

Animation

1. vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate : influence de la température et des concentrations initiales de I⁻; temps de demi-réaction
2. évolution de vitesse de réaction: réaction autocatalysée
3. technique pour déterminer un temps de demi-réaction
4. pression, température, volume et nombre de particules dans un piston.
5. exemple de mécanisme de catalyse enzymatique

I) Evolution temporelle d'un système chimique

I-1 transformation lente ou rapide ?

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

Exemple :

- réaction de précipitation du chlorure d'argent.

Ecrire l'équation chimique sachant qu'on verse une solution de nitrate d'argent (Ag⁺_(aq), NO₃⁻_(aq)) dans une solution de chlorure de sodium (Na⁺_(aq), Cl⁻_(aq)). Préciser ce qui se conserve au cours d'une réaction chimique.

- réaction acide base

Clique sur l'animation [vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate](#). La réaction est-elle instantanée ?

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

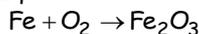
Exemple :

- réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate et l'acide oxalique (quelques minutes). Couple redox MnO₄⁻/Mn²⁺ et CO₂/H₂C₂O₄



- réaction d'oxydoréduction entre le dioxygène de l'air et le métal fer qui donne de l'oxyde de fer (la rouille!):

Equilibrer cette équation :



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

I-2 rappel sur les réactions d'oxydoréduction

A compléter avec les mots : perte, électrons, réducteur, gagner, gain

Un **oxydant** est une espèce chimique qui peut _____ un ou

plusieurs _____.

Un _____ peut **perdre** un ou plusieurs **électrons**. Un **couple d'oxydoréduction Ox/Red** est constitué par un oxydant et son réducteur conjugué liés par une demi-équation d'oxydoréduction :

$$\begin{array}{ccc} & \frac{1}{2} \text{ équation de réduction} & \\ & \text{-----} \rightarrow & \\ \text{Ox} + n.e^- & & \text{Red} \\ & \leftarrow \text{-----} & \\ & \frac{1}{2} \text{ équation d'oxydation} & \\ & \text{(avec 'n' nombre d'électron)} & \end{array}$$

Une demi-équation d'oxydation correspond à une _____ d'électron, une demi-équation de réduction à un _____ d'électron.

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples d'oxydoréduction : Ox1/Red1 et Ox2/Red2.

La réaction d'oxydoréduction peut s'écrire :
a.Ox₁ + b.Red₂ → c.Red₁ + d.Ox₂
avec a,b,c,d nombres stoechiométrique.

Exercice : la réaction entre les ions Cu²⁺ et le zinc métallique Zn : Cu²⁺ + Zn → Cu + Zn²⁺

- 1) Quels sont les deux couples Ox/Red ?
- 2) Ecrire les demi équation de réduction et d'oxydation

Remarque : une équation de réduction donne un réducteur , une réaction d'oxydation donne un _____

I-4 Comment équilibrer une équation d'oxydoréduction ?

En milieu acide

- 1) équilibrer chaque demi-équation de la manière suivante :
 - a) équilibrer le nombre d'atome de l'élément oxydé
 - b) équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène avec des molécules d'eau
 - c) équilibrer le nombre d'atome d'hydrogène avec les ions H⁺
 - d) équilibrer les charges électriques avec les électrons
- 2) multiplier la demi-équation de réduction par le nombre d'électron intervenant dans la demi-équation d'oxydation et inversement.

Milieu basique : même technique mais on ajoute autant d'ion HO⁻ que d'ion H⁺ de part et d'autre de l'équation. On remplace (H⁺+ HO⁻) par H₂O.

Exercice :

- 1) Equilibrer l'équation d'oxydoréduction entre les ions permanganate MnO₄⁻ et l'acide oxalique C₂H₂O₄. Couples redox : MnO₄⁻/Mn²⁺ CO₂/H₂C₂O₄. Donner le nom de chaque $\frac{1}{2}$ équation en justifiant.
- 2) Quels sont, pour chaque couple, l'oxydant et son réducteur conjugué.

