Constitution et transformation de la matière	**Chapitre 4 : modélisation macroscopique de l'évolution d'un système**

I) Evolution temporelle d'un système chimique

I-1 Transformation lente ou rapide ?

Observe la réaction de précipitation du chlorure d'argent (vidéo).

1) Cette réaction est-elle lente ou rapide ?

2) Ecrire l'équation chimique sachant qu'on verse une solution de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)}$, $NO_3^-{}_{(aq)}$) dans une solution de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$).

Préciser ce qui se conserve au cours d'une réaction chimique.

Une réaction est dite **instantanée** lorsque l'évolution du système s'effectue en une **durée inférieure** à celle de la **persistance rétinienne** (_____ environ)

Une réaction est dite **lente** si elle dure de quelques **secondes** à quelques **années**.

La durée d'évolution des systèmes chimiques est variable: **la cinétique chimique** est l'étude du déroulement temporelle des réactions chimiques.

I-2 facteurs cinétiques: concentration des réactifs / surface de contact

Clique sur l'animation 'vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate

Comment varie la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du réactif I^- ?

Pourquoi émietter un comprimé effervescent lorsqu'on veut que la réaction de dissolution s'accélère ?

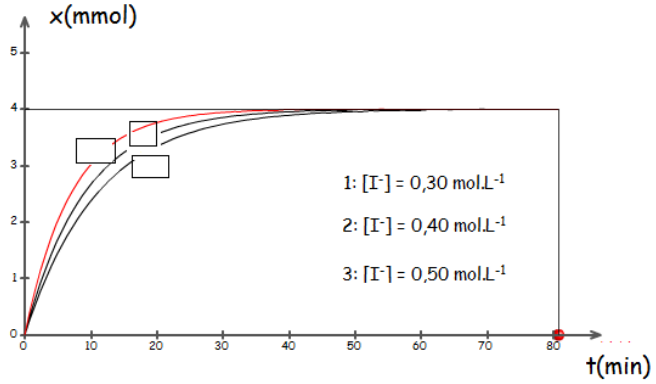
L'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations en réactifs _____.

Lorsqu'un des réactifs est solide, la réaction est d'autant plus rapide que la _____ de contact entre les réactifs est **importante** (vidéo).

Pourquoi ? La probabilité de rencontre et donc de réaction **augmente** lorsque :

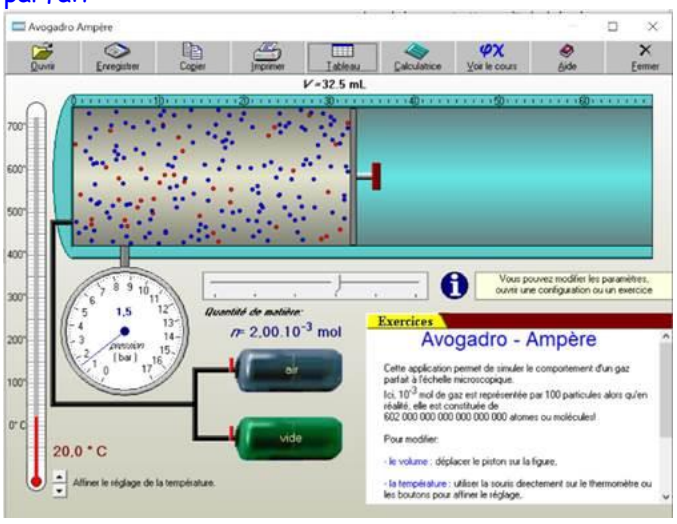
- la concentration des réactifs _____
- la surface de contact entre les réactifs _____

Exercice : dans le cas de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$), indique sur chacune des courbes la concentration en ion iodure correspondante.



