

Ch. 2 : Modélisation microscopique

1. Loi cinétique
2. Mécanisme réactionnel
3. Modification de la vitesse d'une réaction

1. Loi cinétique

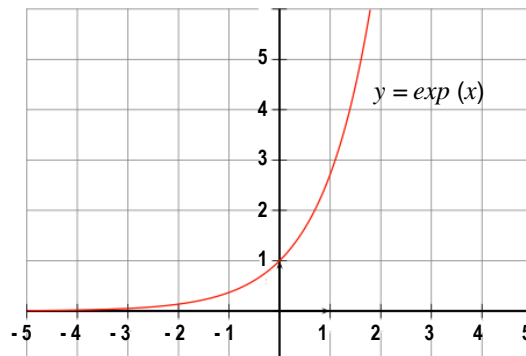
1.1. La fonction exponentielle

La fonction exponentielle notée \exp est souvent utilisée pour permettre de modéliser l'évolution temporelle de système physique ou chimique.

A retenir :

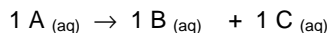
- $\exp(x) = e^x$
- $\lim_{x \rightarrow -\infty} e^x = 0$ et $e^0 = 1$
- $(e^{u(x)})' = u'(x) \times e^{u(x)}$
- La fonction réciproque $\exp(x)$ est la fonction logarithme népérien $\ln(x)$.
Donc : $e^{\ln(x)} = x$ et $\ln(e^x) = x$

La fonction exponentielle



1.2. Modélisation de la concentration

On considère la transformation chimique totale d'équation bilan :



A, B et C sont trois espèces chimiques quelconques.

L'évolution de la concentration de l'espèce A en fonction du temps est donnée ci-contre.

D'après le chapitre précédent, si l'on calcule à chaque instant la pente de la tangente à la courbe, et que l'on multiplie par -1 ces valeurs, on obtient alors à chaque date la vitesse volumique de disparition de l'espèce A.

(Ici, seules les pentes des tangentes aux dates $t = 0$ s, 2 s, 4 s, 7 s et 12 s ont été calculées).

On peut donc, en utilisant ces valeurs calculées, tracer l'allure de la vitesse volumique de disparition de l'espèce A.

On obtient le graphique ci-contre.

Les deux courbes ci-contre peuvent être modélisées mathématiquement à l'aide de la fonction exponentielle comme démontré plus tard.

A retenir :

La concentration d'un réactif impliqué dans une transformation chimique qui suit une loi de vitesse d'ordre 1 est donnée par la relation :

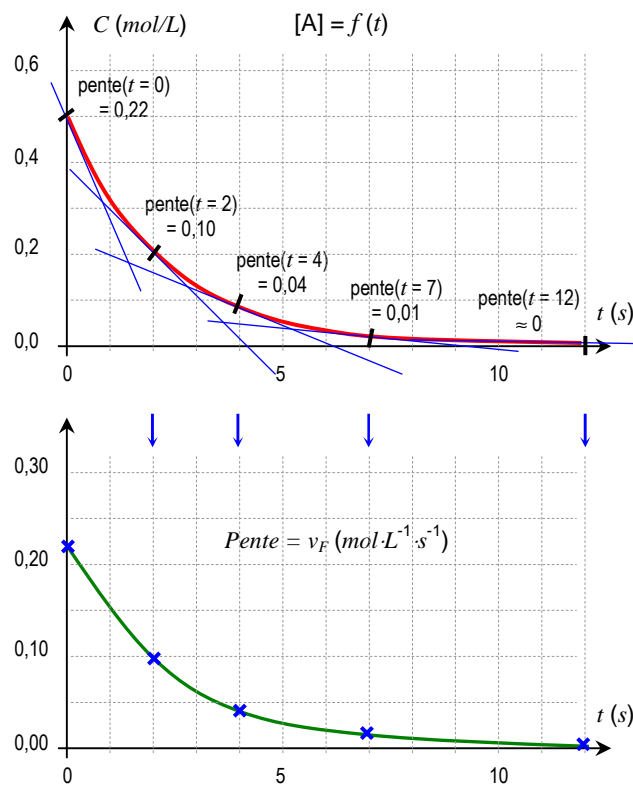
$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{avec : } \begin{cases} \bullet [A]_0 \text{ la concentration initiale de A} \\ \bullet k \text{ la constante de vitesse en } s^{-1} \end{cases}$$

