

1 Les facteurs cinétiques



Les facteurs cinétiques agissent sur la rapidité d'une réaction chimique.



- Accélère une réaction chimique sans être consommé par celle-ci.
- Sa formule n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Catalyseur

Homogène



Hétérogène



Enzymatique



2 La vitesse d'évolution d'un système

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P

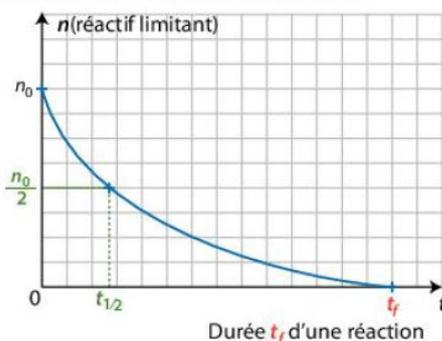
$$v_{\text{app}}(\text{P})_t = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif R

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

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.



Suivi cinétique d'une réaction chimique

- Par mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité, pression, volume, etc.).
- Par titrages successifs de l'une des espèces.

3 La loi de vitesse d'ordre 1

Lorsque le réactif B est en large excès, la réaction d'équation $aA + bB \rightarrow cC + dD$ est d'ordre 1 par rapport à A si :

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale $[A]_0$

Vitesses volumiques proportionnelles à $[A]_t$
 $v_{\text{disp}}(\text{A})_t = k_1 \times [A]_t$ et $v_{\text{app}}(\text{C})_t = k_2 \times [A]_t$

Loi exponentielle :
 $[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$

ÉTUDE CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION

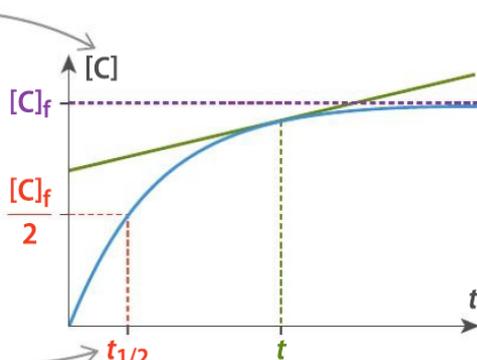


Concentration d'un réactif ou d'un produit déterminée par :

- méthodes physiques : conductimétrie, spectrophotométrie
- méthodes chimiques : titrage

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Date à laquelle l'avancement est égal à la moitié de sa valeur finale



Vitesse volumique

- d'apparition d'un produit

$$v_{A(C)} = \frac{d[C]}{dt}(t)$$

Coefficient directeur de la tangente

- de disparition d'un réactif

$$v_{D(A)} = -\frac{d[A]}{dt}(t)$$

$v_{A(C)}$ et $v_{D(A)}$ exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

FACTEURS CINÉTIQUES ET CATALYSE

Augmentation de la température T

Augmentation des concentrations en réactifs [A] et [B]

Ajout d'un catalyseur

Diminution de la durée de réaction Δt

Diminution du temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Augmentation de la vitesse volumique

RÉACTION D'ORDRE 1



$$v_{D(A)} = -\frac{d[A]}{dt} \text{ et } v_{D(A)} = k[A]$$

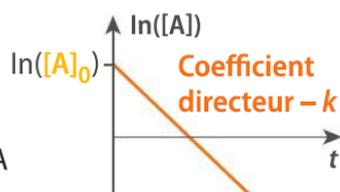
Donc $\frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0$ (équation différentielle)

et $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ (solution)

