en quelques lignes le raisonnement.



SITUATION 1

On considère une transformation totale dont l'équation de réaction est :

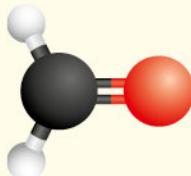


A, B, C et D sont des espèces chimiques, B est le réactif limitant. α , β , γ et δ sont les nombres stœchiométriques.

À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la quantité de matière de chaque espèce chimique à l'état final.

SITUATION 3

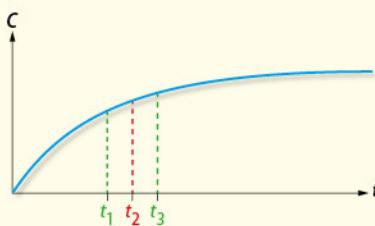
Le méthanal a pour formule CH₂O.



Établir le schéma de Lewis du méthanal en représentant les charges partielles éventuelles.

SITUATION 2 MATHS

Ce graphique représente l'évolution temporelle d'une grandeur C :



Exprimer le taux de variation de C à l'instant t_2 en fonction de t_1 et t_3 .

Que représente graphiquement le taux de variation de C à l'instant t_2 lorsque t_1 et t_3 s'approchent de t_2 ?



d'un système chimique

4

CHIMIE

Comment caractériser et modifier la durée d'une transformation chimique, ici, la formation de la rouille qui est extrêmement lente ?

EXERCICE 36



NOTIONS ET CONTENUS

- ▶ Transformations lentes et rapides.
Facteurs cinétiques. Catalyseurs.
- ▶ Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.
- ▶ Temps de demi-réaction. Loi de vitesse d'ordre 1.
- ▶ Mécanisme réactionnel. Formalisme de la flèche courbe.
- ▶ Interprétation microscopique des facteurs cinétiques.

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- ▶ Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur. ➔ **Activités 1 et 3**
- ▶ Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif. ➔ **Activité 4**
- ▶ Pour préparer l'ECE

1. ACTIVITÉ DE DÉCOUVERTE

TP

COMPÉTENCES :

(APP) Rechercher et organiser l'information

(REA) Mettre en œuvre un protocole expérimental

La catalyse

Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Quels sont les différents types de catalyse ?

DOC 1 Catalyse, catalyseur

■ Un catalyseur est une substance permettant d'accélérer ou d'orienter une transformation chimique. Il est consommé au cours de la transformation, puis régénéré, de sorte qu'il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel. On le note cependant au-dessus de la flèche de l'équation de réaction, par exemple :



■ La catalyse est dite :

- **homogène** si les réactifs et le catalyseur sont dans une même phase ;
- **hétérogène** si les réactifs et le catalyseur forment deux phases distinctes ;
- **enzymatique** si le catalyseur est une enzyme.

ANIMATION

Catalyse enzymatique

Formation d'un complexe "Enzyme - Substrat"



DOC 2 La catalase



La catalase est une **enzyme** qui catalyse la dismutation de l'eau oxygénée.

On trouve de la catalase dans le navet, dans les racines des plantes, dans les levures, ou dans le foie des animaux.

VOCABULAIRE

► **Enzyme** : protéine servant à catalyser les réactions biologiques.

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

- 1 Mettre en œuvre le protocole expérimental fourni.
- 2 a. Quel est le rôle du tube à essais n° 1 ? Qu'y observe-t-on ? Pourquoi ?
b. Quelle est la nature du dégagement gazeux observé dans les tubes n° 2, 3 et 4 ?
c. Les ions Fe^{2+} (aq) et le métal Pt (s) jouant tous les deux ici le rôle de catalyseurs, écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique observée dans les tubes à essais n° 2, 3 et 4.
- 3 Expliquer le principe de la catalyse enzymatique en s'aider éventuellement de schémas.
- 4 a. Schématiser le tube n° 3. Où le dégagement gazeux se situe-t-il ?

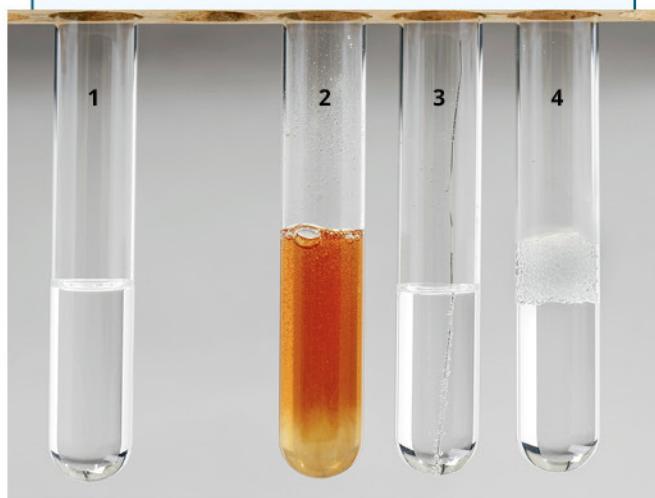
PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

L'eau oxygénée H_2O_2 peut réagir lentement sur elle-même selon l'équation suivante, on parle de *dismutation* de l'eau oxygénée :



- Dans quatre tubes à essais numérotés, verser de l'eau oxygénée « 20 volumes » sur une hauteur de quelques centimètres.
- Compléter les tubes à essai comme indiqué ci-dessous.

Tube	Ajouter
1	-
2	quelques gouttes de solution de sulfate de fer (Fe^{2+} (aq), SO_4^{2-} (aq)) à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
3	un fil de platine
4	une pointe de spatule de catalase ou un petit morceau de navet ou de foie de bœuf haché



- b. Pourquoi utilise-t-on dans l'industrie des catalyseurs solides en poudre ou en nid d'abeilles ?

SYNTHÈSE

- 5 Expliquer le rôle d'un catalyseur et qualifier les catalyses opérées dans les différents tubes à essais en justifiant.

Je réussis si...

- Je sais expliquer le rôle d'un catalyseur.
- Je connais et je sais identifier les différents types de catalyse.

2. ACTIVITÉ DE DÉCOUVERTE

CLASSE INVERSÉE

COMPÉTENCES :

(APP) Rechercher et organiser l'information

(AN/R/A) Faire des prévisions à l'aide d'un modèle

Le formalisme de la flèche courbe

Comment modéliser les transferts électroniques lors des transformations chimiques ?

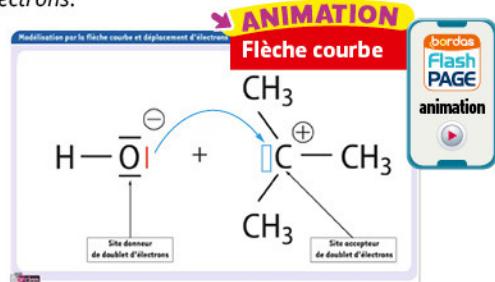
DOC 1 Sites donneurs et sites accepteurs de doublet d'électrons

- Un **site donneur** de doublet d'électrons est un site de forte densité électronique. Il peut être localisé sur un doublet non liant ou une double liaison.
- Un **site accepteur** de doublet d'électrons est un site de faible densité électronique. Il peut être localisé sur un élément portant une **lacune électronique** ou sur un atome portant une **charge partielle positive** δ^+ .

DOC 2 La flèche courbe

Une transformation chimique peut se décomposer au niveau moléculaire en plusieurs étapes ou actes élémentaires, au cours desquels des transferts électroniques ont lieu.

La flèche courbe modélise le transfert d'électrons entre deux entités chimiques au cours d'un acte élémentaire d'une transformation. Elle **part** d'un site donneur de doublet d'électrons et **pointe** vers un site accepteur de doublet d'électrons.



EXPLOITATION ET ANALYSE

- a. Dans les réactifs des équations A et B (doc. 3), localiser les sites donneurs et les sites accepteurs de doublet d'électrons. Justifier en représentant les **lacunes électroniques** manquantes le cas échéant.
- b. Représenter par une flèche courbe les transferts de doublets d'électrons sur ces deux équations et identifier les nouvelles liaisons formées.

- a. Dans l'équation C (doc. 3), justifier le sens de la flèche ①.

Données : électronégativités χ comparées de quelques éléments chimiques : $\chi(O) > \chi(Cl) > \chi(N) > \chi(C) \approx \chi(H)$.

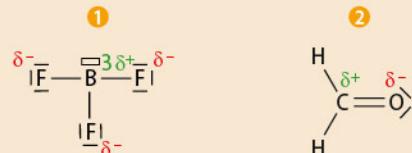
- Quel serait le produit issu de la seule flèche ① ?
- Pourquoi représente-t-on deux flèches courbes sur cette étape élémentaire ?

- a. Représenter la flèche courbe sur l'équation D.
- Comment l'expliquer ?

VOCABULAIRE

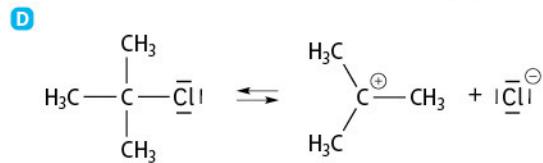
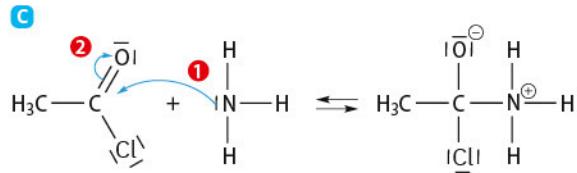
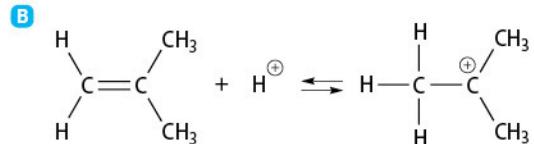
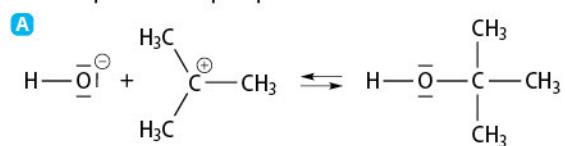
► **Lacune électronique** : doublet d'électrons manquant, représenté par un rectangle vide sur le schéma de Lewis ①.

► **Charge partielle** : excédent de charge électrique apparaissant sur un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente polarisée ②.



DOC 3 Réactions élémentaires

Voici l'équation de quelques réactions élémentaires :



SYNTHÈSE

- Expliquer en une dizaine de lignes le formalisme de la flèche courbe.

Je réussis si...

- Je sais identifier un site donneur et un site accepteur de doublet d'électrons.
- Je sais justifier le sens d'une flèche courbe.

3. DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

TP

COMPÉTENCES :

(AN/RA) Proposer une stratégie de résolution

(REA) Mettre en œuvre les étapes d'une démarche

Facteurs cinétiques

De quels paramètres la durée d'une transformation chimique dépend-elle ?

DÉMARCHE EXPERTE

À l'aide du matériel proposé (doc. 2), élaborer un protocole expérimental permettant de déterminer l'influence de différents paramètres sur la durée d'une transformation.

