

## Modélisation macroscopique de l'évolution temporel d'un système chimique

### I. Transformation lente et rapide

Les transformations chimiques peuvent avoir des durées d'évolution très variées. Certaines nous paraissent instantanées, d'autres extrêmement lentes.

La cinétique chimique est un pan de la chimie qui s'intéresse aux vitesses des réactions chimiques.

- Une transformation chimique est considérée comme lente si on peut suivre son évolution à l'œil nu ou à l'aide d'un appareil de mesure courant (spectrophotomètre, pH-mètre, conductimètre, pressiomètre, etc...).
- Une transformation est dite rapide, si son évolution ne peut pas être suivie à l'œil nue, ou par un capteur courant (c'est-à-dire que sa durée ne dépasse pas la durée de persistance rétinienne, soit  $1/10^{\text{ème}}$  de seconde)

### II. Vitesse volumique d'apparition ou de disparition d'une espèce chimique.

Pour étudier la cinétique d'une transformation, on suit l'évolution temporelle de la concentration d'une espèce  $X(aq)$ , réactif ou produit.

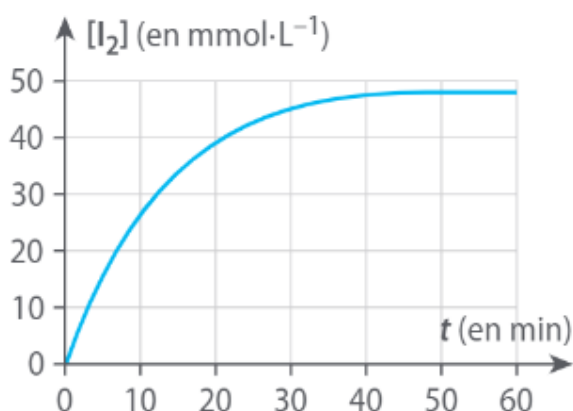
Pour cela, on définit la vitesse volumique par :

$v_x(t) = \left  \frac{d[X]}{dt} \right $	avec	$v_x(t)$ : vitesse volumique de disparition ou d'apparition de $X(aq)$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) $[X]$ : concentration de $X(aq)$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) $t$ : temps (s)
-------------------------------------------	------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

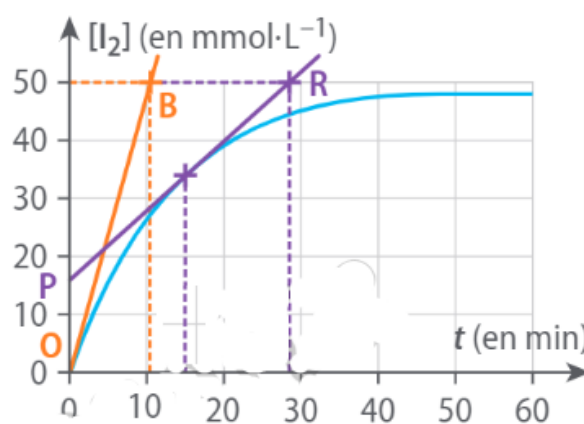
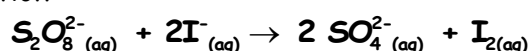
- Au cours du temps, la quantité de matière du réactif diminue, donc  $\frac{d[X]}{dt}$  est négatif, or la vitesse est toujours positive, donc  $v_x(t) = - \frac{d[X]}{dt}$ , si X est un réactif.
- A une date  $t$  donnée, la vitesse volumique d'apparition du produit X est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe  $[X](t)$ .
- Expérimentalement on peut donc approcher la vitesse volumique  $v_x(t_i)$  à partir de  $n$  mesures de la concentration  $[X]$  de l'espèce chimique  $X(aq)$  :

$$v_x(t_i) = \frac{[X](t_{i+1}) - [X](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

Exemple :



Suivi spectrophotométrique de la concentration en diiode formé en fonction du temps par la réaction :



Construction graphique des tangentes à la courbe d'évolution de  $[I_2]$  en fonction du temps aux dates  $t = 0$  s et  $t = 15$  min

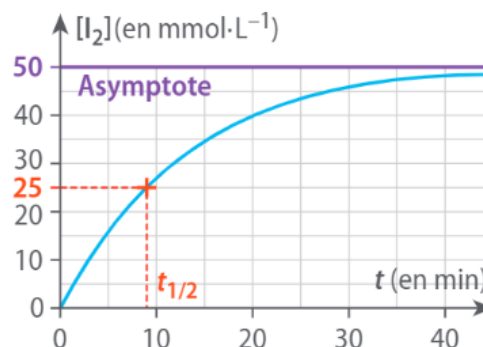
### III. Comment comparer deux transformations chimiques : temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est la durée nécessaire, à partir de l'instant initial, pour atteindre la moitié de l'avancement final.

