

# Cinétique chimique

La cinétique chimique, qui a fait l'objet d'une présentation en classe de terminale S, est l'étude de la réaction chimique envisagée sous son aspect dynamique. Cette perspective contraste avec celle adoptée par la thermodynamique chimique pour laquelle l'intérêt se concentre sur les états du système examiné, état initial, état final. Si la thermodynamique permet de prédire l'évolution d'un système chimique dans les conditions considérées, elle ne permet de déterminer ni la vitesse de transformation du système, ni le chemin par lequel cette transformation s'effectue ; les différentes modalités de l'évolution du système d'un état vers un autre sortent du champ de la thermodynamique. Ainsi le temps, qui ne constitue pas une variable essentielle en thermodynamique classique, est la variable fondamentale de la cinétique chimique.

L'intérêt de la cinétique chimique est double. En premier lieu, la cinétique présente un intérêt pratique immédiat. La connaissance des équations d'évolution temporelle d'un système chimique permet de prévoir la durée nécessaire à sa transformation dans des conditions données, ce qui constitue un objectif important au laboratoire et dans l'industrie chimique. En second lieu, la cinétique constitue pour le chimiste l'une des méthodes les plus générales pour obtenir des informations sur les mécanismes de la transformation d'un système chimique dans le cadre du modèle de la réaction chimique (cet aspect de la cinétique n'est abordé que dans une analyse de documents).

## 1 Concepts fondamentaux de la cinétique chimique

La cinétique chimique est ici envisagée phénoménologiquement, c'est-à-dire par l'examen méthodique des phénomènes perceptibles pour l'observateur, préalablement à toute interprétation (cette interprétation des phénomènes n'est pas examinée dans le programme de MPSI).

### 1.1 Système considéré

Beaucoup de systèmes chimiques peuvent donner lieu à des études cinétiques, mais il est raisonnable de commencer par l'étude de systèmes simples ; c'est la raison pour laquelle les systèmes examinés par la suite seront tous considérés comme :

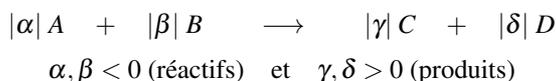
- **fermés**, sans échange de matière avec l'extérieur ;
- **isothermes**, à température constante ;
- **homogènes**, constitués d'une seule phase.

Ces simplifications excluent l'étude de réactions chimiques dans des systèmes tels que les objets biologiques ou les réacteurs industriels, lesquels sont le plus souvent polyphasés, non

isothermes et le siège de flux de matière avec l'extérieur.

## 1.2 Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif

Soit une réaction chimique au cours de laquelle les réactifs  $A, B$  sont transformés en produits  $C, D$  :



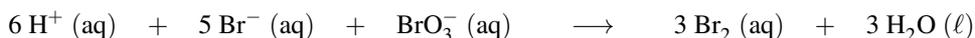
Soient  $n_A, n_B, n_C, n_D$ , les quantités de matière des espèces chimiques de cette réaction. Une première définition de la vitesse de formation des produits est :

$$v_C = \frac{dn_C}{dt} \quad ; \quad v_D = \frac{dn_D}{dt} \quad ; \quad v_P = \frac{dn_{Produit}}{dt}$$

dans laquelle  $t$  est la variable temps. La vitesse de disparition des réactifs est définie de façon similaire :

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} \quad ; \quad v_B = -\frac{dn_B}{dt} \quad ; \quad v_R = -\frac{dn_{Réactif}}{dt}.$$

Le signe moins correspond à une évolution qui tend à faire disparaître les réactifs  $A$  et  $B$ . Ces vitesses d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif ont la dimension d'une quantité de matière par unité de temps et sont exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  (S.I.) ou toute autre unité pour la variable temporelle ( $\text{min}^{-1}$  par exemple). Cette première définition de la vitesse présente le défaut de conduire à plusieurs vitesses pour une même réaction chimique, au plus une par réactif et par produit. Ainsi dans le cas de la réaction :



en se limitant aux espèces bromées, il existe trois vitesses différentes :

- vitesse de disparition des ions bromure :  $-\frac{dn_{\text{Br}^-}}{dt}$  ;
- vitesse de disparition des ions bromate :  $-\frac{dn_{\text{BrO}_3^-}}{dt}$  ;
- vitesse d'apparition du dibrome :  $\frac{dn_{\text{Br}_2}}{dt}$ .

Pour remédier à cet inconvénient, les définitions précédentes sont corrigées par les nombres stœchiométriques des réactifs et des produits. Il est alors possible de relier toutes les vitesses de réaction de formation des produits ou de disparition des réactifs par la formule générale :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

$\nu_i$  étant le nombre stœchiométrique algébrique du composé  $n_i$  considéré (il est pris positif pour un produit et négatif pour un réactif).  $v$  est appelée **vitesse extensive de la réaction**, et compte tenu de la convention précédente sur les nombres stœchiométriques, elle est positive pour une évolution de la gauche vers la droite (des réactifs vers les produits) et négative de la droite vers la gauche.

Appliquée à la réaction des ions bromure sur les ions bromate, cela conduit à l'expression :

$$v = -\frac{1}{5} \frac{dn_{\text{Br}^-}}{dt} = -\frac{dn_{\text{BrO}_3^-}}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dn_{\text{Br}_2}}{dt}.$$

### 1.3 Vitesse de réaction

Néanmoins l'emploi de la quantité de matière a pour conséquence une expression de la vitesse qui rend malaisée la comparaison de systèmes similaires. Ainsi en appliquant la définition précédente à la réaction de iodation du chloroéthane :



dans des conditions identiques, la réaction effectuée sur 1 mol de chloroéthane et celle effectuée sur 0,01 mol conduisent à des valeurs de vitesses de réaction différentes.

C'est la raison pour laquelle les définitions précédentes sont peu employées et remplacées le plus souvent par une autre définition dans laquelle la quantité de matière est rapportée au volume du système :

$$v = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right).$$

Enfin, la variation de la quantité de matière  $dn_i$  d'un réactif ou d'un produit peut être rapportée à la grandeur avancement de la réaction  $d\xi$ , exprimée en mole. Pour la réaction :



$$\alpha, \beta < 0 \text{ (réactifs)} \quad \text{et} \quad \gamma, \delta > 0 \text{ (produits)}$$

Le tableau d'avancement est :

à l'instant initial	$n_A^o$	$n_B^o$	$n_C^o$	$n_D^o$
à l'instant $t$	$n_A^o + \alpha\xi$	$n_B^o + \beta\xi$	$n_C^o + \gamma\xi$	$n_D^o + \delta\xi$

avec  $n_A^o, n_B^o, n_C^o, n_D^o$  les quantités de matière de  $A, B, C, D$  introduites à l'instant  $t = 0$  et  $\xi(t)$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ . La définition générale de la vitesse de réaction est :

#### Définition

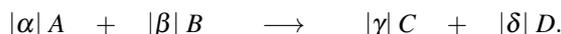
Pour une réaction chimique dont la stœchiométrie est indépendante du temps, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}.$$



Pour les réactions chimiques en solution, la transformation à une température fixée s'effectue à volume quasiment constant. Dans cette situation fréquemment rencontrée, les quantités de matière (grandeurs extensives) peuvent être remplacées par les concentrations (grandeurs intensives). L'expression de la vitesse de réaction est alors la dérivée de la concentration par rapport au temps.

Pour la réaction :



L'expression de la vitesse (notée  $r$ ) (la lettre  $r$  doit être utilisée pour désigner la vitesse correspondant à une variation de la concentration d'une espèce chimique en fonction du temps. L'usage de la lettre  $v$ , encore très répandu, est à éviter) est :

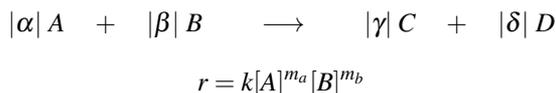
$$r = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}.$$

## 1.4 Équation empirique de vitesse, notion d'ordre

### Ordre vis-à-vis d'un réactif

#### Définition

Pour certaines réactions chimiques, à température constante, la vitesse de la réaction peut s'écrire sous forme d'un monôme des concentrations des réactifs :



dans laquelle  $k$  est la constante de vitesse de la réaction et ne dépend que de la température et du milieu. Lorsque cette relation est vérifiée, la réaction admet des ordres partiels et un ordre global.

$m_a$ ,  $m_b$  sont des coefficients déterminés expérimentalement qui peuvent prendre des valeurs négatives, positives ou nulles, entières ou non. Ces exposants  $m_a$ ,  $m_b$  sont appelés **ordres partiels par rapport au réactif**, la somme  $m = m_a + m_b$  est l'**ordre global de la réaction**.



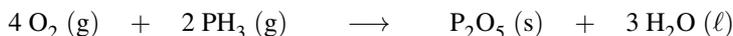
Il n'existe *a priori* aucune relation entre ces exposants  $m_a$ ,  $m_b$  et les nombres stœchiométriques  $\alpha$ ,  $\beta$  de la réaction étudiée.

Dans la réaction du dioxyde d'azote sur le monoxyde de carbone :



la loi de vitesse déterminée expérimentalement est  $r = k[\text{NO}_2]^2$  ; la réaction est d'ordre deux par rapport au dioxyde d'azote et d'ordre zéro par rapport au monoxyde de carbone (celui-ci n'apparaît pas dans l'expression de la loi de vitesse).

Dans la réaction du dioxygène ( $\text{O}_2$ ) sur la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) :



la loi de vitesse déterminée expérimentalement est :  $r = k[\text{PH}_3][\text{O}_2]^{1/2}$  ; la réaction est d'ordre  $\frac{1}{2}$  par rapport au dioxygène et d'ordre un par rapport à la phosphine.

La constante de vitesse  $k$  est une grandeur dimensionnée positive : sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction.