Après validation par le professeur, mettre en application ce protocole et présenter les résultats dans un compte rendu.

DÉMARCHE AVANCÉE

1. a. Comment peut-on évaluer la durée au bout de laquelle la transformation a suffisamment avancé pour que la solution devienne opaque ?
- b. Préparer trois mélanges en faisant varier la concentration en quantité de matière des réactifs et mesurer pour chacun la durée nécessaire pour que la solution devienne opaque.
- c. Que dire de l'influence de la concentration des réactifs sur la durée d'une transformation ?
2. En reproduisant un des mélanges, cité dans la question 1.b, étudier l'influence de la température sur la durée d'une transformation.

DÉMARCHE ÉLÉMENTAIRE

1. a. Placer un morceau de papier blanc marqué d'une croix sous trois bêchers différents. À l'aide d'un chronomètre, déterminer la durée au bout de laquelle chacun des mélanges suivants – préparés avec des éprouvettes graduées – devient opaque.

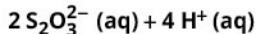
MÉLANGE		
	40 mL de thiosulfate de sodium à ...	10 mL d'acide chlorhydrique à ...
1	0,1 mol · L ⁻¹	1 mol · L ⁻¹
2	0,02 mol · L ⁻¹	1 mol · L ⁻¹
3	0,02 mol · L ⁻¹	0,1 mol · L ⁻¹

- b. Que dire de l'influence de la concentration en quantité de matière des réactifs sur la durée de la transformation ?

2. a. Reproduire le mélange du bêcher n° 1 et déterminer la durée au bout de laquelle il devient opaque à 0 °C, puis à 40 °C. Les solutions devront être à la bonne température avant le mélange.
- b. Que dire de l'influence de la température sur la durée de la transformation ?

DOC 1 Une réaction chimique

Les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ réagissent avec les ions hydrogène H^+ pour former un précipité de soufre S selon la réaction lente d'équation :



Avec les solutions disponibles (doc. 2), le mélange de 40 mL de thiosulfate de sodium et de 10 mL d'acide chlorhydrique permet la formation d'une quantité suffisante de précipité pour opacifier le milieu réactionnel.

DOC 2 Du matériel utile



- Thiosulfate de sodium aux concentrations 0,1 mol · L⁻¹ et 0,02 mol · L⁻¹
- Acide chlorhydrique à 1 mol · L⁻¹ et à 0,1 mol · L⁻¹
- Un bain thermostaté à 40 °C
- Un bain d'eau glacée
- Un chronomètre
- Trois morceaux de papier blanc et un marqueur noir
- Éprouvettes graduées de 20 mL et de 50 mL
- Trois bêchers de 50 mL.

Je réussis si...

- Je sais mettre en évidence des facteurs cinétiques.
- Je note les résultats à l'aide de schémas ou de tableaux.
- J'analyse l'influence des facteurs cinétiques étudiés.
- Je décris précisément le protocole expérimental.

4. ACTIVITÉ EXPÉIMENTALE

TP

COMPÉTENCES :

(RÉA) Mettre en œuvre les étapes d'une démarche

(VAL) Confronter un modèle à des résultats expérimentaux

Suivi cinétique d'une transformation

Comment déterminer expérimentalement si une réaction est d'ordre 1 ?

DOC 1 Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration en quantité de matière de l'espèce colorante qu'elle contient.

Pour établir numériquement cette loi de la manière la plus précise possible, on mesure l'absorbance de plusieurs solutions étalons (cinq conviennent) préparées à partir d'une solution mère.

La loi est déduite du graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration.

Pour un maximum de précision, on règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

PROTOCOLE EXPÉIMENTAL

- À l'aide d'un spectrophotomètre, d'une solution de diiode à $5,0 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹ et de la verrerie nécessaire, établir la relation numérique entre l'absorbance et la concentration en quantité de matière de diiode.
- Relever pendant 15 minutes l'absorbance d'un mélange de 10,0 mL d'iodure de potassium à 0,25 mol · L⁻¹ et de 10,0 mL de peroxydisulfate de sodium à $2,5 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹.

Pour cela, déclencher l'acquisition au moment du mélange, verser rapidement un peu du mélange dans une cuve, puis la placer dans le spectrophotomètre.



EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

- Réaliser le protocole expérimental en prenant en compte les informations fournies (doc. 1).
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le milieu réactionnel.

Données :

• Couples oxydant-réducteur : $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$; I_2/I^- .

- a. À l'aide des données, des valeurs expérimentales obtenues et en s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, écrire les instructions des cinq lignes du programme A compléter.
b. Exécuter le programme.

DOC 2 Approche du suivi cinétique par Python



Un programme en langage Python permet de tracer :

- l'évolution temporelle de la concentration en diiode I_2 et en ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$, de la vitesse volumique d'apparition du diiode I_2 et de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$;
- l'évolution de la vitesse volumique d'apparition du diiode I_2 et de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ en fonction de la concentration en $S_2O_8^{2-}$;
- la modélisation de cette vitesse de disparition.

```
import matplotlib.pyplot as plt
# Valeurs expérimentales de l'absorbance A et du temps t
t = [...] # A compléter
A = [...] # A compléter
# Calcul de [I2] (notée CI2) à partir des valeurs de A
CI2 = []
for i in range (0,len(A)) :
    CI2.append(...) # A compléter
# Tracé du graphe [I2](t)
plt.plot(t,CI2,'g+')
plt.xlabel('«temps (s)», fontsize = 12')
plt.ylabel('«[I2]» (mol.L-1), fontsize = 12')
plt.title('«[I2] en fonction du temps», fontsize = 14')
plt.show()
# Valeur de la concentration initiale en S2O82- (notée C0S)
C0S = ... # A compléter
# Calcul de la concentration en S2O82- (notée CS) au cours de la transformation
CS = []
for i in range (0,len(CI2)) :
    CS.append(...) # A compléter
```



CONCLUSION

- Peut-on dire que la réaction étudiée est d'ordre 1 par rapport aux ions $S_2O_8^{2-}$? Justifier la réponse.

Je réussis si...

- Je sais établir numériquement la relation entre absorbance et concentration en quantité de matière.
- Je sais mettre en œuvre un suivi temporel de l'absorbance.
- Je sais utiliser un langage de programmation pour compléter les valeurs d'une liste, pour effectuer un calcul à partir de ces valeurs.
- Je sais reconnaître une réaction d'ordre 1.

1 Modélisation macroscopique

▶ Transformations, facteurs cinétiques

Une **transformation** est dite **lente** si on peut suivre son évolution à l'œil nu ou à l'aide d'un appareil de mesure courant (**FIG. 1A**).

Une **transformation** est dite **rapide** si sa durée ne dépasse pas la durée de persistance rétinienne, soit $1/10^6$ de seconde (**FIG. 1B**).

■ Pour suivre l'évolution d'un système, on choisira un *capteur* qui permet de mesurer une *grandeur reliée à la quantité de matière d'une des espèces chimiques du milieu*.

EXEMPLE

On pourra utiliser un spectrophotomètre si la réaction met en jeu une espèce colorée, un manomètre si au moins l'une des espèces est gazeuse, un conductimètre si au moins l'une des espèces est ionique.

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

La température et la concentration en quantité de matière des réactifs sont des **facteurs cinétiques** : plus la température du milieu réactionnel et/ou plus la concentration des réactifs est élevée, plus la transformation est rapide.

▶ Catalyse, catalyseur

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.

■ Le catalyseur n'intervient pas dans le bilan réactionnel, donc n'apparaît pas dans l'équation de réaction.

■ La catalyse est dite **homogène** si les réactifs et le catalyseur sont dans une même phase fluide : liquide ou gazeuse. Elle est dite **hétérogène** si les réactifs et le catalyseur forment deux phases distinctes.

Lorsque le catalyseur est solide, la réaction est catalysée en surface du catalyseur. On l'utilise donc sous une forme qui augmente la surface de contact avec les réactifs : poudre, structure alvéolaire...

La catalyse est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme : protéine servant à accélérer les réactions biochimiques (**FIG. 2**).

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

Dans certains cas, notamment en catalyse enzymatique, le catalyseur n'agit que sur un réactif donné et pour une transformation particulière : on dit que le **catalyseur** est **spécifique** (**FIG. 2**).

2 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.

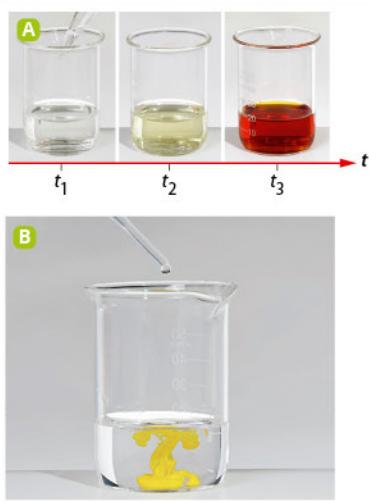


FIG. 1 A Transformation lente entre les ions peroxydisulfate et les ions iodure.

B Transformation rapide entre les ions plomb et les ions iodure.

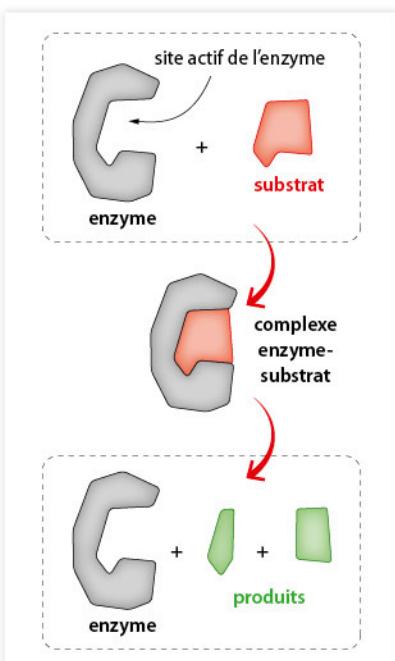


FIG. 2 Le réactif, appelé substrat, se fixe au site actif de l'enzyme pour y être transformé. L'enzyme se retrouve intacte à la fin de la transformation.

BONUS

Catalyse enzymatique

Formation d'un complexe "Enzyme - Substrat"



Cette animation permet de visualiser le principe de la catalyse enzymatique.

► Vitesse volumique

On étudie des transformations pour lesquelles le **volume du milieu réactionnel est constant**.

La **vitesse volumique d'apparition d'un produit** est définie par :

$$\text{vitesse volumique} \text{ (en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \rightarrow v_{\text{Produit}} = \frac{d[\text{Produit}]}{dt}$$

concentration en quantité de matière du produit (en mol · L⁻¹)

temps (en s)

EXEMPLE

Dans la réaction d'équation : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

la vitesse volumique d'apparition du diiode est : $v_{\text{I}_2} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$.

On peut la déterminer graphiquement (FIG. 3).