- Plus le temps de demi-réaction est court, plus la transformation est rapide.
- Dans le cas d'une réaction totale, il s'agit du temps pour que la moitié de la quantité initiale en réactif limitant disparaisse et que la moitié de la quantité finale de produits formés apparaisse lors de la réaction.

Détermination graphique du temps de demi-réaction :

- On construit l'asymptote horizontale, ici  $[I_2]_f = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$
- On trace la droite horizontale  $[I_2] = \frac{[I_2]_f}{2} = 25 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Elle coupe la courbe en un point dont l'abscisse est  $t_{1/2}$  ici  $t_{1/2} = 8 \text{ min}$

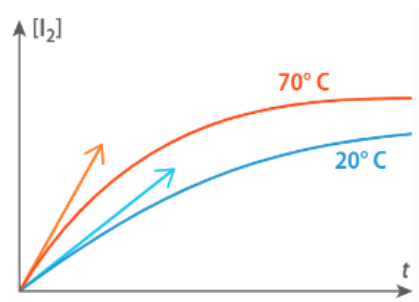


### IV. Comment accélérer ou ralentir une transformation : les facteurs cinétiques

Certains paramètres expérimentaux modifient la vitesse de réaction, à la hausse ou à la baisse. On les appelle les facteurs cinétiques.

Les plus courants sont :

- la température,
- le choix du solvant,
- l'agitation,
- la concentration en réactif.



Au sein du milieu réactionnel, les entités microscopiques se « rencontrent », en particulier par un grand nombre de chocs. Une partie de ces chocs, dits « efficaces » conduisent à une transformation. Multiplier ces rencontres augmente le nombre de chocs efficaces, donc accélère la réaction, ce qui explique le rôle des facteurs cinétiques. Ainsi dans certains procédés, la pression ou même la lumière peuvent influencer, tout comme l'état de division pour un solide (plaque, poudre, etc.).

#### Remarque importante :

Les facteurs cinétiques ne modifient pas le rendement à l'état final de la réaction : les quantités de produits en fin de réaction sont toujours les mêmes. Seule la vitesse avec laquelle elles sont obtenues change.

### V. Catalyse et catalyseur

Les catalyseurs sont des composés chimiques utilisés pour accélérer une réaction chimique. Une catalyse est le processus chimique d'action d'un catalyseur.

- Le même état final est atteint, mais plus rapidement.
- Ils ne sont ni consommés ni produits au bilan de la transformation : ce ne sont donc ni des réactifs ni des produits. Ils n'apparaissent pas dans l'équation-bilan, ils réagissent au début de la transformation, mais sont reformés ensuite.

- la catalyse est dite **homogène** lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans le même état physique (gazeux ou liquide).
- La catalyse est dite **hétérogène** lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans des états physiques différents.
- La catalyse est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme (protéine qui permet d'accélérer les transformations chimiques).

*Exemple* : les pots catalytiques des voitures contiennent des métaux précieux qui accélèrent les transformations des composés d'échappement vers des composés moins toxiques. Les enzymes du corps humain sont de très bons catalyseurs.

## VI. Loi de vitesse d'ordre 1

Soit une transformation chimique modélisée par la réaction chimique d'équation :  $a A \rightarrow b B + c C$

La vitesse de disparition du réactif A s'écrit :  $v_A(t) = -\frac{d[A]}{dt}$

Une réaction chimique suit une loi d'ordre 1 par rapport à un réactif A(aq), la vitesse volumique  $v_A$  de disparition est liée à la concentration du réactif [A] par la relation :

$$v_A(t) = k[A](t)$$

La constante k est appelée **constante de vitesse** et s'exprime en  $s^{-1}$ .

On obtient ainsi une équation différentielle linéaire d'ordre 1 à coefficients constants :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ soit } \frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0$$

Sa solution à pour expression :

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

ou  $[A]_0$  est la concentration en réactif A à l'instant initiale.

Remarque :

si la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A :

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

donc

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

$\ln([A](t))$  est donc une fonction affine de t.

La constante de vitesse k est alors égale à l'opposée du coefficient directeur de cette droite

