

# 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  $1/10^e$  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.

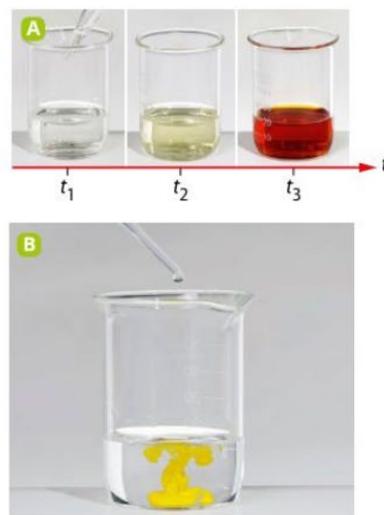


FIG. 1 A Transformation lente entre les ions peroxydisulfate et les ions iodure.  
B Transformation rapide entre les ions plomb et les ions iodure.

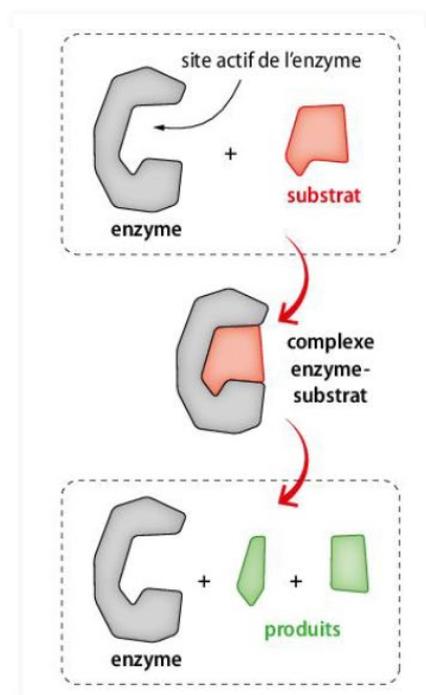


FIG. 2 Le réactif, appelé substrat, se fixe au site actif de l'enzyme pour y être transformé. L'enzyme se retrouve intacte à la fin de la transformation.

## 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 :

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

concentration en quantité de matière du produit (en mol · L<sup>-1</sup>)

↑  
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 :

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

concentration en quantité de matière du réactif (en mol · L<sup>-1</sup>)

↑  
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.

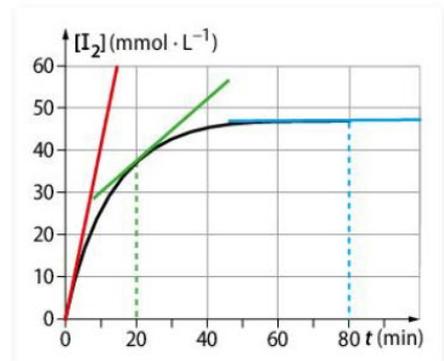


FIG. 3 Évolution de la concentration en quantité de matière de diiode en fonction du temps. La vitesse volumique d'apparition du diiode est le coefficient directeur de la tangente à la courbe tracée à  $t = 0 \text{ min}$ , à  $t = 20 \text{ min}$  et à  $t = 80 \text{ min}$ .

## 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

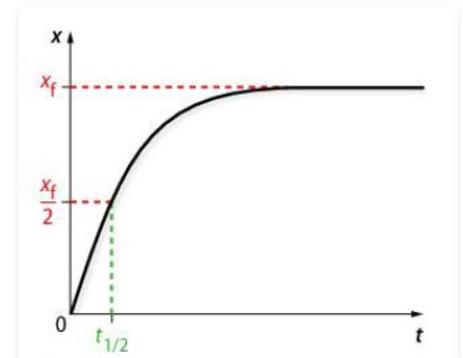


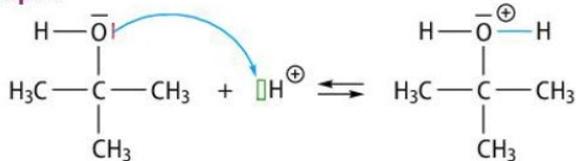
FIG. 4 Détermination graphique du temps de demi-réaction.

# 3 Modélisation microscopique

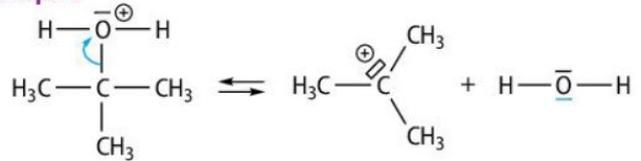
## ► Mécanisme réactionnel

■ 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.

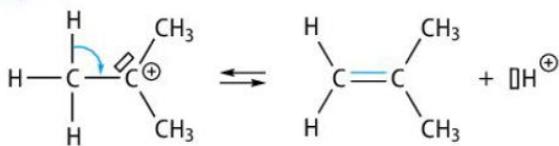
### • Étape 1



### • Étape 2



### • Étape 3



▲ **FIG. 5** La transformation d'un alcool en alcène, composé comportant une liaison double C=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.

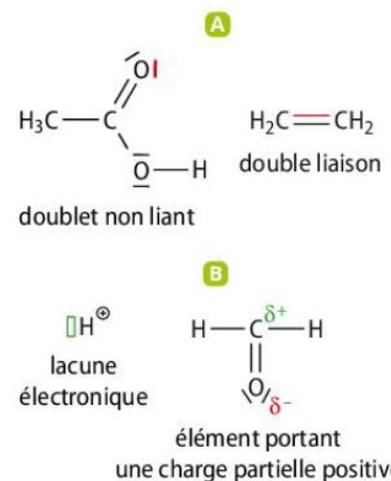
**Remarque.** Il arrive au sein d'une entité qu'un doublet liant soit fortement attiré par l'atome le plus électronégatif de la liaison. Il s'ensuit une rupture de liaison sans mouvement de doublet d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur. La flèche courbe modélise alors la rupture de la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

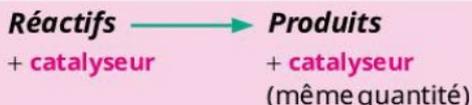
suivi de l'évolution impossible

lentes

suivi possible avec capteur adapté

#### Catalyseur

La transformation est accélérée et orientée :



#### Facteurs cinétiques

Température

Si température  $\nearrow$

Si concentration en réactifs  $\nearrow$

Concentrations en réactifs

alors durée de la transformation  $\searrow$

#### 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 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

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

#### 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)

#### 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 ( $\text{s}^{-1}$ )

$$v_A = k \cdot [A]$$

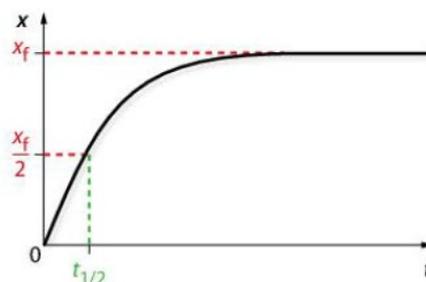
concentration en quantité de matière du réactif A ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

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

constante de proportionnalité ( $\text{s}^{-1}$ )

$$v_P = k' \cdot [A]$$

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



### 3 Modélisation microscopique

#### Mécanisme réactionnel = $\Sigma$ étapes élémentaires

Intermédiaires réactionnels : produits puis consommés

Catalyseur : consommé puis régénéré

#### Flèche courbe

