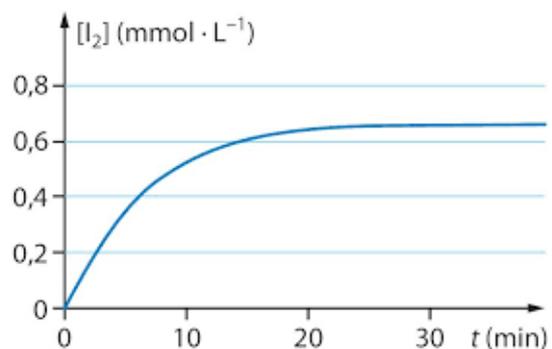
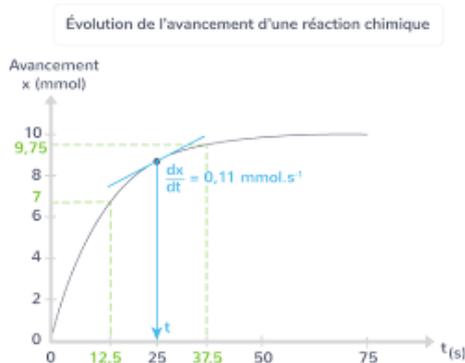




# C4

# Modélisation macroscopique de l'évolution d'un système

- I. Modélisation macroscopique
- II. Suivi temporel



## C4 - MODELISATION MACROSCOPIQUE DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME

### I. Modélisation macroscopique

#### 1. Transformations lentes et rapides

**Pour une observation à l'oeil nu,  
une réaction est dite instantanée lorsqu'elle paraît terminée dès la mise en contact des réactifs.  
Dans le cas contraire, elle est dite lente.**

L'observation d'un système au cours du temps peut donner des renseignements sur son évolution s'il y a changement de couleur, un dégagement gazeux ou encore formation ou disparition d'un solide au cours du temps.

On peut également suivre l'évolution d'un système, en choisissant un capteur qui permette de mesurer une grandeur physique qui dépend de l'avancement, comme l'absorbance en spectroscopie UV-visible si la réaction met en jeu une espèce colorée ou la conductivité si elle met en jeu des ions.

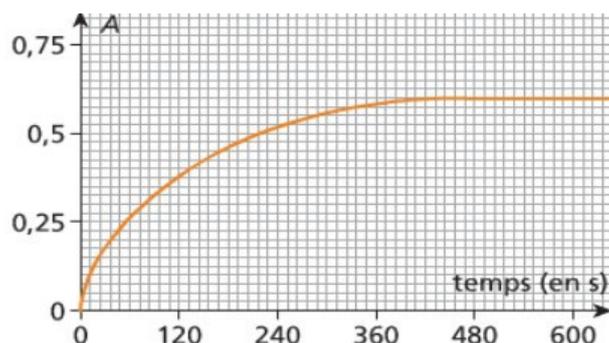
#### Application :

On s'intéresse à l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée. Couples :  $I_{2(aq)}/I_{(aq)}$  et  $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$

Dans ce cas, la loi de B e e r - L a m b e r t s'écrit  $A = k_{I_2} \times [I_2]$  avec  $k_{I_2} = 114 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le volume du système chimique est  $V = 30 \text{ mL}$ . La quantité initiale de  $H_2O_2$  est  $n_1 = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  et celle de  $I^-$  est  $n_2 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

- Justifier que l'on puisse utiliser la spectrophotométrie pour suivre la réaction.
- La courbe représentant l'absorbance  $A$  en fonction du temps a-t-elle l'allure attendue ?
- Exprimer l'avancement de la réaction en fonction de l'absorbance, de  $k_{I_2}$  et du volume  $V$  de solution.



On a mesuré les valeurs suivantes de l'absorbance dans le temps :

t (en s)	0	100	200	300	400	500	600	650
A	0	0,35	0,47	0,51	0,55	0,56	0,58	0,6

- En vous aidant de la relation trouvée en c. et du tableau d'avancement, utiliser Excel pour calculer  $x(t)$ ,  $n(H_2O_2)_t$ ,  $n(I^-)_t$  et  $n(I_2)_t$ , puis tracer les graphiques de ces grandeurs en fonction du temps.

