

## Chapitre 3

### Suivi temporel et modélisation macroscopique

#### Paragraphe 1 – Suivi temporel d'une transformation chimique

##### 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.

### Exemple

Lorsqu'une transformation chimique produit une espèce colorée, et que l'état final est atteint en quelques minutes, un spectrophotomètre est un capteur adapté pour réaliser le suivi temporel quantitatif de la transformation.

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**.

### Éviter des erreurs

La notion de transformation lente ou rapide n'est pas une notion absolue. Elle est relative à un choix de capteur.

### Modification de l'évolution temporelle

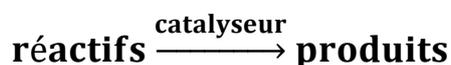
Un **catalyseur** est une espèce chimique capable de **diminuer la durée** d'une transformation, sans être ni consommé ni produit par la réaction.

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.

## Écriture symbolique

Lorsqu'un catalyseur est utilisé, sa formule (ou son nom) est souvent écrite au-dessus de la flèche de l'équation de réaction.



## Remarque :

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.

Un **facteur cinétique** est un paramètre capable de modifier l'évolution temporelle d'une transformation chimique.

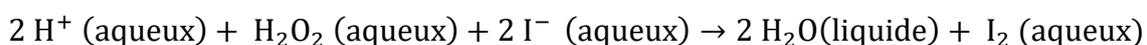
Pression, température et concentration sont les trois principaux facteurs cinétiques. L'évolution temporelle des transformations chimiques peut dépendre d'un ou de plusieurs de ces facteurs.

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**.

### Exemple

L'oxydation de l'ion iodure par l'eau oxygénée peut être modélisée par la réaction d'équation :



Le suivi temporel de la transformation est réalisé à deux températures différentes : à 40 degrés Celsius (40 °C), la durée nécessaire pour atteindre la concentration en diode  $[\text{I}_2]$  de 15 millimole par litre ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est quatre fois plus faible qu'à 25 degrés Celsius (25 °C).

## Paragraphe 2 – Modélisation macroscopique

### Vitesses volumiques

#### Vocabulaire

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).

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 :

$$v_{c,R}(t) = -\frac{d[R]}{dt}$$

### Unités usuelles

$v_{c,R}(t)$  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.

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 :

$$v_{f,P}(t) = +\frac{d[P]}{dt}$$

### Unités usuelles

$v_{f,P}(t)$  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.

### Vocabulaire

La vitesse volumique de formation est parfois appelée vitesse volumique d'apparition.

### 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  $t_{1/2}$  est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale  $x_f$ .

$t_{1/2}$  est tel que :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$ .

### Remarque

Connaître un ordre de grandeur du temps de demi-réaction peut être utile pour **justifier le choix d'un capteur de suivi temporel** de la transformation.

### 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 :

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

## Unités usuelles

$v_{c,R}$  en mole par litre et par seconde (de symbole  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$k$  est la constante volumique de vitesse (en  $\text{s}^{-1}$ )

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

### Remarque

Le coefficient de proportionnalité  $k$  est positif.

Pour une réaction donnée,  $k$  dépend de la température.

### Raisonnement à retenir

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

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

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

$$v_{c,R}(t) = -\frac{d[R]}{dt}$$

alors

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

$[R]$  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.