I-3 le facteur cinétique température

1) Cliquer sur l'animation équation d'état des gaz parfait

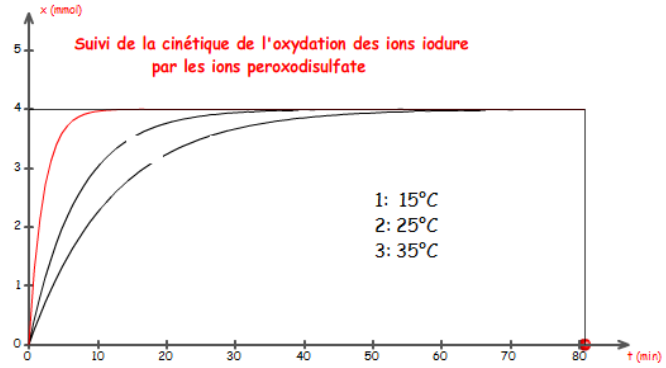


Faire varier la température. Quelle est son effet sur l'agitation des molécules ?

Plus la température est élevée plus l'agitation moléculaire est _____

2) Cliquer sur l'animation suivante 'vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate

Quelle est l'influence de la température sur la vitesse de réaction? Attribuer à chaque courbe la température associée.



Influence de la température: de façon générale l'évolution d'un système chimique est d'autant plus **rapide** que la **température** est _____.

Donner une explication en se référant à l'agitation des molécules.

Exemple :

- le déclenchement de la combustion entre l'essence et le dioxygène de l'air nécessite une flamme pour augmenter fortement la température du milieu réactionnel. Cette fonction est assurée par la bougie dans un moteur thermique.
- La trempe, refroidissement brutal d'un système chimique, stoppe la réaction chimique.
- au cours de la cuisson les aliments réagissent entre eux pour donner de nouveaux produits: il faut chauffer le milieu réactionnel pour obtenir de délicieux ragouts.

I-4 Le catalyseur vidéo

Clique sur la vidéo décomposition de l'eau oxygénée.

- Quelle est l'équation de la réaction ?
- quelles sont les catalyseurs de la réaction ?
- qu'appelle-t-on catalyse homogène ? Hétérogène ? enzymatique ?
- le catalyseur apparait-il dans l'équation bilan ?

Clique sur l'animation **mécanisme de catalyse enzymatique**

A compléter avec les mots : enzymes, hétérogène (2 fois) , sites actifs, équation chimique , homogène (2 fois) accélère biochimiques, enzymatique, d'hydrolyse, synthèse

Un catalyseur est une espèce chimique qui _____ une réaction chimique **sans intervenir** dans son _____.

Le catalyseur modifie les étapes permettant de passer des réactifs aux produits. Presque toutes les réactions **biochimiques** sont **catalysées**.

On distingue 3 types de catalyse:

- **la catalyse** _____ : le catalyseur et les réactifs forment un **mélange** _____(ils se trouvent sous la **même forme physique** (solide, liquide ou gazeuse)

- **la catalyse** _____ : le catalyseur et les réactifs forment un **mélange** _____(ils ne se trouvent pas sous la même forme physique).

- **la catalyse** _____ les réactions _____, sont catalysés par des macromolécules organiques appelées _____. Elles possèdent un ou plusieurs _____ou les molécules viennent se déposer permettant ainsi la réaction chimique _____ ou de _____

Voici 3 exemples de catalyse, quelle est la catalyse homogène ?Hétérogène ?Enzymatique ?

Exemple 1 : réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate catalysée par les ions Fe^{3+}. Les espèces chimiques sont en solution aqueuse.

Exemple 2: le pot catalytique est recouvert de métaux nobles (platine, palladium). Lorsque les gaz d'échappement passent à travers le pot les métaux accélèrent l'oxydation du monoxyde de carbone CO en CO_2, la réduction des oxydes d'azote en diazote et l'oxydation des hydrocarbures non brulés en CO_2 et H_2O.

Exemple 3 : la dégradation de l'éthanol dans l'organisme en ion éthanoate est réalisée en 2 étapes:

- étape 1: l'éthanol est oxydé en éthanal par l'enzyme ADH

- étape 2: l'éthanal est oxydé en ion éthanoate par l'enzyme ALDH

Pourquoi l'industrie chimique cherche-t-elle des catalyseurs à introduire dans les milieux réactionnels ?

