

Séquence 6 : Modélisation macroscopique d'un système chimique

Livre chapitre 4 (p72 à 92)

1 QU'EST-CE QU'UNE TRANSFORMATION LENTE ? **Qu'est-ce que la cinétique chimique ?**

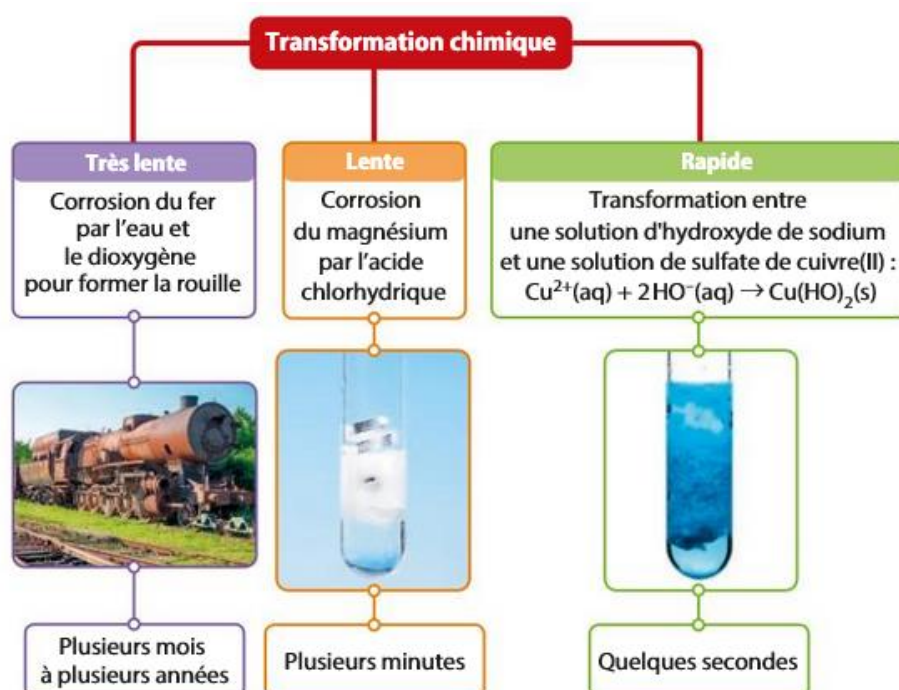
Toutes les transformations chimiques ne se produisent pas de manière instantanée. En effet, le passage de l'état initial à l'état final de ces dernières peut se faire de façon rapide ou lente. Ceci peut être le cas pour certaines transformations d'oxydo-réduction.

La branche de la chimie qui étudie l'évolution dans le temps d'un système chimique (c'est-à-dire la durée nécessaire pour que le système passe de son état initial à son état final) s'appelle la **cinétique chimique**.

 Transformations lentes ou rapides ?

Une transformation chimique est considérée comme lente si l'œil ou un capteur peut suivre son évolution.

Une transformation chimique est considérée comme rapide si son évolution ne peut pas être suivie à l'œil nu ou avec un capteur.

**2 VITESSE VOLUMIQUE D'EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE** **Qu'est-ce que la vitesse volumique d'apparition ou de disparition ?**

Soit la réaction d'équation :



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.

La vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit est une grandeur exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ qui permet de quantifier la variation de concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.

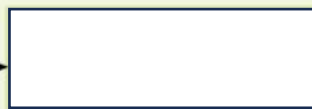


Formation d'un produit :

Pour le produit P dont la concentration est notée $[P](t)$ et la quantité de matière $n_P(t)$, la vitesse volumique d'apparition est exprimée suivant la relation :

La **vitesse volumique d'apparition d'un produit** est définie par :

vitesse volumique
(en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



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

temps (en s)

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.

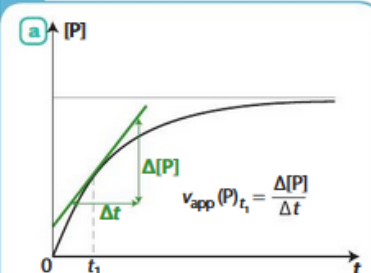
On peut aussi calculer la vitesse d'apparition par la relation :

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit P à l'instant t_i est assimilée au taux de variation de sa concentration $[P]$ entre les instants proches t_i et t_{i+1} :

$$v_{\text{app}}(P)_{t_i} = \frac{[P]_{t_{i+1}} - [P]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

l'instant t , la vitesse volumique d'apparition d'un produit P est aussi égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[P](t)$:

D Vitesse et coefficient directeur de la tangente à la courbe



> Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$ à l'instant t_i est égal à la vitesse d'apparition du produit P à cet instant.

