

# La transformation d'un système est-elle toujours rapide ?

Paul Tibérini

<b>Ch 1. Transformations rapides et transformations lentes.....</b>	<b>2</b>
<b>I. Activité : La dismutation du thiosulfate .....</b>	<b>2</b>
<b>II. Equation de la réaction .....</b>	<b>2</b>
<b>III. la concentration du thiosulfate.....</b>	<b>2</b>
<b>IV. Concentration de l'acide.....</b>	<b>2</b>
<b>V. La température.....</b>	<b>2</b>
<b>VI. Réactions lentes et rapides.....</b>	<b>2</b>
1. Exemple de réaction rapide .....	2
2. Exemple de réaction lente .....	3
<b>VII. Facteurs cinétiques.....</b>	<b>4</b>
1. Les concentrations.....	4
2. La température .....	4
3. Réactif solide: influence de la surface.....	4
4. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques .....	4
<b>Ch 2. Suivi temporel d'une transformation.....</b>	<b>6</b>
<b>I. Méthodes d'analyse et de suivi .....</b>	<b>6</b>
1. Par dosage direct .....	6
2. Par conductimétrie .....	6
3. Par spectrophotométrie.....	6
<b>II. Temps de demi-réaction .....</b>	<b>8</b>
1. Vitesse volumique de réaction .....	9

2 TP

9 hce

2 devoirs à la maison

2 devoirs de 2 h

# Ch 1. Transformations rapides et transformations lentes

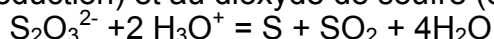
## I Réflexions préliminaires : La dismutation du thiosulfate

Recherche par petits groupes de 5 ou 6 cte rendu oral par un e au bout d'un quart d'h.

### Equation de la réaction

Qu'est-ce qu'une oxydation, une réduction, une dismutation ?

Ecrire l'équation de dismutation du thiosulfate menant simultanément au soufre (réduction) et au dioxyde de soufre (oxydation)



### la concentration du thiosulfate

observation de la disparition de la croix pour les mélanges

H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> (M)	Eau	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0.25M)	Temps
5	10	40	
5	20	30	
5	30	20	
5	40	10	

Que dire des concentrations initiales des réactifs?

La quantité de soufre formée est-elle la même ? pour y répondre on peut faire un tableau d'avancement de la réaction.

Existe-t-il un lien entre durée de réaction et concentration des réactifs?

Est-ce que la réaction est terminée lorsque la croix est invisible ? A quoi correspond le temps de disparition de la croix ? Quel est son intérêt ?

### Concentration de l'acide

observation de la disparition de la croix pour les mélanges

H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> (M)	Eau	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0.25M)	Temps
5	40	10	
10	35	10	
15	30	10	
20	25	10	

Concentrations initiales en ions oxonium ?

La concentration du thiosulfate change-t-elle ?

Influence de la concentration ?

### La température

observation de la disparition de la croix pour des mélanges à des températures différentes. Les réactifs sont en attente dans plusieurs bain-marie ou dans la glace.

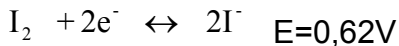
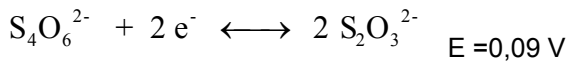
Influence de la température sur la réaction ?

## II Réactions lentes et rapides

### 1 Exemple de réaction rapide

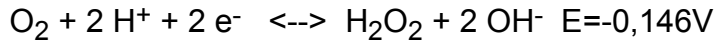
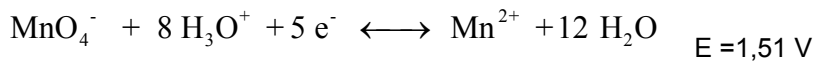
#### Réduction du diiode par le thiosulfate de Na (rédox)

Présentation de la réaction en projection, écriture des couples rédox



La réaction est totale et immédiate

[Oxydation de l'eau oxygénée par  \$\text{MnO}\_4^-\$  \(rédox\)](#)



Cette réaction permet de doser de l'eau oxygénée.

[Réaction de précipitation](#)

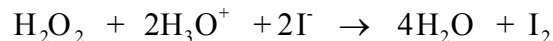
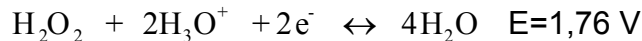
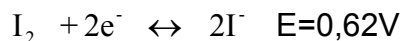
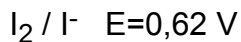
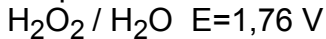
Précipité d'hydroxyde ferrique ; équation

Précipité d'hydroxyde cuivrique ; équation

## 2 Exemple de réaction lente

### Réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure

couples rédox



### Réactions caractéristiques des aldéhydes

#### 1. Les aldéhydes

Ils résultent de l'oxydation d'un alcool primaire. L'oxydation ultérieure mènerait à l'acide.

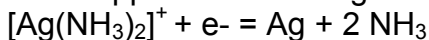
Groupe fonctionnel aldéhyde :

Nomenclature : le nom dérive de celui de l'alcool où « al » remplace « ol ».