II) Vitesse d'évolution d'un système chimique

II-1 Vitesse volumique v_{app} d'apparition d'un produit

Soit la réaction d'équation

R → P

Vidéo

La vitesse volumique d'apparition d'un produit P à l'instant t, notée $v_{app}(t)$, est égale à la dérivée de la concentration du produit par rapport au temps :

$v_{app}(t) =$

Unités usuelles : 't' en seconde (s) ; [P] en $mol.L^{-1}$,

$v_{app}(t)$ en

La vitesse volumique correspond au taux de variation de la concentration entre 2 instants très proches.

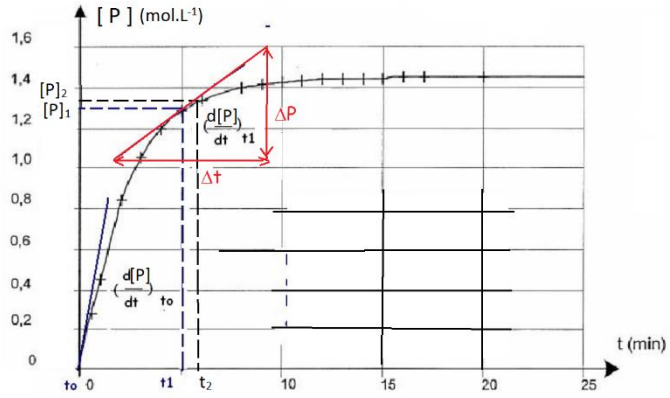
Exemple : entre les instants t_1 et t_2 très proche, la vitesse volumique d'apparition vaut :

$$v_{app}(t_1) = \frac{d[P]}{dt} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

Si à l'instant t_1 =1,0 s $[P]_1$ = 2,0 $mol.L^{-1}$ et à l'instant t_2 = 2,0 s $[P_2]$ = 4,0 $mol.L^{-1}$ calculer la vitesse volumique d'apparition de P. Donner la signification de la valeur trouvée.

Détermination graphique de la vitesse volumique.
La dérivée, en un point de la courbe, est égale à la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

La vitesse d'apparition à l'instant t est égale à la pente p (ou coefficient directeur) de la tangente à la courbe à cet instant.



Exercice : déterminer graphiquement la vitesse volumique d'apparition aux instants: t_1 = 5 min ; t = 20 min.
Clique sur l'animation **vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate.** Comment évolue la vitesse volumique d'apparition au cours du temps ?

II-2 Vitesse volumique de disparition d'un réactif

La vitesse volumique de disparition d'un réactif R à l'instant t, notée $v_{disp}(t)$, est égale à l'opposé de la dérivée de la concentration du réactif par rapport au temps :

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

Unités usuelles : dt en seconde (s) ; [R] en $mol.L^{-1}$,

$v_{disp}(t)$ en $mol.L^{-1}.s^{-1}$

La vitesse volumique correspond au taux de variation de la concentration entre 2 instants très proches.

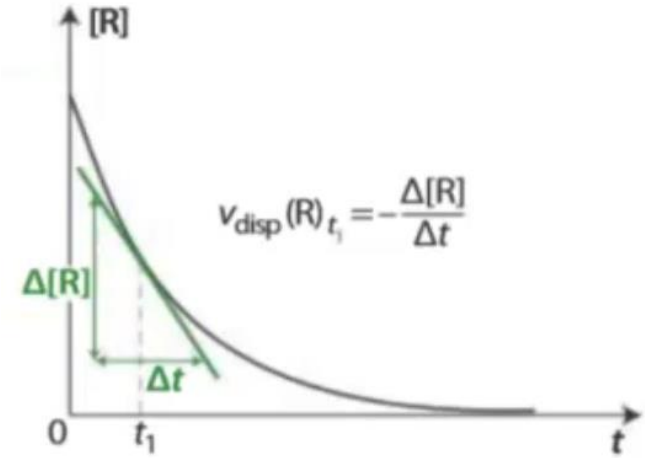
Exemple : entre les instant t_1 et t_2 très proche, la vitesse volumique de disparition vaut :

$$v_{disp}(t_1) = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{[R]_1 - [R]_2}{t_2 - t_1}$$