donc : $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$

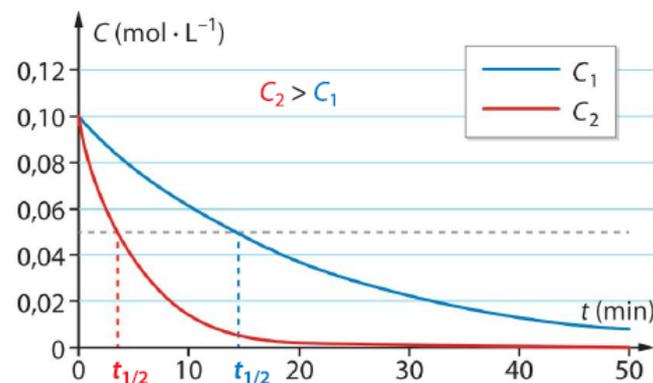
k : constante de vitesse en s^{-1}

$[A]_0$: concentration initiale en A



Comparer deux transformations chimiques par leur temps de demi-réaction

Évolution de la concentration de l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du temps pour deux concentrations en ions I^- différentes



| | | |
|-----------------|------|-------|
| Réaction n° | 2 | 1 |
| $t_{1/2}$ (min) | 3,92 | 14,32 |

Entre deux transformations chimiques, la plus rapide a le temps de demi-réaction le plus petit.

Les facteurs cinétiques

| Variation des facteurs cinétiques | | Évolution des grandeurs de la transformation chimique | |
|-----------------------------------|------------|---|------------|
| Concentration des réactifs | augmentent | • Vitesse de disparition d'un réactif | augmentent |
| Température | | • Vitesse de formation d'un produit | |
| | | Temps de demi-réaction | diminue |

Catalyse et catalyseurs

| Les catalyseurs | La catalyse |
|--|-------------|
| • Ils n'interviennent pas dans l'écriture de l'équation de la réaction qui modélise la transformation chimique | Homogène |
| • Ils participent à la transformation chimique mais sont toujours régénérés à l'état final | Hétérogène |
| • Ils permettent d'augmenter la vitesse de disparition/apparition | Enzymatique |

Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s)

| | | |
|----------|----------|----------|
| A | B | C |
|----------|----------|----------|

1 Les facteurs cinétiques

| | | | |
|--|--|---|---|
| 1. Généralement, l'évolution d'un système est d'autant plus rapide que : | du solvant est ajouté. | le volume du système chimique augmente. | la concentration des réactifs augmente. |
| 2. Généralement, une élévation de température : | augmente la vitesse de disparition d'un réactif. | diminue la vitesse de disparition d'un réactif. | n'a pas d'influence sur la vitesse de disparition d'un réactif. |
| 3. La trempe : | est un rinçage du mélange réactionnel. | désigne un refroidissement brutal du système. | ralentit l'évolution d'un système. |
| 4. Un catalyseur : | augmente la vitesse de disparition d'un réactif. | figure dans l'équation d'une réaction. | est présent en fin de réaction. |
| 5. La catalyse est hétérogène quand les réactifs et le catalyseur sont : | dans la même phase. | dans des phases différentes. | solides. |

2 La vitesse d'évolution d'un système

| | | | |
|--|---|--|--|
| 6. On considère la réaction d'équation : $2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{I}_2(\text{aq})$ La vitesse volumique d'apparition du diiode est donnée par : | $v_{\text{app}}(\text{I}_2)_t = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$ | $v_{\text{app}}(\text{I}_2)_t = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$ | $v_{\text{app}}(\text{I}_2)_t = \frac{1}{V} \times \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$ |
| 7. Le temps de demi-réaction est : | la durée nécessaire à la disparition de la moitié des réactifs. | la durée nécessaire à la disparition de la moitié du réactif limitant. | la moitié du temps nécessaire pour que la réaction soit terminée. |
| 8. Sur le graphe ci-contre, on représente les évolutions au cours du temps de la concentration en réactif limitant lors d'une réaction catalysée et d'une réaction non catalysée.  | la courbe verte traduit l'évolution d'une réaction catalysée. | la vitesse initiale de disparition du réactif limitant, déterminée à partir de la courbe verte, est supérieure à celle déterminée à partir de la courbe rouge. | le temps de demi-réaction est plus faible pour le système dont l'évolution est représentée en rouge. |
| 9. L'évolution d'un système chimique peut être considérée comme terminée au bout d'une durée égale : | au temps de demi-réaction. | à deux fois le temps de demi-réaction. | à plusieurs fois le temps de demi-réaction. |

