SUIVI TEMPOREL ET MODELISATION MACROSCOPIQUE

L'étude du déroulement temporel des réactions chimiques est appelée cinétique chimique.
On dit qu'une réaction est rapide si elle a lieu dès que les réactifs entrent en contact. Si elle dure quelques secondes, à quelques minutes ou quelques heures, elle est lente.

I- Les facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est une grandeur qui modifie la durée nécessaire pour atteindre l'état final d'une réaction chimique.

1. Influence de la température

En général, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que sa température est élevée.

La trempe est une méthode qui consiste à refroidir brutalement un système chimique pour qu'il n'évolue plus.

2. Influence de la concentration des réactifs

Si les réactifs sont en solution, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations des réactifs sont élevées.

Pour ralentir l'évolution d'un système chimique, on peut le diluer largement.

II- La catalyse

85% des réactions industrielles et toutes les réactions en milieu biologique sont catalysées.

1. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique. Elle est d'abord consommée puis régénérée. Sa formule n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Exemple : la dismutation de l'eau oxygénée est catalysée par le platine, mais aussi par les ions Fe^{3+}.

2. Propriétés

Catalyse homogène : Le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase.
Exemple : les ions Fe^{3+} dans la réaction précédente

Catalyse hétérogène : l'état physique du catalyseur n'est pas le même que celui des réactifs.
Exemple : le platine dans la réaction précédente
Dans une catalyse hétérogène, la réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est importante.
En catalyse hétérogène, il est facile de séparer les produits de la réaction du catalyseur.

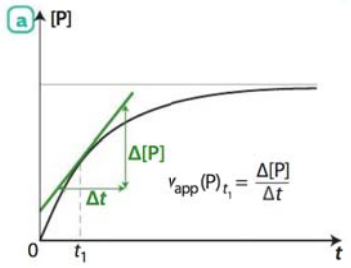
Catalyse enzymatique : le catalyseur est une protéine présentant des sites actifs appelée enzyme.
Dans une catalyse enzymatique, la réaction est d'autant plus rapide que le nombre de sites actifs est élevé.

Pour la suite,
On note R un réactif et P un produit d'une réaction chimique.
la vitesse d'apparition ou disparition est la dérivée de la quantité de matière par rapport au temps $\frac{dn(P)}{dt}$
la vitesse **volumique** d'apparition ou disparition est la dérivée de la concentration par rapport au temps $\frac{d[P]}{dt}$

III- Vitesse d'évolution d'un système

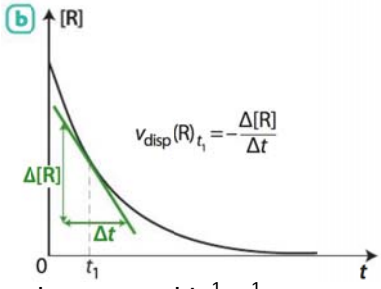
1. Définitions

La vitesse volumique d'apparition d'un produit P est la dérivée par rapport au temps de sa concentration : $\boxed{v_{app}(P)(t) = \frac{d[P]}{dt}}$.



À l'instant t_1, cette vitesse **est égale au coefficient directeur de la tangente** à la courbe donnant l'évolution de la concentration $[P]$ en fonction du temps. La vitesse est grande au début et diminue ensuite.

La vitesse volumique de disparition d'un réactif R est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration : $\boxed{v_{disp}(R)(t) = -\frac{d[R]}{dt}}$.

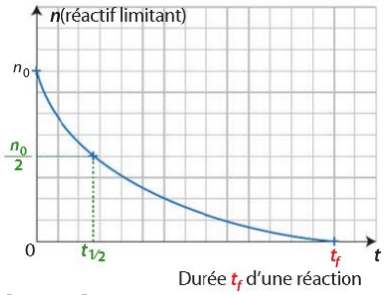


À l'instant t_1, cette vitesse **est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente** à la courbe donnant l'évolution de la concentration $[R]$ en fonction du temps.
(exercice résolu p82)

La vitesse volumique d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif s'exprime en $mol.L^{-1}.s^{-1}$ ou en $mol.L^{-1}.min^{-1}$.

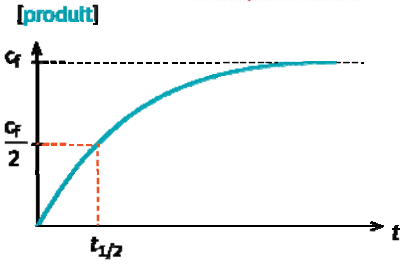
2. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'un système est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommée.



En utilisant la courbe donnant l'évolution de la qté de réactif limitant au cours du temps, on peut déterminer graphiquement le temps de demi-réaction en lisant l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $\frac{n_0}{2}$.