[Correction vidéo](#)

I-5 facteur cinétique: concentration des réactifs / surface de contact

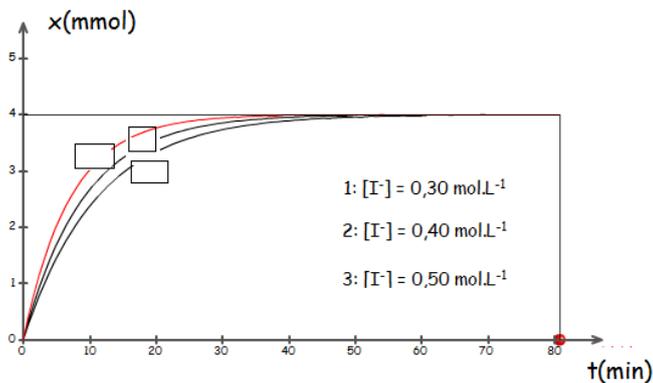
- 1) Cliquer sur l'animation suivante [vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate](#) et faire varier la concentration des réactifs. Conclusion.
- 2) Pourquoi émettre un comprimé effervescent lorsqu'on veut que la réaction de dissolution s'accélère ?

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 _____

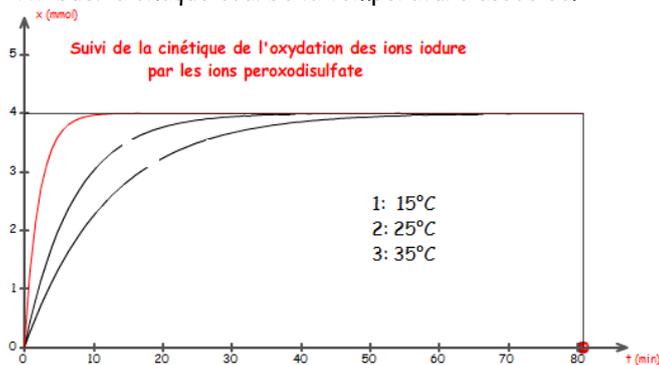
Exercice : dans le cas de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$), indique sur chacune des courbes la concentration en ion iodure correspondante.



I-6 le facteur cinétique température

- 1) Cliquer sur l'animation suivante [pression, température, volume et nombre de particules dans un piston](#). 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 le méthane (ou l'essence) et le dioxygène de l'air nécessite une flamme pour augmenter fortement la température du milieu réactionnel.
- 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.

Quels autres facteurs cinétiques connaissez-vous ?

II) Les différents types de catalyse

II-1 définition et propriétés d'un catalyseur

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. Il permet, par exemple, de remplacer une réaction lente par 2 rapides. Presque toutes les réactions **biochimiques** sont **catalysées**.

Exemple: soit les deux couples d'oxydoréduction:

I_2/I^- (diode, iodure) et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (peroxodisulfate, sulfate).

- 1) Ecrire l'équation redox entre l'ion $S_2O_8^{2-}$ et l'ion iodure. Indiquez l'espèce oxydée et celle qui est réduite.
Equation chimique: $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$
Cette réaction est lente et totale à température ordinaire.

Pour accélérer cette réaction lente on la remplace par 2 réactions rapides. en présence de l'ion Fe^{3+} (couples Fe^{3+}/Fe^{2+}), la vitesse de réaction est plus importante. Il se produit 2 nouvelles réactions.

Réaction 1 : les ions Fe^{3+} réagissent avec des ions iodure I^-

- 2) Ecrire l'équation redox et indiquez l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

Réaction 2 : l'ion Fe^{2+} formé à la fin de la première réaction réagit avec l'ion peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$).

- 3) Écrire l'équation redox
- 4) En faisant la somme des réactions 1 et 2, vérifier que les 2 réactions rapides sont équivalentes à la réaction lente.
- 5) Justifier que l'ion Fe^{3+} est un catalyseur.

