

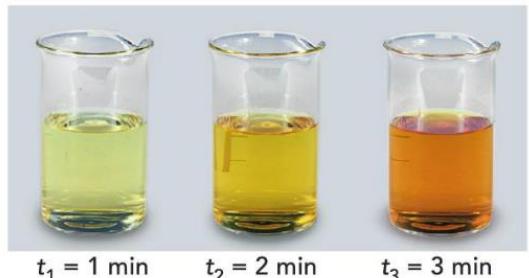
Chapitre 8 : Cinétique chimique

1. Classification des réactions : lentes vs rapides

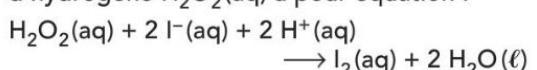
- ❖ Réactions **lentes** : c'est une transformation dont l'évolution peut être suivie « à l'œil nu » ou avec les appareils de mesure courants pendant quelques secondes (ou plus longtemps).

Exemple :

L'oxydation des ions iodure I^- par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ est une transformation lente que l'on peut suivre à l'œil nu : on observe une intensification progressive de la coloration brune due à l'apparition de diiode I_2 .



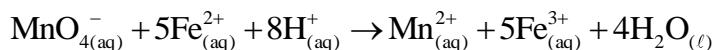
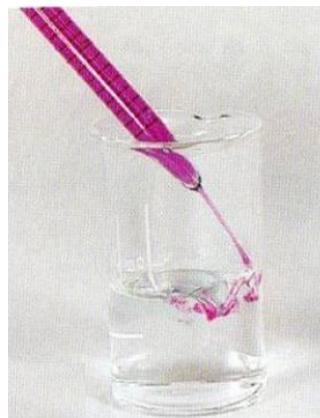
L'oxydation des ions iodure I^- (aq) en diiode I_2 (aq) jaune-orangé par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (aq) a pour équation :



C'est une réaction lente.

- ❖ Réactions **rapides** : on dit qu'une transformation est rapide si elle se fait en une durée trop courte pour que son évolution puisse être suivie « à l'œil nu » ou avec les appareils de mesure courants. C'est-à-dire qu'il est impossible de distinguer des états intermédiaires entre l'état initial et l'état final du système.

Exemple : Réaction des ions permanganate (MnO_4^-) avec les ions fer (II)



Le permanganate se décolore instantanément au contact de la solution d'ions fer II

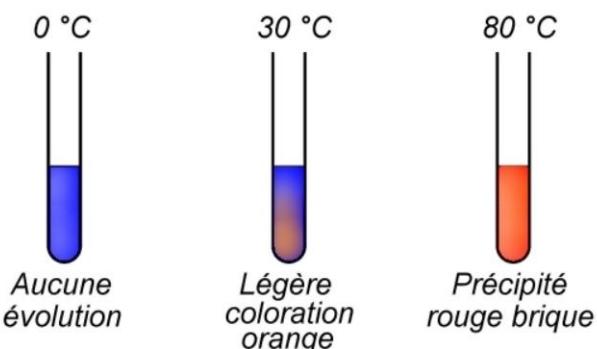
2. Facteurs cinétiques

2.1. La température

Pour faire varier la vitesse d'une réaction, on peut jouer sur la **température** :

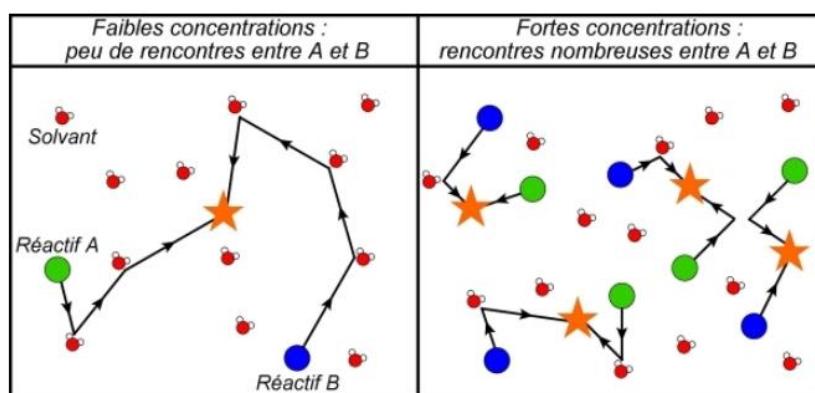
- ❖ Une température plus élevée augmente l'agitation et donc la vitesse de réaction ;
- ❖ Une température faible diminue le désordre et donc réduit la vitesse de réaction ;
- ❖ Pour arrêter une réaction, on effectue **une trempe** dans le cas des solutions aqueuses qui consiste à plonger la solution dans un mélange d'eau et de glace dont la température est proche de 0°C. Cela a pour effet de stopper la réaction.