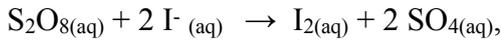
#### 2. Modification de l'évolution temporelle

**Une réaction lente dans certaines conditions pourra être rapide dans d'autres. Il existe de nombreux paramètres, appelés facteurs cinétiques permettant d'influencer l'évolution temporelle d'un système.**

Application :

Pour **étudier l'influence d'un paramètre** sur la durée d'une réaction donnée, il faut prendre garde à ne **faire varier que ce paramètre** et à **maintenir constants** les autres facteurs cinétiques supposés.

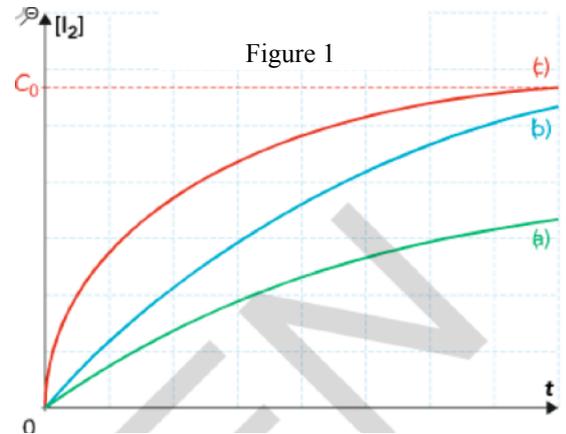
On s'intéresse à la réaction :



pour laquelle on étudie trois mélanges réactionnels (a), (b), et (c) pour lesquels l'évolution de la concentration en diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  est donnée figure 1.

*Les différents mélanges réactionnels*

	$\Theta$ (°C)	$[\text{I}^-]_0$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$
<b>a</b>	25	$2 C_0$	$C_0$
<b>b</b>	25	$4 C_0$	$C_0$
<b>c</b>	50	$4 C_0$	$C_0$



- Quels mélanges réactionnels mettent en évidence le rôle de la concentration ?
- Quelle est l'influence de la concentration des réactifs sur la durée de réaction ? Proposer une explication.
- Quels mélanges réactionnels mettent en évidence le rôle de la température ?
- Quelle est l'influence de la température sur la durée de réaction ? Proposer une explication.

**On peut également ajouter un catalyseur afin d'accélérer la réaction.**

- Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Quel est son rôle ?
- Remplir le tableau suivant :

	Catalyse homogène	Catalyse hétérogène	Catalyse enzymatique
Caractéristiques			
Exemples			
Avantages			
Inconvénients			

# I. Suivi temporel

## 1. Vitesses volumiques

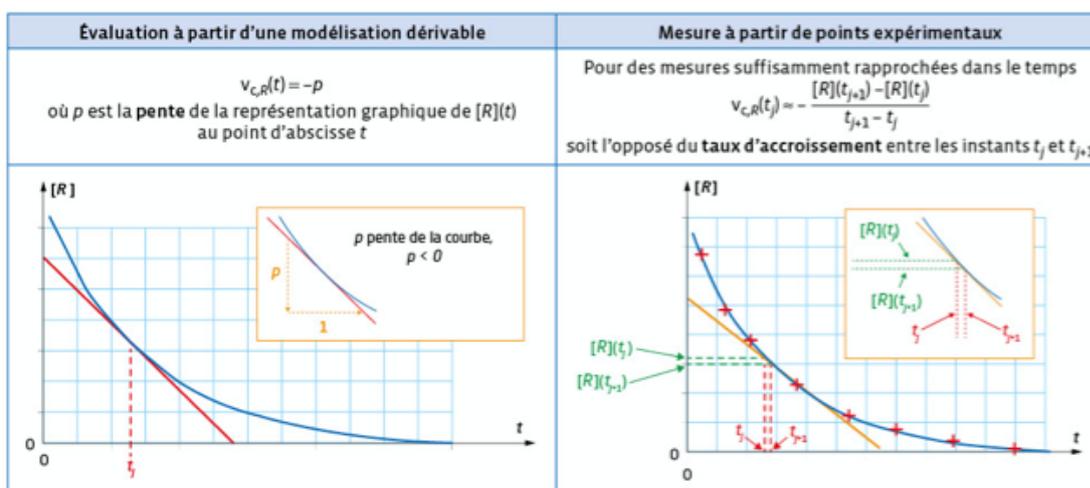
Lors d'une transformation chimique en solution de volume constant, la vitesse volumique de consommation d'un réactif R est égale à l'opposé de la dérivée temporelle de sa concentration en quantité de matière :