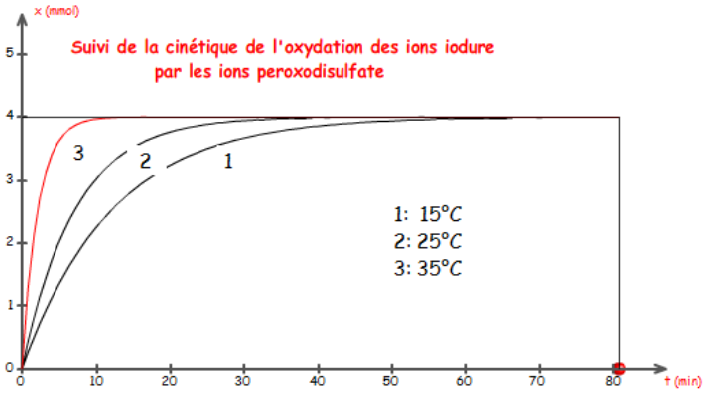
Il correspond également à la durée nécessaire pour que l'avancement (ou concentration du produit), initialement nul, atteigne la moitié de sa valeur finale.
En utilisant la courbe donnant l'évolution de $[P]$ au cours du temps, on peut déterminer graphiquement le temps de demi-réaction en lisant l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $\frac{[P]_{max}}{2}$.



Le temps de demi-réaction fournit une échelle de **temps caractéristique** du système étudié. En effet, l'expérience montre qu'un système cesse d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de **5 $t_{1/2}$.**

Influence des facteurs cinétiques (animations ENT) :

- Quand la température augmente, le temps de demi-réaction diminue.
- Quand la concentration initiale d'un réactif augmente, le temps de demi-réaction diminue.



3. Choix d'un capteur de suivi temporel

Pour déterminer expérimentalement la concentration ou la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit au cours du temps, on peut mesurer une grandeur physique grâce à un capteur :

- la conductivité, on parle de conductimétrie
- l'absorbance, on parle de spectrophotométrie
- la pression, on parle de pressiométrie *(exercice 17 page 88)*

4. Suivi temporel par titrages successifs

On peut également déterminer la concentration ou la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit au cours du temps par une méthode chimique :

- prélèvement d'un échantillon du milieu
- trempe (diminuer la température pour arrêter la réaction)
- titrage (déterminer la concentration de l'espèce étudiée)

tout ceci à intervalle de temps régulier.

IV- Loi de vitesse d'ordre 1

1. Définition

Soit une réaction d'équation $a\,A \;+\; b\,B \;\rightarrow\; c\,C \;+\; d\,D.$

Cette réaction est **d'ordre 1 par rapport au réactif A** si, lorsque B est en large excès, les vitesses volumiques d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif sont proportionnelles à la concentration$[A]$ du réactif A au cours du temps.

$$v_{disp}(A)(t) = k.[A] \qquad v_{app}(C)(t) = k'.[A]$$

Les constantes k, k' sont appelées **constantes de vitesse** dont l'unité est en **s^{-1}**
(elles ne dépendent que de la température).

2. Conséquence : expression de la concentration en fonction du temps

Etablir l'équation différentielle :
par définition de la vitesse volumique de disparition :

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

On obtient l'équation différentielle :

Les solutions d'une équation différentielle du type $y' = ay + b$ (a≠0) sont de la forme $y = Ke^{ax} - \frac{b}{a}$ avec K une constante réelle.

Les solutions de l'équation différentielle sont donc de la forme :

en général	*ici*
y	
x	
a	
b	

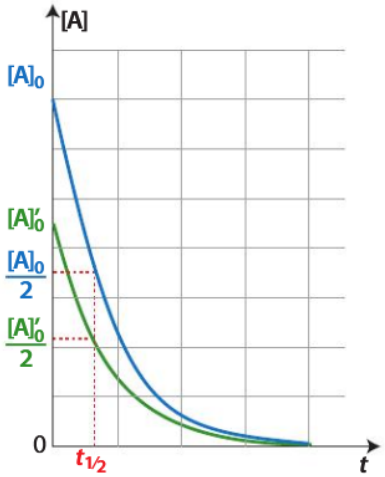
On détermine la constante α en utilisant la condition initiale.

Initialement, à t=0,

La solution de l'équation différentielle est donc

3. Lien entre constante de vitesse et temps de demi-réaction

par définition du temps de demi-réaction



(exercice résolu p82)

Rque : Ln(a/b) = Ln a - Ln b

Pour une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A, le temps de demi-réaction **est indépendant de la concentration initiale** $[A]_0$ en espèce A.

Rque : la concentration est bien un facteur cinétique, la vitesse est plus grande pour la courbe bleu, la durée totale de la réaction ne change pas.

4. Comment reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1 ? voir AExp

- **Méthode 1** : On vérifie que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$ en espèce A.
- **Méthode 2** : On représente graphiquement la vitesse de disparition de l'espèce A ou la vitesse d'apparition d'un produit en fonction de la concentration de l'espèce A et on vérifie que l'on peut modéliser par une droite linéaire (il y a proportionnalité entre ces deux grandeurs).
- **Méthode 3** : On représente graphiquement la concentration de l'espèce A en fonction du temps et on vérifie que l'on peut modéliser par une exponentielle décroissante. $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$
- **Méthode 4** : On représente graphiquement le logarithme népérien de la concentration de l'espèce A en fonction du temps et on vérifie que l'on peut modéliser par une droite affine.