Ordre global	0	1	2	$n$
Unité de $k$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{(1-n)}\cdot\text{L}^{(n-1)}\cdot\text{s}^{-1}$

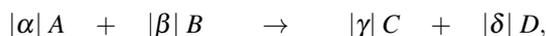
Toutes les réactions chimiques ne possèdent pas une loi de vitesse du type  $r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$ . Il existe beaucoup de réactions sans ordre dont la loi de vitesse déterminée expérimentalement prend des formes variées. La réaction chimique de formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome en phase gazeuse :



a pour loi de vitesse empirique :

$$r = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{[\text{HBr}]}{m[\text{Br}_2]}}$$

Il existe enfin des cas où d'autres espèces interviennent dans la loi de vitesse, c'est le cas de réactions catalysées ou inhibées par une espèce chimique  $E$ . Ainsi, pour la réaction :



si une espèce chimique qui ne se trouve pas dans l'équation-bilan possède une influence sur la loi de vitesse, celle-ci devient :

$$r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}[E]^{m_e}.$$

Dans cette équation,  $E$  est le catalyseur de la réaction et son ordre partiel est  $m_e$ .

### Ordre initial et ordre courant

L'ordre d'une réaction chimique qui possède une loi de vitesse du type  $r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$  est constant durant toute la réaction. Il arrive cependant que des réactions sans ordre possèdent

un ordre pendant une durée limitée de la transformation. Ainsi dans la réaction de formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome en phase gazeuse,



lorsque l'avancement est faible, la concentration en bromure d'hydrogène est très réduite. Au voisinage de  $t = 0$ , la loi de vitesse se simplifie et prend la forme  $r = k_{app} \cdot [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$ . On parle dans ce cas d'**ordre initial**.

L'existence d'un **ordre courant** est une autre situation possible pour les réactions sans ordre. La réaction ne conserve une même loi de vitesse que durant la plus grande partie du processus, mais cet ordre est différent de celui trouvé au voisinage de  $t = 0$ .

Par exemple, la pyrolyse de l'acétaldéhyde en phase gazeuse pour donner du méthane et du monoxyde de carbone :



possède un ordre global initial de 3/2 et un ordre global courant de 2.



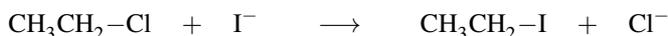
En règle générale, un ordre courant différent de l'ordre initial correspond à une réaction chimique complexe, soit parce qu'un ou des produits de la réaction ont un effet sur la loi de vitesse (cas de l'autocatalyse ou de l'autoinhibition), soit parce que le processus de la transformation fait intervenir une séquence de réactions

## 1.5 Types de réactions chimiques

L'attribution ou non d'un ordre à une réaction chimique, l'existence d'ordres variés et la diversité des lois de vitesse ont conduit les chimistes à distinguer différents types de réactions chimiques ; deux catégories sont examinées : les **réactions simples** et les **réactions composées**.

Dans certaines réactions chimiques la transformation des réactifs en produits s'effectue directement, c'est-à-dire en une seule opération ou un seul acte chimique ; on parle alors de **réaction simple**. Dans ces réactions simples il y a correspondance entre le niveau de description macroscopique de la transformation chimique (l'équation-bilan) et le niveau microscopique (l'acte élémentaire chimique).

*Exemple* : la réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre (SN<sub>2</sub>)



Cependant, la plupart des réactions chimiques sont des **réactions composées** (encore appelées **complexes**) ; elles résultent de l'accomplissement au niveau microscopique de plusieurs **réactions simples** de façon concomitante ou séquentielle. Ces réactions possèdent en général des lois de vitesse complexes, leur étude sort du cadre de ce cours. L'activité documentaire en fin de chapitre présente quelques aspects de ces réactions complexes et des mécanismes réactionnels qui leur sont associés.

## 2 Méthodes expérimentales

La détermination des vitesses de réaction s'effectue en mesurant l'évolution de la concentration d'une ou de plusieurs espèces chimiques en fonction du temps. Les procédés analytiques permettant la mesure des concentrations sont divisés en deux grandes catégories : les procédés physiques et les procédés chimiques.

Une caractéristique essentielle et commune aux méthodes employées est qu'elles doivent être rapides comparée à la vitesse de la réaction suivie. D'autre part, comme nous le verrons plus loin la vitesse d'une réaction chimique dépendant fréquemment de la température, il est essentiel d'effectuer les mesures cinétiques à une température fixe ; cette contrainte sur la température est d'autant plus importante pour la précision de la mesure que la grandeur physique suivie dépend elle-même de la température (par exemple en conductimétrie) et que la réaction chimique elle-même produit des effets thermiques sur le milieu.

### 2.1 Méthodes physiques et chimiques en cinétique

#### Méthodes physiques

Les méthodes physiques d'analyse correspondent à l'observation d'une propriété physique du mélange réactionnel qui varie au cours de la réaction. Théoriquement toute propriété observable du système étudié qui dépend de sa composition peut être utilisée pour déterminer la vitesse d'une réaction. En pratique les variables physiques les plus employées sont :

1. les mesures de pression (manométrie) ;
2. les mesures de volume (dilatométrie) ;
3. les mesures électriques (conductimétrie, potentiométrie) ;
4. les mesures optiques (spectrophotométrie, réfractométrie).

En général, les méthodes physiques présentent sur les méthodes chimiques l'avantage de la simplicité et de la rapidité de la mesure, ce qui permet de collecter plus de données dans le même temps et de parvenir souvent à une automatisation de la collecte des données. D'autre part ce type de mesure peut souvent être effectué directement dans le milieu réactionnel et laisse le système étudié inchangé.

Les méthodes physiques présentent cependant des limites :

1. elles ne permettent pas d'accéder directement à la concentration absolue des réactifs et des produits, celle-ci ne peut être obtenue qu'au moyen d'un étalonnage ;
2. elles peuvent donner lieu à d'importantes erreurs si des réactions parasites conduisent à des produits possédant une grandeur physique susceptible de perturber la mesure ; ainsi dans un suivi spectrophotométrique d'une réaction chimique, la présence d'un sous-produit possédant un coefficient d'absorption molaire très élevé par rapport à celui des réactifs ou des produits peut induire une importante erreur sur la contribution du réactif ou du produit à l'absorbance de la solution.

### Méthodes chimiques : nécessité de la trempe

L'analyse chimique correspond à une détermination directe de la concentration de l'espèce au moyen d'une technique volumétrique ou gravimétrique. L'intérêt des méthodes chimiques est qu'elles permettent d'atteindre une valeur absolue de la concentration. Les méthodes chimiques de détermination de la concentration sont par exemple :

1. les dosages acido-basiques ;
2. les dosages d'oxydo-réduction ;
3. les dosages par complexation ;
4. les dosages par précipitation.

Ces méthodes nécessitent le prélèvement d'échantillons à des intervalles de temps déterminés, ce qui est une source d'erreur. D'autre part, à la différence des méthodes physiques comme la spectrophotométrie ou la conductimétrie pour lesquelles le temps nécessaire à la mesure est généralement court (inférieur à une seconde avec les appareils actuels), les méthodes chimiques imposent à l'expérimentateur un délai plus long entre l'opération de prélèvement et la fin du dosage.

Dans le cas d'une réaction rapide (la rapidité d'une réaction chimique relativement à une méthode de mesure s'apprécie en examinant l'effet sur le cours de la réaction de la durée nécessaire à la réalisation de la mesure. Par exemple si la réalisation du dosage nécessite 10 minutes et que, durant ce temps, les concentrations des espèces chimiques ont évolué d'une valeur inférieure à l'incertitude sur la méthode de mesure, la réaction est considérée comme lente devant la méthode employée), ces contraintes du dosage chimique peuvent conduire à d'importantes erreurs si la quantité de réactif continue de varier durant les opérations de prélèvement et de mesure.

Une autre cause d'erreur est liée à la sélectivité des dosages employés : la précision sur la valeur de la concentration d'une espèce chimique dans un mélange dépend de la sélectivité de la réaction de dosage ; cette précision est d'autant plus élevée que la réaction de dosage est plus sélective.

Afin de réduire les causes d'erreur, plusieurs méthodes permettant d'arrêter la réaction chimique (ou de la ralentir très fortement) sont utilisées. Elles sont rassemblées sous le terme générique de **trempe chimique**. Les plus employées sont :

- la **dilution**

La vitesse d'une réaction chimique étant une fonction croissante de la concentration en réactif, la dilution de l'échantillon prélevé aura pour effet un ralentissement de la réaction. Cette méthode est particulièrement efficace dans le cas d'une réaction du deuxième ordre (ordre global de la réaction égal à deux) ;

- le **refroidissement**

La vitesse de la plupart des réactions chimiques croît avec la température ; un refroidissement important et rapide de l'échantillon prélevé permettra de ralentir la vitesse de la réaction chimique. Cette méthode est particulièrement employée dans le cas de réactions réalisées avec chauffage. Par exemple un suivi cinétique effectué à 100 °C pourra être réalisé en prélevant

à intervalles réguliers un échantillon placé immédiatement à 0 °C, la diminution de la température qui s'ensuit aura pour effet d'arrêter presque complètement la réaction chimique ;

- la **disparition d'un réactif ou d'un catalyseur**

Cette méthode peut être employée si la vitesse de la réaction chimique de destruction d'un réactif est très rapide devant celle de la réaction étudiée (cas des réactions acido-basiques) et si la réaction de destruction est sans effet sur le réactif ou le produit à doser. Par exemple une réaction qui fait intervenir un acide peut être arrêtée ou ralentie très fortement en modifiant le pH du milieu. La variation du pH est obtenue presque instantanément au moyen de l'ajout d'un tampon (solution fixant la valeur du pH du milieu).

### Exercice résolu

#### Comparaison de deux trempes

La cinétique de deux réactions chimiques, l'une du premier ordre, l'autre du deuxième ordre, est suivie au moyen d'une méthode d'analyse chimique précédée d'une trempe par dilution. Pour une réaction de quel ordre la dilution est-elle la plus efficace ?

*Réponse :*

Dans le cas d'une réaction du premier ordre, la loi de vitesse est du type :  $r = k[A]$ . Dans le cas d'une réaction du deuxième ordre, la loi de vitesse est du type :  $r = k[A][B]$ .