II-2 catalyse homogène, hétérogène et enzymatique

On distingue 3 types de catalyse:

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

forment un **mélange hétérogène** (ils ne se trouvent pas sous la même forme physique).

Voici 2 exemples de catalyse, quelle est la catalyse homogène ? _____ . Quelle est la catalyse hétérogène ? _____

Exemple 1 : réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate 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 brûlés en CO_2 et H_2O .

Clique sur l'animation **mécanisme de catalyse enzymatique**
Complète avec les mots : biochimique, sites actifs, enzymatique, enzymes,

Dans 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 _____

Exemple: 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 ?

III) suivi de l'évolution d'un système chimique

Pour déterminer l'avancement $x(t)$ de la réaction au cours du temps, les concentrations $C(t)$ ou quantités de matières $n(t)$ des réactifs et produits on utilise des **méthodes chimiques ou physiques**.

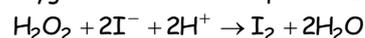
III-1 méthode chimique: trempe et dosage

Pour déterminer par un dosage la concentration d'une espèce au cours du temps :

1) on effectue le mélange des réactifs
2) à intervalle de temps régulier on prélève une partie du mélange, qu'on refroidit brutalement pour arrêter la réaction. Cette manipulation est appelée **une trempe**
3) on dose l'échantillon prélevé avec une autre espèce chimique.

Exemple, réaction entre H_2O_2 et I^-

On réalise la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en solution aqueuse. L'équation de la réaction est:



La concentration apportée de H_2O_2 est notée $C_1 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on en prélève un volume $V_1 = 2,5 \text{ mL}$; celle de I^- est notée $C_2 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on en prélève un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$; l'ion H^+ est considéré en excès.

1) calculer la concentration initiale dans le mélange des réactifs qu'on notera $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ et $[\text{I}^-]_i$.

2) dresser le tableau d'avancement en mol puis en mol.L^{-1} (on n'écrit que les expressions littérales)

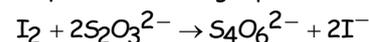
3) déterminer l'expression littérale des concentrations à l'instant 't' des produits et des réactifs de la réaction en fonction de l'avancement de la réaction à l'instant t (notée $x(t)$).

4) Quelle espèce chimique permet de déterminer facilement l'avancement de la réaction à l'instant t ?

Méthode d'iodométrie : Pour déterminer la quantité de diiode $n(\text{I}_2)_t$ formée à l'instant t, on utilise la méthode d'iodométrie. Celle-ci consiste à doser le diiode formés à l'instant t par du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

On prélève une petite quantité du mélange réactionnel. On le dilue dans l'eau glacée de manière à effectuer une trempe : la réaction est stoppée. On effectue alors la réaction de dosage entre le diiode et le thiosulfate. Les réactions de dosage seront étudiées ultérieurement.

L'équation de dosage, permettant de déterminer $n(\text{I}_2)_t$, est :



La réaction de dosage est quasi instantanée. Pour repérer la disparition totale du diiode, on ajoute de l'empois d'amidon qui donne une teinte bleu en présence de I_2 . La disparition de la couleur bleue indique qu'il n'y a plus de diiode en solution.

Exercice : on prélève $V_1 = 1,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel ion iodure et eau oxygénée à l'instant $t = 1 \text{ min}$. On effectue une trempe de manière à stopper la réaction. On dose avec du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On en verse un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ pour consommer entièrement le diiode formé.

1) Quelle quantité de matière n_2 de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a-t-on versé ?