Exemple : Plaçons dans trois tubes à essai 5 mL d'une solution de liqueur de Fehling (solution bleue) et 1 mL d'une solution de glucose (incolore)



2.2. La concentration

Le deuxième facteur permettant d'influencer la vitesse de réaction est la **concentration en réactifs** : plus les concentrations sont élevées, plus la chance d'obtenir des chocs efficaces est forte.



2.3. Autres facteurs

- **L'état physique** des réactifs est un facteur cinétique.

Un morceau de cuivre de 1g 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.

3. Catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui va servir d'intermédiaire pour accélérer la réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation de cette réaction. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée.

On distingue trois types de catalyseurs :

- **Les catalyseurs homogènes** : réactifs et catalyseurs sont réunis en une seule phase ;
- **Les catalyseurs hétérogènes** : le catalyseur et les réactifs se trouvent dans deux phases différentes ;
- **Les catalyseurs enzymatiques** : le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine élaborée par les systèmes vivants. Il s'agit à la fois d'une catalyse homogène car le catalyseur et les réactifs du milieu biologique ne forment qu'une seule phase aqueuse, et d'une catalyse hétérogène du fait du mode d'action (présence d'un site actif).

Remarques :

- Un catalyseur n'apparaît jamais dans l'équation globale de la réaction car il est utilisé puis régénéré ;
- Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction étudiée, c'est-à-dire la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits. En aucun cas, il ne pourra modifier le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre ;
- Un catalyseur influe uniquement sur la cinétique de la réaction chimique considérée. Il n'est pas consommé et se retrouve intact à la fin de la réaction. Il suffit alors d'une très petite quantité de catalyseur pour transformer rapidement une grande quantité de réactifs ;
- En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. On dit qu'un catalyseur est spécifique d'un type de réaction ;
- Un catalyseur peut également être sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles.

3.1. La catalyse homogène

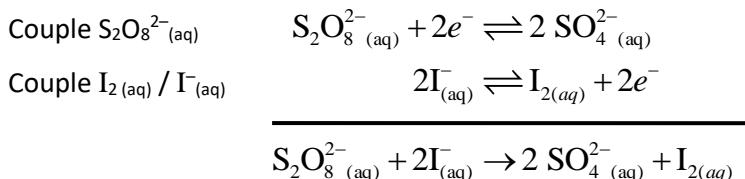
Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de **catalyse homogène**.

Le catalyseur et les réactifs sont donc dans la même phase. L'efficacité de ce type de catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus.

Remarque : Beaucoup de réactions de chimie organique utilisent la catalyse homogène (ex : préparation d'aldéhydes linéaires et ramifiés à partir d'alcènes).

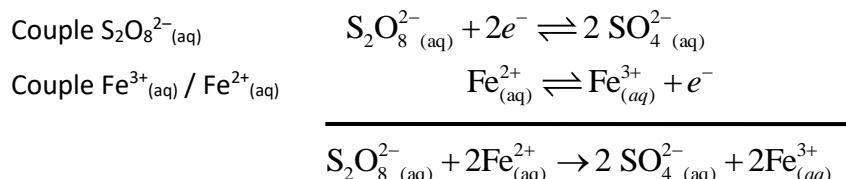
Exemple : oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate. C'est une réaction lente qui peut être catalysée par les ions fer (II).