En effectuant une trempe par dilution, la concentration en réactif au moment de la trempe est divisée par  $d$ , le facteur de dilution. Les lois de vitesse deviennent alors :

$$\text{pour le premier ordre : } r' = k \frac{[A]}{d} \quad \text{pour le deuxième ordre : } r' = k \frac{[A][B]}{d^2}.$$

Une même dilution  $d$  appliquée à une réaction du premier ordre divise la vitesse de la réaction par un facteur  $d$ , alors que dans le cas d'une réaction du deuxième ordre, la vitesse est divisée par  $d^2$ , ce qui rend le processus de trempe plus efficace dans ce dernier cas.

## 2.2 Exemples de méthodes physiques

Pour que la grandeur physique examinée puisse être reliée à l'avancement de la réaction étudiée, elle doit différer de façon appréciable en passant du réactif au produit et varier de manière simple avec la concentration des espèces (idéalement de manière linéaire). Ceci impose souvent de travailler dans des conditions définies afin de se situer dans le domaine de variation linéaire des grandeurs étudiées. En général le domaine de concentration dans lequel il est possible de travailler se révèle assez réduit mais suffisant pour la plupart des études cinétiques en solution.

### Spectrophotométrie

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible est une technique très employée en analyse physico-chimique. Certaines molécules ou ions sont capables d'absorber le rayonnement ultra-violet ( $\lambda < 400$  nm) ou visible ( $400 < \lambda < 800$  nm) ; ainsi la cinétique de la réaction des ions iodure ( $I^-$  incolore) avec le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  incolore)

peut être suivie en examinant l'apparition des ions  $I_3^-$  (brun) dans la solution. Différentes situations permettent l'emploi de la spectrophotométrie en cinétique chimique :

- un réactif (ou un produit) présente un spectre d'absorption UV-visible alors que le produit (ou le réactif) n'absorbe pas. Ainsi, il est possible de suivre une réaction telle que celle du dibrome sur le dihydrogène grâce à l'absorption de la lumière visible par le dibrome ;
- réactifs et produits présentent des maxima dans leurs spectres d'absorption ; dans ce cas il est nécessaire de connaître les coefficients d'absorptivité molaire des espèces en présence et de procéder à un étalonnage pour effectuer des mesures cinétiques.

L'absorption de la lumière par une solution est régie par la loi de BEER-LAMBERT dans le cas de centres absorbants indépendants :

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

dans laquelle  $I_0$  est l'intensité lumineuse du faisceau incident et  $I$ , l'intensité lumineuse du faisceau après son passage dans la solution (l'intensité lumineuse correspond à un flux d'énergie lumineuse, c'est-à-dire à la quantité d'énergie traversant une surface unité par unité de temps, elle s'exprime en  $W \cdot m^{-2}$  (S.I.),  $\varepsilon$  le coefficient d'absorptivité molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\varepsilon$  dépend également de la nature de la substance étudiée, de la nature du solvant et dans une moindre mesure, de la température),  $c$  la concentration de l'espèce en solution et  $\ell$  la longueur de la cuve traversée par le faisceau (en général 1 cm).

La linéarité de cette loi est vérifiée pour les solutions diluées en présence d'une radiation monochromatique. Les mesures sont réalisées au moyen d'un spectrophotomètre à un ou deux faisceaux. Le système à deux faisceaux (figure 4.1) permet des mesures plus précises par comparaison directe de la solution à étudier et d'une solution de référence.

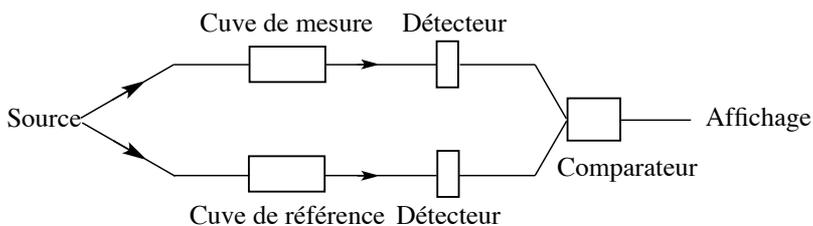


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre à deux faisceaux



Les mesures d'absorption sont effectuées aux valeurs de  $\lambda_{max}$  (longueur d'onde du maximum d'absorption du rayonnement par l'espèce chimique) afin d'**augmenter la sensibilité** de la méthode et de **diminuer l'incertitude** sur la mesure.

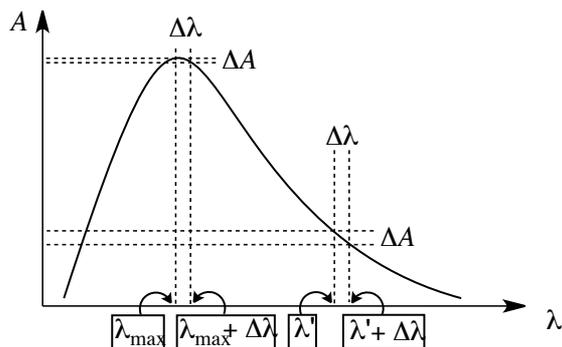


FIGURE 4.2 – Comparaison de l'incertitude sur la mesure d'une absorbance pour  $\lambda_{max}$  et  $\lambda'$

La figure 4.2 montre que pour une même incertitude sur la valeur de  $\lambda$ , l'incertitude sur l'absorbance est minimale si la mesure est effectuée à  $\lambda_{max}$ .

*Exemple* : la formation de bromure d'hydrogène à partir de dihydrogène et de dibrome en phase gazeuse peut être suivie par spectrophotométrie en mesurant la disparition du dibrome (de couleur orange) au cours du temps.

### Conductimétrie

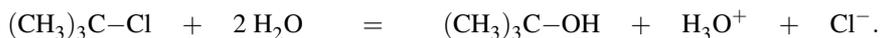
Si la réaction étudiée met en jeu des ions, soit en tant que réactifs, soit en tant que produits, le suivi de l'avancement au cours du temps peut s'effectuer au moyen d'une méthode conductimétrique. Ici encore il est indispensable d'effectuer les mesures dans des conditions où sont vérifiées l'**additivité** des conductivités des ions et la **linéarité** de la relation entre concentration et conductivité, ce qui restreint les mesures à un domaine limité de variation des concentrations (en général un facteur 10).

La conductivité de la solution  $\sigma$  est liée à la conductivité ionique molaire  $\lambda_i$  des ions présents dans la solution en concentration  $c_i$  par la relation (cf chapitre 5 *Forces intermoléculaires*) :

$$\sigma = \sum_i c_i \cdot \lambda_i.$$

L'emploi de la conductimétrie suppose un contrôle très précis de la température du milieu en raison de la variation de  $\lambda_i$  en fonction de la température ; l'emploi d'un solvant possédant une forte constante diélectrique est également nécessaire afin de conserver une proportionnalité entre la conductance du milieu et la concentration des espèces présentes.

*Exemple* : l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un mélange eau/acétone peut être suivie par conductimétrie.



La conductivité de la solution croît au cours du temps car il y a production d'ions chlorure et oxonium.

### 3 Analyse des résultats expérimentaux

La loi de vitesse d'une réaction chimique est rarement accessible directement. Le chimiste détermine la concentration d'une espèce (réactif ou produit) à différentes valeurs du temps et le résultat se présente dans le cas d'un réactif le plus souvent sous la forme d'une courbe (figure 4.3).

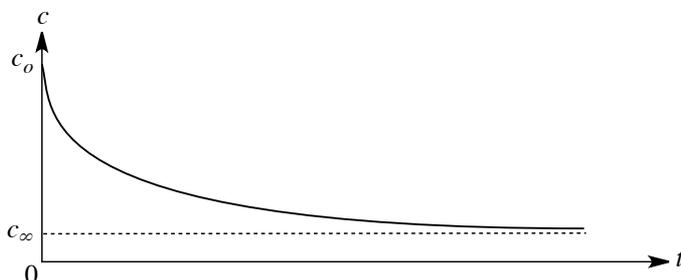


FIGURE 4.3 – Tracé de  $c = f(t)$

La concentration du réactif, initialement à la valeur  $c_0$  décroît de plus en plus lentement jusqu'à atteindre la valeur  $c_\infty$ , laquelle peut prendre une valeur nulle ou non selon les conditions (cette valeur est liée à celle de la constante d'équilibre de la réaction étudiée ou encore au fait que le réactif examiné est limitant ou non). La vitesse de la réaction à l'instant  $t$  est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe en ce point et elle peut être déterminée graphiquement. Notons que le coefficient directeur de la tangente en un point de la courbe  $c = f(t)$  donne la vitesse de la réaction à un coefficient multiplicatif près (le nombre stoechiométrique de l'espèce considérée).

