

Suivi temporel et modélisation macroscopique

I. Rappels sur les réactions chimiques

1 L'équation bilan: Une équation chimique doit être équilibrée, c'est à dire :

- Les coefficients stœchiométriques doivent être tels qu'on retrouve toujours autant d'atomes de chaque élément chimique avant et après la réaction.
- En présence d'ions, il faut veiller à ce que la charge totale du côté des réactifs soit égale à la charge totale du côté des produits.



2 Le tableau d'avancement

On fait réagir **3 mol** de gaz carbonique avec **5 mol** d'ammoniac.

Etat du système	Avancement	CO ₂	+	NH ₃	→	CO(NH ₂) ₂	+	H ₂ O
initial	$x = 0$							
intermédiaire	x							
final	$x_{\max} =$							

II. Cinétique chimique

1. Définitions : La cinétique chimique étudie l'évolution dans le temps des systèmes chimiques.

Une réaction est dite **rapide** lorsque son évolution ne peut pas être suivie à l'œil ou avec un capteur courant. (qlq secondes)

Une réaction est dite **lente** lorsque son évolution peut être suivie à l'œil ou avec un capteur courant.

2. Vitesse volumique d'apparition ou de disparition.

a) Vitesse volumique. : La vitesse volumique de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit est une grandeur exprimée en **mol.L⁻¹.s⁻¹**, qui permet de quantifier la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.

Pour un mélange réactionnel de volume V constant, la **vitesse volumique moyenne de formation** d'un produit P entre deux dates t₁ et t₂ est définie par :

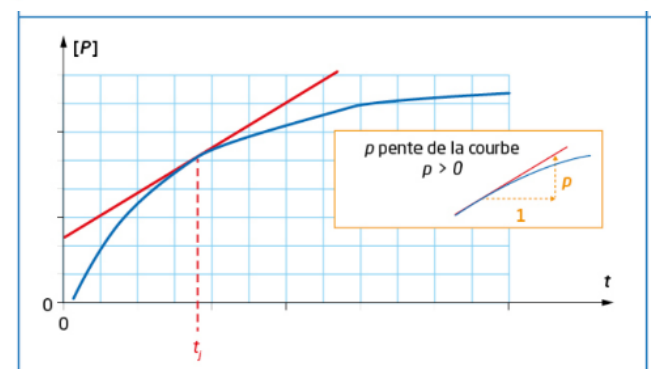
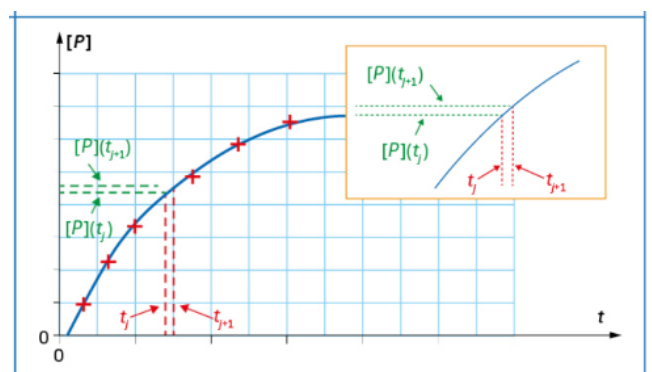
$$v_{f,P,m} = \frac{[P](t_2) - [P](t_1)}{t_2 - t_1}$$

A une date t_j, la **vitesse volumique de formation** du produit P est $v_{f,P}(t_j) \approx \frac{[P](t_{j+1}) - [P](t_j)}{t_{j+1} - t_j} = \frac{[P](t_{j+1}) - [P](t_j)}{\Delta t}$

Or lorsque $\Delta t \rightarrow 0$, on admet donc que $v_{f,P}(t)$ est la dérivée par rapport au temps de la concentration en quantité de matière de P :