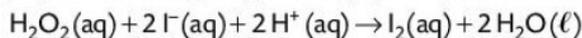
3 La loi de vitesse d'ordre 1

| | | | |
|--|--|--|--|
| Soit la réaction d'équation : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ | | | |
| 10. En solution diluée, si la réaction est d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$: | $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \times \exp(-k \times t)$ | $v_{\text{disp}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_t = k \times t$ | $v_{\text{disp}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_t = k \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t$ |
| 11. En solution diluée, si la réaction est d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$: | dépend de la concentration initiale $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$. | est indépendant de la concentration initiale $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$. | est tel que : $v_{\text{disp}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{t_{1/2}} = \frac{v_{\text{disp}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0}{2}$ |

2 Justifier une méthode expérimentale

Exploiter un graphique.

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

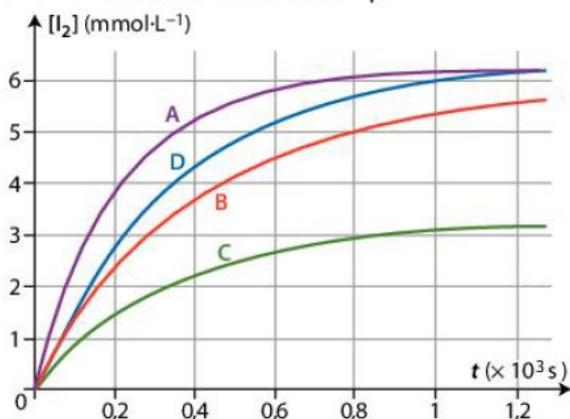


Le diiode est la seule espèce colorée.

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

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

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



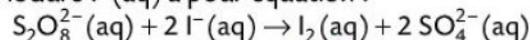
1. Justifier l'utilisation d'un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la concentration en diiode dans les mélanges.

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

3 Déterminer des facteurs cinétiques

Exploiter des résultats.

La réaction des ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ avec les ions iodure $\text{I}^-(\text{aq})$ a pour équation :



On réalise deux expériences A et B avec deux mélanges initiaux identiques. L'expérience A est réalisée à 20°C alors que l'expérience B est réalisée à 35°C . Au fur et à mesure que le système évolue, on détermine la quantité de diiode $n(\text{I}_2)$ formé pendant des durées égales Δt_i :

| | | Δt_1 de 0 à 60 s | Δt_2 de 60 à 120 s | Δt_3 de 120 à 180 s |
|---|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| A | $n(\text{I}_2)$ (mmol) | 30 | 23 | 19 |
| B | $n(\text{I}_2)$ (mmol) | 45 | 30 | 20 |

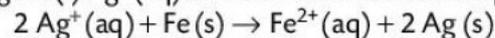
1. Montrer le rôle de la concentration des réactifs sur la rapidité d'évolution d'un système.

2. Montrer le rôle de la température sur la cinétique de cette réaction.

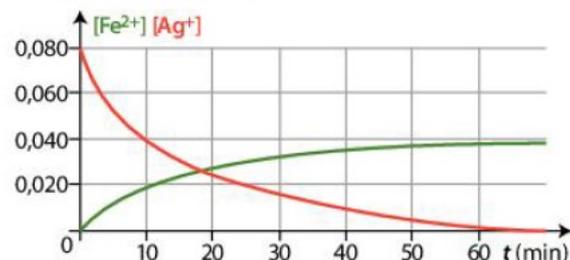
6 Déterminer un temps de demi-réaction

Exploiter des graphiques.