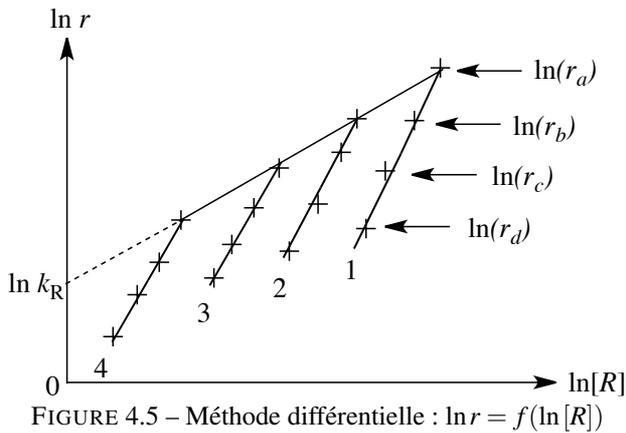
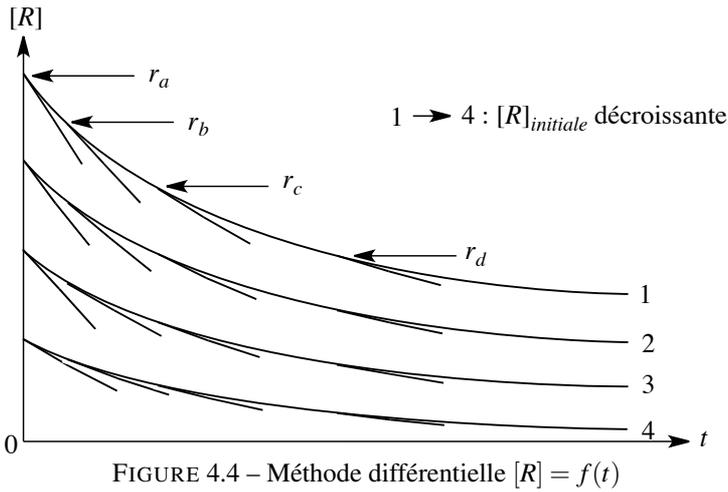
Dans cette partie, on s'intéresse à la vitesse de formation d'un produit (ou de disparition d'un réactif) ; il est évidemment possible de revenir à la vitesse de réaction, cette opération ne modifiant en rien les conclusions qu'il est possible de tirer pour les ordres partiels. Le plus souvent, l'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps est observée, aussi il est très utile d'employer une forme intégrée des lois de vitesse (voir 3.3).

#### 3.1 Méthode différentielle

Le principe de la méthode différentielle, élaborée par VAN'T HOFF en 1884, consiste à mesurer la décroissance de la concentration en un réactif  $[R]$  en fonction du temps pour différentes valeurs de concentrations initiales  $[R]_i$ . On obtient une série de courbes (figure 4.4).

On relève en différents points la valeur de la vitesse donnée par l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe en ce point, soit  $-\frac{d[R]}{dt}$ , par exemple les valeurs  $r_a, r_b, r_c, r_d$  sur la figure 4.4.

Le logarithme de ces valeurs est reporté sur un deuxième graphe  $\ln r = f(\ln [R])$  (figure 4.5). On examine plus particulièrement les valeurs des vitesses initiales pour différentes concentrations en réactif en traçant la droite  $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$  (l'indice  $i$  correspond aux valeurs de  $r$  et de  $[R]$  au temps initial).



1. Si les données reportées dans le deuxième graphe ne donnent pas une droite lors du tracé de  $\ln r_i$  en fonction de  $\ln [R]_i$ , la réaction n'a pas d'ordre par rapport au constituant  $R$  examiné.
2. Si les données reportées dans le deuxième graphe permettent de tracer une droite  $\ln r_i$  en fonction de  $\ln [R]_i$ , la réaction possède un ordre par rapport au constituant  $R$  examiné. En considérant que la loi de vitesse par rapport à ce constituant est du type :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R \cdot [R]^n$$

l'ordre  $n$  par rapport au constituant  $R$  est donné par le coefficient directeur de la droite  $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$  et  $\ln k_R$  par l'ordonnée à l'origine ( $k_R$  est une **constante de vitesse**

**apparente**, car elle ne prend pas en compte la stœchiométrie de la réaction étudiée ; elle est relative au composé  $R$  étudié. La comparaison des différentes constantes de vitesse apparente et la prise en compte de la stœchiométrie de la réaction permet de déterminer  $k$ ).

Cette méthode présente deux avantages :

1. elle fait émerger l'ordre de la réaction chimique par rapport à chacun des réactifs sans hypothèse préalable sur la valeur de cet ordre partiel,
2. elle permet de différencier l'ordre initial (ordre par rapport au réactif déterminé par le coefficient directeur de la droite  $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$ ) et l'ordre courant (ordre par rapport au temps, donné par le coefficient directeur des droites  $\ln r = f(\ln [R])$  pour une valeur de  $[R]_i$  fixée).

Cette méthode présente cependant deux défauts :

- elle nécessite un grand nombre de mesures assez rapprochées dans le temps afin de minimiser l'erreur sur la détermination de  $r$ , particulièrement au voisinage de  $t = 0$  (à quoi s'ajoute la difficulté de déterminer avec précision la tangente à une courbe) et le traitement des données expérimentales est assez lourd ;
- elle ne permet pas d'obtenir une valeur précise de la constante de vitesse de la réaction.

Aussi est-elle fréquemment remplacée par la méthode des vitesses initiales.

### 3.2 Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales est une variante simplifiée de la méthode différentielle. La même série d'expériences que précédemment est menée, mais les mesures se limitent aux vitesses initiales. On porte ensuite sur un graphe  $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$  (figure 4.6).

Les conclusions sont les mêmes que précédemment : si  $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$  est une droite, alors la réaction possède un ordre par rapport au constituant  $R$  examiné ; cet ordre  $n$  est donné par le coefficient directeur de la droite  $\ln r_i = f(\ln [R]_i)$  et le logarithme de la constante de vitesse apparente  $\ln k_R$  par l'ordonnée à l'origine.

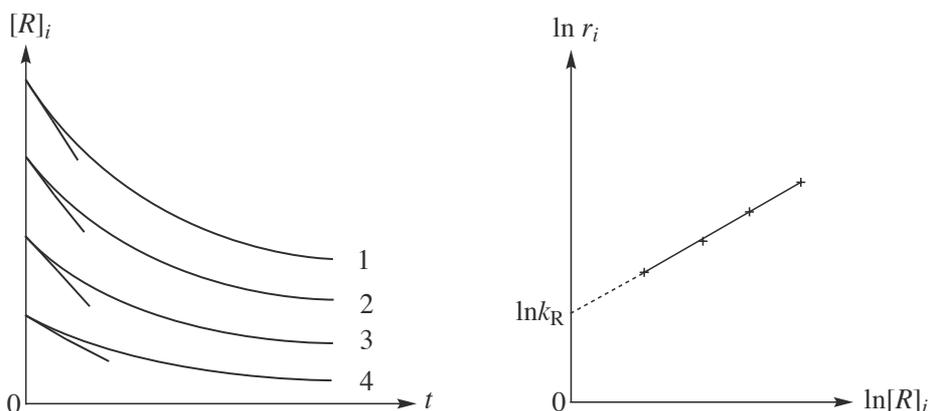


FIGURE 4.6 – Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales est très utile pour une détermination rapide de l'ordre initial en raison du nombre limité de mesures nécessaires. Elle présente cependant les mêmes défauts que la précédente (notamment la valeur imprécise de la constante de vitesse de la réaction) ; la nature de l'information obtenue peut conduire à une erreur sur l'ordre si la loi de vitesse n'est pas de la forme  $r = k[A]^{m_a}[B]^{m_b}$ . Enfin, cette méthode ne permet évidemment pas de savoir si l'ordre courant est égal ou non à l'ordre initial.

### 3.3 Méthode d'intégration

Le principe de la méthode d'intégration utilisée à partir de 1850 repose sur deux hypothèses :

- la réaction possède un ordre (l'ordre initial et l'ordre courant sont identiques) ;
- l'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi-entier.

La méthode d'intégration consiste à examiner les différents ordres possibles pour la réaction en utilisant les **formes intégrées des lois de vitesse** ; l'intégration des formes différentielles des lois de vitesse conduit à une expression de la concentration en réactif en fonction du temps. Comme les ordres les plus fréquemment rencontrés sont les ordres 1 et 2 et plus rarement  $0$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$  et 3, l'expérimentateur teste l'ajustement des résultats expérimentaux avec la forme intégrée des différentes lois de vitesse. Avec le développement des interfaces pour l'acquisition des données et les logiciels de traitement par informatique, ce type d'analyse est aujourd'hui devenu très simple.

#### Réaction d'ordre zéro

La loi de vitesse de la réaction est du type :  $-\frac{d[R]}{dt} = k$ , soit :  $-d[R] = kdt$ . La solution de cette équation différentielle est :

$$[R] = -kt + [R]_o.$$

Une réaction d'ordre zéro possède une vitesse indépendante du temps ; la concentration en réactif décroît **linéairement** jusqu'à atteindre une valeur nulle (figure 4.7).

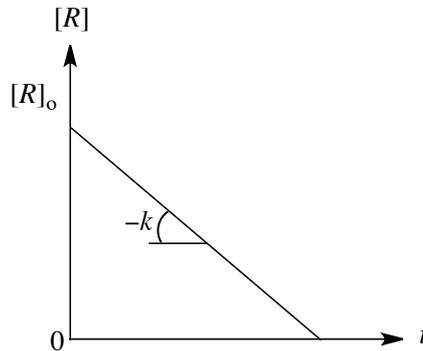


FIGURE 4.7 – Tracé de  $[R] = f(t)$

La constante de vitesse d'une réaction d'ordre zéro possède la dimension d'une concentration divisée par un temps. L'unité courante est la  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les réactions d'ordre zéro sont rares ; il s'agit souvent de réactions hétérogènes dont la vitesse est limitée par la surface de contact entre phases.

*Exemple* : la décomposition de la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) en phosphore et dihydrogène à haute température sur fil de tungstène est un exemple de réaction d'ordre zéro.



### Réaction du premier ordre

À une réaction chimique présentant un ordre un par rapport à un réactif  $R$  et un ordre zéro par rapport à tous les autres réactifs peuvent correspondre différentes stœchiométries. L'aspect cinétique de la réaction chimique se réduit au schéma simple suivant :



L'expression de la loi de vitesse est :  $-\frac{d[R]}{dt} = k[R]$ , soit :  $-\frac{d[R]}{[R]} = kdt$ . Les conditions initiales sont :  $[R] = [R]_o$  à  $t = 0$  ; l'intégration de cette loi conduit à une **loi de décroissance exponentielle** en fonction du temps :

$$[R] = [R]_o \exp(-kt) \quad \text{ou encore :} \quad \ln \frac{[R]}{[R]_o} = -kt.$$

La constante  $k$  peut être déterminée en représentant  $\ln[R] = f(t)$ , on obtient une droite de coefficient directeur  $-k$  (figure 4.8)

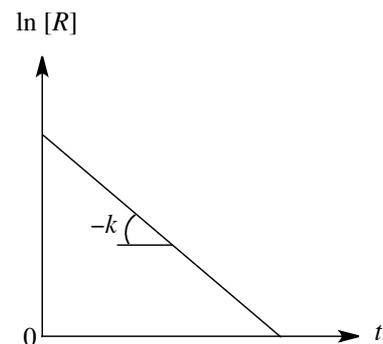
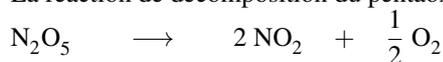


FIGURE 4.8 – Tracé de  $\ln[R] = f(t)$

La constante de vitesse d'une réaction du premier ordre possède la dimension de l'inverse d'un temps. Elle est souvent exprimée en  $\text{s}^{-1}$  ou une autre unité de temps ( $\text{min}^{-1}$  ou  $\text{h}^{-1}$ ).