Deux tests donnent des transformations lente :

#### 2. Réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal)

Aussi appelé nitrate d'argent ammoniacal.



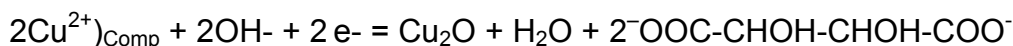
Equation bilan :

C'est une transfo lente appelée « expérience des miroirs d'argent. »

#### 3. Liqueur de Fehling

C'est un ion  $\text{Cu}^{2+}$  complexé par deux ions tartrate  $-\text{OOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO}-$  dérivés de l'acide tartrique. La liqueur de Fehling est très basique.

En présence d'un aldéhyde elle donne un précipité rouge de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Equation de la transformatin

:

La transformation est lente.

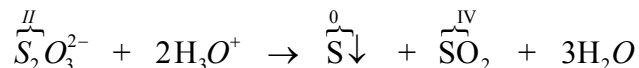
### III Facteurs cinétiques

#### 1 Les concentrations

##### a) Etude expérimentale

Prendre les résultats de l'activité et les résumer dans un tableau. Conclure

Dismutation du soufre en milieu acide :



On réalise un mélange de 50 ml et l'on mesure le temps nécessaire pour que la croix disparaisse avec des solutions N

10ml HCl ; 0ml eau ; 40 ml thiosulfate

10ml HCl ; 10ml eau ; 30 ml thiosulfate

10ml HCl ; 40ml eau ; 10 ml thiosulfate

40ml HCl ; 0ml eau ; 10 ml thiosulfate

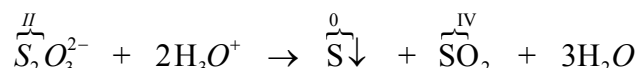
20ml HCl ; 20ml eau ; 10 ml thiosulfate

La vitesse de formation du soufre augmente quand les concentrations des réactifs augmentent.

#### 2 La température

##### b) Etude expérimentale

Dismutation du soufre en milieu acide :



On réalise un mélange de 50 ml et l'on mesure le temps nécessaire pour que la croix disparaisse avec des solutions N

20ml HCl ; 0ml eau ; 20 ml thiosulfate dans un bain de glace fondante soit 0°C env ( les réactifs et le bécher de réactions sont placés en attente dans un cristalliseur)

20ml HCl ; 0ml eau ; 20 ml thiosulfate à température ambiante soit 20°C env

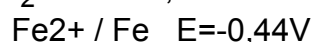
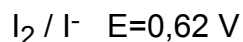
20ml HCl ; 0ml eau ; 20 ml thiosulfate à chaud vers 50 °C;( les réactifs et le bécher de réactions sont placés en attente dans un bain marie)

La vitesse de formation du soufre augmente quand la température augmente.

#### 3 Réactif solide: influence de la surface

##### c) Etude expérimentale

Oxydation du fer par le diiode:



La réaction est plus rapide quand le fer est en poudre fine que lorsque c'est un clou.

#### 4 Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

##### Concentrations

La réaction évolue pendant les collisions des réactifs. La réaction peut être constructive, inefficace ou destructrice.

La fréquence des collisions augmente avec les concentrations.

##### Température

La vitesse moyenne d'agitation des molécules est proportionnelle à la température.

Avec une augmentation de T, les chocs sont plus nombreux et plus efficaces car les molécules, plus rapides disposent de plus d'énergie.

### La surface

La réaction avec un solide se fait en surface; la vitesse est d'autant plus grande que la surface est étendue.

# Ch 2 Suivi temporel d'une transformation

## I Méthodes d'analyse et de suivi

### 1 Par dosage direct

Au cours de la transformation, lente, exemple  $S_2O_8^{2-}$  sur  $I^-$ , une prise d'essai est réalisée à intervalles de temps réguliers, trempés et dosés.

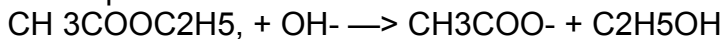
La transformation associée au dosage doit être rapide. La trempe permet de bloquer la transformation principale pdt le dosage.

Ex : l'iode formé par oxydation des  $I^-$  peut être dosé par le  $S_2O_3^{2-}$ .

### 2 Par conductimétrie

Elle est utilisable si les produits ont une conductibilité différente des réactifs.

Ex : saponification d'un ester



Les ions hydroxyde sont bien plus conducteurs que les ions éthanoates. La conductibilité de la solution évolue au cours de la transformation qui peut être suivie au cours du temps.

### 3 Par spectrophotométrie

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse une substance, son intensité lumineuse décroît par absorption.

#### 1. Définitions

**La transmittance** est le rapport des intensités lumineuses.  $I_0$  incidente,  $I$  émergente. C'est un nombre sans dimension.

$$T = I/I_0$$

T varie entre 0 (toute la lumière est absorbée) et 1, toute la lumière est transmise.

**L'absorbance** est le log de la transmittance chargé de signe

$$A = -\log T$$

A varie entre 0 (tout est transmis) et l'infini (rien ne passe)

C'est un nombre sans dimension.

#### 2. Loi de Beer Lambert

La loi de Lambert montre que l'absorbance est proportionnelle à la longueur  $L$  de milieu traversé.