L'équation de la réaction est :

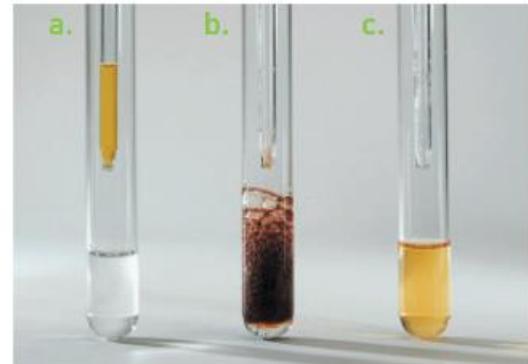
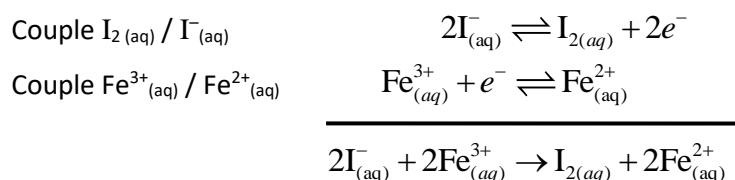


C'est une réaction lente qui peut être catalysée par les ions fer (II) :

- Oxydation des ions peroxodisulfate par les ions fer (II) :



- Oxydation des ions iodure par les ions fer (III) :



Catalyse homogène de la dismutation de l'eau oxygénée.

- a. Avant ajout du catalyseur : pas de réaction apparente.
- b. Après ajout de chlorure de fer (III) : vif dégagement de dioxygène et teinte marron/vert (due aux ions fer (II)).
- c. Fin de réaction : teinte orange (les ions fer (III) ont été régénérés).

3.2. La catalyse hétérogène



© CNRS Photothèque / Jérôme CHATIN

On utilise des mousses au niveau du pot d'échappement des automobiles jouant le rôle de catalyseur. Elle permet d'optimiser la réaction de combustion du mélange air-essence et réduit considérablement le dégagement de gaz nocifs dans l'atmosphère.

← Mousse de β -SiC (carbure de silicium) utilisée comme support de catalyseur dans les réactions de dépollution des gaz d'échappement des moteurs diesel.

Lorsque le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse, on parle de **catalyse hétérogène**. Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase. La surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction : c'est à ce niveau que les espèces réagissent entre elles et se transforment pour finalement libérer les produits de la réaction.

Remarque : La surface du catalyseur en contact avec les réactifs est appelée surface active. Un catalyseur est d'autant plus efficace que sa surface active est grande.

Exemples : synthèse industrielle de l'ammoniac, pots catalytiques, ...

3.3. La catalyse enzymatique

La catalyse est **enzymatique** lorsque le catalyseur est une macromolécule d'origine biologique : une enzyme. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés.

Remarques :

- Les enzymes catalysent les **réactions biochimiques du vivant** : il s'agit de **catalyse homogène** mais la réaction a lieu à la surface de l'enzyme, comme en catalyse hétérogène ;
- Une enzyme est un **catalyseur spécifique** : chaque enzyme peut catalyser qu'une réaction chimique particulière.

4. Suivi temporel d'une réaction chimique

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques, appelée **cinétique chimique**, permet notamment de déterminer la vitesse d'une réaction et les techniques de suivi temporel des transformations chimiques (**titrage, spectrophotométrie ou encore conductimétrie**) permettent de déterminer l'avancement x d'une réaction à différents instants.

4.1. Vitesse volumique de réaction

Définition :

Soit la réaction $a A \text{ (aq)} + b B \text{ (aq)} \rightarrow c C \text{ (aq)} + d D \text{ (aq)}$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif :

$$v_d(A) = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Vitesse volumique de formation d'un produit :

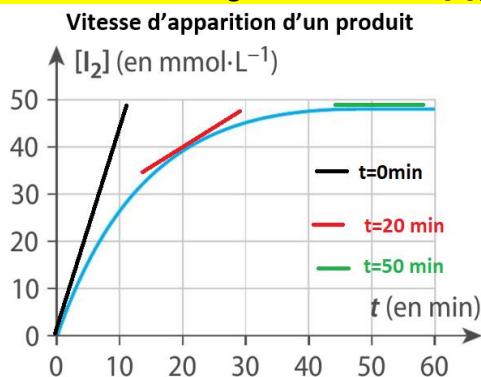
$$v_f(C) = \frac{d[C]}{dt} \quad \text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$$

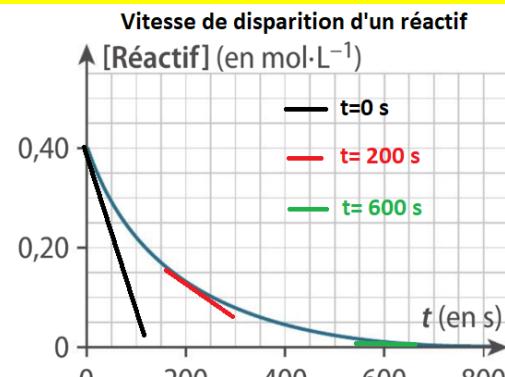
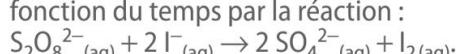
- Remarque : la vitesse est toujours positive mais les dérivées peuvent être négatives (réactifs) ou positives (produits).