**Exercice résolu****Décomposition du pentaoxyde d'azote**

La réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse,



est suivie en mesurant la concentration de pentaoxyde de diazote en fonction du temps. On observe les variations de concentration suivantes :

Temps / min	0	10	20	30	60	90
$10^2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

Vérifier que la réaction est bien du premier ordre par rapport au pentaoxyde d'azote et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

**Réponse :**

À partir des valeurs du tableau, on calcule  $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$  pour les différents temps :

Temps / min	0	10	20	30	60	90
$\ln([\text{N}_2\text{O}_5] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	-4,39	-4,69	-4,99	-5,30	-6,21	-7,13

Le tracé de  $\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$  est une droite, la réaction est du premier ordre en  $\text{N}_2\text{O}_5$ . La valeur de  $k$  est donnée par le coefficient directeur de la droite. On trouve  $k = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



Seule la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre est indépendante de la concentration en réactif. Les constantes de vitesse des réactions de tous les autres ordres dépendent de la concentration en réactif.

**Réaction du deuxième ordre**

**Cas n°1 :** ordre deux avec un seul réactif intervenant dans la loi de vitesse.

La loi de vitesse est du type :  $-\frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$ , soit :

$$-\frac{d[R]}{[R]^2} = k dt.$$

La condition initiale est :  $[R] = [R]_o$  à  $t = 0$  ; l'intégration de cette loi conduit à l'expression :

$$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_o} = kt.$$

Ici la constante de vitesse est déterminée en représentant  $\frac{1}{[R]} = f(t)$ , on obtient une droite de coefficient directeur  $k$  (figure 4.9)

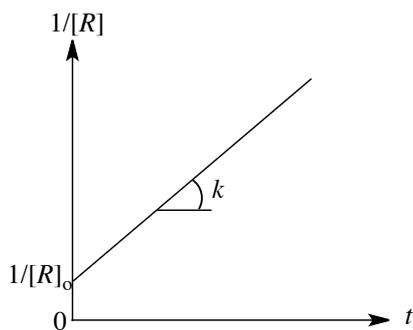


FIGURE 4.9 – Tracé de  $1/[R] = f(t)$

La constante de vitesse d'une réaction du deuxième ordre a la dimension de l'inverse d'une concentration par unité de temps et elle est exprimée couramment en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Cas n°2** : ordre deux avec deux réactifs.



Considérons en premier lieu le cas général avec  $[A]_o \neq [B]_o$ , en utilisant  $x$ , l'avancement volumique, on a :

Initialement	$[A]_o$	$[B]_o$
À tout instant	$[A]_o - x$	$[B]_o - x$

Ce qui conduit à l'équation :  $\frac{dx}{dt} = k([A]_o - x)([B]_o - x)$ . Le rapport  $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$  se décompose en éléments simples :

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)} \left[ \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{(b-x)} \right].$$

L'équation différentielle issue de l'équation d'une réaction d'ordre deux est :

$$\frac{1}{([B]_o - [A]_o)} \left[ \frac{dx}{([A]_o - x)} - \frac{dx}{([B]_o - x)} \right] = k dt.$$

L'intégration de cette équation différentielle entre  $(t = 0, x = 0)$  et  $(t, x)$  donne :

$$\frac{1}{[B]_o - [A]_o} \ln \left[ \frac{[A]_o([B]_o - x)}{[B]_o([A]_o - x)} \right] = kt.$$

En traçant  $\frac{1}{[B]_o - [A]_o} \ln \left[ \frac{[A]_o([B]_o - x)}{[B]_o([A]_o - x)} \right]$  en fonction de  $t$ , l'obtention d'une droite est compatible avec une réaction d'ordre un par rapport à  $A$  et d'ordre un par rapport à  $B$ . Le coefficient directeur de cette droite est égal à la constante de vitesse.

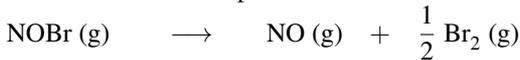
Un cas particulier, plus simple, est celui dans lequel les réactifs  $A$  et  $B$  sont introduits dans les proportions stœchiométriques, la loi de vitesse est de la forme :  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ . On a à  $t = 0$  :  $[A] = [A]_o$  et  $[B] = [B]_o$ . Si  $[A]_o = [B]_o$ , alors quel que soit  $t$ ,  $[A](t) = [B](t)$  et le système se ramène au cas examiné ci-dessus (réaction du deuxième ordre avec un seul réactif) et l'équation d'évolution intégrale est de la forme :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt.$$

### Exercice résolu

#### Décomposition du bromure de nitrosyle

La réaction de décomposition du bromure de nitrosyle en phase gazeuse :



suit la loi de vitesse  $r = k[\text{NOBr}]^2$ .

Temps / s	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
$[\text{NOBr}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,0250	0,0191	0,0162	0,0144	0,0125	0,0112

Vérifier que la réaction est bien du deuxième ordre par rapport au bromure de nitrosyle et déterminer la constante de vitesse de la réaction.

#### Réponse :

Pour vérifier que la disparition d'une espèce chimique au cours du temps suit une loi de vitesse du deuxième ordre, on porte  $1/[\text{NOBr}]$  en fonction du temps et on examine l'aspect du graphe. Dans le cas présent, les valeurs du tableau conduisent à :

Temps / s	0	6,2	10,8	14,7	20,0	24,6
$1/[\text{NOBr}] / \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$	40	52,3	61,7	69,9	80	89,3

Le tracé de  $1/[\text{NOBr}] = f(t)$  donne bien une droite dont le coefficient directeur donne la constante de vitesse  $k = 2,01 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### Réaction du pseudo-premier ordre

Si l'un des réactifs est en grand excès par rapport à l'autre (par exemple si  $[B]_o = 20[A]_o$ ), ou encore si l'un des réactifs est également le solvant de la réaction chimique, il est raisonnable de poser les approximations suivantes :  $[B]_o - [A]_o \approx [B]_o$  et  $[B]_o - x \approx [B]_o$ .

La loi de vitesse de la réaction d'ordre deux se simplifie en une loi similaire à celle obtenue dans le cas de la réaction du premier ordre :

$$\ln\left(\frac{[A]_o}{[A]_o - x}\right) = k[B]_o t.$$

$k[B]_o$  possède la dimension d'une constante de vitesse d'une réaction d'ordre un et pour cette raison la réaction est appelée **réaction du pseudo-premier ordre** ou **réaction du premier ordre apparent**. Cette modification de l'ordre d'une réaction chimique en présence d'un excès de l'un des réactifs par rapport à l'autre est appelée **dégénérescence de l'ordre**.

### Limites de la méthode d'intégration

La méthode d'intégration présente sur la méthode différentielle l'avantage de permettre une détermination plus rapide de l'ordre de la réaction et d'obtenir une meilleure précision sur la valeur de la constante de vitesse  $k$ . Elle présente cependant des limites inhérentes aux hypothèses de départ :

- la détermination de la constante de vitesse suppose l'existence d'un ordre, ce qui ne peut être vérifié que par une étude de la réaction sur un domaine suffisant d'évolution du système chimique (au moins 50 %). Si l'étude de la réaction est menée sur un domaine d'évolution trop faible, n'importe quel ordre apparaît en accord avec les données expérimentales ;
- si la réaction possède un ordre, la méthode d'intégration permet de le déterminer ; mais les réactions sans ordre ne peuvent être analysées par cette méthode.

## 3.4 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction (noté  $t_{\frac{1}{2}}$ ) d'une réaction chimique non réversible est défini comme le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant. Pour déterminer ce temps de demi-réaction dans le cas d'une réaction d'ordre  $n$ , il suffit de remplacer  $[R]$  par  $\frac{[R]_o}{2}$  dans les lois de vitesse établies précédemment. Il est aisé de montrer que :

- pour une réaction d'ordre zéro du type  $R \rightarrow P$  :

$$\frac{[R]_o}{2} = k.t_{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où : } t_{\frac{1}{2}} = \frac{[R]_o}{2k}$$

- pour une réaction d'ordre un :

$$\ln\left(\frac{[R]_o}{2[R]_o}\right) = -k.t_{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où : } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

- pour une réaction d'ordre deux :

$$\frac{2}{[R]_o} - \frac{1}{[R]_o} = k.t_{\frac{1}{2}} \quad \text{d'où : } t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[R]_o.k}$$



Les réactions d'ordre un possèdent un temps de demi-réaction indépendant de la concentration initiale en réactif.

Dans le cas d'une réaction qui conduit à un équilibre, le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final.

## Décompositions radioactives

Les isotopes instables des éléments chimiques se décomposent en émettant des rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  et conduisent à la formation de nouveaux éléments (voir *Transformations nucléaires* dans le chapitre 1, *Transformation de la matière*).