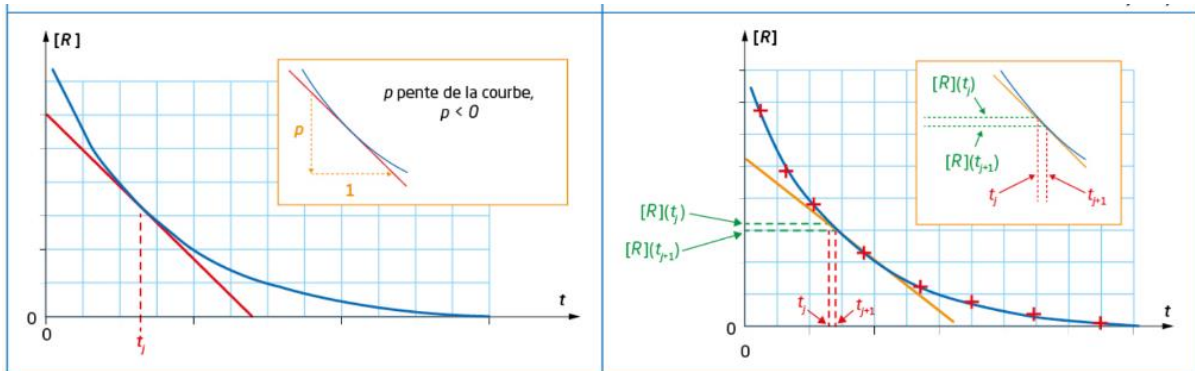
$$v_{f,P}(t) = \frac{d[P]}{dt}(t)$$

Sa valeur à une date t, exprimée en mol.L⁻¹.s⁻¹, est donc égale au **coefficient directeur de la tangente** à la courbe $[P] = f(t)$.



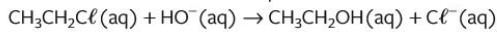
De même, la **vitesse volumique de disparition d'un réactif R** est $v_{f,R} = - \frac{d[R]}{dt}(t)$

Au cours du temps, la quantité de matière du réactif n_R diminue, donc $\frac{d[R](t)}{dt}$ est négatif. Or la vitesse est toujours positive, ce qui explique le signe ' - '.



11 Déterminer une vitesse volumique

Sous l'action de la soude, le chloroéthane, autrefois utilisé comme agent anesthésiant injecté en seringue, peut être transformé en éthanol selon l'équation de réaction :



Après 1 300 secondes, un mélange initialement formé de $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions hydroxyde HO^- et de $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chloroéthane, ne contient plus que $0,0015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions hydroxyde.

Durant la même expérience, la concentration en éthanol, est passée de 0 à $8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer la vitesse volumique de disparition des ions hydroxyde au cours de cette transformation chimique.
2. Calculer la vitesse volumique d'apparition de l'éthanol.
3. Expliquer pourquoi les vitesses d'apparition et de disparition calculées sont des vitesses moyennes.

29 Suivi cinétique par mesure de l'absorbance d'une espèce

🕒 20 min

Le NET est un colorant textile dont la dégradation biologique par des radicaux $\text{HO}\cdot$ est suivie par spectrophotométrie UV-visible.

La concentration initiale est $[\text{NET}]_i = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

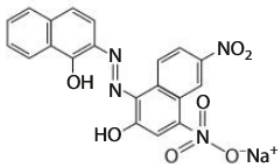
t (min)	0	20	35	48	66	85
A	0,937	0,851	0,815	0,757	0,701	0,640
[NET]/mol · L ⁻¹						

1. Indiquer l'appareil et le capteur à utiliser pour réaliser le suivi cinétique de la réaction étudiée.

2. En utilisant la loi de Beer-Lambert, tracer la courbe $[\text{NET}](t)$.

3. Utiliser le calcul de la vitesse volumique de disparition du NET en deux points de la courbe pour montrer que la vitesse volumique de disparition est à peu près constante au cours du temps.

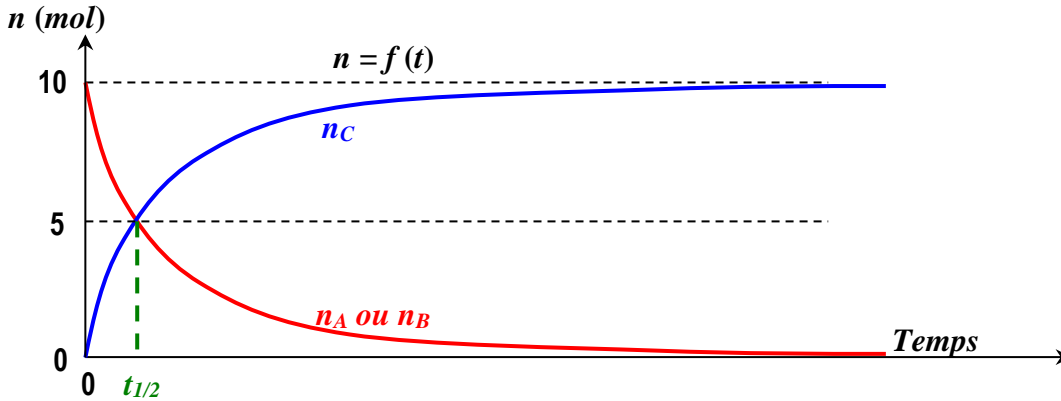
4. Déterminer l'expression $[\text{NET}](t) = a \times t + b$.



b) Comment comparer la vitesse de deux réactions chimiques : Le Temps de demi-réaction

Considérons la réaction suivante : $1 A + 1 B \rightarrow 1 C$

On mélange à l'origine du temps ($t_0 = 0$) 10 mol de A avec 10 mol de B.
L'évolution du système chimique est alors telle que :



On remarque que :

- La quantité de réactifs **diminue de moins en moins vite** au fil du temps.
- La quantité de produits **augmente de moins en moins vite** au fil du temps.
- La durée de la réaction n'est pas clairement définissable car les courbes sont asymptotiques.