Disparition d'un réactif :

Pour le réactif R dont la concentration est notée $[R](t)$ et la quantité de matière $n_R(t)$, la vitesse volumique d'apparition est exprimée suivant la relation :

La **vitesse volumique de disparition d'un réactif** est définie par :

vitesse volumique
(en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



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

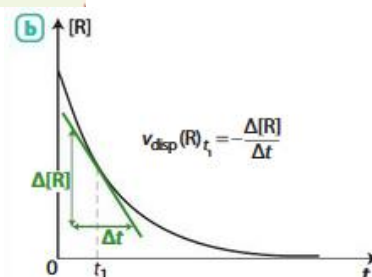
temps (en s)

On peut aussi calculer la vitesse de disparition par la relation :

La **vitesse volumique de disparition** d'un réactif R à l'instant t_i est assimilée au taux de variation de sa concentration $[R]$ entre les instants proches t_i et t_{i+1} :

$$v_{\text{disp}}(R)_{t_i} = -\frac{[R]_{t_{i+1}} - [R]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

A l'instant t , la vitesse volumique de disparition d'un réactif R est aussi égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[R](t)$.

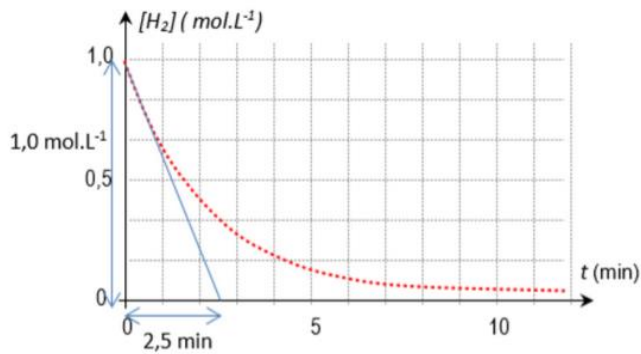


> Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$ à l'instant t_i est égal à l'opposé de la vitesse de disparition du réactif R à cet instant.

À retenir

L'unité SI de la vitesse d'apparition d'un produit ou de la vitesse de disparition d'un réactif est le $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Application



⚠ Vitesse de disparition

Δt doit être convertie en s

$$v_{H_2}(t = 0) = -\frac{d[H_2]}{dt}(t = 0)$$

$$v_{H_2}(t = 0) = -\frac{0 - 1,0}{2,5 \times 60 - 0}$$

$$6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

🔧 Qu'est-ce que le temps de demi-réaction ?



Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée (le système chimique cesse d'évoluer lorsqu'une durée de l'ordre de 4 à 7 fois le $t_{1/2}$ s'est écoulée).

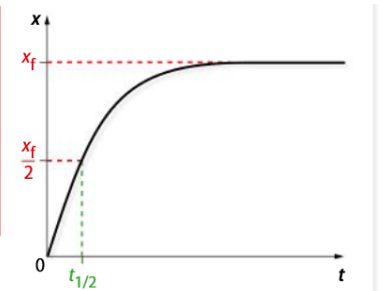


FIG. 4 Détermination graphique du temps de demi-réaction.

🔧 Comment suivre temporellement une réaction chimique ?

Effectuer le suivi cinétique d'une réaction chimique consiste à connaître à chaque instant l'état du système chimique.

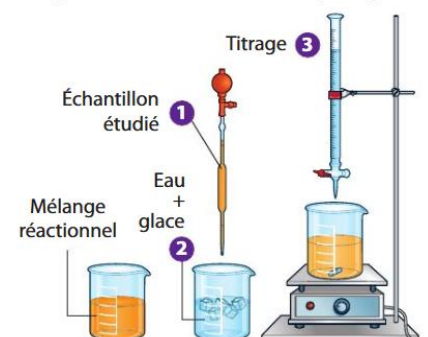
Ainsi, pour caractériser quantitativement l'évolution temporelle d'un système chimique (objectif de la cinétique chimique), il est nécessaire de connaître sa composition à chaque instant (concentration d'un des réactifs ou produits pour en déduire les autres) et donc son **avancement** (x en mol) au cours du temps.