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

Unités usuelles  
 $v_{c,R}$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>  
 [R] en mol.L<sup>-1</sup>  
 t en 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 [R] en fonction du temps.

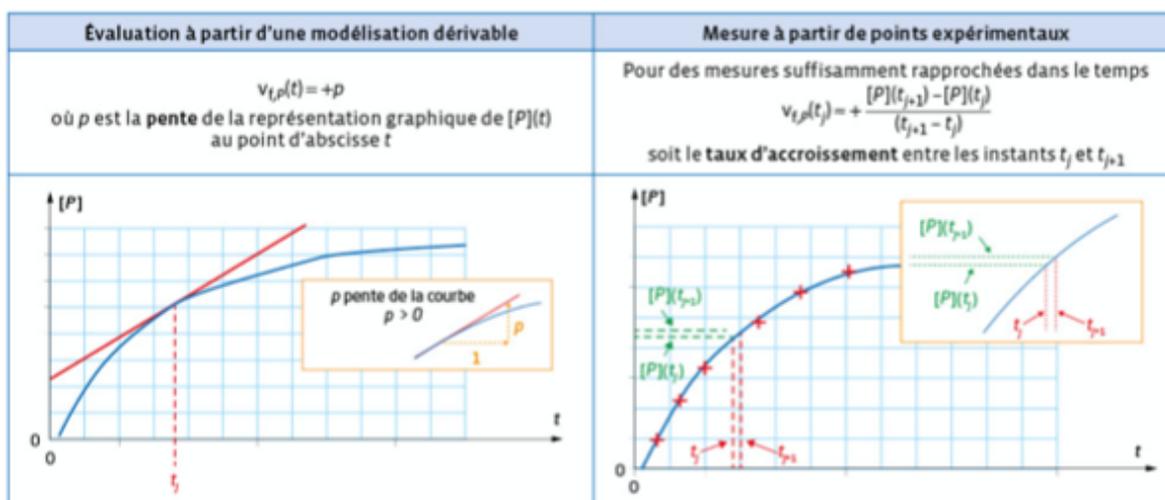


Lors d'une transformation chimique en solution de volume constant, la vitesse volumique de formation d'un produit P est égale à la dérivée temporelle de sa concentration en quantité de matière :

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

Unités usuelles  
 $v_{c,P}$  en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>  
 [P] en mol.L<sup>-1</sup>  
 t en s

C'est une grandeur positive



## 2. Temps de demi-réaction

Lorsque le système évolue très lentement, il est souvent difficile de savoir à quel moment la réaction est terminée. Pour caractériser l'évolution d'un tel système, on considère alors **le temps de demi-réaction**.

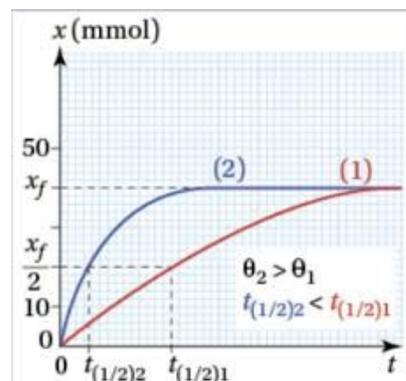
**Le temps de demi-réaction, souvent noté  $t_{1/2}$ , est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale.**

On le détermine graphiquement :

- On lit la valeur de l'avancement final  $x_f$  sur le graphe.
- On calcule ensuite la moitié de cet avancement final et on cherche l'abscisse correspondante sur le graphe.