La **vitesse volumique de disparition d'un réactif** est définie par :

$$\text{vitesse volumique} \text{ (en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \rightarrow v_{\text{Réactif}} = -\frac{d[\text{Réactif}]}{dt}$$

concentration en quantité de matière du réactif (en mol · L⁻¹)

temps (en s)

En effet, la concentration en quantité de matière du réactif diminue au cours du temps, donc la dérivée de la concentration par rapport au temps est négative. On ajoute donc un signe moins « - » pour que la vitesse soit positive.

► 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.
- Sur le graphique représentant l'avancement x en fonction du temps, $t_{1/2}$ est l'abscisse du point d'ordonnée $\frac{x_f}{2}$ (FIG. 4). On considère que la réaction est terminée au bout de **6 à 7 fois** le temps de demi-réaction.

► Loi de vitesse d'ordre 1

Une **réaction** est dite **d'ordre 1** par rapport à un réactif A si la vitesse volumique de disparition de A ou d'apparition d'un produit est proportionnelle à la concentration en quantité de matière de ce réactif.

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

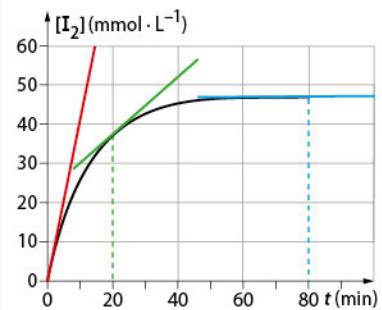


FIG. 3 Évolution de la concentration en quantité de matière de diiode en fonction du temps. La vitesse volumique d'apparition du diiode est le coefficient directeur de la tangente à la courbe tracée à $t = 0 \text{ min}$, à $t = 20 \text{ min}$ et à $t = 80 \text{ min}$.

UN PONT VERS LES MATHS

Dérivée d'une courbe en un point

La dérivée d'une courbe en un point est le coefficient directeur de la tangente à la courbe en ce point.

➔ Fiche MATHS p. 535

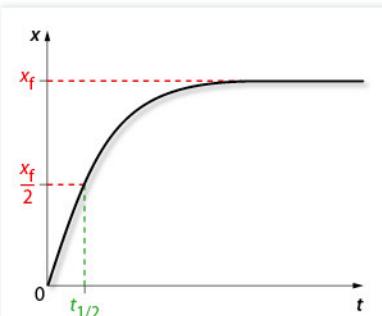


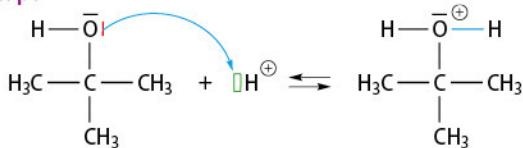
FIG. 4 Détermination graphique du temps de demi-réaction.

3 Modélisation microscopique

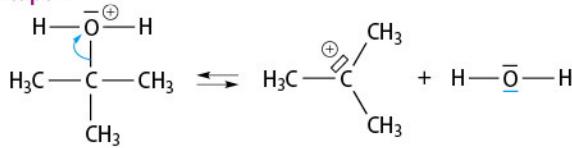
► Mécanisme réactionnel

- Une réaction complexe peut être décomposée au niveau moléculaire en **étapes élémentaires** ou **actes élémentaires**, l'ensemble de ces étapes constitue le **mécanisme réactionnel** (FIG. 5). Il permet notamment de rendre compte de la loi de vitesse établie expérimentalement.

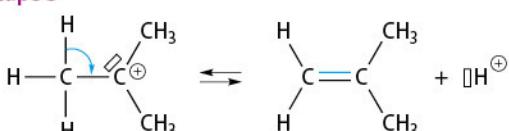
• Étape 1



• Étape 2



• Étape 3



▲ FIG. 5 La transformation d'un alcool en alcène, composé comportant une liaison double $\text{C}=\text{C}$, catalysée par les ions hydrogène H^+ , peut être décomposée suivant un mécanisme en trois étapes élémentaires.

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique **formée** au cours d'une étape élémentaire, **puis consommée** au cours d'une étape ultérieure. Un **catalyseur** est une espèce chimique **consommée** au cours d'une étape élémentaire, **puis régénérée** au cours d'une étape ultérieure (FIG. 5).

Le catalyseur permet la formation d'intermédiaires réactionnels plus réactifs que les réactifs initiaux, ce qui accélère la transformation.

L'ajout d'un **catalyseur modifie le mécanisme réactionnel** d'une transformation.

■ L'équation de la réaction modélisée par un mécanisme réactionnel se retrouve en faisant le bilan de tout ce qui est consommé et produit au cours des différentes étapes. On peut l'écrire en additionnant les étapes du mécanisme.

► Formalisme de la flèche courbe

■ Lors des étapes élémentaires, la formation et/ou la rupture de liaisons s'explique par le déplacement d'un ou de plusieurs doublets d'électrons. Ce déplacement est modélisé par le formalisme de la flèche courbe.

■ Un **site donneur de doublet d'électrons** est un site de forte densité électronique. Un **site accepteur de doublet d'électrons** est un site de faible densité électronique (FIG. 6).

On **modélise** le déplacement des doublets d'électrons lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel par une **flèche courbe** qui **part d'un site donneur de doublet d'électrons** et qui **pointe vers un site accepteur de doublet d'électrons**.

■ Parfois, on représente deux flèches courbes dans une seule étape car l'intermédiaire réactionnel issu de l'une seule de ces flèches est trop instable.

Remarque. Il arrive au sein d'une entité qu'un doublet liant soit fortement attiré par l'atome le plus électronégatif de la liaison. Il s'ensuit une rupture de liaison sans mouvement de doublet d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur. La flèche courbe modélise alors la rupture de la liaison (FIG. 5, ÉTAPE 2).

► Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

Un choc entre deux entités réactives est dit **efficace** s'il entraîne une **modification des liaisons chimiques** de ces deux entités.

Lorsque la **température augmente**, l'agitation thermique augmente, donc les chocs entre les entités des réactifs sont plus fréquents et plus violents, par conséquent les **chocs efficaces sont plus fréquents**.

De même, lorsque la **concentration des réactifs augmente**, il y a plus d'entités de réactifs par unité de volume, donc les chocs entre les entités des réactifs sont plus fréquents, par conséquent les **chocs efficaces sont plus fréquents**.

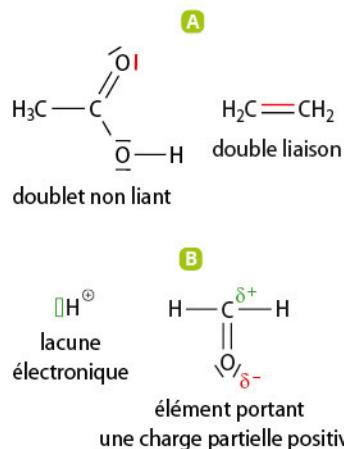
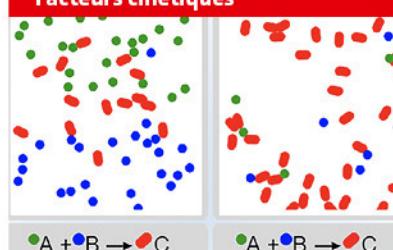


FIG. 6 A Sites potentiellement **donneurs** de doublet d'électrons.

B Sites potentiellement **accepteurs** de doublet d'électrons.

BONUS

Facteurs cinétiques



Cette animation permet de visualiser l'influence des facteurs cinétiques.

1 Modélisation macroscopique

Transformations

rapides

suivi de l'évolution impossible

lentes

suivi possible avec capteur adapté

Catalyseur

La transformation est accélérée et orientée :

Réactifs → Produits

+ catalyseur + catalyseur (même quantité)

Facteurs cinétiques

Température

Si température ↗

Si concentration en réactifs ↗

Concentrations en réactifs

alors durée de la transformation ↘

Catalyse

homogène

hétérogène

enzymatique

2 Suivi temporel

Vitesse volumique

Produit

vitesse volumique d'apparition d'un produit ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

dérivée temporelle de la concentration en quantité de matière du produit ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$$v_{\text{Produit}} = \frac{d[\text{Produit}]}{dt}$$

Réactif

vitesse volumique de disparition d'un réactif ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

dérivée temporelle de la concentration en quantité de matière du réactif ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$$v_{\text{Réactif}} = -\frac{d[\text{Réactif}]}{dt}$$

Réaction d'ordre 1

par rapport à un réactif A

vitesse volumique de disparition du réactif A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

constante de proportionnalité (s^{-1})

$v_A = k \cdot [A]$

concentration en quantité de matière du réactif A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

constante de proportionnalité (s^{-1})

vitesse volumique d'apparition d'un produit P ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

$v_P = k' \cdot [A]$

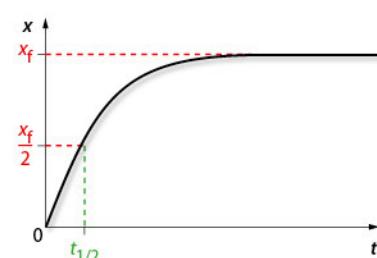
concentration en quantité de matière du réactif A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

avancement au temps de demi-réaction (mol)

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

avancement final (mol)



3 Modélisation microscopique

Mécanisme réactionnel

= \sum étapes élémentaires

Intermédiaires réactionnels : produits puis consommés

Catalyseur : consommé puis régénéré

Flèche courbe

site donneur de doublet d'électrons



flèche courbe



site accepteur de doublet d'électrons

EXERCICES

Vérifier l'essentiel

EN AUTONOMIE

Pour chaque question, choisir la ou les bonnes réponses. ➔ **SOLUTIONS EN PAGE 593**



1 Modélisation macroscopique

	A	B	C
1 Une transformation lente :	se produit en plusieurs années.	peut être suivie par un appareil de mesure courant.	implique un changement de coloration du milieu réactionnel.
2 Un facteur cinétique est :	un paramètre influant sur la vitesse d'une transformation.	un paramètre influant sur l'état final d'un système chimique.	une espèce chimique susceptible d'accélérer une transformation.
3 Un catalyseur :	augmente la quantité finale de produit formé.	accélère une transformation chimique.	apparaît dans le bilan réactionnel.

2 Suivi temporel

	A	B	C
4 L'expression de la vitesse volumique de disparition d'un réactif est :	$v_{\text{Réactif}} = \frac{dn_{\text{Réactif}}}{dt}$	$v_{\text{Réactif}} = -\frac{d[\text{Réactif}]}{dt}$	$v_{\text{Réactif}} = \frac{d[\text{Réactif}]}{dt}$
5 Le graphique qui permet de déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est :			
6 Une réaction est d'ordre 1 par rapport à un réactif A si :	la vitesse volumique de disparition de A est proportionnelle à sa concentration en quantité de matière.	le nombre stoechiométrique devant A vaut 1.	A est l'unique réactif.