La loi de Beer montre que l'absorbance est proportionnelle à la concentration en soluté absorbant.

La loi de Beer-Lambert est un condensé des deux :

$$A = \epsilon L c$$

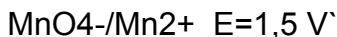
$\epsilon$  est le coef d'absorption molaire ( $L \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$L$  est la longueur traversée en cm

$C$  est la concentration molaire ( $\text{mol} \cdot L^{-1}$ )

Si la coloration et surtout l'absorbance des produits est différente de celle des réactifs, on peut envisager un suivi temporel de la transformation.

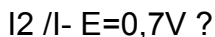
Ex Réduction de  $MnO_4^-$  par  $HOOC-COOH$



$MnO_4^-$  violet devient  $Mn^{2+}$  incolore ; l'acide oxalique et l'oxalate sont incolores.

Ex2 Oxydation des ions iodure par le peroxydisulfate.

Le peroxy et le sulfate sont incolores ;  $I^-$  aussi mais  $I_2$  est jaune.

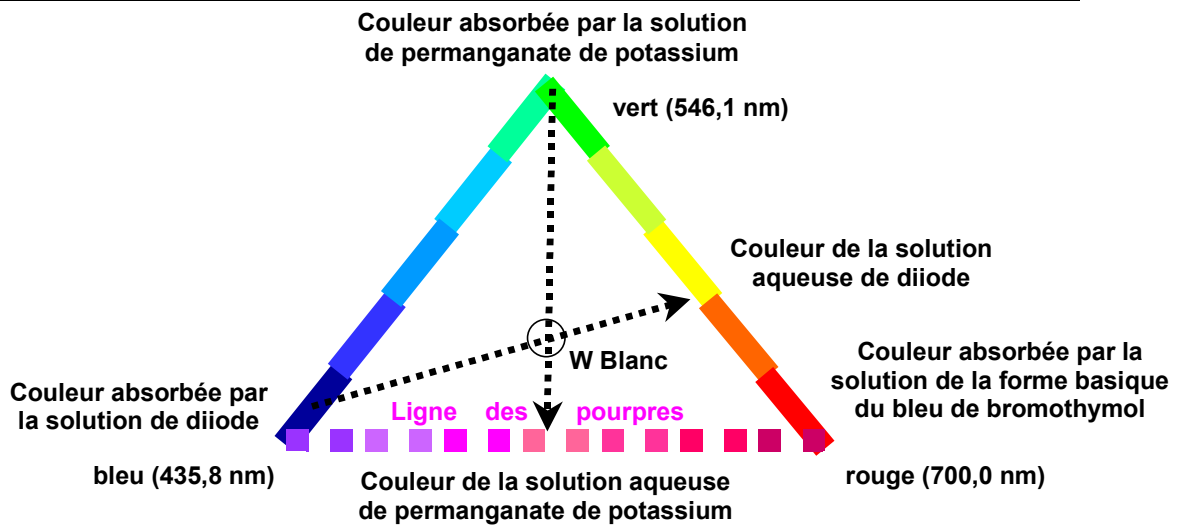


#### 3. Quelle couleur choisir pour la lumière incidente ?

Une solution colorée absorbe les radiations dont la synthèse additive constitue la couleur complémentaire de celle de la solution (par rapport à la source de lumière de l'appareil).

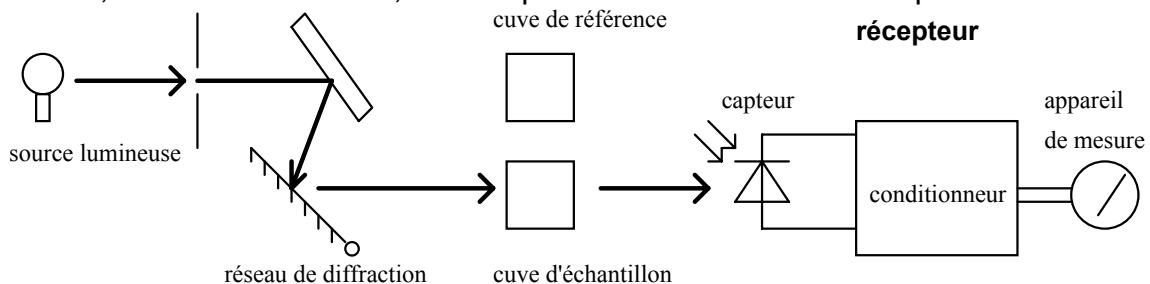
Par exemple, une solution d'ions permanganate, de couleur magenta, laisse passer le bleu et le rouge et absorbe dans le vert. Une solution jaune de la forme acide du bleu de bromothymol absorbe dans le bleu. Une solution verte de chlorophylle absorbe dans le rouge et dans le bleu (se reporter au tableau et aux schémas à la fin de ce document).