Rmq : Toutes les réactions ne suivent pas forcément une loi de vitesse d'ordre 1. Certaines peuvent par exemple être d'ordre 0 (car modélisable par une fonction linéaire) comme dans le cas de la réaction de combustion de la cire d'une bougie ou encore dans le cas d'une électrolyse faite avec une intensité électrique constante.

Exercice 1 :

On considère le graphe $[A] = f(t)$ précédent.

1. A l'origine du temps ($t = 0$), que vaut la concentration initiale $[A]_0$?
2. A partir de la relation mathématique modélisant la concentration de l'espèce A en fonction du temps, montrer que $[A](t = 0) = [A]_0$.
3. En fin de réaction (lorsque la date t tend vers l'infini) déterminer graphiquement la valeur de la concentration finale $[A]_\infty$.
4. A partir de la relation mathématique modélisant la concentration de l'espèce A en fonction du temps, montrer que $[A](t \rightarrow \infty) = 0$.



1.3. Modélisation de la vitesse volumique

On reprend l'exemple de la réaction d'équation bilan $1 A_{(aq)} \rightarrow 1 B_{(aq)} + 1 C_{(aq)}$ qui suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Exercice 2 :

1. Sachant que l'on a toujours $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, calculer l'expression de $\frac{d[A](t)}{dt}$ en fonction de k , A_0 et t .
2. En déduire l'expression de la vitesse de disparition v_D de l'espèce A en fonction de k , A_0 et t .
3. Montrer alors que l'on peut alors écrire que : $v_D = k \times [A](t)$

A retenir :

Lors d'une transformation chimique qui suit une loi de vitesse d'ordre 1, la vitesse volumique de disparition d'un réactif A s'écrit :

$$v_D = k \times [A](t) \quad \text{avec } k \text{ la constante de vitesse en } s^{-1}$$

1.4. Vérification de l'ordre 1

Pour vérifier que, lors d'une réaction chimique, la vitesse de disparition d'un réactif suit bien une loi d'ordre 1, on peut procéder ainsi :

Méthode 1 :

Si l'on dispose uniquement de l'équation : $v_D = k \times [A](t)$

On sait que par définition : $v_D = -\frac{d[A](t)}{dt}$

On a donc par transitivité : $-\frac{d[A](t)}{dt} = k \times [A](t) \Leftrightarrow \frac{d[A](t)}{dt} + k \times [A](t) = 0$

Ceci est une équation du type $f'(x) + k \times f(x) = 0$ appelée équation différentielle d'ordre 1 et ayant pour solution : $f(x) = Cst \times e^{-kt}$

On en déduit donc que la solution de l'équation différentielle $\frac{d[A](t)}{dt} + k \times [A](t) = 0$ peut s'écrire : $[A](t) = Cst \times e^{-kt}$

Cette solution est bien une fonction exponentielle décroissante caractéristique d'une loi de vitesse d'ordre 1.

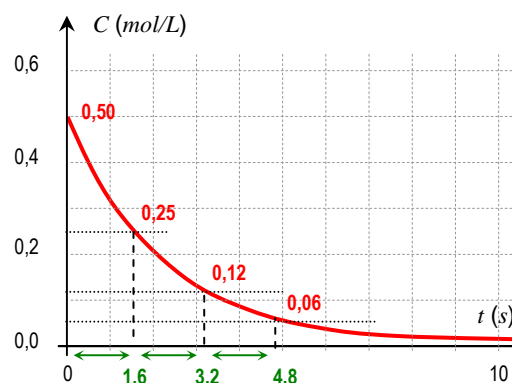
Méthode 2 :