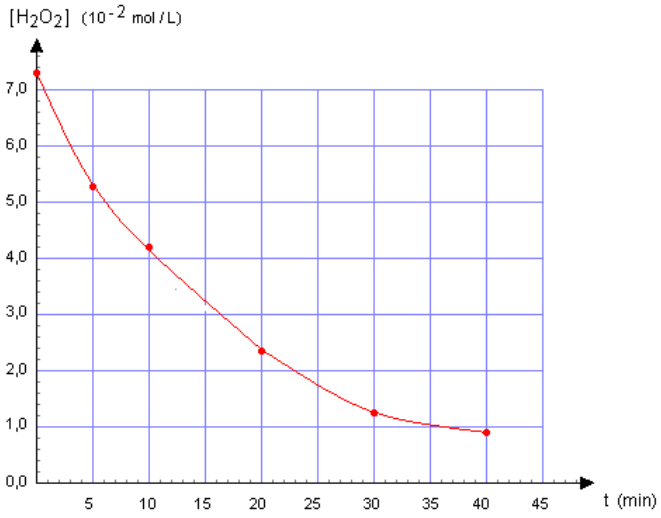
Si à l'instant t_1 = 1,0 s $[R]_1$ = 2,0 $mol.L^{-1}$ et à l'instant t_2 = 2,0 s $[R_2]$ = 0,50 $mol.L^{-1}$, calculer la vitesse volumique de disparition de R. Donner la signification de la valeur trouvée.

Détermination graphique de la vitesse volumique.
La vitesse de disparition à l'instant t est égale à l'opposé de la pente p (ou coefficient directeur) de la tangente à la courbe à cet instant :

$$v_{disp}(t_1) = -\frac{d[R]}{dt} = -p = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

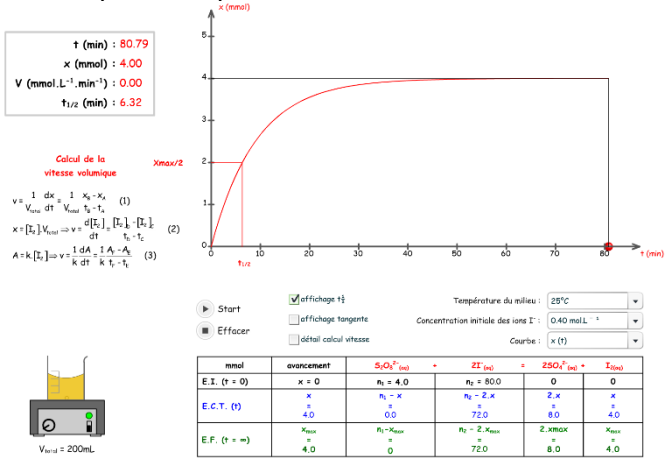


Exercice : déterminer graphiquement la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée à l'instant t_1 = 20 min



II-3 temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Clique sur l'animation **vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate** lance la simulation et coche l'option temps de ½ réaction.



mmol	avancement	$S_2O_8^{2-}$	+	$2I^-$	=	$2SO_4^{2-}$	+	I_2
E.I. (t = 0)	x = 0	n_1 = 4.0		n_2 = 80.0		0		0
E.C.T. (t)	x = 4.0	n_1 − x = 0.0		n_2 − 2.x = 72.0		2.x = 8.0		x = 4.0
E.F. (t = ∞)	x_{max} = 4.0	$n_1 - x_{max}$ = 0		n_2 − 2.x_{max} = 72.0		2.xmax = 8.0		x_{max} = 4.0

A l'instant t = $t_{1/2}$, l'avancement x est noté $x(t_{1/2})$. Quelle est sa valeur par rapport à x_{max} ?

