

Chapitre 10

Évolution temporelle d'un système chimique

ORSQU' une transformation chimique a lieu, le passage de l'état initial à l'état final se fait à plus ou moins grande vitesse selon la nature de la réaction chimique et les conditions expérimentales dans lesquelles elle est réalisée. L'objet de ce chapitre est de définir l'ensemble des grandeurs et lois relatives à la cinétique d'une réaction chimique, suivant ce plan :

- Facteurs cinétiques et catalyse ([Vidéo1](https://www.youtube.com/watch?v=s9EhoKCvYsA), [Vidéo2](https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110))

<https://www.youtube.com/watch?v=s9EhoKCvYsA> et https://www.youtube.com/watch?v=p60_wV4T110

- Vitesse volumique d'apparition et de disparition d'une espèce
- Suivi expérimental de la vitesse de réaction et temps de demi-réaction
- Loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1 ([Vidéo3](#))

<https://www.youtube.com/watch?v=NO87Hcyt7OU>

10.1 Facteurs cinétiques et catalyse

10.1.1 Transformation lente ou rapide

Transformation lente ou rapide

Une transformation chimique est dite **rapide** s'il n'est pas possible de mesurer à l'aide d'appareils l'évolution des quantités de matière entre l'état initial et l'état final. On dit alors que la **transformation est quasi-instantanée**.

Une transformation chimique est dite **lente** s'il est possible de mesurer à l'aide d'appareils l'évolution des quantités de matière entre l'état initial et l'état final.

10.1.2 Facteurs cinétiques

Lors d'une transformation chimique, la vitesse d'une réaction va varier selon la fréquence à laquelle les réactifs sont mis en contact les uns des autres. En effet, plus la probabilité de rencontre entre deux molécules de réactifs est grande, plus la réaction se fera rapidement.

Facteurs cinétiques

Un **facteur cinétique** est un paramètre ajustable qui permet de modifier la vitesse de réaction.

Les trois principaux facteurs cinétiques à connaître sont :

- La température
- La concentration des réactifs
- L'utilisation d'un catalyseur

Influence de la température : La température est une grandeur physique mesurant l'agitation moléculaire. Elle s'exprime en Kelvin (K) dans le système international, ou bien en degré Celsius (°C). Lorsque l'on augmente la température, on augmente l'agitation des molécules. On augmente donc la probabilité de rencontre entre deux molécules réactifs : la réaction chimique est accélérée.

Influence de la concentration des réactifs : Lorsque l'on augmente la concentration des réactifs, on diminue l'écart moyen entre deux molécules dans le milieu. Là encore, si la distance qui sépare deux réactifs est plus courte, alors leur probabilité de rencontre est plus grande, et la vitesse de réaction augmente.

10.1.3 Réaction catalysée

Le troisième facteur cinétique qui permet d'accélérer une transformation chimique est l'utilisation d'un **catalyseur**.

Catalyseur

Un **catalyseur** est une espèce chimique dont la présence dans le milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de réaction, mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Ce n'est donc ni un réactif, ni un produit de la réaction, il permet simplement de faciliter la mise en contact des réactifs.

On dit qu'une réaction est **catalysée** lorsqu'un catalyseur est ajouté au milieu réactionnel pour accélérer la transformation. On différencie les catalyses **homogènes** ou **hétérogènes**.

Catalyse homogène et hétérogène

Une catalyse est dite **homogène** lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans le même état physique (ou dans la même phase pour les liquides).

Une catalyse est dite **hétérogène** si le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans le même état physique (ou bien dans deux phases différentes pour les liquides).

10.2 Vitesse volumique d'apparition et de disparition d'une espèce

La vitesse d'une transformation chimique est la grandeur qui permet de mesurer les **variations de la concentration** des espèces présentes dans le milieu réactionnel. Or d'un point de vue mathématiques, mesurer les variations d'une grandeur, c'est calculer sa **fondction dérivée**. Graphiquement, la dérivée correspond au **coefficient directeur de la tangente** en tout point de la courbe représentative de la fonction.