Longueurs d'ondes absorbées (nm)	Couleur « absorbée » par le corps	Couleur complémentaire
400-435	Violet	Vert-jaunâtre
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu-verdâtre	Orange
490-500	Vert-bleuâtre	Rouge
510-560	Vert	Pourpre
560-580	Vert-jaunâtre	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-610	Orange	Bleu-verdâtre
610-750	Rouge	Vert-bleuâtre



#### 4. Les spectrophotomètres

Dans un spectrophotomètre, il y a toujours quatre dispositifs fondamentaux : la source de lumière, le monochromateur, la cuve porte-échantillons et le récepteur



#### 5. Les colorimètres

Le colorimètre est un appareil plus simple et donc beaucoup moins onéreux que le spectrophotomètre. Il en existe deux modèles qui diffèrent par le monochromateur : colorimètres à filtres et colorimètres à diodes électroluminescentes. Un simple commutateur permet de choisir une DEL rouge, jaune, verte ou bleue entre 660 et 450 nm

de longueur d'onde

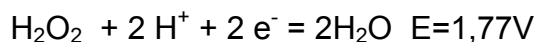
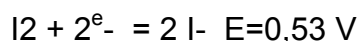
## 6. Conditions de validité de la relation

La lumière utilisée doit être monochromatique. Si elle ne l'est pas vraiment, ce qui est le cas dans les colorimètres, il faut faire en sorte que la bande spectrale du monochromateur chevauche un pic d'absorption de la solution (cela nécessite un large choix de longueurs d'onde nominales, ce que ne permet pas un colorimètre). Dans tous les cas, il faut choisir une zone où la pente du spectre d'absorbance est faible et la valeur de l'absorbance élevée. Plus la bande passante du monochromateur est large plus l'écart à la relation de Beer est important.

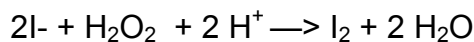
- La solution doit être peu concentrée et limpide.
- Aucun équilibre chimique de dissociation ou d'association ne doit être induit par la dilution. La dilution modifie, par exemple, le rapport des concentrations de la forme basique et la forme acide d'un indicateur coloré par modification du pH.
- Les solutions doivent être stables pendant la durée de la mesure.

## II Temps de demi-réaction

La réaction de  $I_2$  avec  $H_2O_2$  est lente mais totale.



Equation bilan :



La transformation est réalisée par mélange de

100mL KI à 0,1M

25 mL  $H_2SO_4$  0,5M

et à  $t=0$  25mL  $H_2O_2$  0,1M

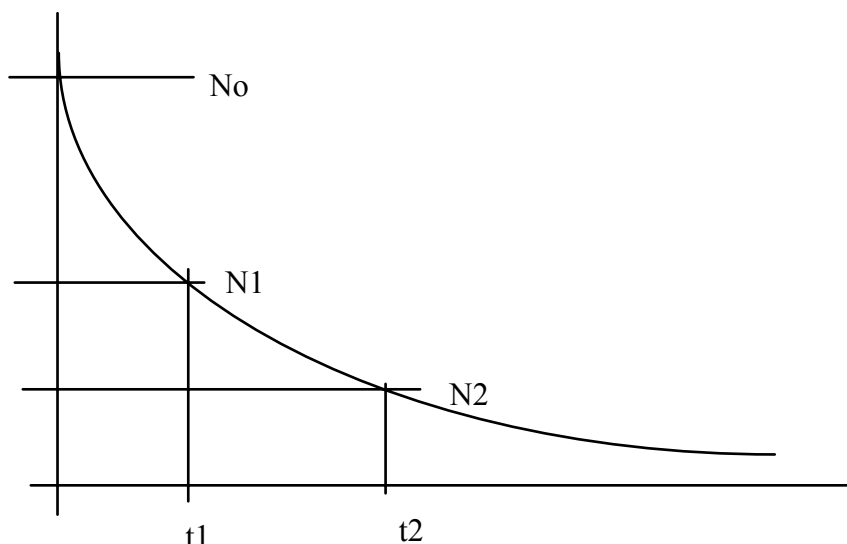
	Avancement	$H_2O_2$	$2H^+$	$2I^- \longrightarrow$	$I_2$	$2H_2O$
Initial	$x=0$	2,5 mmol	50 mmol	10 mmol	0	Excès
.t qqe	x	2,5 -x	50 - 2x	10 - 2x	x	excès
.t final	$x_{max}$	0	45 mmol	5 mmol	2,5 mmol	excès
. $\tau$	$x_{max}/2 = x_{1/2}$	1,25 mmol	47,5 mmol	7,5 mmol	1,25 mmol	excès

**Le temps de demi réaction,  $t_{1/2}$  est atteint lorsque l'avancement de la réaction x est égal à la moitié de son avancement maximal**

$$A \text{ t} = t_{1/2} \quad x = x_{max}/2$$

Comme l'évolution de la concentration des réactifs n'est pas linéaire en général; au bout de deux temps de demi réaction, la concentration des réactifs n'est pas nulle elle a simplement été divisée par quatre.





Il n'est indépendant de la concentration initiale que dans le cas d'une décroissance exponentielle (ordre 1) dans les autres cas il est dépendant de  $[A_0]$  ?

On considère la réaction comme terminée au bout de quelques  $\tau$ .