La **probabilité par unité de temps** de voir un noyau radioactif se désintégrer est appelée **constante radioactive** du noyau. Cette constante est notée  $\lambda$ , elle est homogène à l'inverse d'un temps ( $\lambda$  est l'équivalent pour les décompositions radioactives de  $k$ , la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre en cinétique chimique). Pour un échantillon constitué par  $N$  noyaux radioactifs, il vient :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

et par conséquent, après intégration :

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad \text{ou bien :} \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda t$$

avec  $N_0$  le nombre de noyaux présents à l'instant initial  $t = 0$ . Le **temps de demi-vie** (ou période)  $t_{1/2}$  correspond au temps au bout duquel le nombre de noyaux radioactifs a été divisé par deux. Ainsi pour un type de noyau donné :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Le temps de demi-vie varie considérablement d'un noyau radioactif à un autre : ainsi le temps de demi-vie n'est que de une minute pour le noyau  $^{25}_{11}\text{Na}$ , mais est égal à 5730 ans pour le noyau  $^{14}_6\text{C}$ . Il dépend également de la nature de l'isotope : ainsi les isotopes du sodium possèdent des temps de demi-vie assez différents : 2,602 ans pour l'isotope  $^{22}_{11}\text{Na}$ , 15 h pour l'isotope  $^{24}_{11}\text{Na}$ .



Le temps de demi-vie est une **propriété intrinsèque de l'isotope**. Il est indépendant de la pression, de la température et de la nature de la combinaison chimique dans laquelle l'isotope est engagé.

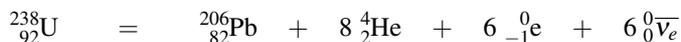
Pour certains noyaux, le temps de demi-vie est considérable : il atteint  $4,47 \cdot 10^9$  ans pour le noyau  $^{238}_{92}\text{U}$  et  $2,41 \cdot 10^4$  ans pour le noyau  $^{239}_{93}\text{Pu}$ . La décroissance du nombre de noyaux radioactifs peut être utilisée pour dater des composés (organismes vivants ou roches). Ainsi le noyau  $^{14}_6\text{C}$  se désintègre selon la réaction nucléaire :



Les espèces vivantes absorbent le dioxyde de carbone atmosphérique dont la teneur en isotope  $^{14}_6\text{C}$  est constante (il est produit dans la haute atmosphère sous l'effet du rayonnement cosmique). De ce fait, les plantes et les animaux vivants contiennent une fraction d'atomes  $^{14}_6\text{C}$  dont la teneur est identique à celle de l'atmosphère. À la mort de l'organisme il n'y a plus d'importation d'atomes  $^{14}_6\text{C}$  et la teneur chute alors selon la loi :

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda t$$

La mesure de  $N$  pour un échantillon mort permet d'accéder à la durée écoulée depuis sa mort. Le même type de raisonnement permet de dater la formation d'une roche, en étudiant la décomposition des noyaux  $^{238}_{92}\text{U}$  selon l'équation nucléaire :



qui correspond à la superposition de plusieurs types de désintégrations décrits précédemment. La technique de datation consiste à mesurer la teneur en noyaux  $^{238}_{92}\text{U}$  et en noyaux  $^{206}_{82}\text{Pb}$  d'une roche. Cette méthode a permis de déterminer l'âge de la Lune d'après les échantillons de roches ramenés des expéditions lunaires.

### Exercice résolu

#### Datation au carbone 14

La période de décomposition radioactive du carbone 14 vaut  $\tau = 5730$  ans. Un échantillon archéologique contient un morceau de bois mort contenant 74 % du carbone 14 contenu usuellement dans la matière vivante. En déduire depuis combien de temps est mort l'arbre.

*Réponse :*

La période de décomposition radioactive est :  $t_{\frac{1}{2}} = \tau = \frac{\ln 2}{k}$ , indépendante de la concentration initiale en carbone 14. On en déduit :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{\ln 2}{5730} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ an}^{-1}.$$

Tant que la matière est vivante, l'apport nutritionnel maintient la concentration en carbone 14 à la valeur de celle de l'environnement, considérée comme constante. Lors de la mort de l'arbre, il n'y a plus d'apport de carbone 14 et sa concentration décroît en raison de la décomposition radioactive. En notant  $t_M$  le temps depuis la mort de l'échantillon de bois, la relation permet d'écrire :

$$t_M = -\frac{1}{k} \ln \left( \frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0} \right).$$

Pour l'échantillon qui nous concerne :

$$t_M = -\frac{1}{1,21 \cdot 10^{-4}} \ln 0,74 = 2488 \text{ an}.$$

L'échantillon de bois est mort depuis 2 500 ans.

## 3.5 Analyse des données

### Méthode générale

Si les méthodes chimiques permettent de suivre directement l'évolution de la concentration d'une espèce au cours du temps, les méthodes physiques ne donnent accès qu'à une grandeur d'ensemble du milieu réactionnel. Une étape supplémentaire est nécessaire pour extraire de l'évolution en fonction du temps d'une grandeur physique  $\varphi$  (absorbance, conductivité, pression totale...), les informations relatives à l'évolution des concentrations des espèces. La

méthode générale de traitement des données est présentée dans le cas du suivi spectrophotométrique d'une réaction du premier ordre supposée totale :



En admettant l'**additivité des absorbances** des espèces présentes dans le milieu, l'absorbance  $A(t)$  vaut à tout instant :

$$A(t) = \varepsilon_R \cdot \ell \cdot [R](t) + \varepsilon_P \cdot \ell \cdot [P](t) + \mu \quad (4.1)$$

où  $\mu$  est la contribution du milieu à l'absorbance et est considérée comme constante durant la réaction. Initialement, seul  $R$  est présent, l'expression de  $A_o$  est :

$$A_o = \varepsilon_R \cdot \ell \cdot [R]_o + \mu. \quad (4.2)$$

En fin de réaction,  $R$  est entièrement transformé en  $P$ , l'expression de  $A_\infty$  est :

$$A_\infty = \varepsilon_P \cdot \ell \cdot [R]_o + \mu. \quad (4.3)$$

À un instant  $t$ , la concentration  $[R]$  est passée de  $[R]_o$  à  $[R]_o - x$ , avec  $x$  avancement volumique, alors :

$$A(t) = \varepsilon_R \cdot \ell \cdot ([R]_o - x) + \varepsilon_P \cdot \ell \cdot x + \mu.$$

On tire alors les équations suivantes :

$$A_\infty - A_o = (\varepsilon_P - \varepsilon_R) \cdot \ell \cdot [R]_o \quad (4.4)$$

$$A(t) - A_o = (\varepsilon_P - \varepsilon_R) \cdot \ell \cdot x$$

$$A_\infty - A(t) = (\varepsilon_P - \varepsilon_R) \cdot \ell \cdot ([R]_o - x) \quad (4.5)$$

Supposons que la réaction soit du premier ordre par rapport au réactif  $R$ , alors l'expression de la vitesse est :

$$\ln\left(\frac{[R]_o}{[R]_o - x}\right) = kt$$

À partir des équations (4.4) et (4.5),  $[R]_o$  et  $[R]_o - x$  sont remplacés par  $A_\infty$ ,  $A(t)$  et  $A_o$ . Il vient alors :

$$\ln\left[\frac{A_\infty - A_o}{A_\infty - A(t)}\right] = kt$$

Par un raisonnement analogue, on établirait que pour une réaction du premier ordre suivie par conductimétrie, on a :

$$\ln\left[\frac{\sigma_\infty - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma(t)}\right] = kt.$$

Ces équations précédentes indiquent que l'efficacité des méthodes physiques en cinétique dépend de la différence  $A_\infty - A_o$  (ou  $\sigma_\infty - \sigma_o$  dans le cas d'un suivi conductimétrique de la réaction).



Si les valeurs initiales et finales des grandeurs physiques examinées sont identiques, le suivi cinétique d'une réaction chimique devient impossible.

### Méthode de GUGGENHEIM

GUGGENHEIM a proposé une méthode permettant de déterminer la constante de vitesse d'une réaction chimique du premier ordre pour laquelle les concentrations en espèce chimique suivie au cours du temps ne sont connues ni initialement, ni en fin de réaction. Le principe de la méthode consiste à effectuer la mesure d'une grandeur physique  $\varphi$  liée à l'avancement de la réaction à des **intervalles de temps égaux**, ce qui constitue une contrainte pour l'expérimentateur sauf en cas d'automatisation de l'acquisition des données.

Soient les mesures  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_i$  effectuées à des intervalles de temps  $\Delta t$ . D'après les équations établies plus haut, on a :

$$(\varphi_i - \varphi_\infty) = (\varphi_o - \varphi_\infty) \cdot \exp(-kt_i)$$

$$(\varphi_{i+1} - \varphi_\infty) = (\varphi_o - \varphi_\infty) \cdot \exp(-kt_{i+1})$$

dans lesquelles  $\varphi_i$  et  $\varphi_{i+1}$  correspondent à la mesure de la grandeur physique (absorbance, conductance) à  $t_i$  et  $t_{i+1} = t_i + \Delta t$  respectivement. En soustrayant les deux équations, il vient :

$$(\varphi_i - \varphi_{i+1}) = (\varphi_o - \varphi_\infty) \cdot \exp(-kt_i) [1 - \exp(-k\Delta t)]$$

ou encore :

$$kt_i + \ln(\varphi_i - \varphi_{i+1}) = [1 - \exp(-k\Delta t)] \ln(\varphi_o - \varphi_\infty).$$

Le terme  $[1 - \exp(-k\Delta t)] \ln(\varphi_o - \varphi_\infty)$  est constant ; en portant sur un graphe  $\ln(\varphi_i - \varphi_{i+1})$  en fonction de  $t_i$ , on obtient une droite de coefficient directeur  $-k$ . Cette méthode est particulièrement adaptée aux réactions rapides pour lesquelles la valeur de  $r_o$  est difficile à déterminer et elle peut être généralisée aux réactions du deuxième ordre avec des concentrations en réactif égales ou non. Néanmoins comme  $\ln(\varphi_i - \varphi_{i+1})$  augmente avec le temps, il est préférable d'éviter les mesures à des valeurs de  $t > 3t_{\frac{1}{2}}$  de la réaction étudiée.