Si l'on dispose d'un tableau donnant l'évolution de la concentration de l'espèce A en fonction du temps, on trace alors le graphe donnant $y = \ln([A])$. En effet, si l'évolution de la concentration du réactif suit bien une loi de vitesse d'ordre 1 et que l'on a donc $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, la fonction $y(t) = \ln([A])$ sera une droite car :

$$\begin{aligned} y(t) &= \ln([A]) \\ \Leftrightarrow y(t) &= \ln([A]_0 e^{-kt}) \\ \Leftrightarrow y(t) &= \ln([A]_0) + \ln(e^{-kt}) \quad \text{car } \ln(a \times b) = \ln(a) + \ln(b) \\ \Leftrightarrow y(t) &= Cst - k \cdot t \quad \text{car } \ln(e^{-kt}) = -kt \text{ et avec } Cst = \ln([A]_0) \\ \Leftrightarrow y(t) &= -k \cdot t + Cst \Rightarrow \text{fonction affine !} \end{aligned}$$

Méthode 3 :

Si l'on dispose du graphe donnant $[A] = f(t)$ comme ci-contre, on peut se contenter de montrer graphiquement que la concentration de A est divisée par 2 à intervalle de temps régulier (ici toutes les 1,6 s).

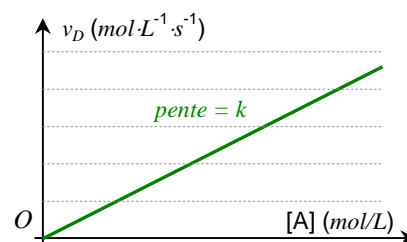


Méthode 4 :

Si les données de l'énoncé permettent de tracer la courbe $v_D = f([A])$, on doit alors obtenir une droite passant par l'origine (fonction linéaire) car, comme on l'a déjà démontré précédemment, dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1 on a toujours :

$$v_D = k \times [A](t)$$

c'est à dire une fonction linéaire avec une équation du type $y = a \times x$

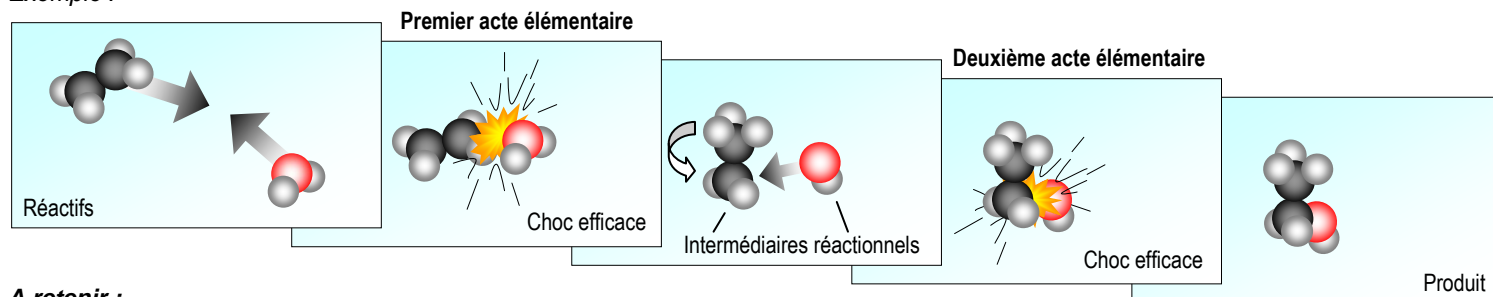


2. Mécanisme réactionnel

2.1. Principe

Lors d'une transformation chimique, il y a des déplacements d'atomes et d'électrons provoquant la formation et/ou la rupture de liaisons. L'ensemble de ces étapes s'appelle le mécanisme réactionnel.