Détermination graphique de la vitesse :

A une date t donnée, la vitesse volumique d'apparition ou de disparition d'une espèce chimique X est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[X](t)$.



Courbe d'évolution, obtenue par suivi spectrophotométrique, de la concentration en diiode formé en fonction du temps par la réaction :



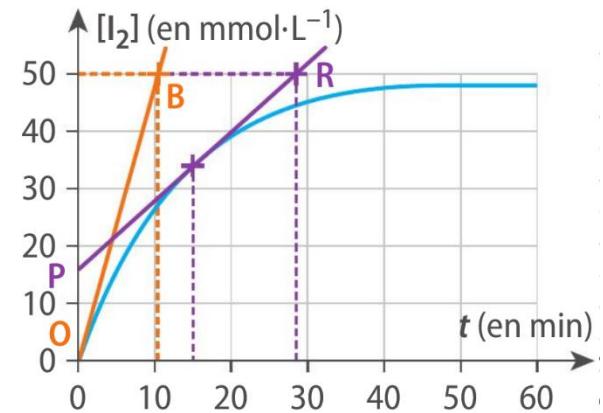
Courbe d'évolution de la concentration d'un réactif.

Exemple :

On construit la tangente à la courbe d'évolution de $[I_2]$ aux dates $t=0$ (en orange) et $t=15\text{ min}$ (en violet). On calcule le coefficient directeur en repérant deux points sur ces segments.

- À $t = 0$, la tangente passe par les points O (0 min, 0 mmol·L⁻¹) et B (10 min, 50 mmol·L⁻¹) donc $v_{A(I_2)}(0) = \frac{50 \times 10^{-3} - 0}{10 \times 60 - 0} = 8,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- À $t = 15 \text{ min}$, on procède de même (points P et R) d'où $v_{A(I_2)}(15 \text{ min}) = \frac{50 \times 10^{-3} - 17 \times 10^{-3}}{28 \times 60 - 0} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La vitesse volumique d'apparition décroît avec le temps, c'est cohérent avec la diminution de la concentration en réactifs.



Construction graphique des tangentes à la courbe d'évolution de $[I_2]$ en fonction du temps aux dates $t = 0$ et $t = 15 \text{ min}$.

4.2. Temps de demi-réaction

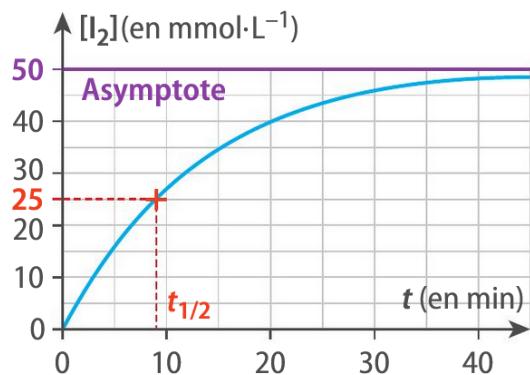
Définition :

Dans une transformation totale, le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, est la durée nécessaire pour consommer la moitié de la quantité de matière du réactif limitant initialement présent.

Remarques :

- Le temps de demi-réaction est la date à laquelle on a $[x(t)] = \frac{[x]_f}{2}$. Graphiquement, on trace une droite horizontale à cette valeur et $t_{1/2}$ est la date du point d'intersection entre la courbe et cette droite.
- On considère que l'état final d'un système est atteint au bout de **6 à 7 fois** le temps de demi-réaction. Ce dernier caractérise donc l'évolution temporelle du système chimique.