3 Modélisation microscopique

	A	B	C
7 Un intermédiaire réactionnel est :	formé lors de la première étape du mécanisme réactionnel.	consommé, puis régénéré au cours du mécanisme réactionnel.	formé, puis consommé au cours du mécanisme réactionnel.
8 Un site accepteur de doublet d'électrons peut être :	un site comportant une lacune électronique.	un élément portant une charge partielle négative δ^- .	une double liaison.
9 Une flèche courbe sur une étape d'un mécanisme réactionnel :	part d'un site donneur de doublet d'électrons.	part d'un élément portant une lacune électronique.	pointe vers un site de faible densité électronique.
10 Pour augmenter la fréquence des chocs efficaces, on peut :	augmenter la température du milieu.	augmenter la quantité de matière des réactifs.	augmenter le volume du milieu réactionnel.

Acquérir les bases

1 Modélisation macroscopique

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du **BAC**

Transformations, facteurs cinétiques

- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.
- Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.

→ Acquérir les bases : 12 → S'entraîner : 24 28

Catalyse, catalyseur

- Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.

→ Acquérir les bases : 13 → S'entraîner : 29

11 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 :

- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{R}-\text{Cl}(\ell) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{R-OH}(\ell) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

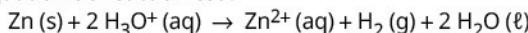
Parmi les capteurs suivants, lequel (ou lesquels) est (sont) adapté(s) au suivi de chacune des réactions fournies ?

Justifier la réponse.

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

12 Suivi manométrique

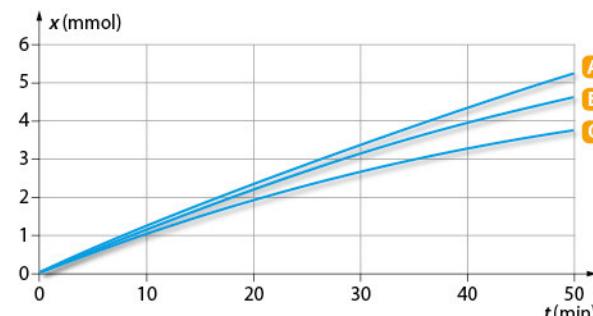
À l'aide d'un manomètre, on suit la transformation dont l'équation de réaction est :



Les données expérimentales sont :

Expérience	1	2	3
$m(\text{Zn})$ (en g)	0,50	0,50	0,50
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol · L ⁻¹)	0,50	0,25	0,40
Température (en °C)	25	25	25

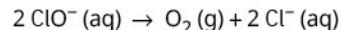
On obtient l'avancement de la réaction pour les trois expériences :



- Justifier le choix du capteur utilisé.
- Quel est le facteur cinétique mis en évidence ?
- Associer à chacune des courbes le numéro de l'expérience correspondante. Justifier la réponse.

13 Eau de Javel

L'eau de Javel contient des ions hypochlorite ClO^- . Ils peuvent donner lieu à la réaction d'équation :



Cette réaction qui peut durer plusieurs mois peut être accélérée en présence d'ions cobalt (II) Co^{2+} ou en présence de métaux comme le zinc, le fer ou le cuivre.

- Pourquoi dit-on que les ions cobalt (II), que le zinc, le fer et le cuivre sont des catalyseurs ?
- Parmi les éléments présentés, lesquels donnent lieu à une catalyse homogène ? à une catalyse hétérogène ? Justifier les réponses.
- Pourquoi est-il déconseillé de conserver l'eau de Javel dans des contenants métalliques ?

14 Fabrication d'un cidre

Une des phases de la fabrication d'un cidre, est la *flottaison*. Au cours de cette phase, le moût de pomme est clarifié, c'est-à-dire nettoyé de ses impuretés (microbes, moisissures, levures...).



Pour améliorer et accélérer la clarification, on utilise de la pectinestérase, une protéine permettant la coagulation des pectines, macromolécules présentes dans de nombreux fruits, dont les pommes.

- Pourquoi dit-on que la pectinestérase est un catalyseur ?
- Quel type de catalyse est ici mis en jeu ? Justifier la réponse.

2 Suivi temporel

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du **BAC**

Vitesse volumique, temps de demi-réaction

- À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.

→ Acquérir les bases : 17 → S'entraîner : 24 28

Loi de vitesse d'ordre 1

- Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.

→ Acquérir les bases : 18 → S'entraîner : 24

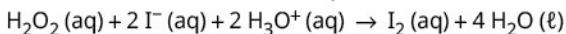
15 Vitesses volumiques

- Définir la vitesse volumique d'apparition d'un produit.
- À partir du graphique représentant la concentration en quantité de matière du produit en fonction du temps, expliquer comment déterminer graphiquement la vitesse volumique d'apparition du produit à un instant donné.
- À partir des valeurs des concentrations en quantité de matière du produit à différents instants t_i , expliquer comment déterminer à l'aide d'un langage de programmation la vitesse volumique d'apparition du produit en un point i ?

EXERCICES

16 Eau oxygénée et ions iodure

L'eau oxygénée peut se décomposer lentement en présence d'ions iodure selon la réaction d'équation :



Par spectrophotométrie, on détermine la concentration en quantité de matière du diiode formé au cours du temps, voici les résultats :

t (en s)	0	126	434	682	930
[I ₂] (en mmol · L ⁻¹)	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84

1. Calculer la vitesse volumique d'apparition du diiode aux instants $t_2 = 126$ s et $t_4 = 682$ s.

2. Comparer ces deux vitesses.

17 Temps de demi-réaction

1. Définir le temps de demi-réaction.

2. Parmi les relations suivantes, laquelle (ou lesquelles) correspond(ent) au(x) temps de demi-réaction ? Justifier chacune des réponses.

a. $t_{1/2} = \frac{x_f}{2}$ b. $x_{1/2} = \frac{t_f}{2}$ c. $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$

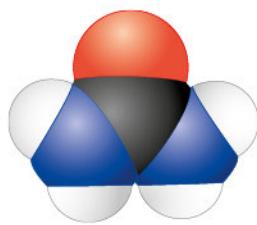
d. $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$ e. $x(t_{1/2}) = \frac{n_i(\text{réactif limitant})}{2}$

3. En s'aidant éventuellement d'un graphique, représenter comment déterminer le temps de demi-réaction d'après la (ou les) relation(s) sélectionnée(s).

18 L'urée HISTOIRE DES SCIENCES

1. Qu'est-ce qu'une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif A ?

2. L'urée est une molécule provenant de la dégradation des protéines par le foie, découverte en 1773 par le chimiste français Hilaire-Marin Rouelle.



En milieu neutre, elle peut se transformer en isocyanate d'ammonium selon la réaction lente d'équation :



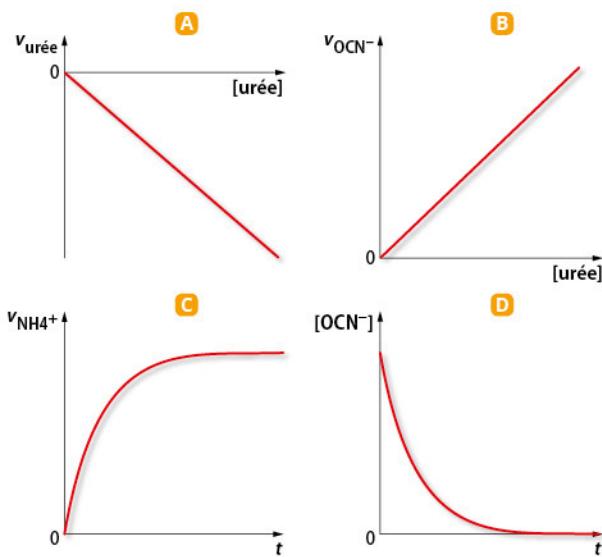
a. Cette réaction étant d'ordre 1, exprimer les vitesses volumiques d'apparition des différents produits et la vitesse volumique de disparition de l'urée. On utilisera des notations explicites.

b. Parmi les graphiques ci-après, lequel (ou lesquels) :

- est (sont) juste(s) ?
- est (sont) faux ?

Justifier chaque réponse.

c. Corriger celui (ou ceux) qui est (sont) faux en modifiant uniquement la grandeur représentée en ordonnées.



3 Modélisation microscopique

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du BAC

Mécanisme réactionnel, formalisme de la flèche courbe

- À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.
- Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.

→ Acquérir les bases : 22 → S'entraîner : 26 33

Facteurs cinétiques

- Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

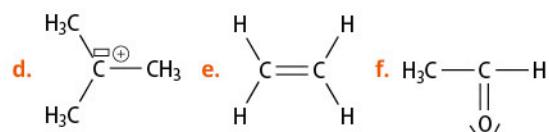
→ Acquérir les bases : 22 → S'entraîner : 26

DONNÉES

- Électronégativités comparées χ de quelques éléments : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C}) ; \chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$.

19 Sites donneurs et sites accepteurs

Pour chaque entité chimique, identifier les sites donneurs et les sites accepteurs de doublet d'électrons. Justifier chaque réponse.



20 Flèche courbe

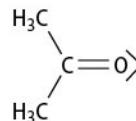
Une réaction élémentaire est représentée en utilisant le modèle de la flèche courbe. Parmi les propositions suivantes, laquelle (ou lesquelles) est(sont) juste(s) ? Expliquer pourquoi les autres sont fausses.



- b. $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}-\text{Cl}$
- c. $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}-\text{Cl}$
- d. $\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}-\text{Cl}$
- e. $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}-\text{Cl}$
- f. $\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}-\text{Cl}$

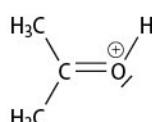
21 Réaction élémentaire

1. Dans la molécule de propanone dont la formule est donnée ci-contre, identifier le site donneur et le site accepteur de doublet d'électrons. Justifier la réponse.



2. Quand on met cette molécule en présence d'un ion hydrogène H^+ , lequel des sites précédemment identifié est actif ? Justifier la réponse.

3. a. Écrire l'équation de la réaction élémentaire entre la propanone et l'ion hydrogène permettant d'obtenir l'intermédiaire réactionnel dont la formule est donnée ci-contre.



b. Représenter par une flèche courbe le déplacement d'électrons rendant compte de la nouvelle liaison formée.