L'avancement n'étant pas mesurable expérimentalement, il doit être calculé :

🔧 à partir de méthodes physiques (**conductimétrie** (si les réactifs ou les produits sont des ions), **pressiométrie** si un réactif ou un produit est un gaz ou **spectrophotométrie** si les réactifs ou les produits sont colorés) ;

🔧 à partir de méthodes chimiques (titrages successifs d'une des espèces du mélange réactionnel à intervalles de temps réguliers).

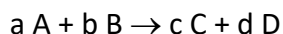
- 1 Prélèvement d'un échantillon du mélange réactionnel.
- 2 Réalisation d'une trempe avec dilution pour stopper la réaction.
- 3 Détermination de la concentration d'une des espèces chimiques présentes par tirage.



3 LOI DE VITESSE D'ORDRE 1

Définition

Si on considère une réaction :



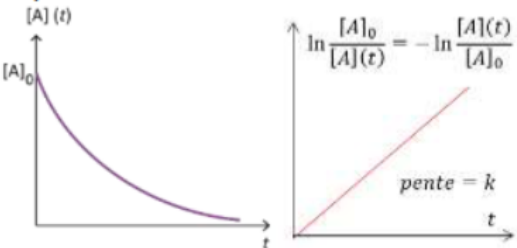
On dit que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A si, lorsque le réactif B est en large excès, les vitesses volumiques de disparition des réactifs ou d'apparition des produits sont proportionnelles à la concentration $[A]_t$ de l'espèce que cours du temps.



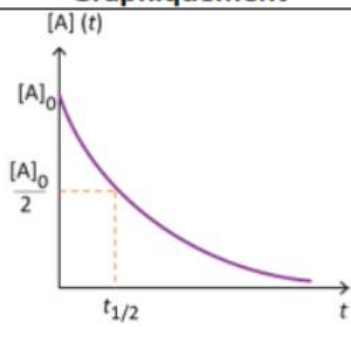
Capsule 2

$$v = k \times [A]_t$$

Évolution temporelle de la concentration en fonction du temps

Définition de la vitesse de disparition de A :	$v_{disp}(t) = -\frac{d[A]}{dt}(t)$
Prise en compte de l'ordre :	$v_{disp} = k \times [A](t)$
Équation différentielle :	$-\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$ On obtient une équation différentielle de la forme « $y' = ay$ » : $y' = \frac{d[A]}{dt} = -k \times [A]$ a y
Solution générale :	$[A](t) = C e^{-kt}$
Exploitation de la condition initiale :	À la date $t = 0$: $[A](0) = [A]_0 = C e^0 = C$ Donc $C = [A]_0$
Expression de la concentration : 	$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ On a donc : $\frac{[A](t)}{[A]_0} = e^{-kt}$ $\ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -kt$ $\ln \frac{[A](t)}{[A]_0}$ est donc proportionnel au temps.

Temps de demi-réaction

Graphiquement	Par le calcul
	$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ Or à la date $t_{1/2}$ on a : $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ Donc : $[A]_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$ $-kt_{1/2} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

🚦 Comment reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1 ?

Identifier si une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1

🔴 À retenir

Il existe **3 méthodes** pour reconnaître que l'ordre de la réaction est de 1

Méthode **①** : vérifier si la **vitesse de disparition** d'un réactif (ou d'apparition d'un produit) est **proportionnelle** à la **concentration du réactif**

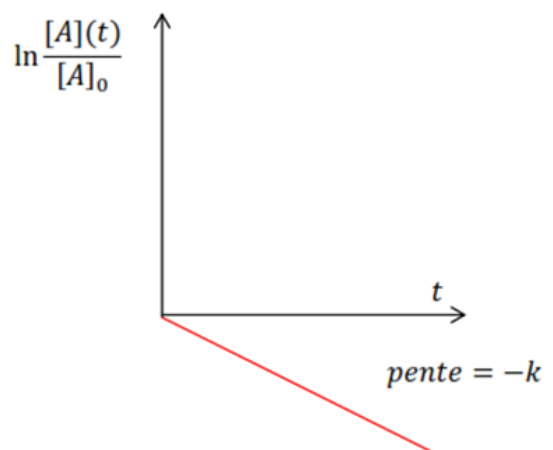
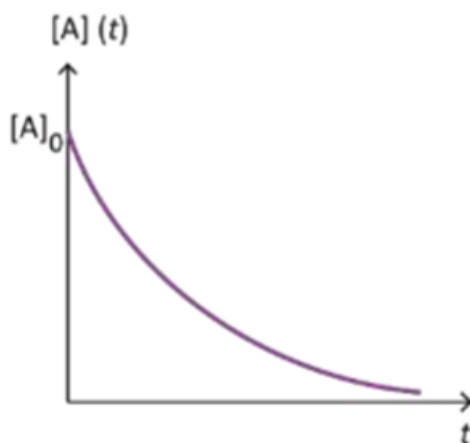
$$v_{disp} = k \times [A](t)$$

