

# Modélisation macroscopique de l'évolution d'un système – Cénétique I

## I. Les facteurs cinétiques

## II. La vitesse d'évolution d'un système

### a. La vitesse volumique

La vitesse volumique d'apparition d'un produit P, dans un volume constant, se définit de façon analogue à la vitesse de déplacement d'un système en physique.

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  $t_{i+1}$ :

$$V_{app}(P)_{t_i} = \frac{[P]_{t_{i+1}} - [P]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i}$$

Lorsque l'intervalle de temps  $\Delta t$  tend vers zéro, le taux de variation de la concentration [P] tend vers le nombre dérivé de [P] à l'instant considéré.

La vitesse volumique d'apparition d'un produit P est égale à la dérivée par rapport au temps (ou dérivée temporelle) de sa concentration :

$$V_{app}(P)_{t_i} = \frac{d[P]}{dt}$$

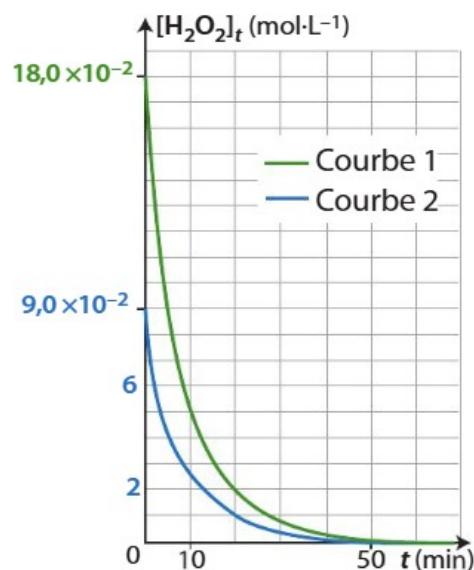
On définit également la vitesse de disparition d'un réactif R dans un volume constant. Afin que cette vitesse soit une grandeur positive, on la définit comme l'opposé de la dérivée temporelle de [R].

$$V_{disp}(P)_{t_i} = -\frac{d[R]}{dt}$$

La vitesse d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif peut être déterminée graphiquement.

Par exemple :

Déterminer graphiquement la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène à la date  $t = 20$  min (courbe 2).



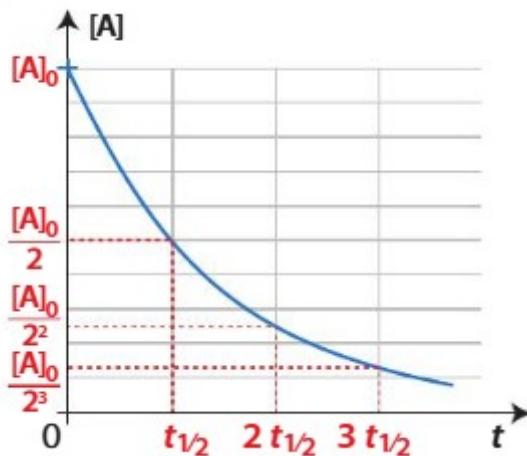
La vitesse d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif possède une unité. Par exemple, si les concentrations sont exprimées en mol·L<sup>-1</sup> et le temps en seconde, alors les vitesses s'expriment en mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

## b. 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 consommé.

On peut aussi déterminer  $t_{1/2}$  à partir de l'évolution de la concentration d'un produit A au cours du temps : lorsque  $t = t_{1/2}$  alors

$$[A] = \frac{[A]_{max}}{2}$$



## c. Méthodes de suivi cinétique

Le suivi cinétique d'une réaction consiste à déterminer expérimentalement la relation existant entre la quantité (ou la concentration) d'un réactif ou d'un produit et le temps  $t$ . Ce suivi peut se faire :

- à partir de la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité, pression, volume, etc.) grâce à un capteur
- par titrages successifs de l'une des espèces, à intervalles de temps réguliers

## III. Loi de vitesse d'ordre 1

### Définition

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

On dit que cette 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]** de l'espèce **A** au cours du temps :  
 $v_{disp}(A) = k \cdot [A]$

On voit alors apparaître une **équation différentielle**. En effet on peut donc écrire :

$$v_{disp}(A) = k \cdot [A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

La solution d'une équation de cette forme s'écrit (la démonstration n'est pas à connaître) :

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

### Conclusion : Pour reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1 :

- **méthode 1** : vérifier que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[A]$ , de l'espèce **A** ;
- **méthode 2** : vérifier que les vitesses volumiques de disparition des réactifs ou d'apparition des produits sont proportionnelles à la concentration  $[A]t$  de l'espèce **A** au cours du temps ;
- **méthode 3** : vérifier que l'évolution de la concentration **[A]**, du réactif **A** au cours du temps obéit à une loi exponentielle du type :

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$