

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 Δt 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 :

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

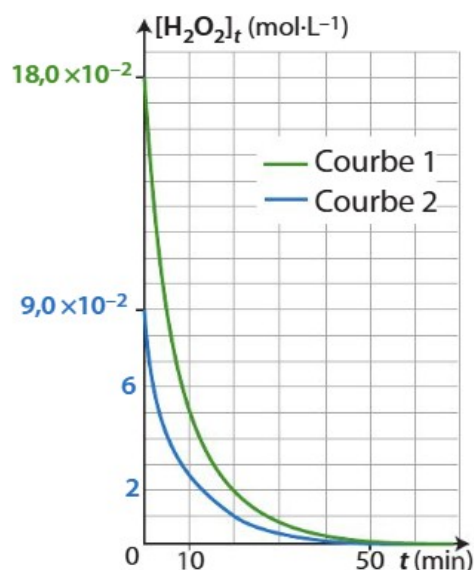
On définit également la vitesse de disparition d'un réactif R dans un volume constant. Afin que cette vitesse soit une grandeur positive, on la définit comme l'opposé de la dérivée temporelle de [R].

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

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).



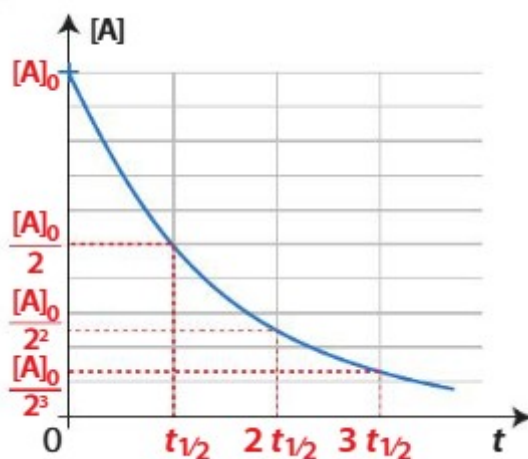
La vitesse d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif possède une unité. Par exemple, si les concentrations sont exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le temps en seconde, alors les vitesses s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

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 :

$$v_{\text{disp}}(A) = k \cdot [A]$$

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

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

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]** 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 :

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