### III Vitesse volumique de réaction

#### 1 Définition

Pour une réaction en phase homogène liquide dont le volume réactionnel  $V$  est constant, la vitesse de réaction est la dérivée de l'avancement de la réaction divisée par le volume réactionnel :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

$V$  est en L ;  $x$  en mol  $v(t)$  est en mol L<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>

$x/V$  est homogène à une concentration

définie en utilisant l'exemple précédent de la formation d'iode:

$$V(I_2) = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Elle est mesurée en molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

Elle est mesurée sur le graphe  $I_2(t)$  à partir de la sécante ou en utilisant le tableau des données

#### 2 Détermination graphique de la vitesse

La dérivée d'une fonction  $x \rightarrow f$  en  $x=a$  est la pente de la tangente au graphe en  $x=a$ .

Sur la courbe de suivi réactionnel, on trace la tangente à la courbe, on mesure sa pente avec deux points.

Attention aux coef stœchiométriques de l'équation.

Si les données sont dispo dans un tableur, on peut créer une variable dérivée qui donnera la vitesse de la réaction.

En général la vitesse de la réaction est maximale au début, elle décroît ensuite pour tendre vers 0

Justification ?

Il y a des exceptions ex : le permanganate avec l'acide oxalique.

# Ch 3 Que se passe-t-il au niveau microscopique ?

## I Mouvement des molécules

Le mouvement brownien

Vitesse et température.

Comment l'équilibre est-il atteint ? la stat de Boltzman

## II Collisions

L'étape essentielle est le choc entre deux molécules. Si à chaque choc il y a réaction ie transfo chimique, il suffit de calculer le nombre de chocs par seconde pour obtenir la vitesse de réaction.

Exemple pour la synthèse de HI en phase gazeuse :

$$Z = \lambda [H_2] \cdot [I_2]$$

Z est le nombre de chocs par seconde entre les molécules de réactif  $\lambda$  est une cste proportionnelle à  $\sqrt{T}$ .

L'application numérique donne des résultats trop forts,  $10^{15}$  fois trop forts.

Pour expliquer cela on suppose qu'il y a réaction seulement dans le cas où les molécules qui se rencontrent ont une énergie

$$e \geq e_m + E_a$$

$e_m$  est l'énergie moyenne des molécules compte tenu de la température du gaz.

$E_a$  est une énergie d'activation nécessaire à l'efficacité de la collision. Si  $e \geq e_m + E_a$  il y a réaction sinon la collision ne produit rien.

La stat de Maxwell Boltzman prévoit le nombre de particules répondant à la demande, compte tenu de la température :

$$n = n_0 e^{-E/RT}$$

Le nombre de chocs qui entraîneront une réaction n'est donc que de :

$$Z_e = Z e^{-E/RT}$$

Représentation sur un schéma des énergies, initialement dispo, d'activation et finale.

L'application numérique donne le bon ordre de grandeur pour la vitesse mais avec une petite erreur. Pour améliorer les résultats, on introduit un terme correctif P appelé facteur stérique et compris entre 0 et 1. Il tient compte du fait que la réaction ne peut avoir lieu que dans le cas où les molécules sont correctement alignées pendant la collision.

Cette analyse microscopique montre bien que la vitesse de réaction est proportionnelle aux concentrations et à la température (surtout par l'exponentielle).

Les collisions se font entre toutes les molécules ; par exemple pour la synthèse de HI, il y a des collisions entre

1 H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> : inefficaces

2 I<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> : id

3 H<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> efficaces dans certains cas

4 HI et HI réaction inverse efficace dans certains cas aussi.

Seule la réaction 3 fait avancer la transformation mais les autres se produisent fréquemment

Au début de la transformation 3 est bien plus fréquente que 4 puisque la réaction a peu avancé, mais elle l'est autant que 1 et 2.

## III Simulation manuelle

### 1 Évolution dans le sens direct seul



### Suivi des tirages

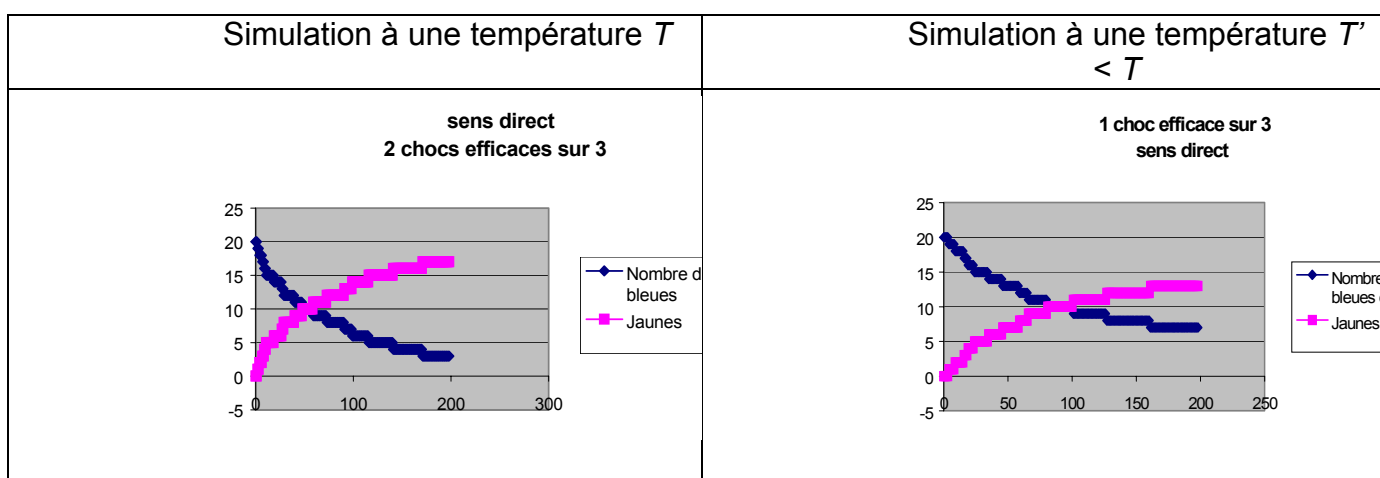
- Le caractère réactif (efficace) ou non d'une bonne rencontre sera déterminé par le résultat d'un lancé de dé (à fixer en préliminaire : 1 choc sur 2, 1 sur 3 ou etc.)
- On note les effectifs de chaque entité après chaque tirage et on trace la courbe représentant l'évolution des effectifs (nombre de boules) en fonction du nombre de tirages qui représente le temps.