On trace l'évolution, en fonction du temps, des concentrations d'un mélange réactionnel en ions fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et en ions argent (I) $\text{Ag}^+(\text{aq})$ au cours de la réaction d'équation :



Le métal fer est en excès.



1. Évaluer la durée t_f de la réaction.

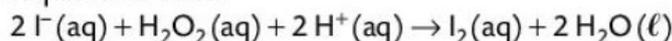
2. a. Déterminer, par deux méthodes différentes, le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$.

b. Le comparer à la durée de réaction, t_f .

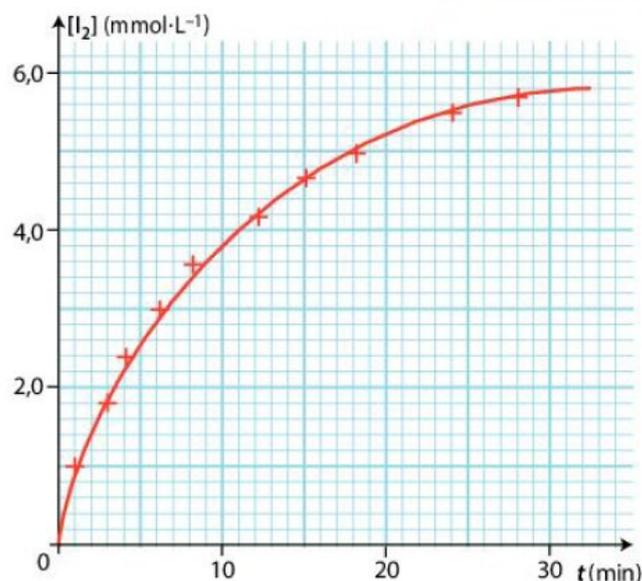
8 Déterminer une vitesse d'apparition

Exploiter un graphique.

On trace l'évolution temporelle de la concentration en diiode $\text{I}_2(\text{aq})$, $[\text{I}_2] = f(t)$, lors de la réaction entre les ions iodure $\text{I}^-(\text{aq})$ et le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. L'équation s'écrit :



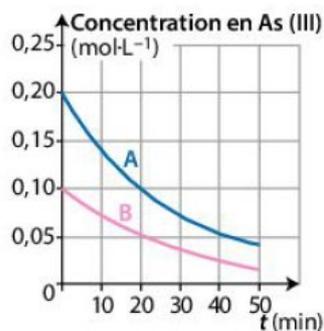
• Déterminer graphiquement les vitesses volumiques d'apparition du diiode à $t_1 = 0$ min et $t_2 = 10$ min, puis conclure.



11 Vérifier un ordre de réaction

Exploiter un graphique.

À 25 °C, on étudie la réaction de l'arsenic (III) avec le peroxyde d'hydrogène en large excès. On trace l'évolution temporelle de la concentration en arsenic (III) de deux solutions A et B de concentrations initiales différentes en arsenic (III).



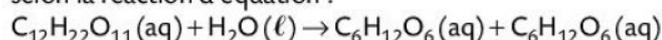
- Déterminer les temps de demi-réaction.
- Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'arsenic (III).

13 Connaître les critères de réussite

Hydrolyse du saccharose

Tracer et exploiter un graphique.

Le saccharose s'hydrolyse dans l'eau en glucose et fructose, selon la réaction d'équation :



On suit l'évolution temporelle de la concentration C en saccharose d'une solution :

| t_i (min) | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 2000 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| C_i (mmol·L ⁻¹) | 200 | 100 | 50 | 25 | 12,5 | 6,3 | 3,1 |

- Tracer la courbe $C_i = f(t_i)$.
- Déterminer graphiquement les vitesses volumiques v_i de disparition du saccharose aux instants $t_i = 0$; 300 ; 600 et 900 min.
- Tracer $v_i = f(C_i)$ et conclure sur l'ordre de la réaction par rapport au saccharose.