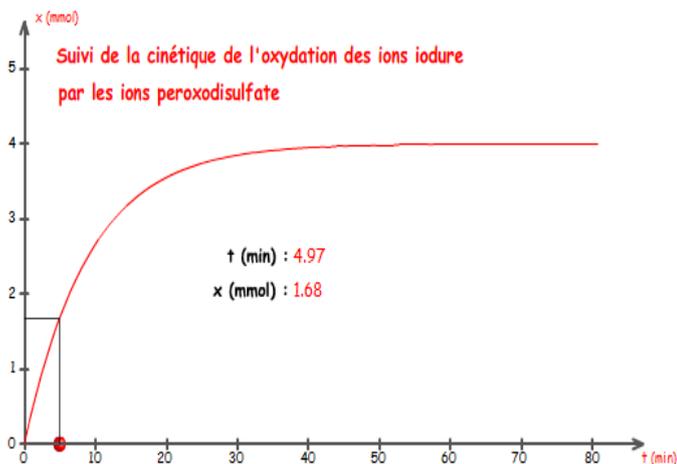
2) En déduire la quantité de matière n_1 de diiode formé à l'instant $t = 1 \text{ min}$.

3) Quelle est la quantité de matière n_1' de diiode dans le mélange réactionnel ?

4) En déduire la concentration en diiode formé à cet instant.

III-2 application, réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate

On réalise la réaction entre les ions iodure I^- et peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. On détermine à l'instant $t = 4,97 \text{ min}$ la valeur de l'avancement $x = 1,68 \text{ mmol}$ (voir animation)



- 1) Etablir l'équation chimique connaissant les couples redox I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$
- 2) Dresser le tableau d'avancement en mmol sachant que les quantités de matière initiales de $S_2O_8^{2-}$ et I^- sont respectivement $n_1 = 4,0$ mmol et $n_2 = 8,0$ mmol.
- 3) Comment appelle-t-on le mélange réactionnel initial ?
- 4) Déterminer les quantités de matière à l'instant $t = 4,97$ min et à t_{final} .

III-3 méthode physique de suivi de réaction

L'avancement d'une réaction chimique peut être déterminée grâce à des mesures physiques prises au cours du temps. Exemple :

- 1) Mesure de l'absorbance au cours du temps $A(t)$. Cette technique est utilisée dans le cas où la concentration d'une espèce chimique colorée varie au cours du temps. Cliquez sur l'animation [vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate](#) et choisissez absorbance. Quelle est la relation entre l'absorbance $A(t)$ et l'avancement $x(t)$?
- 2) Cliquez sur l'animation [la conductivité \$\sigma\(t\)\$ au cours du temps](#). 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) la pression du mélange réactionnel $P(t)$, cas où la quantité de matière de gaz varie au cours du temps.
- 4) Mesure du volume de gaz produit $V(t)$, cas où la quantité de matière de gaz varie au cours du temps.

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!

III-6 temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Cliquez sur l'animation [vitesse de réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate](#).

- 1) Quelle est la définition du temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$?
- 2) Quelle est son unité légale ?

3) A l'instant $t = t_{1/2}$, l'avancement x est noté $x(t_{1/2})$. Quel est son unité ?

4) Que vaut l'avancement x_f à l'instant final, dans le cas de cette réaction totale ?

A compléter avec les mots : seconde(s), x_{max} , moitié, durée, $x_{\text{max}}/2$, 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 $x(t_f) = \underline{\hspace{2cm}}$

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:

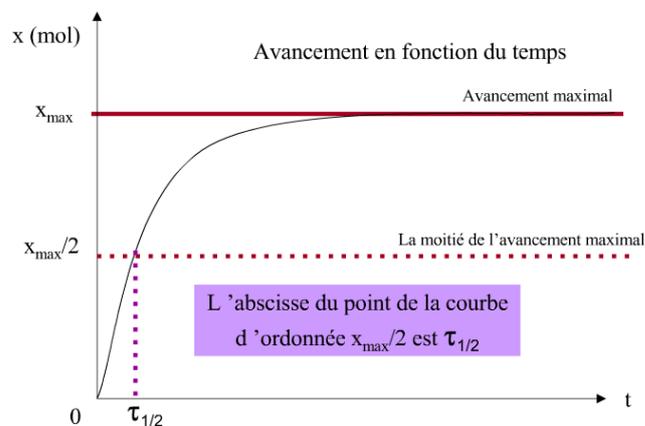
$$x(t_{1/2}) =$$

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

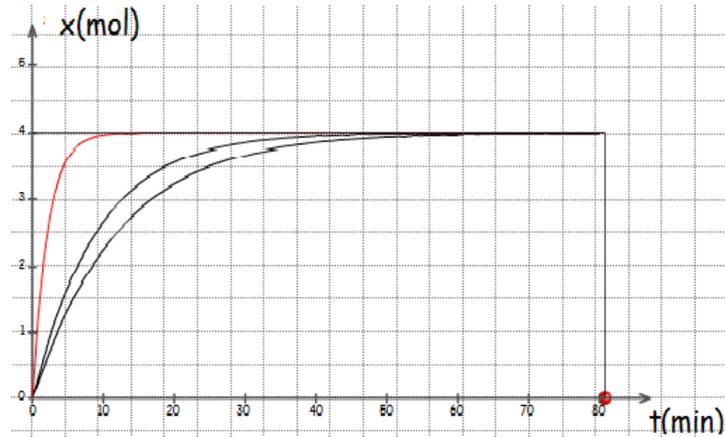
Cliquez sur l'animation [technique pour déterminer un temps de demi-réaction](#).

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

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



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



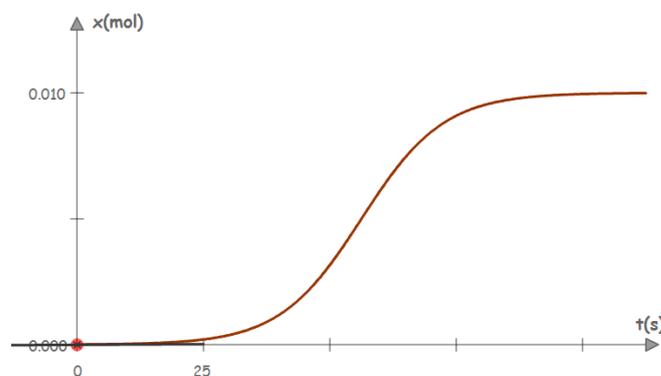
Au bout d'une durée égale à quelques $t_{1/2}$, la réaction est terminée.

[Programme officiel](#)

Comprendre

Lois et modèles

Comment exploite-t-on des phénomènes périodiques pour accéder à la mesure du temps ? En quoi le concept de temps joue-t-il un rôle essentiel dans la relativité ? Quels paramètres influencent l'évolution chimique ? Comment la structure des molécules permet-elle d'interpréter leurs propriétés ? Comment les réactions en chimie organique et celles par échange de proton participent-elles de la transformation de la matière ? Comment s'effectuent les transferts d'énergie à différentes échelles ? Comment se manifeste la réalité quantique, notamment pour la lumière ?



| Notions et contenus | Compétences exigibles |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique. | <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.</i> |
| Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps. | <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.</i> |
| Temps de demi-réaction. | Déterminer un temps de demi-réaction. |
| Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique. | <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.</i> Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt. |

Préparer le DS

1) quand dit-on qu'une réaction est instantanée ? Lente ?
2) Donner la définition d'un oxydant, d'un réducteur, d'un couple d'oxydo-réduction, d'une $\frac{1}{2}$ équation de réduction, d'une $\frac{1}{2}$ équation d'oxydation.

3)

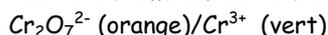
- Déterminer l'équation d'oxydoréduction entre les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et l'éthanol.

Couples redox mis en jeu :

- Acide éthanoïque / Ethanol :



- Ion dichromate / Ion chrome III :



- Quelle est l'espèce oxydante ? Réductrice ? justifier.

4) Quels sont les différents facteurs cinétiques ?

5) Définition et propriétés d'un catalyseur

6) Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer sa valeur à partir de la courbe suivante.