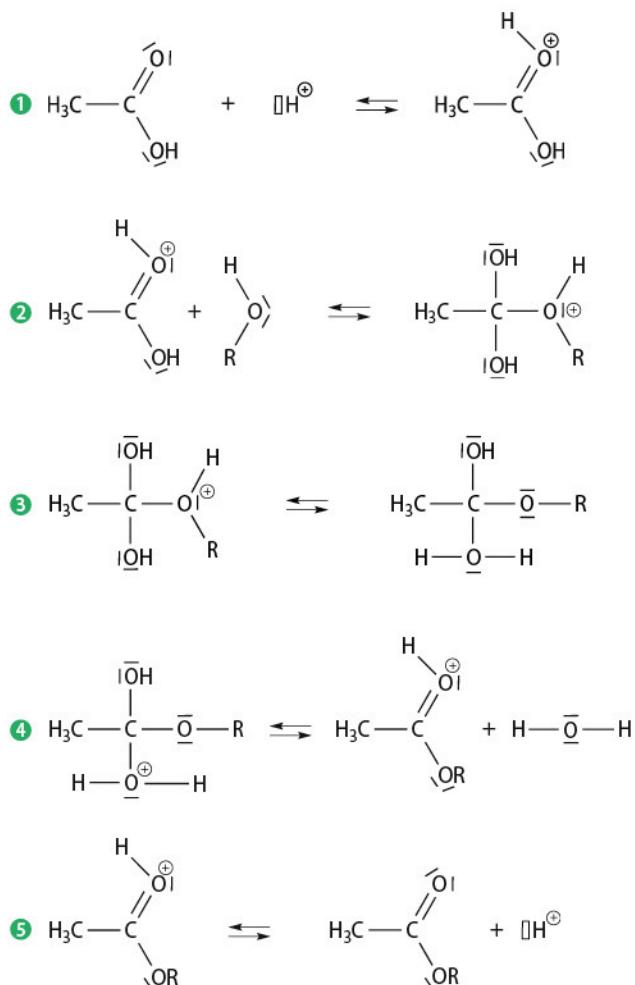
22 Mécanisme réactionnel

1. Dans un mécanisme réactionnel, comment reconnaître :
 a. un intermédiaire réactionnel ?
 b. un catalyseur ?

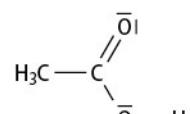
2. On donne le mécanisme réactionnel ci-après modélisant une transformation chimique.

a. Copier la formule de chaque entité chimique intervenant dans ce mécanisme et la qualifier en utilisant un terme parmi cette liste : *réactif - produit - intermédiaire réactionnel - catalyseur*. Justifier la réponse.

b. Écrire l'équation de la réaction modélisée par ce mécanisme.



c. Expliquer l'influence d'une augmentation de la température ou de la concentration de l'espèce ci-contre, de $\text{R}-\text{OH}$ et de l'ion H^+ sur le déroulement de ce mécanisme ?



3. Recopier le mécanisme et ajouter les flèches courbes manquantes.

Faire le point avant d'aller plus loin

Pour vérifier ses connaissances, répondre aux questions suivantes (sans regarder le cours !)

PRÉPA
BAC

Expliquer ce qu'est un facteur cinétique, puis en citer deux.

Expliquer l'action des facteurs cinétiques d'un point de vue microscopique.

Définir la vitesse volumique d'apparition d'un produit.

Expliquer le modèle de la flèche courbe.

Définir un site donneur et un site accepteur de doublet d'électrons.

Pour la réaction $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ d'ordre 1, donner deux expressions de la vitesse volumique de disparition du réactif.

Définir le temps de demi-réaction et expliquer comment le déterminer graphiquement.

Définir un catalyseur et expliquer comment l'identifier dans un mécanisme réactionnel.

Retrouver ces questions en version numérique

Exercice résolu

EN AUTONOMIE



23 Décomposition du pentaoxyde de diazote

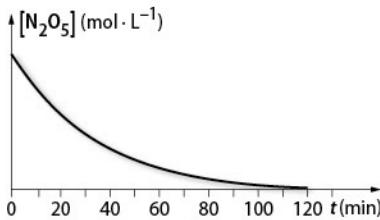
Le dioxyde d'azote NO_2 est un gaz roux, l'un des principaux polluants atmosphériques.

Il peut être obtenu par la réaction d'ordre 1 d'équation :



Dans une enceinte de volume constant maintenue à 50 °C, on introduit du pentaoxyde de diazote N_2O_5 et on suit sa décomposition avec un manomètre. On en déduit la concentration en N_2O_5 au cours du temps, représentée sur le graphique ci-dessous.

1. Justifier le choix du capteur utilisé.
2. a. Définir le temps de demi-réaction.
- b. Le déterminer graphiquement.
- c. Représenter l'allure de la concentration en N_2O_5 au cours du temps à 100 °C. Justifier cette allure.
3. Représenter l'allure de la vitesse volumique de disparition du N_2O_5 en fonction de sa concentration en quantité de matière. Justifier.



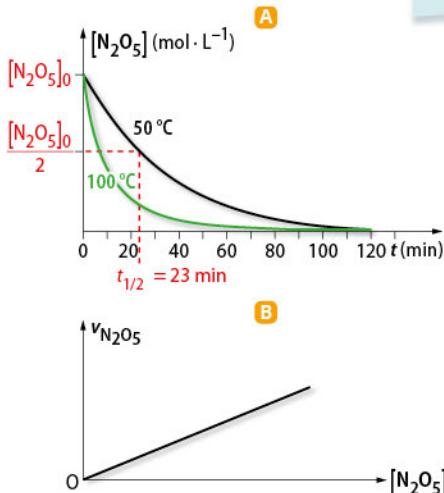
LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

► L'ordre d'une réaction indique une relation entre la vitesse de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit et la concentration en quantité de matière des réactifs.

► La nature des réactifs et des produits indique un moyen de suivi approprié à la transformation.

EXEMPLE DE RÉDACTION

1. La réaction étudiée met en jeu des gaz, on peut suivre son évolution par mesure de pression.
 2. a. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de l'avancement final.
 - b. et c. Ici, le réactif limitant est entièrement consommé en fin de réaction, donc le temps de demi-réaction est l'abscisse du point d'ordonnée $\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$ soit environ 23 min.
- La température est un facteur cinétique, donc à 100 °C, l'état final sera atteint plus rapidement qu'à 50 °C A.
3. La réaction étudiée étant d'ordre 1, la vitesse volumique de disparition du N_2O_5 est proportionnelle à sa concentration en quantité de matière, donc on obtient une droite passant par l'origine B.



LES VERBES D'ACTION

- Justifier : énoncer un argument.
- Définir : énoncer une définition.
- Déterminer : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.
- Représenter l'allure : tracer un graphique simplifié.

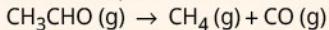
QUELQUES CONSEILS

2. et 3. Pour représenter l'allure d'un graphique, on doit soigner ses éléments essentiels : sa forme et les quelques points particuliers qui peuvent être connus tels que la valeur initiale, la valeur finale, ou autre.

EXERCICE SIMILAIRE

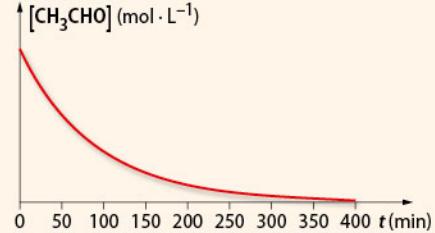
24 Décomposition de l'éthanal

L'éthanal, naturellement produit par les plantes, a une odeur de pomme verte. Il peut se décomposer à haute température suivant la réaction d'ordre 1 d'équation :



Dans une enceinte de volume constant maintenue à 477 °C, on utilise un manomètre pour suivre cette réaction. On en déduit l'évolution de la concentration en quantité de matière d'éthanal en fonction du temps (voir ci-contre).

1. Justifier le choix du capteur utilisé.
2. Après avoir défini le temps de demi-réaction, le déterminer graphiquement.
3. Représenter l'allure de la concentration en éthanal en fonction du temps à 400 °C. Justifier.
4. Représenter l'allure de la vitesse volumique de disparition de l'éthanal en fonction de sa concentration en quantité de matière. Justifier.



Exercice résolu

EN AUTONOMIE

25 Synthèse du 2-méthylpropan-2-ol

Le 2-méthylpropan-2-ol est synthétisé industriellement à partir de l'isobutène.

Le mécanisme réactionnel modélisant cette transformation est donné ci-contre.

1. Retrouver l'équation de la réaction modélisée par le mécanisme réactionnel donné.

2. Identifier le site donneur et le site accepteur de doublet d'électrons lors de l'étape ①.

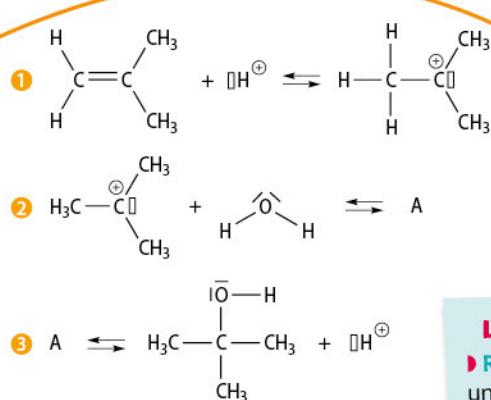
3. Recopier l'étape ② du mécanisme.

a. Représenter la (ou les) flèche(s) courbe(s) manquante(s).

b. **Déterminer** la formule de l'espèce chimique A.

4. Donner la formule de tous les intermédiaires réactionnels intervenant dans ce mécanisme.

5. Que dire de l'ion hydrogène H^+ ? Justifier la réponse.



LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

► Le mécanisme réactionnel d'une transformation permet d'identifier les intermédiaires réactionnels et le catalyseur éventuel.

LES VERBES D'ACTION

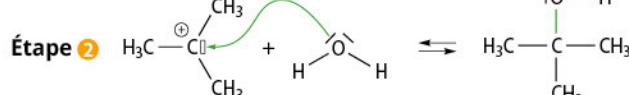
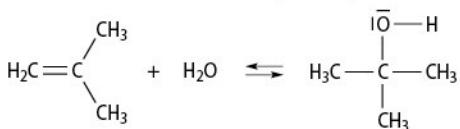
► **Retrouver** : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.

► **Identifier** : localiser à l'aide d'une définition.

► **Déterminer** : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.

EXEMPLE DE RÉDACTION

1. La réaction modélisée a pour équation :

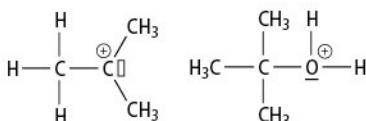


2. La double liaison **C=C** est un site donneur de doublet d'électrons et l'ion **H^+** est un site accepteur de doublet d'électrons.

3. a. et b. Voir l'étape ② du mécanisme complétée.

Le doublet non liant de l'oxygène devient liant entre le carbone et l'oxygène.

4. Les intermédiaires réactionnels sont les espèces produites lors des étapes ① et ②, puis consommées lors d'une étape ultérieure. Elles ont pour formule :



5. L'ion hydrogène est consommé à l'étape ① et régénéré à l'étape ③, c'est un **catalyseur**.

QUELQUES CONSEILS

1. Établir le bilan de la réaction en ne faisant figurer que les réactifs et les produits.

3. La flèche courbe modélise le déplacement d'un doublet d'électrons. Un doublet non liant peut devenir liant ou inversement.

EXERCICE SIMILAIRE

26 Synthèse du MTBE

Le méthyl tert-butyl éther ou MTBE permet d'augmenter l'indice d'octane de l'essence. Il est synthétisé par une réaction modélisée par le mécanisme ci-contre.