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

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

A la date $t = t_{1/2}$ le réactif limitant a été à moitié consommé

II. Facteurs cinétiques

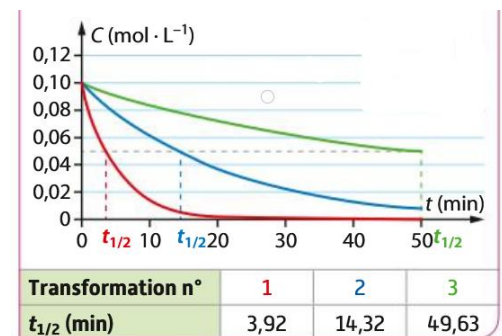
Pour étudier l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction, il faut prendre garde à ne faire varier **que ce paramètre**.

1. La concentration des réactifs

Dans un même volume de solvant, plus la concentration des réactifs est élevée, plus la probabilité qu'ils ont de se rencontrer pour réagir est grande.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique :

- Plus la concentration des réactifs est grande plus l'évolution du système chimique est rapide.

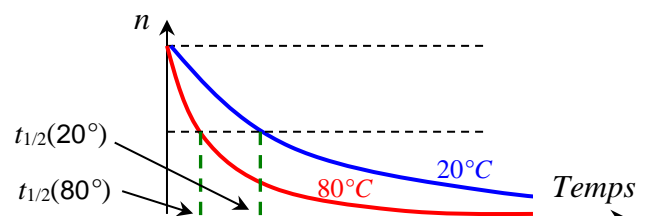


2. La température

Dans un solvant donné, plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules (agitation thermique) est grande et leur déplacement facilité. Ainsi la probabilité que les réactifs ont de se rencontrer pour réagir est augmentée.

La température est un facteur cinétique.

- Plus la température est élevée plus l'évolution du système chimique est rapide.



On voit ici que $t_{1/2}(80^\circ) < t_{1/2}(20^\circ)$.

Remarques :

- Lorsqu'on refroidit un milieu réactionnel on obtient donc un ralentissement, voire un arrêt de l'évolution du système.
- En chimie, **pour ralentir un milieu réactionnel on peut effectuer une trempe** : on ajoute de l'eau très froide avec de la glace dans le milieu réactionnel.

3. Autres facteurs

L'état physique des réactifs est un facteur cinétique. Un morceau de cuivre de 1 g réagira moins vite avec de l'acide nitrique qu'un gramme de cuivre en poudre. Dans le cas de la poudre, **la surface de contact** entre les deux réactifs (cuivre et acide nitrique) est plus importante et donc la réaction plus rapide.

Certaines réactions sont sensibles à la lumière (réactions photochimiques) et la **quantité de lumière** devient alors un facteur cinétique. (ex : photosynthèse, synthèse de la vitamine D sous la peau, ...)

La nature du solvant est un facteur cinétique, certains solvants facilitant davantage le déplacement des réactifs et donc leur rencontre.

4. La catalyse

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaître dans l'équation bilan.

- Lorsque le catalyseur est dans le même état physique (même phase) que les réactifs, on parle de catalyse **HOMOGÈNE**. Dans le cas contraire elle est dite **HÉTÉROGÈNE**.
- Lorsque le catalyseur est une enzyme (= protéine) on parle de catalyse **ENZYMATIQUE**.

- Le catalyseur interagit toujours avec les réactifs. Néanmoins il est toujours présent en début et en fin de réaction dans le même état physique et en même quantité.
- Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction qui sans lui ne se fait pas.
- Les catalyses enzymatiques sont parmi les plus efficaces. Le catalyseur est alors une protéine dont le nom finit généralement par « ase ». (ex : amylase salivaire, uréase, ...)

III - 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 : → A partir de la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductimétrie, pression, volume ...) grâce à un capteur.

→ Par titrage successifs de l'une des espèces, à intervalle de temps réguliers.

EX 8, 9 p 85 + feuille exos.