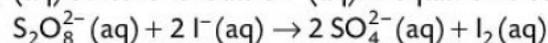
14 À chacun son rythme

Modélisation d'une courbe

Utiliser un modèle pour prévoir.

Commencer par résoudre l'énoncé compact. En cas de difficultés, passer à l'énoncé détaillé.

On étudie la réaction entre les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ et les ions iodure $I^-(aq)$. L'équation s'écrit :



La seule espèce colorée est le diiode $I_2(aq)$. Des mesures de l'absorbance du mélange réactionnel en fonction du temps ont permis d'obtenir les résultats suivants :

| t (min) | 0 | 4,0 | 8,0 | 12,0 | 16,0 |
|-----------|---|-------|-------|-------|-------|
| A | 0 | 0,349 | 0,670 | 0,940 | 1,178 |

Énoncé compact

En utilisant une modélisation mathématique, vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate.

Énoncé détaillé

- Déterminer les valeurs des concentrations $[I_2]_t$ du diiode $I_2(aq)$ aux différentes dates du tableau.

- Établir la relation entre $[S_2O_8^{2-}]_t$, $[S_2O_8^{2-}]_0$ et $[I_2]_t$.

- À l'aide d'un tableur, tracer l'évolution de la concentration $[S_2O_8^{2-}]_t$ en ions peroxydisulfate en fonction du temps.

- Modéliser le graphe obtenu par une fonction : $f(t) = [S_2O_8^{2-}]_0 \times \exp(-k \times t)$.

- En utilisant la modélisation mathématique, vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate.

Données

- Concentration initiale en ions peroxydisulfate : $[S_2O_8^{2-}]_0 = 2,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Coefficient d'absorption molaire du diiode dans les conditions de l'expérience : $\epsilon = 1\,900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Longueur de la cuve : $\ell = 1,0 \text{ cm}$.

15 L'eau de Javel

Proposer des hypothèses.

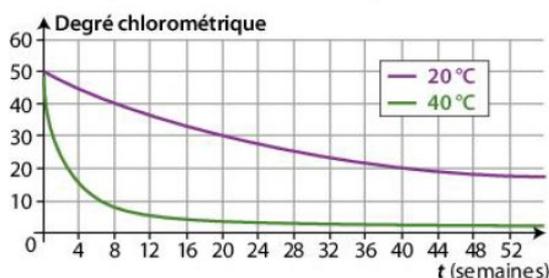
Une étiquette d'eau de Javel porte, entre autres, les recommandations suivantes :



À conserver au frais et à l'abri de la lumière.

Les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel sont dues aux ions hypochlorite $ClO^-(aq)$. La concentration d'une eau de Javel est définie par le degré chlorométrique (°Chℓ) : plus le degré chlorométrique est élevé, plus la concentration en ions hypochlorite est grande. Au cours du temps, la quantité d'ions hypochlorite diminue.

Le graphique suivant représente l'évolution du degré chlorométrique en fonction du temps :



- a. Pour chacune des courbes, déterminer graphiquement les vitesses de disparition des ions hypochlorite à $t = 4$ semaines.

- b. Quel facteur cinétique est mis en évidence ?

- c. La recommandation « à conserver au frais » est-elle justifiée ?

- a. Pour chacune des courbes, déterminer graphiquement les vitesses de disparition des ions hypochlorite à $t = 12$ semaines.

- b. Interpréter l'évolution de la vitesse au cours du temps.

3. Proposer une hypothèse permettant d'expliquer la recommandation « à conserver à l'abri de la lumière ».

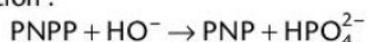
19 Analyse médicale

| Justifier un protocole ; exploiter des résultats.



