

## Physique Chimie



Je travaille seul en silence.

J'aide ou je suis aidé,  
seul mon voisin m'entend.Je travaille en équipe sans  
déranger personne.

## 1. Découvrir

**Je consulte les ressources :**

- Capsule
- Ressources à découvrir sur le site  
<http://physchileborgne.free.fr>
- Activité du livre

**Je mets en pratique :**

- TP :



## 2. Se tester

**Je vérifie que je maîtrise les objectifs du chapitre :**

- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.  
Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.  
Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
- 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.
- Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.  
À l'aide d'un langage de programmation tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.
- 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.  
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.

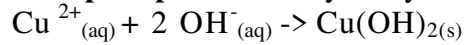
**J'ai réalisé :**

- Un compte rendu de TP
- Une rédaction complète d'exercice
- Un calcul
- Une carte mentale
- Un résumé de cours
- Des exercices du devoir surveillé de la session précédente

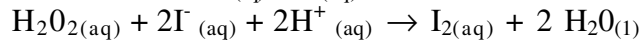
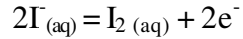
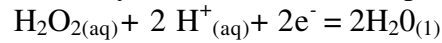
# 1. Suivi temporel et modélisation macroscopique

• Une transformation est dite **lente lorsque l'on peut la suivre à l'oeil nu**. On pourra suivre cette transformation à l'aide d'instruments de mesure (spectrophotomètre, conductimètre, capteur de pression, pHmètre).

Exemple réaction rapide : **apparition d'un précipité bleu** d'hydroxyde de cuivre II



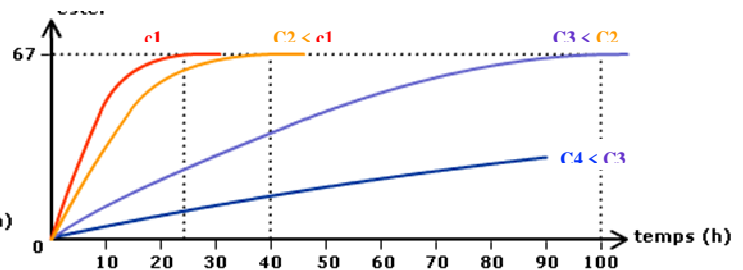
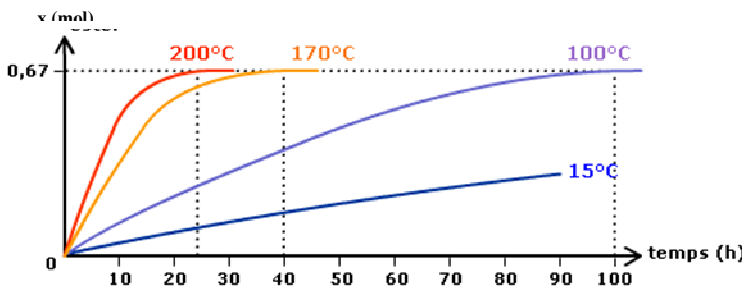
Exemple réaction lente : réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure :



## • Facteurs cinétiques

L'augmentation de la température ou de la concentration des réactifs permet d'atteindre plus rapidement l'état final de la réaction.

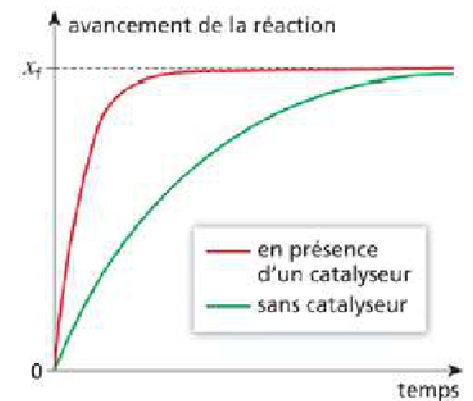
**On dit que la température et la concentration des réactifs sont des facteurs cinétiques car ils augmentent la vitesse de réaction.**







## • Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction sans entrer dans le bilan de la réaction, sans modifier l'état final du système, sans subir de modification permanente (il retrouve sa forme originelle en fin de réaction).

Un catalyseur est **sélectif** si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions spontanées, il accélère préférentiellement l'une d'elles.



Catalyse homogène	Catalyse hétérogène	Catalyse enzymatique
Le catalyseur et les réactifs forment un mélange homogène, par exemple en solution aqueuse.	Le catalyseur et les réactifs forment un mélange hétérogène.	Le catalyseur est une enzyme (protéine dont le nom se termine en général par -ase).
		
Les catalyseurs homogènes les plus courants sont les ions $\text{H}^+$ et les cations métalliques.	Les catalyseurs hétérogènes les plus fréquents sont les métaux et les oxydes métalliques.	Les enzymes présentent des cavités qui ont une structure spatiale spécifique sur laquelle seuls les réactifs de forme adaptée peuvent se fixer, à la manière d'une clé dans une serrure.
		