Exemple :

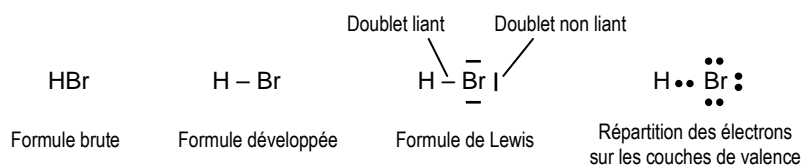


A retenir :

- Un **acte élémentaire** est une « vraie » réaction pour laquelle l'équation traduit une réalité à l'échelle moléculaire.
- Un **acte élémentaire** est le résultat d'un **choc efficace** entre deux espèces chimiques et qui crée ou brise une ou plusieurs liaisons chimiques.
- Un **choc efficace** est un choc entre deux molécules qui conduit à une modification. La plupart des chocs entre molécules lors même d'une réaction chimique sont infructueux. Un choc a environ une chance sur 10 milliards d'être un choc efficace.
- Un **intermédiaire réactionnel** est une **espèce chimique très réactive formée à la suite d'un acte élémentaire** et qui disparaît lors d'un acte élémentaire postérieur. Sa durée de vie dans le milieu réactionnel est généralement très courte (de l'ordre de la nanoseconde).

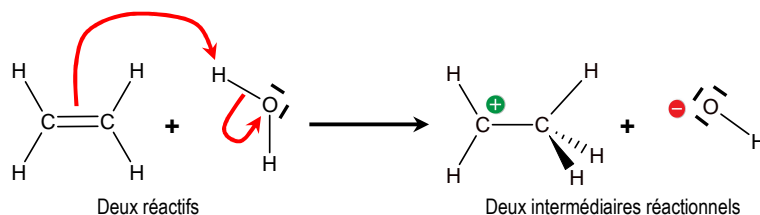
2.2. Formalisme et mécanisme

Rappel : Dans la formule de Lewis d'une molécule, les tirets représentent un doublet d'électrons.



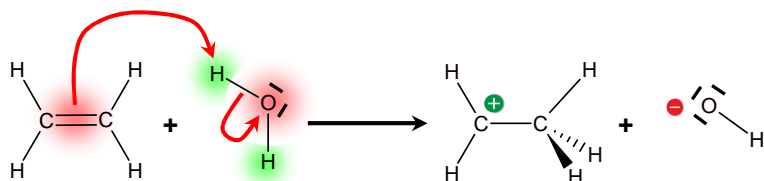
Lors du premier acte élémentaire, il se forme deux intermédiaires réactionnels.

Lors des actes élémentaires que subissent les réactifs lors d'une réaction, le mouvement d'un doublet d'électrons traduisant la formation ou la rupture d'une liaison chimique est représenté par une flèche courbe.



La raison de ces transferts d'électrons est liée aux forces électrostatiques entre atomes.

Dans une molécule, un endroit riche en électrons appelé **site donneur** attaque un endroit d'une autre molécule pauvre en électrons et appelé **site accepteur**.



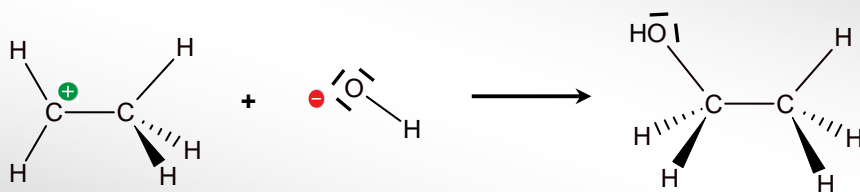
Un **site donneur** est typiquement :

- un atome possédant un ou plusieurs doublets non liants
- un atome possédant une charge négative totale ou partielle
- l'emplacement d'une liaison double ou triple.

Un **site accepteur** est typiquement un atome possédant une charge positive totale ou partielle.

Exercice 3 :

- Compléter l'équation bilan ci-dessous en ajoutant la ou les flèches matérialisant le deuxième acte élémentaire du mécanisme réactionnel de la réaction entre de l'éthène (ou éthylène) et de l'eau.



- Nommer la molécule finale produite par cette réaction et calculer sa masse molaire.

3. Modification de la vitesse d'une réaction

3.1. Facteurs cinétiques

Pour qu'il y ait une réaction, les entités doivent s'entrechoquer. Comme peu de chocs conduisent réellement à une transformation (les chocs efficaces sont en proportions très faibles), une façon simple d'augmenter le rythme des transformations est d'augmenter la quantité de chocs (efficaces ou non) en augmentant l'agitation thermique du milieu réactionnel, c'est-à-dire en chauffant.