Exemples :



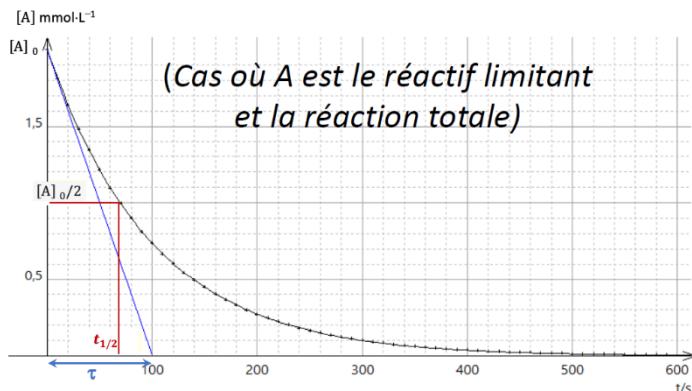
Détermination graphique du temps de demi-réaction.

On construit l'asymptote horizontale :
ici $[I_2]_f = 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On trace la droite horizontale

$$[I_2] = \frac{[I_2]_f}{2} : \text{ici } [I_2] = 25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Elle coupe la courbe en un point dont l'abscisse est $t_{1/2}$: ici $t_{1/2} = 8 \text{ min}$.



5. Loi de vitesse d'ordre 1

Soit une transformation chimique modélisée par la réaction chimique d'équation : $a A \rightarrow B + C$

La concentration du réactif A impliqué dans une transformation chimique suit **une loi de vitesse d'ordre 1 si sa vitesse de disparition évolue proportionnellement à sa concentration**.

v_d : vitesse de disparition du réactif A en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_d = k \cdot [A(t)]^1$	soit $-\frac{d[A](t)}{dt} = k \times [A](t)$
	\uparrow k : constante de vitesse en s^{-1}	\uparrow $[A]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- k est la constante de vitesse de la réaction qui ne dépend que de la température T .
- Ne pas confondre $k(T)$ constante de vitesse et $K(T)$ la constante d'équilibre. Ici la constante de vitesse est proportionnelle au coefficient stœchiométrique « a » du réactif $k = a \cdot k'$
- La résolution de l'équation différentielle montre que la concentration de A décroît exponentiellement :

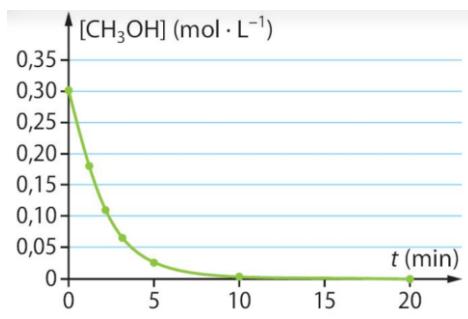
$$-\frac{d[A(t)]}{dt} = k[A(t)] \Rightarrow \frac{d[A(t)]}{dt} + kA[t] = 0 \quad \text{est une équation différentiel du 1er ordre du type } y'(t) + k.y(t) = 0$$

Ses racines sont : $[A(t)] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

Pour vérifier que la vitesse de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, trois méthodes sont possibles :

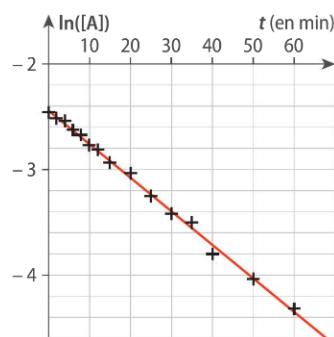
Méthode 1

Vérifier que l'évolution de la concentration en fonction du temps $[A](t)$ est modélisable par une fonction exponentielle.



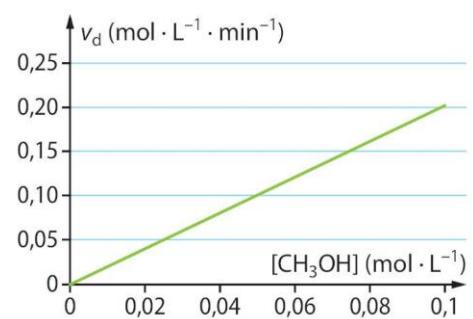
Méthode 2

Vérifier que :
 $\ln([A](t)) = f(t)$
est une fonction affine.



Méthode 3

Vérifier que la vitesse de disparition du réactif en fonction de sa concentration est une fonction linéaire.



La suite du cours ne fait pas partie de l'épreuve écrite du baccalauréat, en revanche, vous pouvez être interrogé au grand oral sur cette partie.