Méthode **②** : vérifier si la **loi d'évolution de la concentration** $[A](t)$ du réactif A en fonction du temps **suit une loi exponentielle**

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

Ou si **$\ln [A]/[A]_0$ est proportionnel au temps**

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



Méthode ③ : vérifier si le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale du réactif

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

④ QUELS SONT LES FACTEURS CINÉTIQUES D'UNE RÉACTION CHIMIQUE ?

Une réaction considérée comme infiniment lente peut-elle devenir rapide si l'on modifie les conditions expérimentales ? Inversement, est-il possible de ralentir une réaction rapide ?

Les grandeurs qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique et qui modifient ainsi la durée d'évolution d'un système chimique de son état initial à son état final sont appelés des **facteurs cinétiques**.



Capsule 3

➤ La température

A concentration constante des réactifs, plus la température du milieu réactionnel est, plus l'état final est atteint rapidement. Autrement dit, la vitesse d'évolution du système chimique lorsque la température

➤ La concentration initiale des réactifs

L'évolution du système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations initiales des réactifs sont

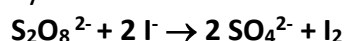
➤ La catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui **accélère** une réaction chimique **sans intervenir dans son équation**.

Le catalyseur modifie les étapes permettant de passer des réactifs aux produits. Il permet, par exemple, de remplacer une réaction lente par 2 rapides. Presque toutes les réactions **biochimiques** sont **catalysées**.

Exemple :

Soit les deux couples d'oxydoréduction : I_2/I^- (diode, iodure) et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (peroxodisulfate, sulfate). Dans cette réaction les ions iodure sont oxydés.



Cette réaction est lente et totale à température ordinaire. Pour accélérer cette réaction lente, on la remplace par 2 réactions rapides. En présence de l'ion Fe^{3+} (couple Fe^{3+}/Fe^{2+}), la vitesse de réaction est plus importante. Il se produit 2 nouvelles réactions. Au cours de la première : les ions Fe^{3+} réagissent avec des ions iodure I^- , tandis qu'au cours de la seconde, l'ion Fe^{2+} formé à la fin de la première réaction réagit avec l'ion peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$).

On distingue 3 types de catalyse :

✚ la catalyse : le catalyseur et les réactifs forment un **mélange homogène** (ils se trouvent sous la **même forme physique** (solide, liquide ou gazeuse))

Exemple : réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate catalysée par les ions Fe^{3+} .

✚ la catalyse : le catalyseur et les réactifs forment un **mélange hétérogène** (ils ne se trouvent pas sous la même forme physique).

Exemple : le pot catalytique est recouvert de métaux nobles (platine, palladium). Lorsque les gaz d'échappement passent à travers le pot les métaux accélèrent l'oxydation du monoxyde de carbone en CO_2 , la réduction des oxydes d'azote en diazote et l'oxydation des hydrocarbures non brûlés en CO_2 et H_2O .

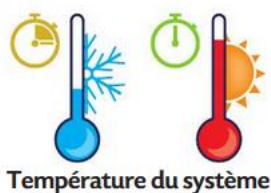
✚ la **catalyse** : les réactions biochimiques sont **catalysées** par des macromolécules organiques appelées **enzymes**.

L'ESSENTIEL

1 Les facteurs cinétiques



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



Catalyseur

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

Homogène



Hétérogène



Enzymatique



2 La vitesse d'évolution d'un système

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P

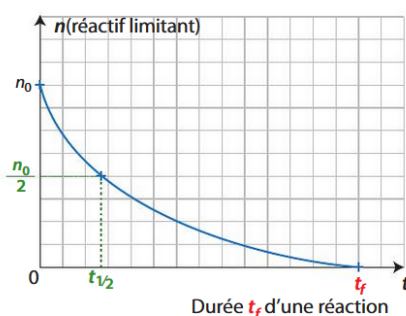
$$v_{\text{app}}(\text{P})_t = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

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

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