10.2.1 Vitesse volumique d'apparition d'un produit

Vitesse volumique d'apparition

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit P à l'instant t est définie par :

$$v_P(t) = \frac{d[P](t)}{dt}$$

$v_P(t)$ la vitesse volumique d'apparition du produit P (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

$[P]$ la concentration molaire en produit P (en mol.L^{-1})

t le temps (en s)

$\frac{d}{dt}$ la dérivée par rapport au temps

10.2.2 Vitesse volumique moyenne d'apparition d'un produit

Vitesse volumique moyenne d'apparition

La **vitesse volumique moyenne d'apparition** d'un produit P entre les instants t_1 et t_2 est définie par :

$$\overline{v}_P = \frac{[P](t_2) - [P](t_1)}{t_2 - t_1}$$

10.2.3 Vitesse volumique de disparition d'un réactif

On peut définir de la même manière la vitesse de disparition d'un réactif, à ceci près que la dérivée d'une fonction décroissante est négative.

Vitesse volumique de disparition

La vitesse volumique de disparition d'un réactif R à l'instant t est définie par :

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

10.3 Suivi expérimental de la vitesse de réaction et temps de demi-réaction

10.3.1 Suivi d'une transformation chimique

Puisque la vitesse est liée à la dérivée par rapport au temps de la concentration des réactifs et des produits, il convient expérimentalement de mesurer l'évolution de ces concentrations en fonction du temps.

Pour suivre l'évolution des concentrations en fonction du temps, on peut utiliser des méthodes expérimentales équivalentes à celles utilisées lors de dosages par étalonnage ou de dosage par titrage :

- Suivi conductimétrique (Dosage par titrage)
- Suivi pH-métrique (Dosage par titrage)
- Suivi spectrophotométrique (Dosage par étalonnage)

10.3.2 Temps de demi-réaction

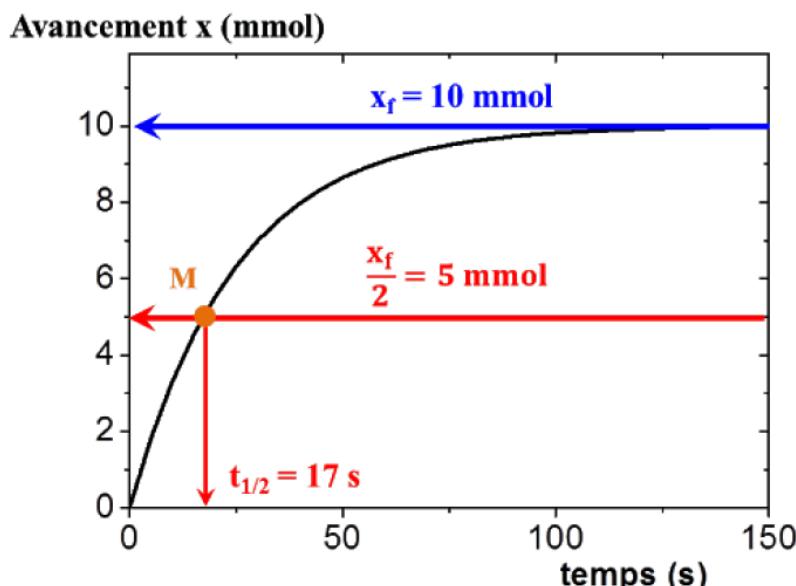


Figure 10.1 – Détermination graphique du temps de demi-réaction (source : Unisciel).

Temps de demi-réaction

Pour une réaction totale, le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé. L'avancement de la réaction est donc à cet instant de $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$.

Pour déterminer graphiquement $t_{1/2}$, il suffit de relever l'abscisse du point de la courbe dont l'ordonnée est égale à la moitié de la concentration maximale (voir figure 10.1).

10.4 Loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1

On peut montrer que pour toute réaction chimique, la vitesse de réaction s'exprime de la manière suivante :

$$v = k \times [R_1]^{\alpha_1} \times [R_2]^{\alpha_2} \times (\dots) \times [R_n]^{\alpha_n}$$

En fonction du nombre de réactifs et de la puissance α_i associée à chacun, on définit l'ordre de la réaction.

Dans ce cours, on se limite à des réactions suivant une loi d'ordre 1.

10.4.1 Réaction d'ordre 1

Réaction d'ordre 1

On dit qu'une réaction suit une **loi de vitesse d'ordre 1** lorsque la vitesse volumique de disparition du réactif A est proportionnelle à sa concentration :

$$v_A(t) = -\frac{d[A](t)}{dt} = k[A](t)$$

k la constante de vitesse (en s^{-1})

Remarque : L'équation précédente est une équation différentielle homogène d'ordre 1 :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \iff \frac{d[A]}{dt} + k[A](t) = 0$$

10.4.2 Solution de l'équation différentielle

Loi d'évolution d'ordre 1

Lorsque la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1, la concentration molaire $[A]$ du réactif A vérifie l'équation différentielle suivante :

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

La solution de cette équation différentielle est appelée loi d'évolution de la concentration du réactif A :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

10.4.3 Identification graphique d'une réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1, la concentration du réactif A est donnée par la relation :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

En passant au logarithme, on obtient ainsi que :

$$\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$$

Détermination graphique d'une réaction d'ordre 1

Pour vérifier si une réaction est d'ordre 1, on trace la courbe représentative de la fonction $\ln([A](t))$ en fonction du temps t . Si la courbe obtenue est une droite, alors la réaction est d'ordre 1, sinon elle ne l'est pas. Le coefficient directeur de la droite est $-k$, et nous donne donc accès à la constante de vitesse.