A compléter avec les mots : seconde(s), x_{max}, moitié, durée, $x_{max}/2$, mole (mol).

Soit t_f la durée d'une réaction chimique nécessaire à la consommation totale du réactif limitant. A **t = t_f**, l'avancement **$x(t_f)$** = _____

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la _____ au bout de laquelle **l'avancement** est **égal** à la _____ de l'avancement maximal:

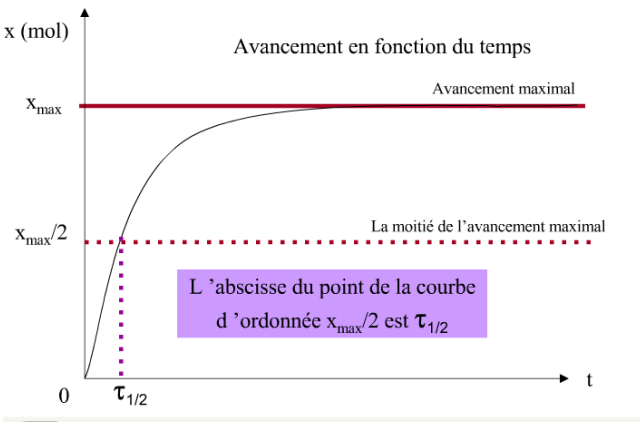
$x(t_{1/2})$ =

unité : $x(t_{1/2})$ en _____; $t_{1/2}$ en _____

Remarque : $t_{1/2}$ nous renseigne sur la durée d'une réaction. En effet, au bout de quelques $t_{1/2}$, la réaction est terminée.

Clique sur la vidéo comment déterminer graphiquement un temps de demi-réaction.

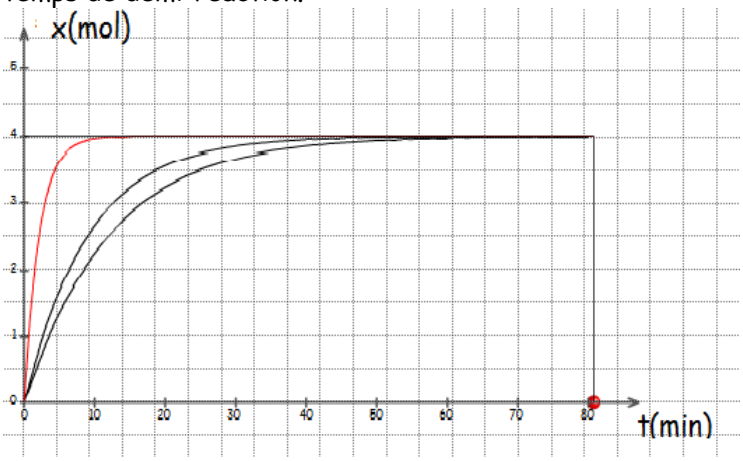
Recherche graphique du temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$



Pour déterminer graphiquement le temps de demi-réaction,

- tracer la courbe x(t)
- déterminer graphiquement le point M d'ordonnée $x(t_{1/2}) = x_{max}/2$. Son abscisse est t = $t_{1/2}$

Exercice : Déterminer pour chacune des courbes le temps de demi-réaction.



II-4 méthode de suivi de réaction vidéo

L'avancement x(t) d'une réaction chimique peut être déterminée grâce à des mesures physiques prises au cours du temps.