Cette représentation peut être faite manuellement sur papier millimétré ou à l'aide d'un tableur.

### Mise en évidence de l'influence des facteurs température et concentration sur le temps de demi-réaction<sup>1</sup>

Recommencer une série de tirages dans les cas suivants :

- Influence de la température : contrainte différente lors de l'étape du lancé des dés (illustrant la probabilité d'efficacité de choc ; si T diminue, l'efficacité du choc diminue)

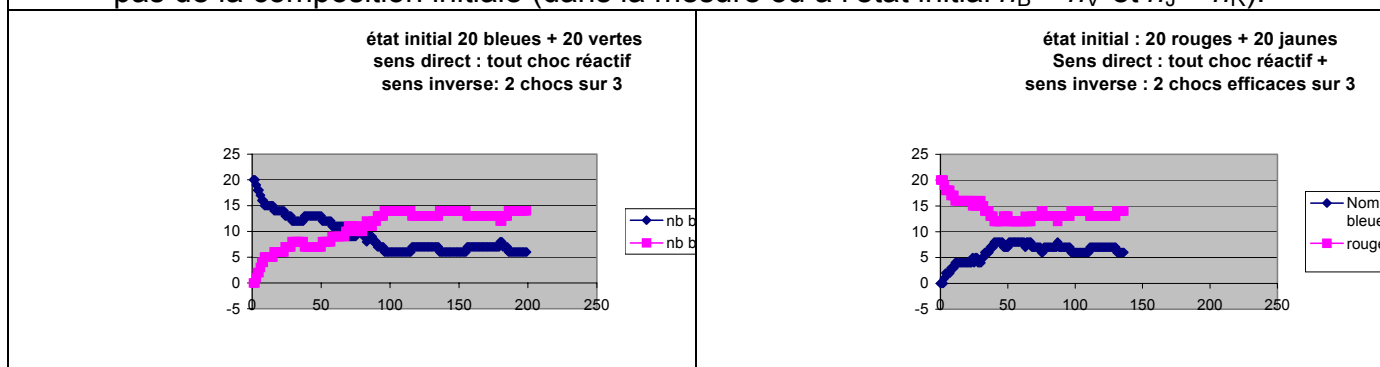


- Influence de la concentration : introduction d'un nombre plus ou moins grand de boules matérialisant le solvant : *trop long à réaliser manuellement*

### 2 Évolution possible sens direct et sens inverse

La comparaison des résultats des deux tirages présentés ci-dessous montre

- Le caractère microscopiquement dynamique d'un équilibre chimique ;
- Pour une efficacité de choc donnée, la répartition des effectifs à l'état final ne dépend pas de la composition initiale (dans la mesure où à l'état initial  $n_B = n_V$  et  $n_J = n_R$ ).



## Simulation sur tableur

<sup>1</sup> La signification du « temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  » dans ce type d'évolution est différente de celle de la « demi-vie  $t_{1/2}$  » dans les décroissances radioactives.

## 1 Simulations à l'aide d'un tableur

L'élève est amené à calculer, à l'aide de ses connaissances en mathématiques, la **probabilité de choc entre deux entités réactives parmi un certain nombre d'entités**, choc modélisé dans la précédente approche par un tirage dans un pot :

- $P_{C1}$  : probabilité de choc entre B et V ;
- $P_{C2}$  : probabilité de choc entre J et R.

Il faut choisir la **probabilité d'efficacité du choc entre les entités** lors d'une rencontre :

- $P_{E1}$  : probabilité d'efficacité d'un choc entre B et V lors d'une rencontre ;
- $P_{E2}$  : probabilité d'efficacité d'un choc entre J et R lors d'une rencontre.

Dans l'approche précédente cette probabilité est matérialisée par le lancé de dé.

Cas limites :

- Si  $P_{E1} = 1$  : toutes les rencontres sont efficaces ;
- Si  $P_{E1} = 0$  : aucune rencontre n'est efficace, il n'y a pas réaction entre les entités.