Augmenter la concentration des réactifs amène logiquement ces derniers à se rencontrer plus souvent dans leur mouvement aléatoire au sein du solvant appelé **mouvement brownien**. Les chocs étant alors aussi plus violents, la proportion de chocs efficaces augmente.

A retenir :

- Chauffer la matière, c'est augmenter l'agitation des atomes et molécules qui la constituent. On parle d'**agitation thermique**.
- Plus l'agitation thermique est importante, plus il y a de chocs entre molécules par unité de temps.
- Plus la vitesse des molécules lors d'un choc est grande, plus la probabilité que ce choc soit efficace est grande.
- Plus la concentration des réactifs est importante, plus ces derniers ont de chances d'avoir des chocs et donc des chocs efficaces.

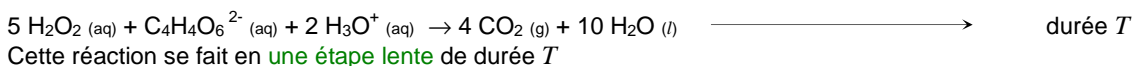
3.2. Catalyseurs

A retenir :

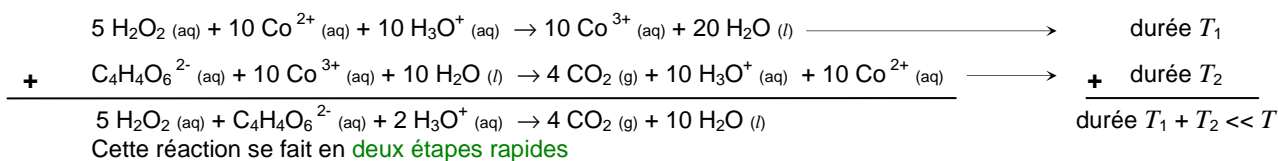
L'ajout d'un catalyseur dans un milieu réactionnel modifie le mécanisme réactionnel.

Exemple : Réaction de l'eau oxygénée H_2O_2 avec l'ion tartrate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

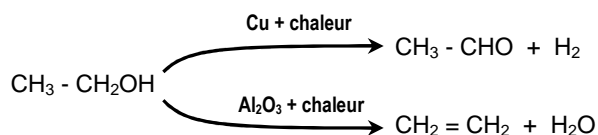
Sans catalyseur :



Avec l'ion cobalt Co^{2+} comme catalyseur :



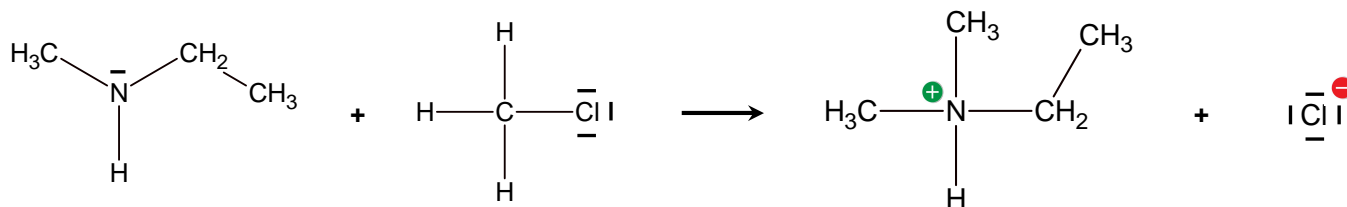
Rmq : Lorsqu'à partir d'un milieu réactionnel de départ, plusieurs évolutions sont possibles, un catalyseur donné, en modifiant le mécanisme réactionnel, peut favoriser une évolution plutôt qu'une autre. On parle alors de **sélectivité du catalyseur**.



Exercice 4 :

On fait réagir de la N-méthyléthylamine avec du chlorométhane. Cette transformation fait apparaître plusieurs actes élémentaires.

1. Matérialiser comme il se doit le mécanisme réactionnel du premier acte ci-dessous :



2. Montrer qu'un autre choc efficace aurait pu faire réagir les deux molécules différemment.

3. Compléter le mécanisme réactionnel de l'acte suivant qui conduit aux produits finaux de la réaction.