## • Vitesse volumique de réaction

- La **vitesse** d'une réaction chimique **diminue** au cours du temps, car au fur et à mesure, la **concentration des réactifs diminue**, ceux-ci étant consommés.

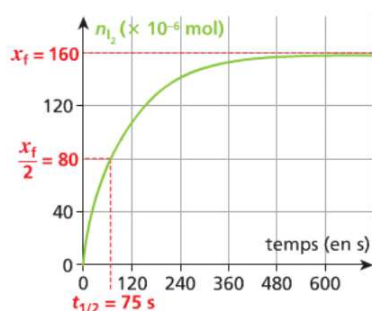
- La **vitesse volumique de réaction** se calcule grâce à la formule :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

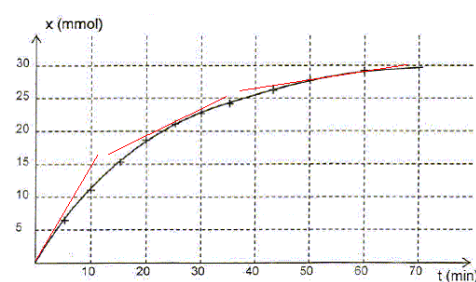
avec  $x$  l'avancement de la réaction.  
Elle s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ .

- Le **temps de demi-réaction** est égal au temps pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale :

$$A \quad t = t_{1/2}, \quad x(t_{1/2}) = x_f/2$$



La vitesse est proportionnelle à  $dx/dt$  qui correspond au coefficient directeur de la courbe  $x=f(t)$



En traçant les tangentes à la courbe  $x=f(t)$  à différents instants, on se rend compte que leur coefficient directeur diminue.

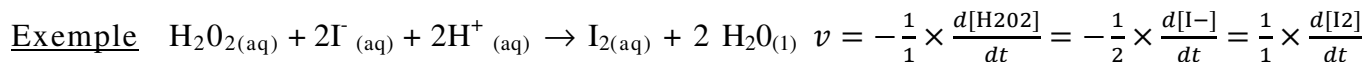
On peut obtenir à partir de cette formule l'expression de la vitesse en fonction de la concentration d'un réactif ou en fonction de la concentration d'un produit.

En effet, à l'aide d'un tableau d'avancement :

$$\text{Pour un réactif, } v = -\frac{1}{\%} \times \frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$

$$\text{Pour un produit, } v = \frac{1}{\%} \times \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

(% signifie coefficient stoechiométrique)



## • Ordre d'une réaction et loi de vitesse d'ordre 1

Pour une réaction du type  $A + B \rightarrow C$

La vitesse de réaction admet un ordre si l'on peut l'écrire sous la forme :  $V = k[A]^m[B]^n$

Avec :

$k$  : la constante de vitesse qui est **fonction de la température**

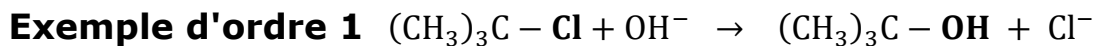
$m$  : l'ordre partiel par rapport à A

$n$  : l'ordre partiel par rapport à B

$V$  : la **vitesse de réaction**

L'ordre global de la réaction est égal à  $m + n$

Ce modèle permet de prévoir l'évolution de la concentration des réactifs en fonction du temps.



On note A le composé  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$

On considère un ordre partiel de 1 pour A et de 0 pour  $\text{OH}^-$

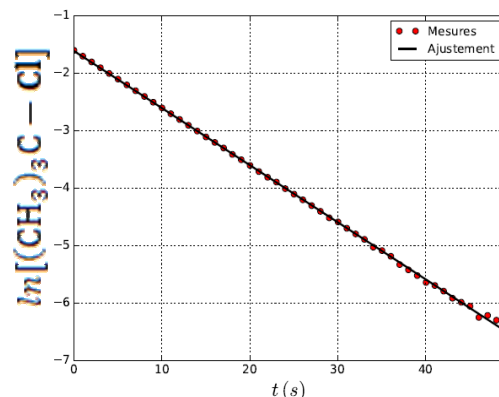
$$V = -d[A]/dt = k[A]$$

$$-d[A]/[A] = k dt \text{ on intègre } \ln[A] = -kt + cte$$

$$\text{à } t = 0 : \ln[A] = \ln[A_0]$$

d'où

**$\ln[A] = -kt + \ln[A_0]$  : la variation de  $\ln[A]$  en fonction du temps est une droite de pente  $-k$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln[A_0]$ .**



Expérimentalement, nous obtenons le graphe ci-contre qui confirme l'hypothèse d'ordre 1 par rapport à A.

## 2. Modélisation microscopique

Le **mécanisme** d'une réaction est la description fidèle du processus réactionnel à l'échelle moléculaire : il indique quelles liaisons sont rompues et formées, dans quel ordre, en combien d'étapes, etc.

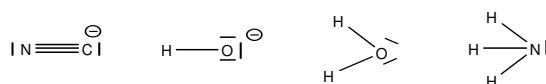
A la fin de chaque étape du mécanisme, on obtient un **intermédiaire réactionnel** (sauf lors de la dernière étape) qui n'apparaît pas dans le bilan de la réaction.