La **probabilité d'un événement-réaction ou choc efficace** :

- dans le sens direct (1) :  $P_1 = P_{C1} \cdot P_{E1}$
- dans le sens inverse (2) :  $P_2 = P_{C2} \cdot P_{E2}$

## 2 Simulations dans le cas d'une évolution en sens direct seul : $P_{E2} = 0$

### 1. Détermination de la probabilité de choc

$$P_{C1} = \frac{\text{nombre de combinaisons de 1 boule B parmi } n_B \times \text{nombre de combinaisons de 1 boule V parmi } n_V}{\text{nombre de combinaisons de 2 boules parmi l'ensemble de } n}$$

En mathématiques, ceci s'écrit : 
$$P_{C1} = \frac{\binom{n_B}{1} \cdot \binom{n_V}{1}}{\binom{n}{2}}$$

avec  $n = n_B + n_V + n_R + n_J + n_S$  qui représente le nombre total de boules présentes dans le « pot » (dans la réaction étudiée ici ce nombre reste constant tout au long des tirages).

La probabilité d'un choc entre une boule jaune et une boule rouge se calcule de façon similaire à partir des effectifs des boules jaunes et rouges.

**Remarque : il est possible, ici, de simplifier la forme très générale de l'expression donnée ci-dessus pour  $P_{C1}$**

- le nombre de combinaisons de 1 boule B parmi  $n_B$  boules vaut  $n_B$
- idem pour 1 boule V parmi  $n_V$
- dans tous les cas étudiés ici, nous avons choisi des conditions initiales stœchiométriques c'est à dire  $n_B = n_V$
- les élèves connaissent souvent le nombre de combinaisons de 2 boules (nombre de couples) parmi un ensemble  $n$  de boules :

$$\frac{n \cdot (n-1)}{2}$$

l'expression simplifiée de  $P_{C1}$  est donc

$$P_{C1} = \frac{2 \cdot n_B^2}{n \cdot (n-1)}$$

### 2. Choix de la probabilité qu'un choc soit efficace $P_E$

Comme dans l'approche précédente, il est nécessaire, dans ce modèle, d'estimer puis de fixer la probabilité  $P_E$  d'efficacité d'un choc.

On peut alors calculer la probabilité de réaction d'après la relation :  $P_1 = P_{C1} \cdot P_{E1}$

### 3. Simulation des tirages par le tableur et enregistrement du résultat

On considère qu'il y a choc réactif (efficace) entre deux entités B et V si  $P_1$  est supérieur à une valeur aléatoire (entre 0 et 1) fournie par le tableur.

- « Si »  $P_1 > \text{aléa}$ , c'est à dire  $P_{C1} \cdot P_{E1} > \text{aléa}$  : les effectifs des boules bleues et vertes sont diminués d'une unité chacun (les effectifs des boules rouges et jaunes sont augmentés d'une unité).
- Sinon, les effectifs sont inchangés par ce tirage.

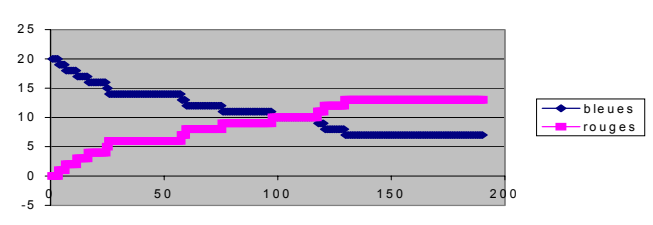
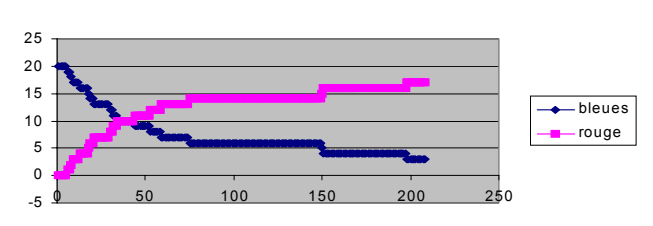
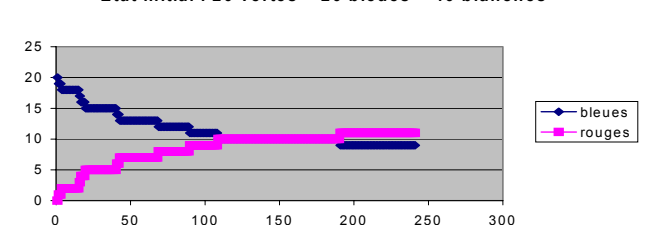
Les effectifs des différentes boules à la fin du  $k^{\text{ième}}$  tirage sont reportés en conditions initiales du  $(k+1)^{\text{ième}}$  tirage.

