

Objectif :

Lors d'une transformation chimique, le passage de l'état initial (mélange des réactifs) à l'état final (mélange des produits) nécessite un temps plus ou moins long.

En effet, tout système siège d'une réaction évolue à une vitesse qui lui est propre.

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue la **cinétique chimique**.

Certains paramètres, appelés **facteurs cinétiques**, agissent sur la rapidité d'évolution d'un système chimique.

1 Suivi temporel d'une transformation chimique

1.1 Transformations lentes et rapides

Le suivi temporel d'une transformation est l'étude au cours du temps de l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits.

Ce suivi temporel peut être réalisé :

soit en dosant une de ces espèces à des dates connues ;

soit en mesurant, à l'aide d'un capteur, une grandeur physique (pression, volume, conductivité, absorbance, etc.) qui varie de façon mesurable avec la quantité de matière.

Pour suivre l'évolution dans le temps d'une transformation chimique, le capteur choisi doit :

avoir un temps de réponse très inférieur à la durée de la transformation ;

mesurer une grandeur physique qui dépend des quantités de matière d'un réactif ou d'un produit.

- un suivi conductimétrique dans le cas d'une évolution de la concentration des ions dans le milieu réactionnel ;
- un suivi spectrophotométrique dans le cas d'une évolution de l'absorbance de la solution ;
- un suivi par titrage pH-métrique après trempe dans le cas d'une évolution de la concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Une transformation dont la durée est très petite par rapport au temps de réponse du capteur ou au temps nécessaire aux manipulations est une **transformation rapide**.

Dans le cas contraire, la **transformation est lente**.

1.2 Facteurs cinétiques

Une réaction lente dans certaines conditions pourra être rapide dans d'autres. Il existe de nombreux paramètres, appelés facteurs cinétiques permettant d'influencer l'évolution temporelle d'un système :

Lorsqu'une transformation est réalisée en solution, les **concentrations des réactifs** peuvent être des **facteurs cinétiques** dont l'effet est propre à chaque transformation.

Très souvent, plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la durée de la transformation diminue ; **la température est un facteur cinétique**.

Un **catalyseur** est une espèce chimique capable de **diminuer la durée** d'une transformation, sans être ni consommé ni produit par la réaction.

Un catalyseur est **spécifique** d'une transformation.

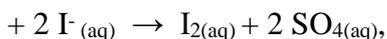
Un catalyseur **ne modifie pas la composition à l'état final** ; il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction qui modélise la transformation.

Il existe plusieurs types de catalyse :

- **catalyse enzymatique** : les enzymes sont des protéines synthétisées par des cellules vivantes, qui diminuent la durée des transformations ;
- **catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs ; c'est le cas dans les pots catalytiques (catalyseur solide, réactifs gazeux) ;
- **catalyse homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.
- Souvent, un catalyseur est utilisé en quantité dite catalytique, quantité beaucoup plus faible que celle des réactifs.

Remarque : Pour **étudier l'influence d'un paramètre** sur la durée d'une réaction donnée, il faut prendre garde à ne **faire varier que ce paramètre** et à **maintenir constants** les autres facteurs cinétiques supposés.

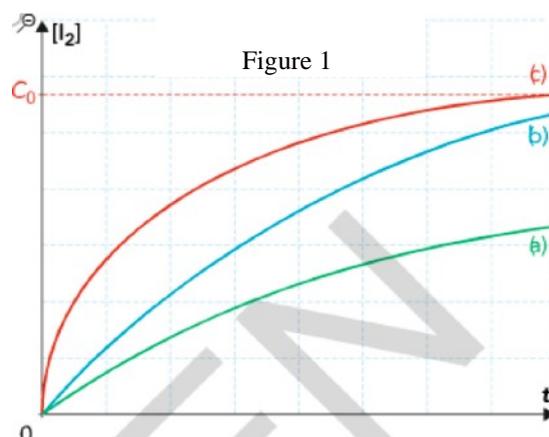
On s'intéresse à la réaction : $S_2O_8(aq)$



pour laquelle on étudie trois mélanges réactionnels (a), (b), et (c) pour lesquels l'évolution de la concentration en diiode $I_2(aq)$ est donnée figure 1.

Les différents mélanges réactionnels

	Θ (°C)	$[I^-]_0$	$[S_2O_8^{2-}]_0$
a	25	$2 C_0$	C_0
b	25	$4 C_0$	C_0
c	50	$4 C_0$	C_0



- Quels mélanges réactionnels mettent en évidence le rôle de la concentration ?
- Quelle est l'influence de la concentration des réactifs sur la durée de réaction ? Proposer une explication.
- Quels mélanges réactionnels mettent en évidence le rôle de la température ?
- Quelle est l'influence de la température sur la durée de réaction ? Proposer une explication.

On peut également ajouter un catalyseur afin d'accélérer la réaction.

- Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Quel est son rôle ?
- Remplir le tableau suivant :

Catalyse	homogène	hétérogène	enzymatique
Caractéristiques			
Exemples			
Avantages			
Inconvénients			

2 Modélisation macroscopique

2.1 Vitesses volumiques

Lors d'une transformation chimique en solution de volume constant, **la vitesse volumique de consommation d'un réactif R** est égale à l'opposé de la dérivée temporelle de sa concentration en quantité de matière :

$$V_c(t) = - \frac{d[R]}{dt}$$

- $V_{c,R}(t)$ en mole par litre et par seconde (de symbole $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- La concentration de R, $[R]$, en mole par litre (de symbole $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- t en seconde (de symbole s)

C'est une grandeur positive.