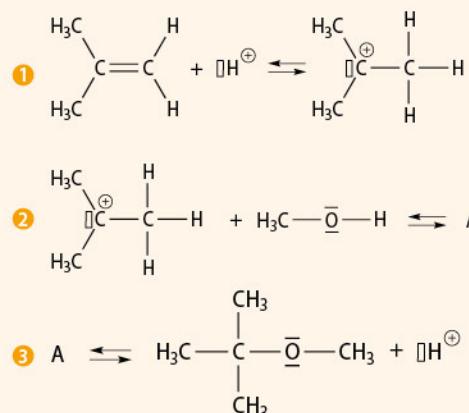
1. Retrouver l'équation de la réaction modélisée par le mécanisme réactionnel fourni.

2. Identifier les sites donneurs et les sites accepteurs de doublet d'électrons lors des étapes ① et ②.

3. Recopier les trois étapes du mécanisme, puis représenter les flèches courbes rendant compte des déplacements de doublets d'électrons et déterminer la formule de l'espèce A.

4. Donner la formule de tous les intermédiaires réactionnels intervenant dans ce mécanisme.

5. Que dire de l'ion hydrogène H^+ ? Justifier la réponse.



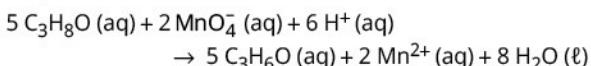
S'entraîner pour maîtriser

SAVOIR RÉDIGER

27 Proposer une correction de la solution donnée par un élève à l'énoncé

Énoncé

On suit l'évolution de la transformation du propan-2-ol en propanone par les ions permanganate selon la réaction d'équation :

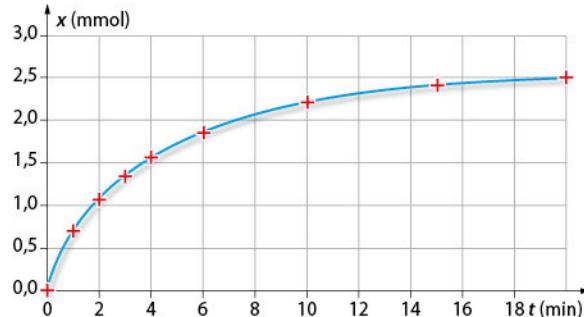


Le volume V du milieu réactionnel est constant.

L'avancement de la réaction au cours du temps est donné par le graphique ci-contre.

1. a. Établir le lien entre la concentration en quantité de matière de propanone $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{aq})]$ et l'avancement x de la réaction.

b. Établir l'expression de la vitesse volumique d'apparition de la propanone en fonction de l'avancement.



2. a. Comment évolue qualitativement la vitesse volumique d'apparition de la propanone ? Justifier la réponse.

b. Quel facteur cinétique est à l'origine de cette évolution ?

3. Définir le temps de demi-réaction et le déterminer graphiquement.

Solution proposée par un élève

1. a. On a : $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = x$ donc $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{aq})] = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})}{V} = \frac{x}{V}$) Ne pas oublier le nombre stoechiométrique.

b. On a : $v_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = \frac{d[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{aq})]}{dt} = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt}$.) Cette expression peut être simplifiée

2. a. La vitesse volumique d'apparition de la propanone diminue au cours du temps.) Justifier en s'aidant du graphique

b. Au cours de la réaction, il y a de moins en moins de réactifs.

La concentration des réactifs est le facteur cinétique expliquant cette évolution.

3. On a : $t_{1/2} = \frac{x_f}{2}$. D'après le graphique, $t_{1/2}$ vaut environ 2,8 minutes.) Cette expression n'est pas homogène

28 Roches calcaires



Le carbonate de calcium CaCO_3 présent dans les roches calcaires peut réagir en présence d'eau acide pour former du dioxyde de carbone selon la réaction d'équation :



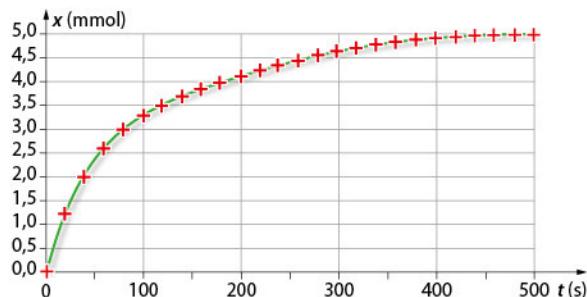
On étudie cette transformation en mélangeant de l'acide chlorhydrique et du carbonate de calcium à 20°C .

Soit V le volume réactionnel, considéré constant.

1. a. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir la relation entre la quantité de matière d'ions oxonium $n(\text{H}_3\text{O}^+)$, la quantité de matière initiale d'ions oxonium $n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$ et l'avancement x de la transformation.

b. Établir la relation entre la vitesse volumique de disparition de l'ion oxonium H_3O^+ et l'avancement de la réaction.

2. L'avancement de la réaction au cours du temps est donné par ce graphique :



a. Sans faire de calcul et en s'aidant du graphique, déterminer comment évolue la vitesse volumique de disparition de l'ion oxonium. Justifier la réponse.

b. Représenter l'allure de l'avancement de la réaction en fonction du temps à 50°C et à 0°C .

c. Expliquer l'influence de la température au niveau microscopique.

3. a. Définir le temps de demi-réaction.

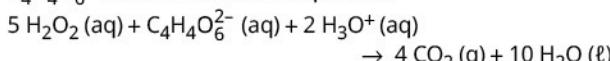
b. Déterminer sa valeur à 20°C .

JE VÉRIFIQUE QUE J'AI...

- exprimé correctement la vitesse volumique de disparition du réactif ;
- représenté correctement l'asymptote des courbes représentant l'avancement en fonction du temps.

29 Eau oxygénée et ions tartrate

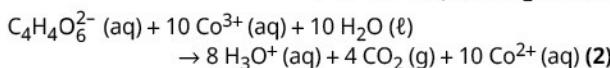
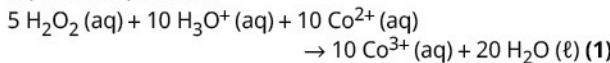
L'eau oxygénée H_2O_2 peut réagir avec les ions tartrate $C_4H_4O_6^{2-}$ selon la réaction d'équation :



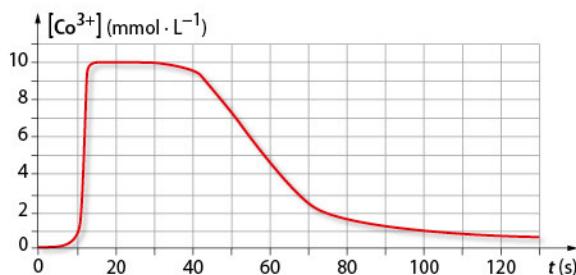
Pour réaliser cette transformation, on mélange de l'eau oxygénée, des ions tartrate et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Données : en solution, les ions Co^{2+} sont verdâtres et les ions Co^{3+} sont rosés.

- Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré.
- En présence d'ions cobalt (II) Co^{2+} , cette réaction, extrêmement lente, peut être décomposée en deux réactions rapides d'équations :



L'évolution de la concentration en quantité de matière des ions cobalt (III) Co^{3+} est représentée ci-dessous.



- Établir le bilan des réactions 1 et 2.
- Quel est le rôle des ions Co^{2+} ? Justifier la réponse.
- Interpréter la courbe obtenue. Que dire des ions Co^{3+} ?
- Quelle est la couleur de la solution entre la 10^e et la 80^e seconde? Justifier la réponse.
- Quelle est la couleur de la solution les 10 premières secondes et à partir de la 80^e seconde?
- Justifier que l'on puisse suivre l'évolution de la concentration en quantité de matière des ions Co^{3+} à l'aide d'un spectrophotomètre. Expliquer comment régler le spectrophotomètre pour cette étude.

Coup de pouce

- Un intermédiaire réactionnel est formé, puis consommé.
- Un catalyseur est consommé puis régénéré.

30 Calculer et représenter



On considère cette réaction schématique $A + B \rightarrow D + E$.

- Parmi les instructions suivantes, laquelle permet de :
 - calculer la concentration de A ?
 - tracer l'évolution temporelle de la concentration de A ?
 - calculer la vitesse volumique d'apparition de D ?

1

```
VD = []
for i in range(1, len(CD)-1) :
    VD.append((CD[i+1]-CD[i-1])/(t[i+1]-t[i-1]))
```

2

```
CA0 = 0.001
CA = []
for i in range (0,len(CD)) :
    CA.append(CA0-CD[i])
```

3

```
plt.plot(t,CA,'r--')
```

2. Proposer une instruction rédigée à l'aide d'un langage de programmation permettant de représenter la vitesse volumique d'apparition de D en fonction de la concentration de A.

31 Dismutation de l'eau oxygénée



DÉMARCHE DIFFÉRENCIÉES

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée a pour équation : $2 H_2O_2 \text{ (aq)} \rightarrow 2 H_2O \text{ (l)} + O_2 \text{ (g)}$

On suit l'évolution de cette transformation en dosant à différents instants l'eau oxygénée restant dans le milieu.

On obtient les résultats suivants :

t (en min)	0	10	20	30	40
$[H_2O_2]$ (en mol · L ⁻¹)	0,80	0,52	0,34	0,22	0,14

t (en min)	50	60	70	80	90
$[H_2O_2]$ (en mol · L ⁻¹)	0,091	0,059	0,038	0,025	0,016

DÉMARCHE EXPERTE

À l'aide d'un langage de programmation, déterminer s'il s'agit d'une réaction d'ordre 1.

DÉMARCHE AVANCÉE

- À l'aide d'un langage de programmation, calculer la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée pour chaque instant entre $t = 10$ min et $t = 80$ min.
- Tracer le graphique représentant cette vitesse volumique en fonction de la concentration en eau oxygénée pour les instants $t = 10$ min à $t = 80$ min.
- Utiliser une modélisation adaptée pour déterminer s'il s'agit d'une réaction d'ordre 1.

32 Le rouge para

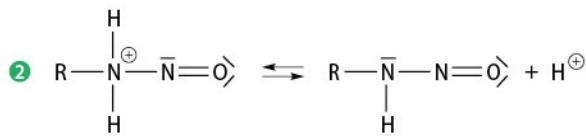
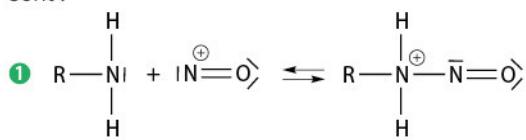
HISTOIRE DES SCIENCES

Le rouge para est un colorant découvert en 1880 par von Gallois et Ullrich. Il servait autrefois notamment à teindre les torchons de cuisine, mais c'est un colorant qui résiste mal au temps.