L'ordonnée à l'origine $[A]_0$ la concentration initiale du réactif A .

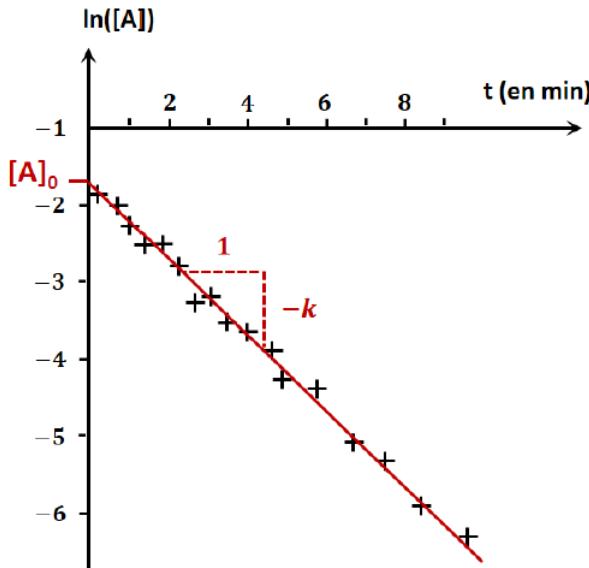


Figure 10.2 – Représentation graphique d'une loi d'évolution d'ordre 1.

10.5 Mécanisme réactionnel

10.5.1 Description microscopique

Lors d'une transformation chimique, des réactifs réagissent pour former des produits. Le passage de l'un à l'autre consiste à un réarrangement de la position des atomes constituant les espèces chimiques réactives. Au bilan, une transformation chimique met en jeu un certain nombre de ruptures et/ou formation de liaisons chimiques.

Chaque liaison chimique possède une énergie qui lui est propre. Pour rompre une liaison, il faut donc apporter de l'énergie, et pour en former une nouvelle, il faut a priori que cette nouvelle liaison soit plus favorable d'un point de vue énergétique que l'ancienne.

Dans la pratique, lorsque deux réactifs se rencontrent, ils subissent un choc qui, s'il est suffisant d'un point de vue énergétique, va pouvoir générer cette rupture et/ou formation de liaison chimique. On dit alors que le choc est efficace.

Par rapport à une équation bilan de réaction, il se peut que plusieurs étapes (donc plusieurs chocs) soient nécessaires pour passer des réactifs aux produits. Chaque étape est appelée **acte élémentaire**, et se modélise par un **choc efficace unique**.

10.5.2 Intermédiaire réactionnel

Intermédiaire réactionnel

Un **mécanisme réactionnel** est l'ensemble des actes élémentaires qui se succèdent pour former l'équation bilan. Au cours de ce mécanisme réactionnel apparaissent un ou plusieurs **intermédiaires réactionnels** : ce sont des espèces qui apparaissent temporairement à l'issue d'un acte élémentaire, et qui sont ensuite à nouveau consommés pour former une autre espèce. Les **intermédiaires réactionnels (IR)** n'apparaissent donc pas dans l'équation bilan d'une réaction.

10.5.3 Catalyseur

Catalyseur

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui accélère la réaction, sans intervenir dans l'équation bilan. Dans le mécanisme réactionnel, cela se traduit par l'apparition du catalyseur en tant que réactif d'un acte élémentaire, puis produit d'un autre acte au cours duquel on dit que le catalyseur est « restitué ».

10.5.4 Exemple

Mécanisme réactionnel

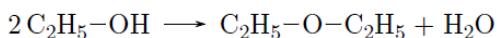
Pour construire une équation bilan, il suffit d'additionner les actes élémentaires du mécanisme réactionnel.