## 4 Influence de la température sur la vitesse

### 4.1 Résultats expérimentaux

Expérimentalement, la constante de vitesse d'une réaction est une fonction de la température. Différentes situations sont présentées ci-dessous (figure 4.10).

- La première situation correspond au cas le plus général et est examinée en détail.
- La deuxième situation correspond à une **réaction de type explosive** dans laquelle la constante de vitesse croît soudainement à partir d'une valeur-seuil de température.
- La troisième situation correspond à une réaction catalysée par une enzyme, la constante de vitesse croît avec la température puis décroît lorsque la température continue à croître en raison de l'inactivation de l'enzyme.
- La dernière situation, très rare, est observée dans certaines réactions en phase gazeuse, par exemple dans le cas de l'oxydation du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) par le dioxygène (O<sub>2</sub>) en phase gazeuse.

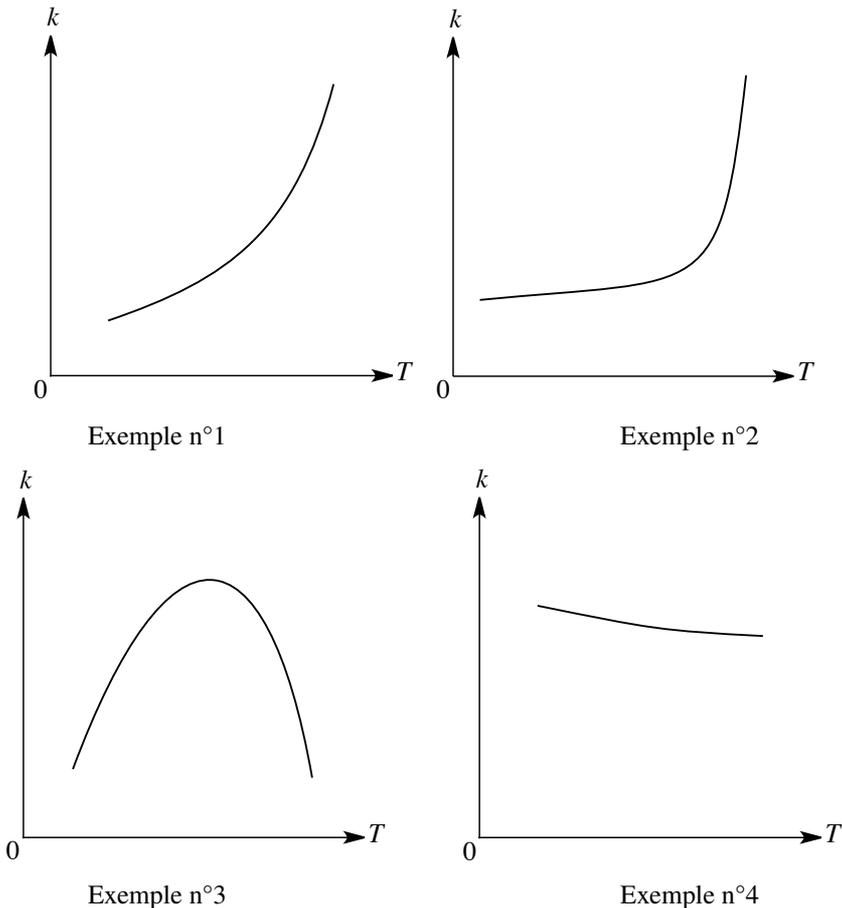


FIGURE 4.10 – Effets de la température sur la constante de vitesse d’une réaction chimique

## 4.2 Équation d’ARRHÉNIUS

Différentes relations ont été proposées pour expliquer la dépendance en température de la constante de vitesse d’une réaction. L’expression généralement retenue est la relation établie par ARRHÉNIUS en 1889. Cette relation est issue d’une représentation simple de la réaction chimique basée sur la **théorie cinétique des gaz**. Dans ce modèle, ARRHÉNIUS considère l’ensemble des molécules  $A$  qui réagissent pour donner l’espèce  $B$  ; la distribution des vitesses des molécules  $A$  dans le gaz à une température donnée est indiquée figure 4.11.

ARRHÉNIUS considère dans le système deux types de molécules, celles dont la vitesse (et donc l’énergie) est inférieure à une valeur  $v_r$  (molécules non réactives) et celles dont la vitesse est supérieure à  $v_r$  (molécules réactives). Dans ce modèle énergétique, seule la fraction des molécules réactives est apte à réagir pour donner  $B$ .

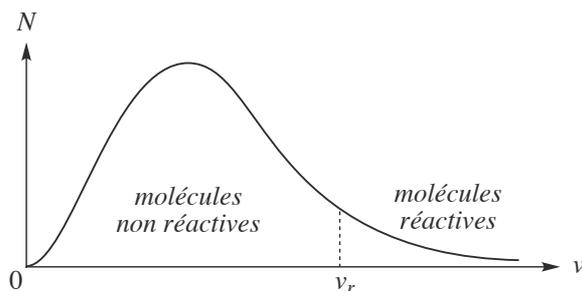


FIGURE 4.11 – Loi de distribution des vitesses des molécules d'un gaz

En utilisant les travaux de BOLTZMANN, ARRHÉNIUS détermine la valeur de cette fraction et peut en dériver une équation pour la constante de vitesse de la réaction  $A \rightarrow B$  sous forme différentielle :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

dans laquelle :

- $E_a$  est appelée l'énergie molaire d'activation en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  (S.I.) et peut être indépendante ou non de la température ;
- $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (S.I.)) ;
- $T$  la température absolue en K (S.I.).

Si l'énergie molaire d'activation  $E_a$  est indépendante de la température, alors la relation précédente s'intègre en :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Dans laquelle  $A$  est le **facteur préexponentiel** (ou **facteur d'ARRHÉNIUS**) et a la dimension d'une constante de vitesse. En traçant  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ( $T$  en kelvin, attention) on obtient une droite de coefficient directeur  $-\frac{E_a}{R}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln A$ . L'énergie molaire d'activation de la plupart des réactions chimiques est de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



L'énergie molaire d'activation  $E_a$  est une grandeur qui varie en général peu sur un intervalle de température modéré. La relation d'ARRHÉNIUS est ainsi le plus souvent applicable pour déterminer l'énergie molaire d'activation.

**Exercice résolu****Décomposition du pentaoxyde d'azote**

La décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  en  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_2$  est une réaction d'ordre un. Elle est suivie à différentes températures et les constantes de vitesse mesurées sont portées dans le tableau :

$\Theta / ^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
$k / \text{s}^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Déterminer les valeurs de  $E_a$  et  $A$  et pour cette réaction.

**Réponse :**

Le domaine de mesure des températures est faible, aussi  $E_a$  est considérée comme constante sur ce domaine. D'après  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , on tire :  $\ln k = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A$ .

En traçant  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (après changement des degrés Celsius en kelvin), le coefficient directeur de la droite obtenue vaut  $-\frac{E_a}{R}$  et l'intersection avec l'axe des ordonnées  $\ln A$ .

$1/T / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3,35	3,25	3,14	3,05	2,96
$\ln(k/\text{s}^{-1})$	-10,3	-8,91	-7,60	-6,50	-5,32

On trouve :  $E_a = 103,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $A = 4,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Le modèle proposé par ARRHENIUS permet de comprendre l'effet de la température sur la constante de vitesse. En effet la distribution des vitesses d'une population de molécules varie avec la température comme indiqué figure 4.12 :

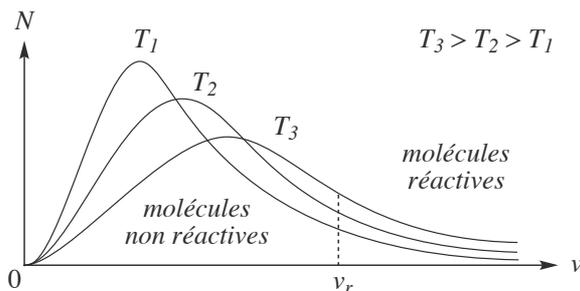


FIGURE 4.12 – Effet de la température sur la distribution des vitesses des molécules d'un gaz

Ainsi une augmentation de la température du gaz a pour effet d'augmenter la fraction de molécules réactives. L'énergie d'activation est une grandeur caractéristique de la réaction chimique et ne dépend que des conditions dans lesquelles celle-ci est mise en œuvre (en particulier l'énergie d'activation  $E_a$  dépend de la nature du solvant dans le cas de réactions effectuées en phase condensée).

À partir de l'équation d'ARRHÉNIUS, le tracé de  $k = f(T)$  montre une courbe de forme sigmoïde (Figure 4.13) pour laquelle la limite asymptotique est  $A$  lorsque  $T$  tend vers l'infini.

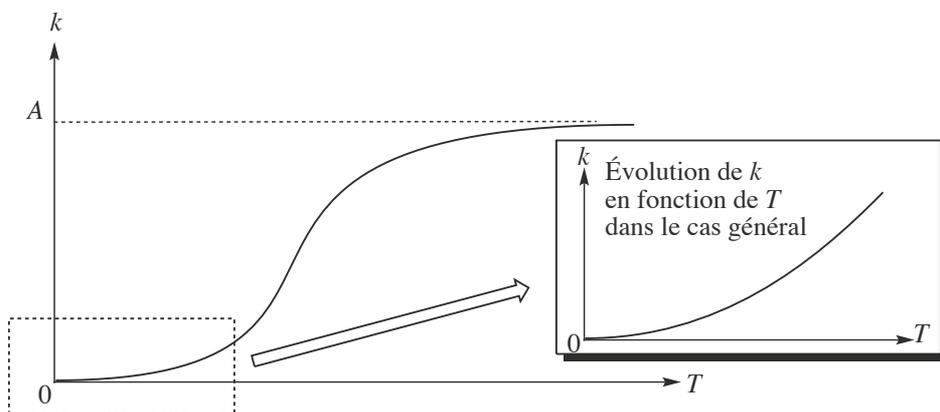


FIGURE 4.13 – Dépendance en température d'une constante de vitesse

Le domaine de température dans lequel sont effectuées les mesures de  $k$  pour la plupart des réactions chimiques correspond à la partie basse de la sigmoïde (en croissance rapide). Il existe cependant des réactions chimiques mettant en jeu des atomes ou des radicaux libres qui présentent des énergies d'activation très faibles voire nulles pour lesquelles il est possible d'atteindre la partie haute de la sigmoïde.