	A	B	C	D	E	F
1	N° tirage	Effectifs bleu (ou vert)	Effectifs rouge (ou jaune)	$P_{C1}$	Aléa	Effectif bleu (ou vert) final
2	1	$n_{Bi}$	0	$= \frac{2 \cdot n_{Bi} \cdot n_{Bi}}{n \cdot (n-1)}$	aléa	Si $E2 < D2 \cdot P_{E1}$ : $B2 - 1$ sinon $B2$
3	2	= F2	= $n_{Bi} - B3$	$= \frac{2 \cdot B3 \cdot B3}{n \cdot (n-1)}$	aléa	Si $E3 < D3 \cdot P_{E1}$ : $B3 - 1$ sinon $B3$

$n_{Bi}$  = effectif initial en B ou V

$n$  = effectif total des entités présentes dans le réacteur

### 3 Quelques résultats de simulations mettant en évidence l'influence des différents facteurs

Simulations de réaction sens direct seul : $P_{E2} = 0$		
<p><b>Comparaison des simulations A et B</b></p> <p>Mise en évidence de l'influence de la température sur l'allure de la courbe et sur le temps de demi-réaction <math>t_{1/2}</math>.</p> <p><math>T_A &lt; T_B</math> traduit par <math>P_{E1}(A) &lt; P_{E1}(B)</math></p> <p>Les effectifs initiaux sont les mêmes dans les cas A et B.</p>	<p>(A) <math>PE1 = 0,5</math> <math>PE2 = 0</math></p> 	<p><b>Comparaison des simulations B et C</b></p> <p>Mise en évidence de l'influence de l'état initial (introduction d'entités non-réactives) sur l'allure de la courbe et sur le temps de demi-réaction <math>t_{1/2}</math>.</p> <p>La valeur de <math>P_{E1}</math> est la même dans les cas B et C (même température).</p>
	<p>(B) état initial 20 bleues + 20 vertes</p> <p><math>PE1 = 1</math> ; <math>PE2 = 0</math></p> 	
	<p>(C) <math>PE1 = 1</math> <math>PE2 = 0</math></p> <p>Etat initial : 20 vertes + 20 bleues + 40 blanches</p> 	

### 3 Simulations dans le cas d'une évolution en sens direct et inverse $P_{E2} \neq 0$

La simulation d'un tirage est plus complexe : trois évènements possibles sont à envisager :

- Rencontre B + V ;

- Rencontre J + R ;
- Autre rencontre non réactive.

Traitement proposé :

- « Si »  $\text{aléa} < P_1$ , c'est à dire  $P_{C1} \cdot P_{E1} > \text{aléa}$  : les effectifs des boules bleues et vertes sont diminués d'une unité chacun (les effectifs des boules rouges et jaunes sont augmentés d'une unité ; il n'y a pas dans ce cas de possibilité de rencontre inverse) ;
- « Si »  $P_1 < \text{aléa} < P_1 + P_2$ , avec  $P_2 = P_{C2} \cdot P_{E2}$  : les effectifs des boules bleues et vertes sont augmentés d'une unité ; il y a rencontre réactive dans le sens inverse entre J et R ;
- « Si »  $P_1 + P_2 < \text{aléa} < 1$  : il n'y a pas de rencontre réactive ni dans le sens direct ni dans le sens inverse ; les effectifs sont reportés inchangés à la ligne suivante.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	N° tirage	Effectifs bleu (ou vert)	Effectifs rouge (ou jaune)	$P_{C1}$	Aléa	Effectif bleu (ou vert) provisoire	$P_{C2}$	Effectif bleu ou vert final
2	1	$n_{Bi}$	$n_{Ri}$	$\frac{2 \cdot n_{Bi} \cdot n_{Bi}}{n \cdot (n-1)}$	aléa	$E2 < D2 \cdot P_{E1}$ : B2 - 1 Sinon B2	$\frac{2 \cdot n_{Ri} \cdot n_{Ri}}{n \cdot (n-1)}$	$E2 < (D2 \cdot P_{E1} + G2 \cdot P_{E2})$ : B2 + 1 Sinon B2
3	2	= Si $F2 = B2 - 1$ Sinon H2	= $n_{Bi} - B3$	$\frac{2 \cdot B3 \cdot B3}{n \cdot (n-1)}$	aléa	$E3 < D3 \cdot P_{E1}$ : B3 - 1 Sinon B3	$\frac{2 \cdot C3 \cdot C3}{n \cdot (n-1)}$	$E3 < (D3 \cdot P_{E1} + G3 \cdot P_{E2})$ : B3 + 1 Sinon B2

Simulations d'équilibres ( $P_{E2} \neq 0$ ): mise en évidence du caractère dynamique de l'équilibre

<p><b>Comparaison des simulations D et E</b> Mise en évidence de la « non-influence » de la composition de l'état initial (équimolaire) sur les effectifs moyens à l'état d'équilibre. <i>Les valeurs de <math>P_{E1}</math> et <math>P_{E2}</math> sont les mêmes dans les cas D et E.</i></p>	<p>(D) <math>P_{E1} = P_{E2} = 1</math> état initial ; 4 B, 4 V, 16 R et 16 J</p>	<p><b>Comparaison des simulations E et F</b> Mise en évidence de l'influence de la réactivité inverse (<math>P_{E2}</math>) sur les effectifs moyens à l'équilibre. <i>Les effectifs initiaux sont les mêmes dans les cas E et F.</i></p>
	<p>(E) <math>P_{E1} = P_{E2} = 1</math> état initial : 18 B, 18 V, 2 R et 2 J</p>	
	<p>(F) <math>P_{E1} = 1 ; P_{E2} = 0,25</math> état initial : 18 B, 18 V, 2 R et 2 J</p>	