6. Modélisation microscopique

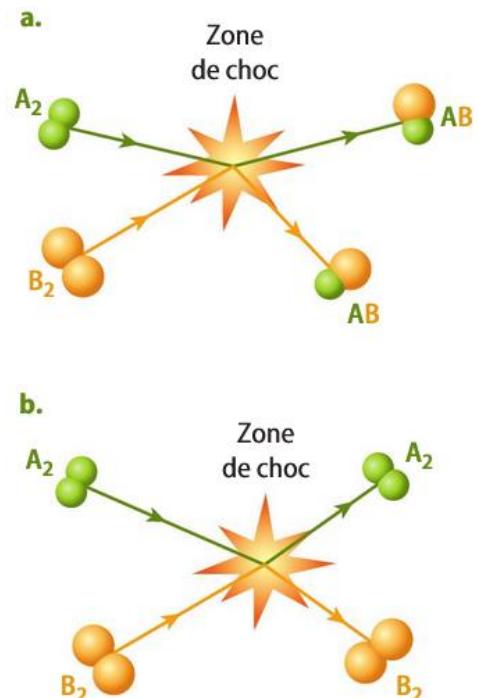
C'est l'étude microscopique qui permet d'expliquer la cinétique d'une réaction chimique ainsi que les facteurs qui l'influencent.

6.1. Mécanismes réactionnels

Lors d'une réaction chimique, deux entités doivent se rencontrer et réorganiser leurs atomes. Cela nécessite des **ruptures de liaisons** covalentes ou des arrachements d'électrons avant la **formation de nouvelles liaisons** ou la récupération d'électrons.

Exemple :

- La réaction $\text{A-A} + \text{B-B} = 2 \text{ A-B}$ nécessite la rupture d'une liaison **A-A** et d'une liaison **B-B** avant la formation de deux liaisons **A-B**.
- En modélisant la rencontre deux molécules **A-A** et **B-B** par un choc, il faut que la somme des énergies de liaison des deux molécules soit supérieure à la somme des énergies de liaison **A** et **B-B**.
- Après le choc, les atomes séparés se recombinent en formant deux molécules **A-B**. On dit que le **choc est efficace**.



Le choc entre les molécules est efficace dans le cas **a**, car il y a formation de nouvelles molécules **AB**, et inefficace dans le cas **b**.

Définitions :

Acte élémentaire :

Un **acte élémentaire** est une réaction se déroulant à l'échelle microscopique en une seule étape, modélisée par un choc efficace entre deux entités chimiques.

Mécanisme réactionnel :

Une réaction chimique complexe peut se décomposer en une succession d'actes élémentaires appelée **mécanisme réactionnel**.

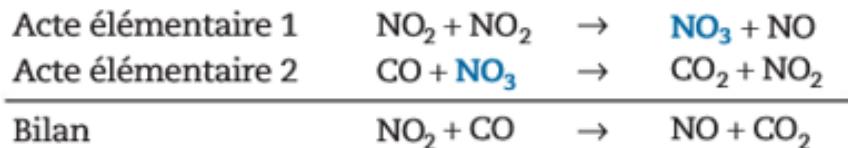
Ce dernier peut faire apparaître des intermédiaires réactionnels et/ou un catalyseur.

Intermédiaire réactionnel

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique très réactive qui est formée au cours d'un acte élémentaire et qui disparaît très rapidement lors d'un acte élémentaire postérieur. Sa durée de vie est en général très courte, de l'ordre de 10^{-9} s.

Exemple :

- La réaction d'oxydoréduction entre le dioxyde d'azote NO_2 et le monoxyde de carbone CO se décompose en deux actes élémentaires.