La vitesse volumique de consommation est parfois appelée vitesse volumique de disparition, mais ce terme ne peut être utilisé que si le réactif est entièrement consommé à l'état final (il a alors entièrement disparu).

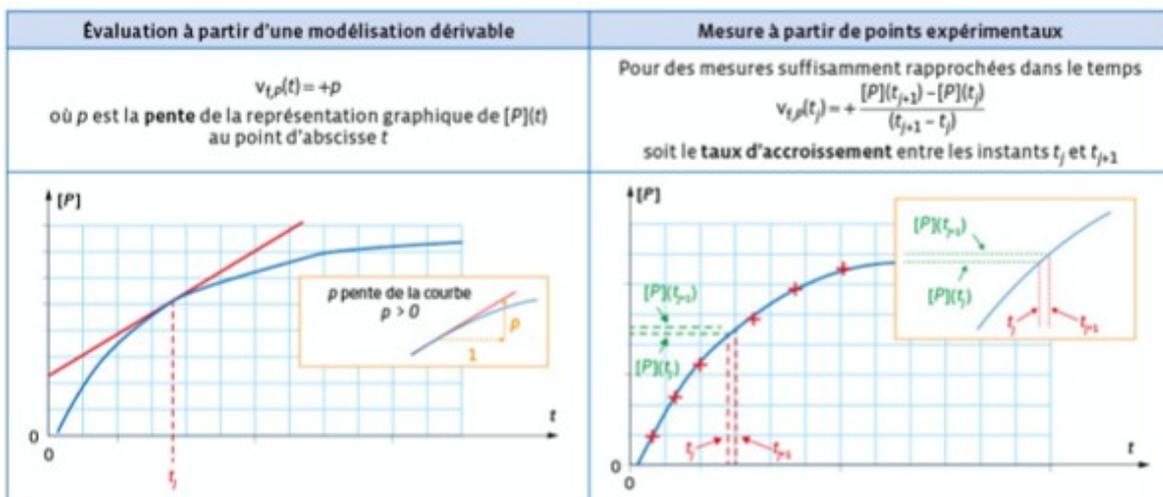
Expérimentalement, la valeur de la vitesse volumique de consommation du réactif R à la date de mesure t est obtenue à partir de la courbe représentative de la concentration de R, notée $[R]$, en fonction du temps.

Lors d'une transformation chimique en solution de volume constant, **la vitesse volumique de formation d'un produit P** est égale à la dérivée temporelle de sa concentration en quantité de matière :

$$V_f(t) = + \frac{d[P]}{dt}$$

- $V_{f,P}(t)$ en mole par litre et par seconde (de symbole $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- La concentration de P, notée $[P]$, en mole par litre (de symbole $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- t en seconde (de symbole s)

C'est une grandeur positive.

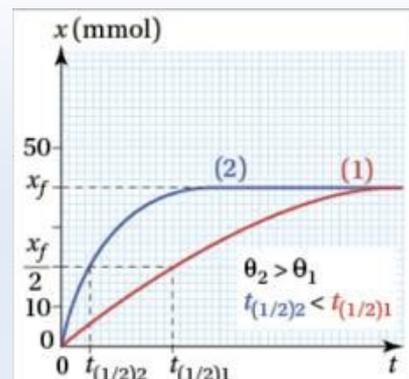


2.2 Temps de demi-réaction

Pour une transformation chimique modélisée par une réaction d'avancement $x(t)$ et d'avancement initial nul,

le temps de demi-réaction noté $\tau_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale x_f .

$$x(\tau_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$



2.3 Loi de vitesse d'ordre un

Dans certains cas, la concentration d'un réactif est un facteur cinétique.

Lorsque la vitesse de consommation d'un réactif R est proportionnelle à la concentration en quantité de R, alors l'évolution de cette concentration suit **la loi de vitesse d'ordre un**. Dans ce cas :

$$v_{c,R}(t) = k \times [R](t)$$

- $v_{c,R}$ en mole par litre et par seconde (de symbole $\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- k est la constante volumique de vitesse (en s^{-1})
- La concentration de R, $[R]$, en mole par litre (de symbole mol. L^{-1})

Remarque : Le coefficient de proportionnalité k est positif.

Pour une réaction donnée, k dépend de la température.

Si l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre un :

$$v_c(t) = k \times [R](t)$$

avec par définition de la vitesse volumique de consommation du réactif :

$$V_c(t) = -\frac{d[R](t)}{dt}$$

Donc

$$-\frac{d[R]}{dt} = k \times [R](t)$$

Soit

$$\frac{d[R]}{dt} + k \times [R](t) = 0$$

[R] est solution de l'équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficient constant $y' + ay = 0$ avec $a = k$.

La solution de cette équation est :

$$[R](t) = [R]_0 \times e^{-kt}$$

avec concentration de R indice zéro, $[R]_0$, la concentration en quantité de réactif R à la date $t = 0$.

Ainsi, lorsqu'une réaction suit une loi de vitesse d'ordre un, il est possible de modéliser l'évolution de la concentration du réactif par une loi exponentielle décroissante en fonction du temps.

Expérimentalement, les propriétés suivantes sont alors vérifiées :

La représentation graphique de $v_{c,R}$ en fonction de concentration de R, $[R]$, est une droite passant par l'origine, de coefficient directeur k .

La représentation graphique de $\ln \left(\frac{[R]}{[R]_0} \right)$ en fonction du temps est une droite passant par l'origine de coefficient directeur $-k$.

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration en quantité de réactif

$[R]_0$, $[R]_1$, etc. pour chaque date initiale t_0 , t_1 , etc. choisie.