- Le catalyseur (si présent) apparaît d'abord comme réactif d'un acte élémentaire, puis comme produit d'un autre.
- Un intermédiaire réactionnel apparaît d'abord comme produit d'un acte élémentaire, puis comme réactif d'un autre.
- Les réactifs de la réaction apparaissent uniquement du côté réactifs des actes élémentaires.
- Les produits apparaissent uniquement du côté produits des actes élémentaires.

Ainsi lorsqu'on effectue la somme, le catalyseur éventuel et les intermédiaires réactionnels s'éliminent (se compensent à droite et à gauche), pour ne laisser plus que les réactifs et les produits : on obtient l'équation bilan.

Exemple : La formation de l'« éther », s'effectue à l'aide d'un mécanisme réactionnel constitué de trois étapes, trois actes élémentaires :

1. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}_2$
2. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}^+$



Dans cet exemple, H^+ joue le rôle de catalyseur, il est introduit au début et restitué à la fin (donc n'apparaît pas dans l'équation bilan). De même, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$ sont des intermédiaires réactionnels, ils sont formés puis consommés et n'apparaissent donc pas non plus dans l'équation bilan. A la fin, il ne reste que les réactifs et les produits dans l'équation bilan.

10.6 Sites donneurs, accepteurs et flèches courbes

Les mécanismes réactionnels mettent en jeu la rupture et/ou la formation de liaisons chimiques. Or ces liaisons sont constituées de doublets d'électrons. Ainsi, pour illustrer comment ces liaisons se rompent ou se forment, il faut modéliser quels sont les mouvements d'électrons qui s'opèrent d'une molécule à l'autre.

10.6.1 Site donneur

Site donneur

Un **site donneur** est un site d'une entité chimique qui possède un excédent électronique, qui peut apparaître sous plusieurs formes :

- Doublet non-liant
- Liaison double ou triple
- Charge ionique négative
- Charge partielle négative d'un atome

10.6.2 Site accepteur

Site accepteur

Un site accepteur est un site d'une entité chimique qui possède un défaut d'électrons (lacune électronique), qui peut apparaître sous plusieurs formes :

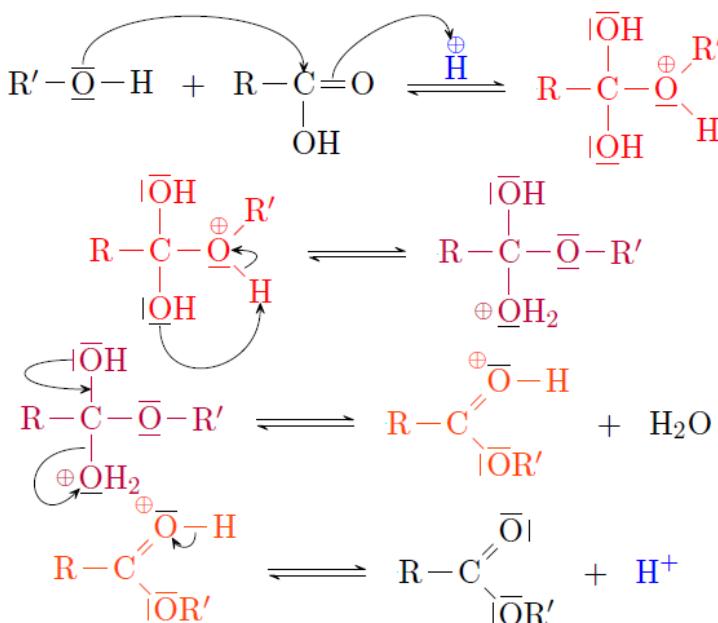
- Charge ionique positive
- Charge partielle positive d'un atome

Rappel de première : Une liaison chimique est dite polarisée si la différence d'électronégativité entre les deux atomes qui la constitue est supérieure à 0,4. Le plus électronégatif porte alors une charge partielle négative, notée δ^- , et l'autre une charge partielle positive, notée δ^+ .

10.6.3 Flèche courbe

Flèche courbe

Lors d'un mécanisme réactionnel, le mouvement des électrons se fait toujours d'un site donneur D vers un site accepteur A. On modélise ce mouvement d'électron à l'aide d'une flèche courbe, qui part du site donneur et pointe vers le site accepteur.



Dans cet exemple, on identifie facilement les trois IR au cours du mécanisme (en rouge, violet puis orange), ainsi que le catalyseur (en bleu) qui est ajouté au début du mécanisme, puis restitué à la fin. Les flèches courbes indiquent le mouvement des électrons au cours de cette transformations : on peut ainsi identifier les sites donneurs et les sites accepteurs mis en jeu à chaque étape.