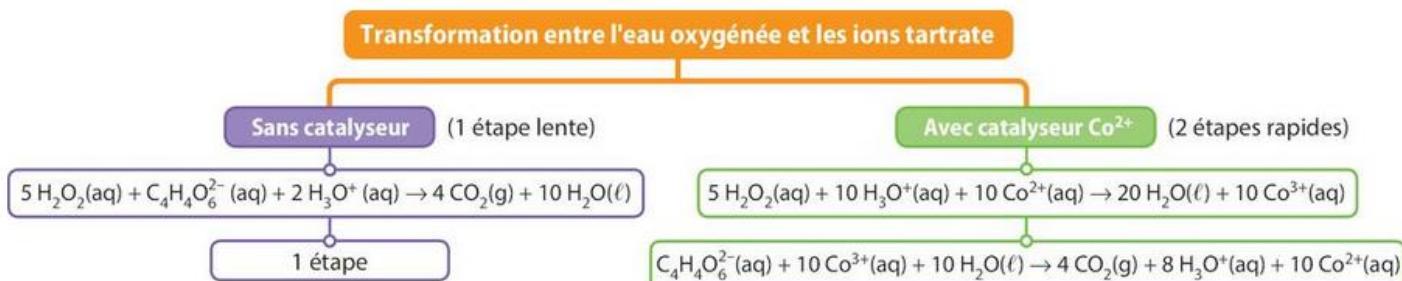


NO_3 est un intermédiaire réactionnel, il est absent dans le mélange initial, il est créé à l'acte 1 et il disparaît dans l'acte 2.

Catalyseur :

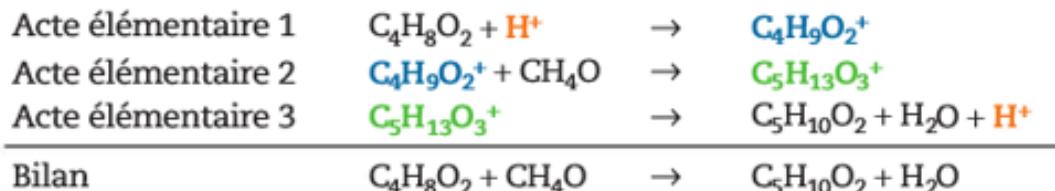
Un **catalyseur** est une entité chimique initialement présente dans le système, qui ne figure pas dans l'équation de la réaction et qui peut augmenter le nombre d'actes élémentaires et/ou créer des intermédiaires réactionnels.

Exemple :



Exemple avec catalyseur et intermédiaire réactionnel :

- La réaction d'estérification entre l'acide butanoïque $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et le méthanol CH_4O est catalysée par l'acide sulfurique. Son mécanisme réactionnel est le suivant.



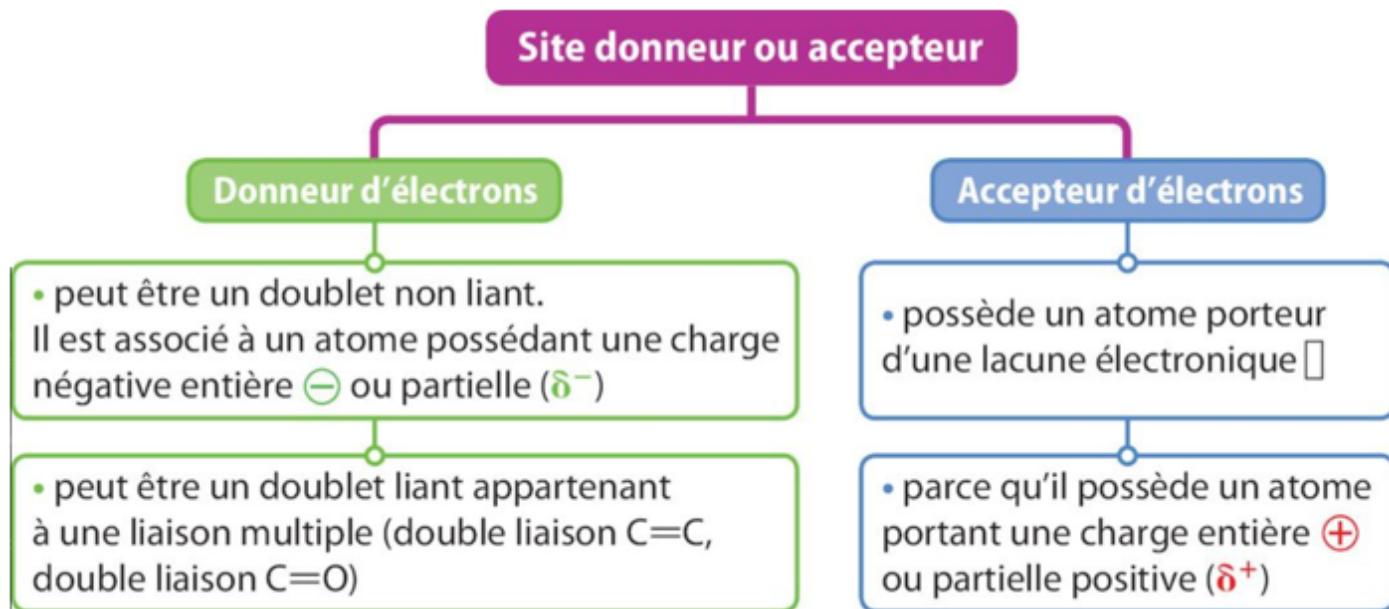
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^+$ et $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3^+$ sont des **intermédiaires réactionnels**, ils sont absents dans le mélange initial, apparaissent dans un acte et disparaissent dans un acte suivant.