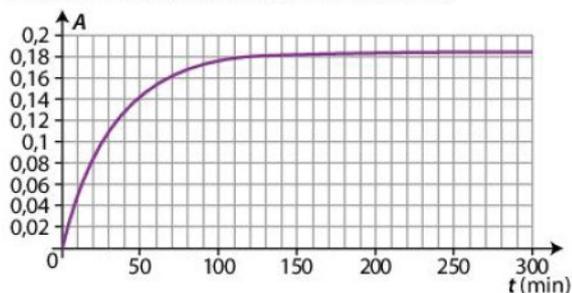
Les phosphatases alcalines (PAL) sont des enzymes présentes dans le sang et éliminées par la bile, liquide sécrété par le foie. En cas de maladie du foie, un bilan hépatique peut être prescrit par un médecin pour évaluer la concentration en PAL dans le sang.

Lors de cette analyse, on étudie l'hydrolyse basique du paranitrophénylphosphate (noté PNPP). En présence des enzymes PAL, la vitesse de disparition du PNPP est augmentée. Le paranitrophénolate (noté PNP) issu de cette hydrolyse basique est la seule espèce colorée. La réaction a pour équation :



On réalise une hydrolyse du PNPP avec une concentration initiale en PNPP égale à $[\text{PNPP}]_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On mesure l'évolution de l'absorbance au cours du temps. La courbe obtenue est donnée ci-dessous :



1. Justifier l'utilisation d'un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la concentration en PNP de la solution.

2. Pourquoi l'étude de l'absorbance du PNP au cours du temps permet-elle d'accéder à la concentration en PNPP dans le sang ?

On donne : $A = k \times [\text{PNP}]$ avec $k = 1,85 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. a. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

b. Qu'est-ce qui permet d'affirmer que l'enzyme PAL est un catalyseur de la réaction ?

c. Comment nomme-t-on ce type de catalyse ?

4. a. Exploiter la courbe pour en déduire la vitesse d'apparition du PNP, à $t = 0$ et à $t = 50$ min.

b. Comment la vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Pour quelle raison ?

5. Définir le temps de demi-réaction et l'évaluer graphiquement.

6. Pourquoi les résultats de l'analyse ne peuvent-ils pas être obtenus immédiatement ?

7. Montrer de manière simple que cette réaction est d'ordre 1 par rapport au PNPP.

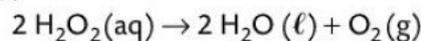
23

30 min

Ordre d'une réaction

| Utiliser un langage de programmation.

Le peroxyde d'hydrogène se dismute selon la réaction d'équation :



• On mesure expérimentalement l'évolution de la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en peroxyde d'hydrogène au cours du temps :

| t (h) | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol·L ⁻¹) | 1,000 | 0,793 | 0,630 | 0,396 | 0,155 | 0,063 |

• La vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène est donnée par la relation :

$$v = k \times [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ avec } k = 0,464 \text{ h}^{-1}.$$

• Le programme ci-dessous simule l'évolution de la concentration C en peroxyde d'hydrogène pour des intervalles $\Delta t = 0,01$ h et compare cette évolution à celle obtenue expérimentalement.

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 Delta_t=0.01
3 # Delta_t est considéré comme petit
4 N=600
5 t=[i*Delta_t for i in range(N)]
6 C=[0]*N
7 # Données de l'énoncé :
8 C[0]=1.000
9 k=0.464
10 for i in range(N-1):
11     C[i+1]=C[i]-(t[i+1]-t[i])*k*C[i]
12 plt.plot(t,C)
13 t_mes=[0, 0.5, 1, 2, 4, 6]
14 C_mes=[1.000, 0.793, 0.630, 0.396, 0.155, \
15         0.063]
16 plt.plot(t_mes,C_mes,'+',markersize=12)
```

1. Justifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène.

2. À la ligne 4 du programme, pourquoi a-t-on choisi $N = 600$?

3. Justifier la relation écrite à la ligne 11 du programme.

4. Quelles lignes du programme conduisent à tracer l'évolution de la concentration mesurée expérimentalement ?