EXERCICES

Le rouge para peut être synthétisé à partir de la 4-nitroaniline selon un mécanisme dont les deux premières étapes sont :



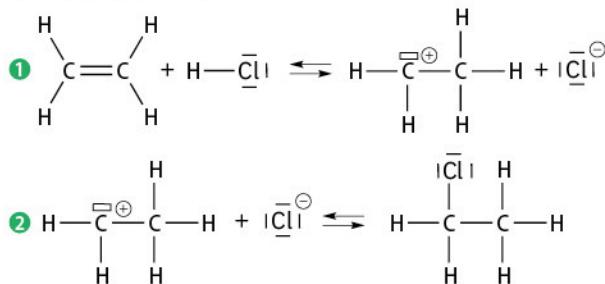
Recopier les deux premières étapes du mécanisme et représenter les flèches courbes manquantes en justifiant leur sens.

33 Chloroethane

Formerly used in the manufacture of leaded petrol, chloroethane can be used as a local anaesthetic.



It is synthesised at high temperature according to the following mechanism:



Data: comparative electronegativities of some elements:

$\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$.

- Copy the reaction mechanism and add all the missing curved arrows, justifying their direction.
- Give the formula of all reaction intermediates involved in this mechanism.
- Establish the equation for the reaction model.

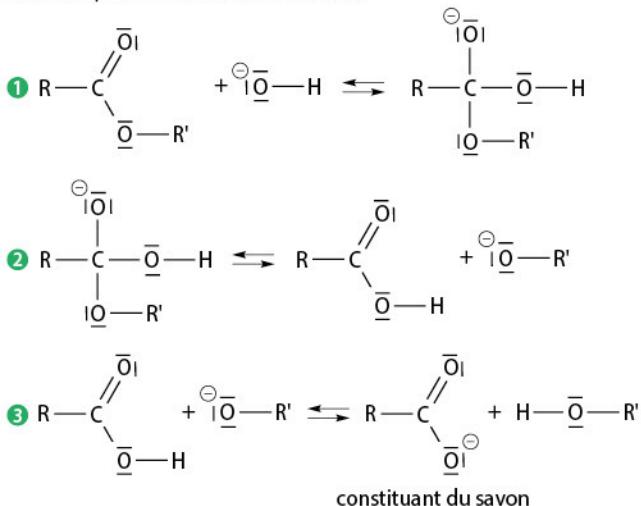
34 Savon de Marseille®

L'huile d'olive sert de matière première au savon de Marseille®.

Pour simplifier les écritures, la molécule contenue dans l'huile d'olive sera notée RCOOR'.



La formation de savon à partir d'huile d'olive peut être schématisée par le mécanisme suivant :



- Recopier les trois étapes de ce mécanisme et représenter les flèches courbes manquantes.

- Justifier le sens des flèches courbes sur les étapes ① et ③.

- Donner la formule de tous les intermédiaires réactionnels apparaissant dans ce mécanisme.

- Établir l'équation de la réaction modélisée par ce mécanisme réactionnel.

Données : électronegativités comparées χ de quelques éléments : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$.

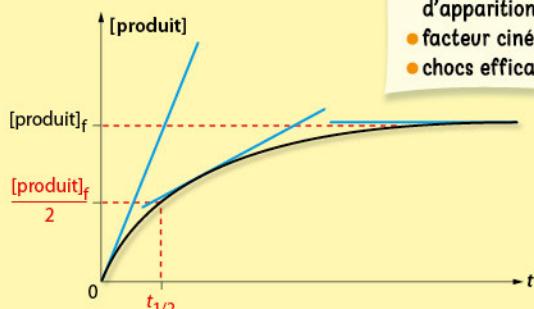
JE VÉRIFIE QUE J'AI...

- orienté correctement les flèches courbes ;
- fait figurer dans le bilan de la réaction uniquement les réactifs et les produits, et pas les intermédiaires réactionnels.

À L'ORAL

35 Suivi d'une transformation

Préparer un exposé oral permettant d'expliquer tous les éléments figurant sur ce graphique.



Ce court exposé devra pouvoir être réalisé sans note écrite.

Les mots-clés à utiliser

- temps de demi-réaction
- vitesse volumique d'apparition
- facteur cinétique
- chocs efficaces

36 RETOUR SUR LA PAGE D'OUVERTURE

La formation de la rouille est une transformation chimique extrêmement lente.

Préparer un exposé oral expliquant comment caractériser et modifier la durée d'une transformation chimique.



À la date de publication de ce manuel, certaines notions enseignées dans ce chapitre sont exclues de l'épreuve écrite.

Développer ses compétences

37 L'éthanoate de butyle ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

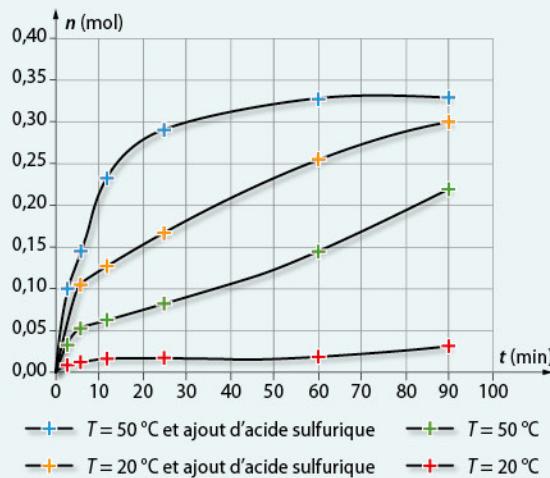


APP Rechercher et organiser l'information

L'éthanoate de butyle $C_6H_{12}O_2$ peut se trouver à l'état naturel dans certains fruits ou être synthétisé en laboratoire. Il est utilisé comme additif alimentaire dans les sucreries.

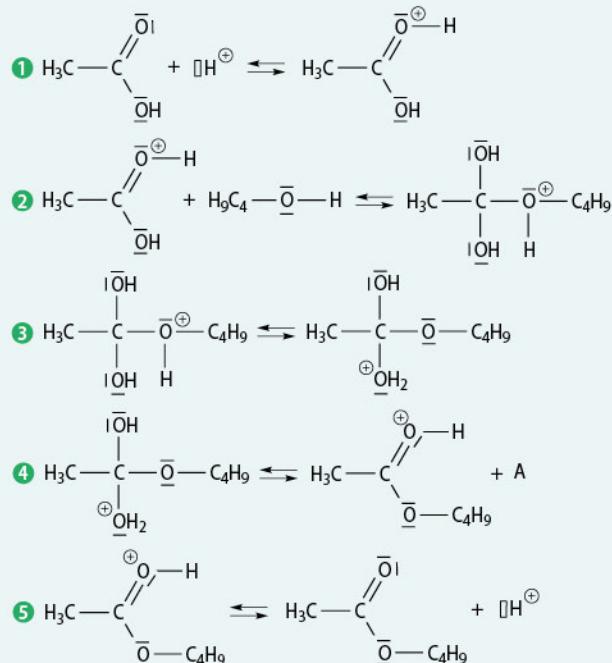
DOC 1 Synthèse de l'éthanoate de butyle

On a synthétisé l'éthanoate de butyle dans plusieurs conditions opératoires. Voici la quantité d'éthanoate de butyle formé au cours du temps dans ces conditions :



DOC 2 Mécanisme réactionnel

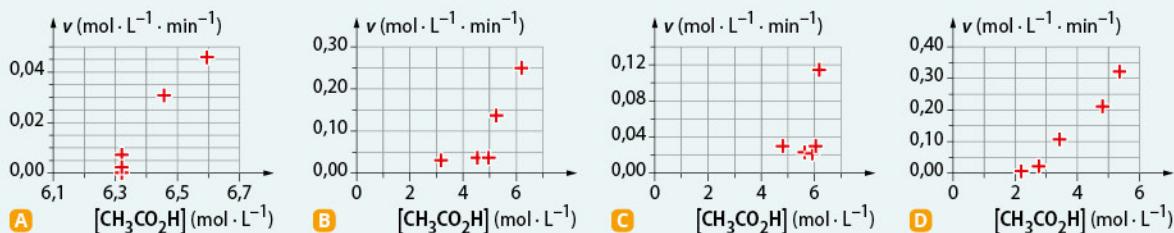
La synthèse de l'éthanoate de butyle peut être décomposée selon le mécanisme réactionnel suivant.



DOC 3 Vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de butyle

Les graphiques ci-dessous représentent la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de butyle v en fonction de la concentration du réactif $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans différentes conditions :

A à 20 °C ; B à 20 °C avec ajout d'acide sulfurique ; C à 50 °C ; D à 50 °C avec ajout d'acide sulfurique.



ANALYSE

1. a. Justifier le rôle de chaque paramètre (doc. 1).
- b. Représenter l'allure de la quantité de matière d'éthanoate de butyle formé au cours du temps à une température de 90 °C avec ajout d'acide sulfurique.
2. Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer pour la synthèse menée à 50 °C avec ajout d'acide sulfurique.
3. a. Recopier le mécanisme réactionnel et le compléter avec les flèches courbes manquantes. Quelle est l'espèce A ?
- b. Quel est le rôle des ions H^+ ? Comment sont-ils apportés ?
4. Établir l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de butyle $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

5. a. Définir la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de butyle.
- b. Que dire de l'ordre de cette réaction ? Justifier la réponse.

SYNTHÈSE

Présenter en une dizaine de lignes la réaction de synthèse de l'éthanoate de butyle.

38 Le 2-chloro-2-méthylpropane

RÉSOLUTION DE PROBLÈME

(AN/RAI) Proposer une stratégie de résolution

L'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane peut être suivie par conductimétrie.



DOC 1 Protocole expérimental

- Dans une fiole jaugée de 25,0 mL on introduit 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane, puis on complète la fiole avec de l'acétone (propanone) jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution obtenue.
- Dans un bêcher contenant 200,0 mL d'eau distillée, on verse 5,0 mL de la solution S.
- On relève la conductivité du mélange au cours du temps.



Données :

• 2-chloro-2-méthylpropane :
masse molaire $M = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
masse volumique $\rho = 0,85 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

• Loi de Kohlrausch :

La conductivité d'une solution peut se calculer d'après la relation :

$$\sigma_{\text{solution}} = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec λ_i la conductivité molaire ionique et $[X_i]$
la concentration en quantité de matière des ions présents en solution, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

• Conductivités molaires ioniques à 25 °C :
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

DOC 3 Valeurs expérimentales

Les tableaux ci-dessous donnent les valeurs de la conductivité de la solution, mesurée au cours du temps.

t (en min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
σ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	0,00	0,0935	0,164	0,218	0,258	0,312	0,343	0,360	0,371

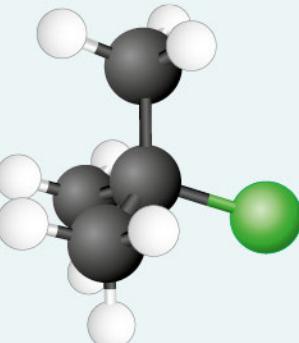
t (en min)	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
σ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	0,376	0,380	0,382	0,383	0,383	0,384	0,384	0,384	0,384

QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

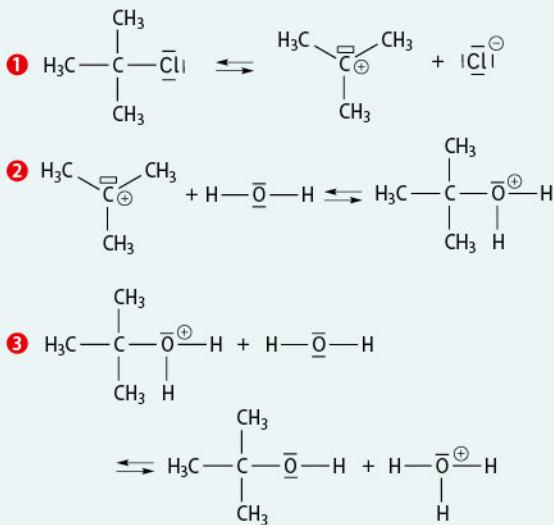
- Recopier le mécanisme réactionnel proposé et le compléter avec les flèches courbes manquantes en justifiant leur sens.
- Établir le bilan de la réaction entre le 2-chloro-2-méthylpropane et l'eau.

