

Facteurs cinétiques

Certaines transformations chimiques semblent s'opérer instantanément, comme la formation d'un précipité. D'autres sont bien plus lentes, comme la formation de la rouille par exemple. Pour suivre l'évolution d'un système chimique dans le temps, il est souvent utile d'employer un capteur (de pression – en cas de présence de gaz –, de lumière – pour un suivi par colorimétrie –, de pH – en présence d'espèces acides ou basiques –, etc.).

La rapidité ou la lenteur d'une transformation chimique dépend de certains paramètres qu'il est possible de piloter et qu'on appelle facteurs cinétiques :

- plus la température est grande, plus la transformation est rapide
- plus la concentration des réactifs est grande, plus la transformation est rapide
- catalyseur : espèce qui accélère la transformation du système, sans en modifier l'état final. Il agit temporairement au niveau des réactifs avant d'être finalement restitué dans le système (donc le catalyseur n'est pas consommé).

Catalyse homogène : le système et le catalyseur sont dans le même état physique ; catalyse hétérogène : le système et le catalyseur sont dans des états physiques différents ; catalyse enzymatique : le catalyseur est une enzyme, une protéine synthétisée par le vivant.

Vitesse volumique d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif

Vitesse volumique d'apparition d'un produit : Notée v_{app} , c'est la quantité de matière formée d'un produit de la transformation par unité de volume et de temps. Souvent en mol/L/s.

Formule :

$$v_{app,P}(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_P(t)}{dt}$$

À volume de système constant,

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

Notation :

dn signifie « toute petite variation de la quantité de matière »

dt signifie « toute petite durée »

$[P]$ désigne la concentration en quantité de matière de produit P

Vitesse volumique de disparition d'un réactif : Notée v_{dis} , c'est la quantité de matière consommée d'un réactif de la

$$v_{dis,R}(t) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_R(t)}{dt} = -\frac{d[R](t)}{dt} \quad \text{transformation par unité de volume et de temps. Souvent en mol/L/s.}$$

Temps de demi-réaction :

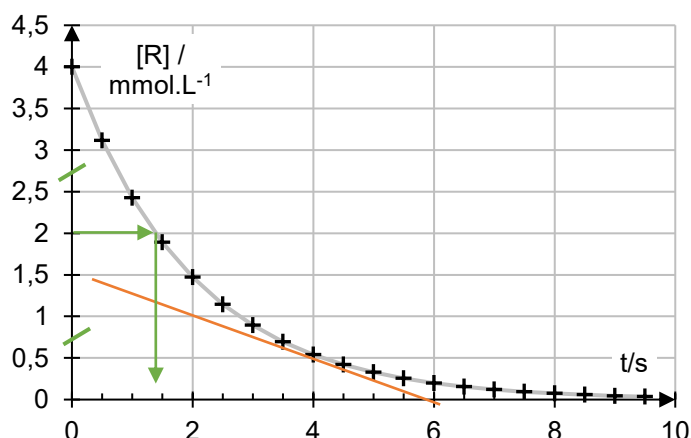
Noté $t_{1/2}$, c'est la durée nécessaire pour que l'avancement de la transformation atteigne la moitié de sa valeur finale :

$t = t_{1/2} \Leftrightarrow x = x_f/2$. **Attention** : ce n'est pas la demi-durée de la transformation. Souvent exprimé en s.

Durée pour qu'un stock de réactif soit réduit de moitié.

Dépendance aux facteurs cinétiques : $t_{1/2}$ diminue si T est plus grande ou si la concentration est plus grande ou si

présence d'un catalyseur



- La tangente à la courbe $[R](t)$ à l'instant 4 s possède une pente égale à $-0,5$ mmol/L/s donc

$$v_{dis,R}(t = 4 \text{ s}) = 0,5 \text{ mmol/L/s}$$

- La durée nécessaire pour que la concentration en $[R]$ soit divisée de moitié (càd passe de 4 mmol/L à 2 mmol/L) vaut environ 1,5 s donc $t_{1/2} = 1,5 \text{ s}$.

Il est possible d'observer dans certains cas qu'au cours d'une transformation chimique, **la vitesse volumique de disparition d'un réactif R est proportionnelle à sa concentration en solution**. La transformation obéit alors à une **loi de vitesse d'ordre 1** : $v_{dis,R}(t) = k \cdot [R](t)$ où k est une constante de l'expérience, homogène à l'inverse d'un temps, exprimée en s^{-1} .

Équation :

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

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

Donc

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

C'est une équation différentielle linéaire ordinaire du premier ordre, sans second membre et à coefficient constant.

Résolution :

Une telle équation admet des solutions de la forme :

$[R](t) = A \cdot \exp(B \cdot t)$ où A et B sont 2 réels à déterminer.

Calculons le premier terme :

$$\frac{d[R](t)}{dt} = A \cdot B \cdot \exp(B \cdot t)$$

L'équation devient : $A \cdot \exp(B \cdot t) \cdot (B + k) = 0$ à tout instant

Donc $B + k = 0$ et $B = -k$, alors $[R](t) = A \cdot \exp(-k \cdot t)$

Déterminons l'expression de A à l'aide des conditions initiales :

$[R](t = 0) = A \cdot \exp(0) = A$ or $[R](t = 0) = [R]_0$ donc $A = [R]_0$.

Finalement, l'équation de la solution est :

$$[R](t) = [R]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

On peut par ailleurs montrer, à l'aide de la définition du temps de demi-réaction et des propriétés de l'exponentielle, que

$$k \cdot t_{\frac{1}{2}} = \ln(2)$$

Trois méthodes équivalentes permettent de vérifier qu'une cinétique chimique est d'ordre 1 :

- la vitesse de disparition d'un réactif est proportionnelle à sa concentration à chaque instant ;
- le logarithme du rapport des concentrations $\frac{[R](t)}{c^\circ}$ est une fonction affine du temps : $\ln\left(\frac{[R](t)}{c^\circ}\right) = k \cdot t + A$
- la concentration en réactif au cours du temps est modélisable par une fonction exponentielle décroissante du temps : $[R](t) = [R]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$