H^+ est un **catalyseur**, il est présent dans le mélange initial, il disparaît dans l'acte 1 et est régénéré dans l'acte 3.

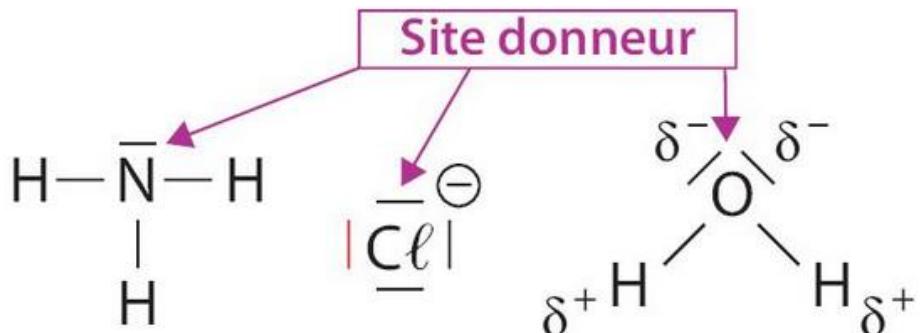
Les produits de l'estérification sont le butanoate de méthyle et l'eau.

6.2 Description des mécanismes : la flèche courbe

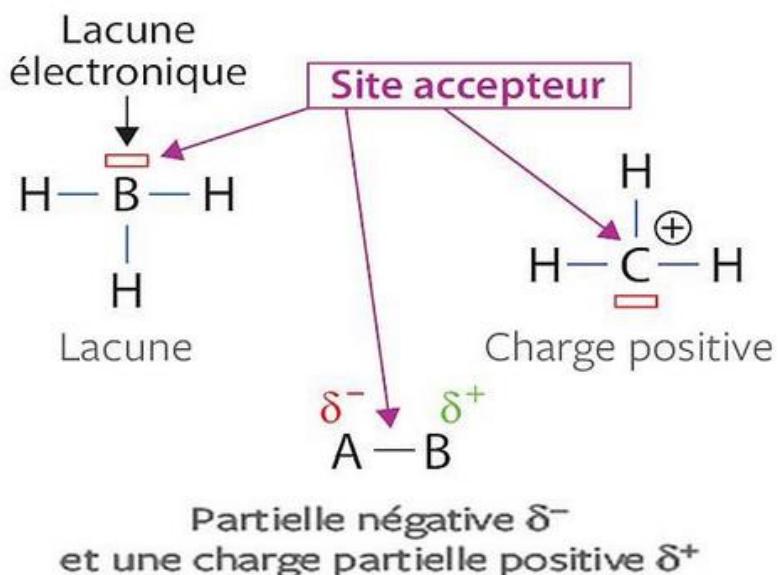
Une flèche courbe symbolise le déplacement d'un **doublet d'électrons** au cours d'un acte élémentaire. Elle part toujours d'un site donneur d'électrons possédant un doublet d'électrons vers un site accepteur d'électrons. Elle matérialise la **rupture et la formation des liaisons**.



Exemples



Exemples



Exemple de mécanisme réactionnel en formalisme de flèches courbes

EXEMPLE Mécanisme réactionnel de la réaction chimique modélisant la transformation chimique entre le 2-chloro-2-méthylpropane, communément appelé chlorure de tertiobutyle, $t\text{BuCl}$ et les ions hydroxydes :

Acte élémentaire	Mécanisme réactionnel associé et décrit à l'aide des flèches courbes
$t\text{Bu}-\text{Cl}(l) \rightarrow t\text{Bu}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	
$t\text{Bu}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow t\text{Bu}-\text{OH}(aq)$	

6.2. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques