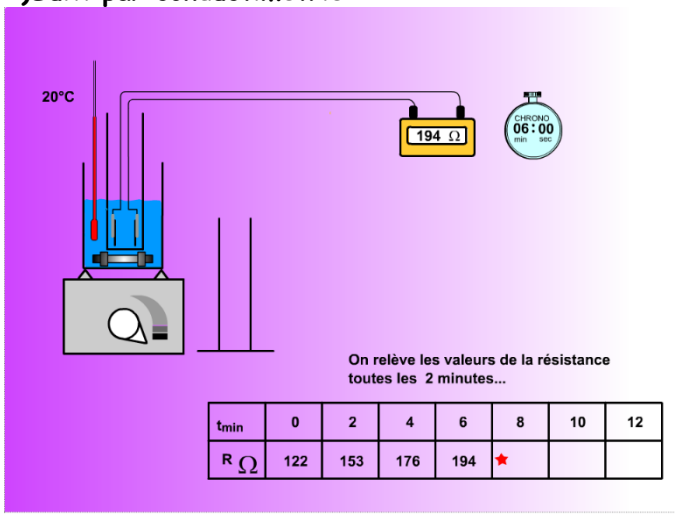
1) Suivi par spectrophotométrie

Clique sur l'animation **vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate** et choisir courbe A(t) .

Quelle est la relation entre l'absorbance A(t) et l'avancement x(t) ?

La mesure de l'**absorbance permet de déterminer la valeur de x(t). Cette technique est utilisée** dans le cas où la concentration d'une espèce chimique colorée varie au cours du temps.

2)Suivi par conductimétrie



t_{min}	0	2	4	6	8	10	12
R Ω	122	153	176	194	★		

Dans quel cas pourra-t-on utiliser la mesure de la conductivité $\sigma(t)$ d'une solution au cours du temps pour obtenir x(t) ?

3

3) Suivi par mesure de volume de gaz : dans le cas où la quantité de matière de gaz varie au cours du temps, la mesure de la pression du mélange réactionnel P(t) ou du volume de gaz produit V(t), permet de déterminer x(t).

Suivi par chromatographie: on peut également utiliser une méthode qualitative qui consiste à réaliser **une CCM (chromatographie couche mince)** à différents instants 't'.

Exemple: La fluorescéine réagit avec le dibrome pour donner de l'éosine. Les tâches correspondant aux réactifs disparaissent progressivement alors que celle correspondant aux produits sont de plus en plus foncées. Quand les tâches des réactifs ont disparu, la réaction est terminée!

L'avancement x(t) d'une réaction chimique peut être également déterminé grâce à des titrages successifs d'une partie du mélange réactionnels (méthode chimique de suivi.

III) Loi de vitesse d'ordre 1

III-1 Définition

Lorsque la vitesse volumique de disparition d'un réactif R est proportionnelle à sa concentration alors l'évolution de cette concentration suit la loi de vitesse d'ordre 1 :

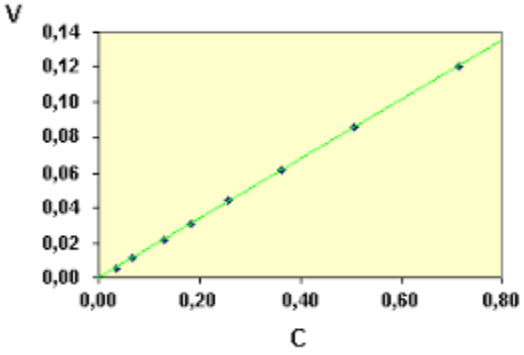
$v_{disp(t)}$ = $\Rightarrow$ *loi de vitesse d'ordre* 1

k est appelé constante de vitesse. Elle ne dépend que de la température.

Unités usuelles : v_{disp} ($mol.L^{-1}.s^{-1}$) ; .[R] ($mol.L^{-1}$) ; k(s^{-1})

Par soucis de simplification, on n'écrira plus (t) dans les expressions.

Exercice : la courbe suivante représente la vitesse volumique de disparition, v($mol.L^{-1}.s^{-1}$), d'un réactif de de concentration C($mol.L^{-1}$). Déterminer la valeur de la constante de vitesse k.



III-2 Rappels mathématiques

- Une équation différentielle linéaire est du premier ordre lorsqu'elle est de la forme :

y' + a.y = b avec :

a et b constante.

y' dérivée première de y par rapport à une autre variable (x,t etc.)

La solution de ce type d'équation différentielle est de la forme $y = C.e^{-a.t} - b/a$

C est est constante que l'on déterminer avec la condition initiale (la valeur de y à t = 0 dans le cas ou les variables sont y et t)

- La fonction exponentielle y = exp(-k.x), avec k = constante, à pour dérivée par rapport à x :

dy/dx = y' = -k.exp(-kx) = -k.y

Si y = exp(-k.t) alors dy/dt = _____ = _____

- exp(0) = 1

- la fonction réciproque de la fonction exponentielle (exp) est la fonction logarithme népérien (ln) :
ln (exp(x)) = x
exp(ln(x)) = x
Effectuer les calculs suivants pour vous en convaincre !
exp(ln(3)) =
ln(exp(10)) =
Propriétés :
ln(a.b) = ln(a)+ln(b) ; ln(a/b) = ln(a)-ln(b)

III-3 Expression de [R] au cours du temps

$v_{(t)} = \frac{d[R]}{dt} = k.[R]$ est une équation différentielle d'ordre 1.

La solution de l'équation différentielle est :

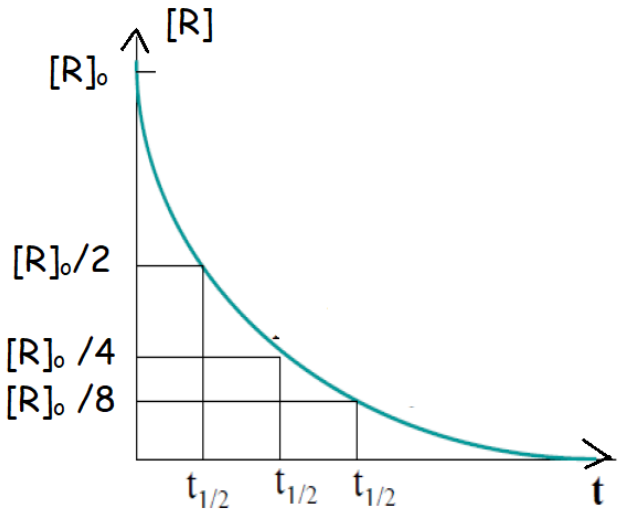
$[R] = [R]_0 . \exp(-k.t)$

avec $[R]_0$, concentration en réactif à l'instant t = 0

A démontrer !

III-4 Comment identifier graphiquement une réaction d'ordre 1 ?

Démontrer que $t_{1/2} = \ln(2) / k$.
Lors d'une cinétique d'ordre 1, la représentation graphique de [R] au cours du temps est la suivante :



Lors d'une cinétique d'ordre 1, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est _____ de la concentration initiale.

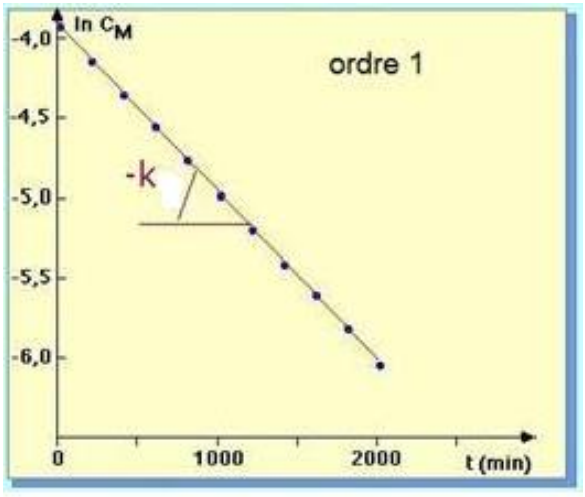
Démontrer que ln([R] = ln([R]₀ -k.t

Pour identifier une cinétique d'ordre 1, il faut tracer la courbe ln([R]) en fonction du temps t. La pente p de la droite vaut p = -k (opposée de la constante de vitesse). En effet :

ln([R] = ln([R]₀ - k.t

y = b + a.x

ln([R]₀ est l'ordonnée à l'origine avec [R]₀

concentration de réactif à l'instant t = 0.

Exercice : la concentration en réactif est notée C_M(mol.L^{-1}). La réaction est-elle une cinétique d'ordre 1 ? Que vaut la constante de vitesse k ?