On distingue deux types de réactifs lors de la formation de nouvelles liaisons.

### ➤ Réactifs nucléophiles

Ils apportent les deux électrons nécessaires à la nouvelle liaison et attaquent, par ce doublet, les sites de faible densité électronique (sites électrophiles) du substrat.

Ces réactifs sont donc tous des bases de Lewis : **entité ayant un ou plusieurs doublets non liants**. Ils peuvent être de nature anionique ou moléculaire.




### ➤ Réactifs électrophiles

Ce sont des composés ayant une lacune électronique, donc des **acides de Lewis**, chargés positivement ou non. Ils réagissent avec les sites de forte densité électronique (sites nucléophiles) du substrat.



Par extension, tout carbone déficitaire en électrons (porteur d'une charge  $\delta^+$ ), sans nécessairement posséder de lacune, est électrophile.

**Formalisme des flèches** : dans les réactions, les flèches sont employées pour représenter le déplacement formel des électrons **d'un doublet d'électrons vers un atome**.

 déplacement d'un doublet d'électrons

 déplacement d'un électron célibataire

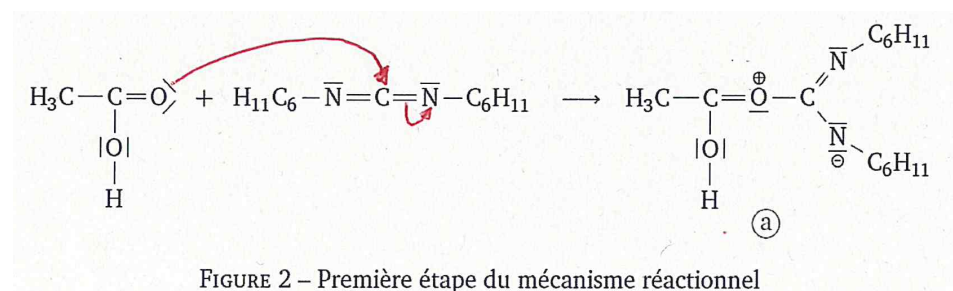
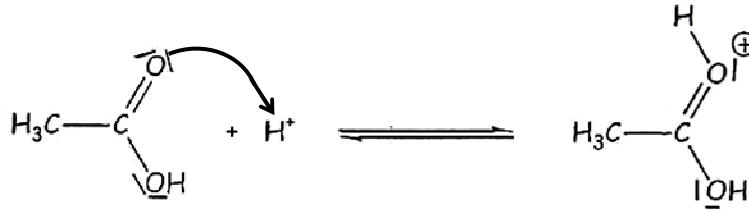


FIGURE 2 – Première étape du mécanisme réactionnel

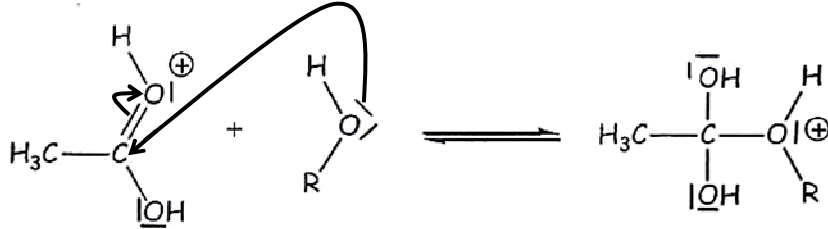
## ➤ Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur

Exemple de l'estérification en présence du catalyseur  $H^+$  qui est régénéré en fin de mécanisme

Etape 1 :



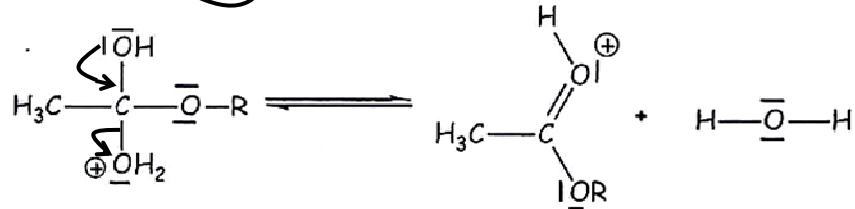
Etape 2 :



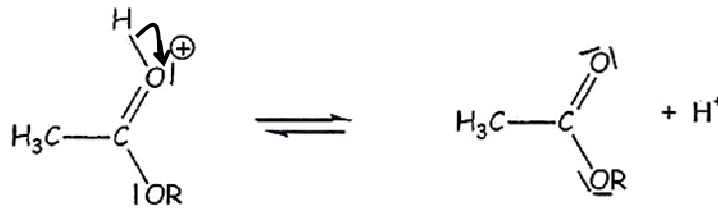
Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :



## ➤ Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques

Plus la **température (agitation thermique)** et la **concentration (nombre de molécules)** sont élevés, plus le **nombre de chocs** par unité de temps et de volume est élevé. La vitesse de réaction est donc plus élevée.