DOC 2 Mécanisme réactionnel

Le 2-chloro-2-méthylpropane a pour formule $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$.



Il peut s'hydrolyser, c'est-à-dire réagir avec l'eau, pour former un alcool. Si cette réaction est d'ordre 1 par rapport au 2-chloro-2-méthylpropane, elle peut être modélisée par le mécanisme suivant.



LE PROBLÈME À RÉSOUVRE

Déterminer si la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane est d'ordre 1.

Il est attendu une prise d'initiatives et une présentation de la démarche suivie même si elle n'a pas abouti, et de justifier toute réponse.



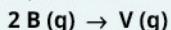
39 Dimérisation du butadiène ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

APP Rechercher et organiser l'information

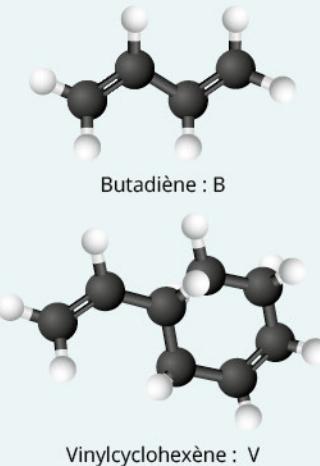
Le butadiène peut se transformer en vinylcyclohexène à haute température.

DOC 1 Du butadiène au vinylcyclohexène

En phase gazeuse, le butadiène noté B se transforme en vinylcyclohexène noté V selon une réaction d'équation :



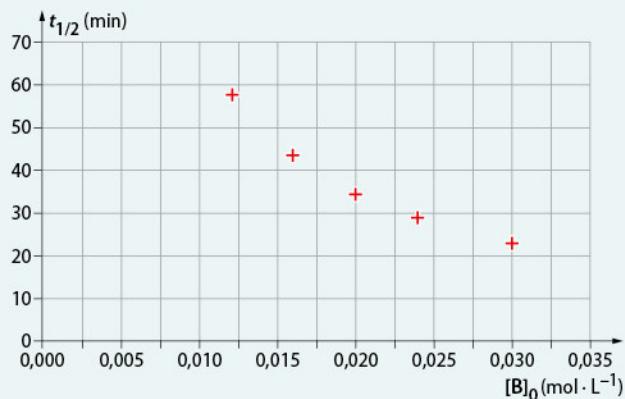
Cette réaction est appelée dimérisation.



DOC 2 Temps de demi-réaction

On suit par manométrie la réaction de dimérisation du butadiène à 330 °C dans une enceinte de volume constant, pour différentes concentrations initiales en quantité de matière de butadiène.

Pour chaque valeur de concentration initiale en butadiène, on détermine le temps de demi-réaction. Les valeurs sont reportées dans le graphique ci-dessous.



ANALYSE

- Justifier le choix du capteur pour le suivi de la dimérisation du butadiène.
- a. Rappeler la définition du temps de demi-réaction.
b. Comment évolue la durée d'une transformation chimique en fonction de son temps de demi-réaction ?

SYNTHÈSE

En analysant le graphique du document 2, identifier le facteur cinétique mis en évidence et expliquer son rôle au niveau microscopique.

VERS LE SUP'

40 Expression de la concentration en fonction du temps

Une équation différentielle est une équation reliant une fonction à ses dérivées.

Pour résoudre une équation différentielle, on peut procéder à une séparation des variables qui consiste à regrouper chaque variable dans un même membre de l'égalité.

Par exemple, l'équation différentielle $\frac{dy}{dt} = k \cdot y$ relie la fonction y à sa dérivée par rapport au temps. Pour la résoudre, la séparation des variables consiste à réécrire

l'équation de la manière suivante : $\frac{dy}{y} = k \cdot dt$.

La variable y se retrouve dans le membre de gauche de l'égalité et la variable t dans le membre de droite.

On considère une réaction totale d'ordre 1 d'équation schématique : A → B.

- Donner deux expressions de la vitesse volumique de disparition de A.
- Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en A.
- En procédant à une séparation des variables, établir l'expression de la concentration en quantité de matière de A en fonction du temps.
- a. En partant de sa définition, établir l'expression du temps de demi-réaction.
b. Proposer une méthode permettant de déterminer si une réaction est d'ordre 1 en utilisant le temps de demi-réaction.

Suivi conductimétrique d'une saponification

Contexte

On se propose de faire réagir de l'éthanoate d'éthyle avec de l'hydroxyde de sodium. Cette réaction, dite de saponification, est une transformation lente pouvant être suivie par conductimétrie.

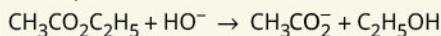
Le but de cette épreuve est de suivre cette transformation et de vérifier si, dans les conditions proposées, la réaction est d'ordre 1.



Documents mis à disposition

DOC 1 Saponification de l'éthanoate d'éthyle

- La transformation mettant en jeu l'éthanoate d'éthyle et l'hydroxyde de sodium peut être modélisée par la réaction d'équation :



- Le temps de demi-réaction pour un mélange de 200 mL d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 1 mL d'éthanoate d'éthyle vaut environ 2 min.

- La concentration en quantité de matière d'ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ est donnée par la relation :

conductivité de la solution à un instant t

$$[\text{HO}^-(\text{aq})] = c_0 \cdot \frac{\sigma_t - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

↑ ↓ ↑ ↓
concentration initiale conductivité de la solution conductivité de la solution
en ions hydroxyde lorsque la réaction à l'instant initial
est terminée

Matériel mis à disposition

- Un ordinateur muni d'un logiciel de programmation
- Un conductimètre avec sa sonde
- Un agitateur magnétique avec un turbulent
- Verrerie : bêchers, pipettes jaugées, fioles jaugées, éprouvettes graduées
- Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Éthanoate d'éthyle pur
- Eau distillée

Travail à effectuer

1. (AN/RAI) Proposition de protocole expérimental (10 min conseillées)

- À partir des documents et du matériel disponible, proposer un protocole expérimental permettant de vérifier que le mélange de 200 mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 1 mL d'éthanoate d'éthyle suit une réaction d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde.



Être en mesure de présenter le protocole

2. (RÉA) Mise en œuvre du protocole expérimental proposé (40 min conseillées)

- Mettre en œuvre le protocole et représenter les calcul(s) et graphique(s) nécessaires à l'aide d'un langage de programmation.



Être en mesure de présenter l'aquisition informatisée

3. (VAL) Exploitation du résultat obtenu (10 min conseillées)

Données : éthanoate d'éthyle de masse molaire $M = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de densité $d = 0,90$.

- Vérifier que dans le mélange étudié, l'éthanoate d'éthyle est en excès.
- Un mélange d'hydroxyde de sodium avec de l'éthanoate d'éthyle en excès suit-il une réaction d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde ? Justifier la réponse.
- Relever la précision des différentes pièces de verrerie disponibles. Justifier l'usage de la verrerie employée pour préparer la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium avec plus de précision.

Défaire le montage et ranger la paillasse.

UNE QUESTION

Comment réduire la pollution atmosphérique due aux véhicules ?

Enjeu de la question

La combustion de l'essence conduit à la formation de gaz toxiques qui contribuent fortement à la pollution atmosphérique. Un impératif environnemental a conduit à l'installation de pots catalytiques sur tous les véhicules.

Proposition de plan de présentation

1. Combustion incomplète de l'essence : produits toxiques
2. Catalyse hétérogène : des métaux précieux à haute température
3. Amélioration de la surface de contact : structure en nid d'abeilles
4. Conclusion :
 - Limites : pollution au démarrage, émission de CO₂
 - Choix alternatifs : biocarburant, véhicule électrique

Les mots-clés

combustion incomplète ▶ dépollution ▶ catalyseur
▶ catalyse hétérogène ▶ structure alvéolaire ▶ température

Exemple de support de présentation

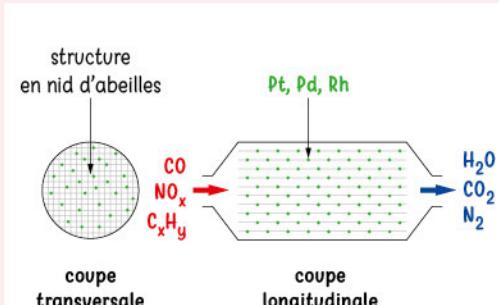


Schéma de principe d'un pot catalytique

QUESTIONS D'APPROFONDISSEMENT POSSIBLES

Citer des transformations chimiques mises en jeu au sein d'un pot catalytique.

Où doit se situer le pot catalytique par rapport au moteur pour être le plus efficace ?

À propos de la pollution atmosphérique...

Les véhicules hybrides nécessitent-ils l'installation d'un pot catalytique ? Quel est l'avantage de ce type de véhicules ?

Comment peut-on évaluer la quantité de CO₂ émise par un véhicule pour la consommation d'un plein d'essence ?

UN EXEMPLE DE PROJET PROFESSIONNEL

Le (la) **chercheur(euse) ou l'ingénieur(e) en R&D** (Recherche et Développement) vise à mettre au point des produits ou des procédés innovants, depuis la conception jusqu'à la mise en production, en passant par les phases de test. Il (elle) travaille en équipe avec d'autres ingénieurs/chercheurs et des techniciens. Sa recherche est appliquée à un domaine industriel précis.

Après le bac : Bac + 5 à Bac + 8, diplôme d'ingénieur, ou licence et master suivis d'une thèse de doctorat.

Autres métiers : designer automobile, ingénieur(e) environnement, chercheur(euse) en physico-chimie des surfaces ou des matériaux, technicien(ne) d'essai, technicien(ne) diagnostic...

L'industrie automobile est un secteur où la R&D a une part importante dont l'objectif est d'améliorer les modèles de véhicules existants et de concevoir de nouveaux modèles répondant à des exigences contemporaines.