Remarque :

Pour une réaction totale,  $t_{1/2}$  est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.



Application :

- Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la transformation vue au I. 1.
- Retrouver ce temps  $t_{1/2}$  en utilisant le graphique  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$ .
- Peut-on dire que la réaction est terminée au bout de 2 fois  $t_{1/2}$  ?

## 3. Loi de vitesse d'ordre un

La loi de vitesse exprime la relation qui lie la vitesse  $v(t)$  aux concentrations des espèces à la date  $t$ .

### Une loi de vitesse s'établit à partir d'expériences

L'expérience montre que, pour de nombreuses réactions, la loi de vitesse est une fonction monôme des concentrations, de la forme :  $v(t) = k.[A]^{q_A}.[B]^{q_B} \dots$

- ◆ où A, B, ..., sont des réactifs ;
- ◆  $k$  est une constante appelée constante de vitesse de la réaction. **Elle est constante à température constante.** Elle ne dépend pas des concentrations ;
- ◆  $q_A$  et  $q_B$  sont des nombres entiers ou non, positifs, nuls ou négatifs.

La somme  $q_A + q_B + \dots$  est appelé ordre global de la réaction.

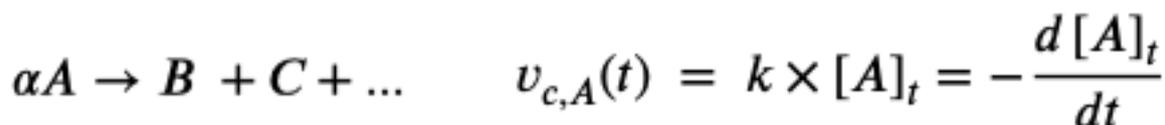
UNITÉS :

$v$  s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et par conséquent, il apparaît que la constante de vitesse  $k$  est **dimensionnée** et que l'unité d'une constante de vitesse  $k$  dépend de l'ordre global de la réaction.

Ainsi  $k$  s'exprime en **(temps)<sup>-1</sup>** si l'ordre de la réaction est égal à 1.

**Loi de vitesse d'ordre un :**

- \* Une réaction d'ordre 1 est une réaction durant laquelle la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration d'un réactif.
- \* Dans ce chapitre on considérera, une réaction dans laquelle un seul réactif donne lieu à la formation d'un ou plusieurs produits.. Une telle réaction s'écrit schématiquement :



Remarque :

Le coefficient de proportionnalité  $k$  est positif.

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

On retrouve une équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre :  $\frac{d[A]_t}{dt} + \alpha.k.[A]_t = 0$  dont la solution générale est :

$$[A]_t = [A_0]_t \times e^{-\alpha.k.t}$$

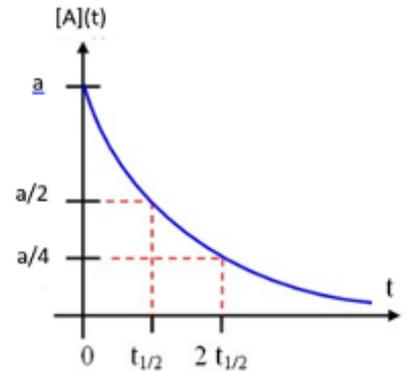
Pour une représentation linéarisée, on utilise le logarithme népérien :

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A_0]}\right) = -\alpha.k.t$$

Par définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ ,  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A_0]}{2}$

soit  $\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\alpha.k.t_{1/2}$  ou  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha.k}$

**Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.**



Application :

A l'aide des documents suivants, déterminer la vitesse de formation du produit absorbant à l'instant  $t = 400s$ .