La figure 4.14 montre que, pour une valeur de  $A$  fixée, la diminution de  $E_a$  permet d'atteindre plus rapidement cette valeur limite à des températures plus basses.

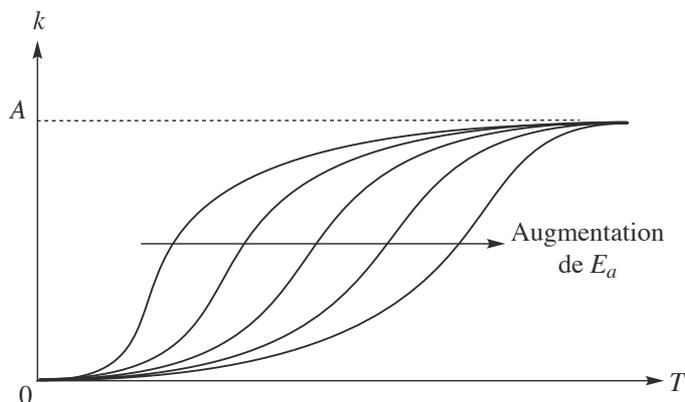


FIGURE 4.14 – Tracé de  $k = f(T)$  pour différentes valeur de  $E_a$  avec  $A$  constant

### 4.3 Autres facteurs influençant la vitesse des réactions

D'autres facteurs sont également capables de modifier la vitesse d'une réaction chimique :

- la présence d'un catalyseur : un **catalyseur** est une espèce qui accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible sans subir lui-même de modifications permanentes, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel de la réaction chimique considérée. La catalyse peut être de type homogène (le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase) ou hétérogène (le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes) ;
- dans le cas de réactions effectuées en phase condensée, le **solvant** peut exercer un effet très important en raison de ses pouvoirs ionisant, dissolvant et des interactions non covalentes possibles avec les réactants (voir chapitre 5, *Forces intermoléculaires*).

### Exercice résolu

#### Efficacité de la trempe thermique

La cinétique d'une réaction chimique est suivie au moyen d'une méthode d'analyse chimique précédée d'une trempe par refroidissement de 100 °C (température de la réaction) à 0 °C (température du dosage). En considérant que cette réaction possède une énergie d'activation  $E_a = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , quelle est l'efficacité de la trempe par refroidissement ? Si l'énergie d'activation est de 80 kJ·mol<sup>-1</sup>, l'efficacité de la trempe est-elle meilleure ou moindre ?

#### Réponse :

Le rapport des constantes de vitesse aux deux températures considérées est :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \frac{A_{(373)} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{373R}\right)}{A_{(273)} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{273R}\right)}$$

En considérant que  $A_{(373)} = A_{(273)}$ , l'expression se simplifie en :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \exp\left[\left(\frac{-E_a}{373R}\right) - \left(\frac{-E_a}{273R}\right)\right]$$

Pour  $E_a = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le rapport vaut :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \exp\left[\left(\frac{-40000}{8,31 \cdot 373}\right) + \left(\frac{40000}{8,31 \cdot 273}\right)\right] = 8,9 \cdot 10^{-3}$$

Lors de la trempe la vitesse de la réaction est à peu près divisée par 100.

Pour  $E_a = 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le rapport vaut :

$$\frac{k_{(373)}}{k_{(273)}} = \exp\left[\left(\frac{-80000}{8,31 \cdot 373}\right) + \left(\frac{80000}{8,31 \cdot 273}\right)\right] = 7,8 \cdot 10^{-5}$$

Dans ce cas, la constante de vitesse de la réaction est à peu près divisée par 10 000 lors de la trempe. L'efficacité de la trempe par refroidissement est meilleure dans le cas d'une réaction possédant une énergie d'activation élevée.

## SYNTHÈSE

### *SAVOIRS*

- Écrire l'expression de la vitesse de disparition d'un réactif
- Écrire l'expression de la vitesse de formation d'un produit
- Écrire l'expression de la vitesse d'une réaction
- Écrire la loi de vitesse d'une réaction
- Déterminer l'ordre global d'une réaction
- Déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif
- Déterminer l'ordre initial d'une réaction à partir d'un graphe ou de données
- Déterminer l'ordre courant d'une réaction
- Ordre apparent d'une réaction
- L'expression de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre zéro
- L'expression de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre un
- L'expression de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre deux
- L'effet de la dégénérescence de l'ordre d'une réaction
- Déterminer le temps de demi-réaction à partir d'un graphe
- La loi de décroissance radioactive et le temps de demi-vie d'un nucléide radioactif
- L'effet d'une trempes physique ou chimique sur une réaction
- L'expression de la loi empirique d'ARRHÉNIUS

### *SAVOIRS-FAIRE*

- Déterminer graphiquement la constante de vitesse d'une réaction d'ordre un.
- Déterminer graphiquement la constante de vitesse d'une réaction d'ordre deux.
- Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif
- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de formation d'un produit
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique
- Exprimer la loi de vitesse (dans le cas d'une réaction avec ordre)
- Déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée
- Déterminer l'ordre global d'une réaction
- Déterminer les ordres partiels d'une réaction
- Confirmer la valeur d'un ordre (0, 1 ou 2) par la méthode intégrale
- Déterminer la vitesse de réaction par une méthode numérique
- Déterminer la vitesse de réaction par une méthode graphique
- Déterminer l'ordre d'une réaction par la méthode différentielle
- Déterminer l'ordre d'une réaction par les temps de demi-réaction
- Déterminer le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre un
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures

**MOTS-CLÉS**

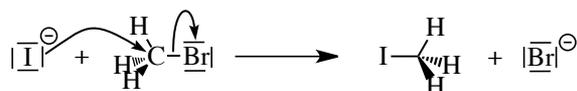
- acte élémentaire
- constante de vitesse.
- énergie d'activation.
- équation d'ARRHÉNIUS.
- dégénérescence de l'ordre
- loi de VAN'T HOFF.
- ordre global d'une réaction (0,1,2).
- ordre partiel
- ordre initial
- temps de demi-réaction.
- trempe chimique.
- vitesse de réaction.
- méthode d'intégration
- méthode différentielle

**Activité documentaire : notions de mécanisme réactionnel**

La cinétique chimique est une discipline qui se scinde en deux domaines : d'une part la cinétique dite formelle qui correspond à l'étude macroscopique de l'évolution temporelle des systèmes (cet aspect de la discipline qui a été envisagé dans le chapitre), d'autre part la cinétique microscopique qui se propose de décrire au niveau moléculaire le déroulement des événements, la succession des différentes étapes de formation et rupture des liaisons chimiques qui permettent d'expliquer la structure des produits (liaisons entre atomes) à partir de celle des réactifs.

**Un exemple simple**

Quand on considère l'action de l'ion iodure sur la molécule de bromométhane (en présence d'un solvant), toutes les informations que l'on peut recueillir sur la réaction sont compatibles avec une réaction en une seule étape : la formation de la liaison C–I est synchronisée avec la rupture de la liaison C–Br. Les chimistes représentent cela par un schéma où une flèche courbe représente un changement de statut d'un doublet d'électron (parfois appelé abusivement mouvement d'un doublet d'électrons). Cette représentation a été introduite en terminale.



Les deux flèches signifient, pour celle qui est la plus à gauche, la formation de la liaison entre l'atome d'iode et l'atome de carbone par apport de deux électrons par l'ion iodure et pour celle plus à droite la rupture de la liaison carbone-brome (le doublet qui assure la liaison se localise sur l'atome de brome qui devient un ion bromure).

**Le lien avec la cinétique macroscopique**

Quel est le lien entre le fait de décrire une transformation par un acte microscopique et l'étude temporelle de l'évolution du système (cinétique formelle) ?

L'acte microscopique décrit précédemment nécessite la rencontre de deux espèces chimiques et un échange d'énergie au cours du choc. La probabilité de cette rencontre est proportionnelle au produit de la probabilité de rencontrer dans un élément de volume donné l'ion iodure par la probabilité de rencontrer dans ce même élément de volume la molécule de bromométhane. La conséquence macroscopique de ce fait est que le nombre de chocs par unité de volume est proportionnel au produit des concentrations des réactifs et au temps écoulé. Tous les chocs qui ont lieu ne sont pas obligatoirement fructueux : ils ne conduisent pas toujours aux produits, cela dépend de la façon dont l'énergie a été redistribuée entre les participants lors du choc. Donc la loi de vitesse macroscopique qui correspond au déroulement microscopique décrit le nombre de molécules qui réagissent par unité de volume et unité de temps (c'est la vitesse de la réaction telle qu'elle a été définie). Elle est proportionnelle au produit des concentrations des deux réactifs, le facteur de proportionnalité étant la constante de vitesse qui traduit donc l'efficacité des chocs.

### Comment généraliser cette approche

Relier le comportement microscopique des atomes, ions et molécules aux observations macroscopiques a été une préoccupation constante des physiciens et des chimistes du vingtième siècle. Dans le cadre de la cinétique chimique, la volonté a été de tenter de relier les lois de vitesse macroscopiques (ordres partiels, valeur des constantes de vitesse, énergies d'activation, existence de catalyseur(s), rôle du solvant) au déroulement microscopique de la réaction.

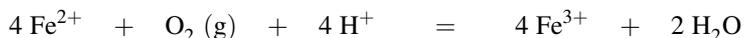
Très rapidement les chimistes ont été convaincus qu'une situation aussi simple que celle présentée avec le premier exemple proposé était très rare et que de nombreuses réactions ne pouvaient être décrites par ces schémas en une seule étape.

### Les soupçons sur l'existence d'autres espèces

Voici quelques éléments qui conduisirent les chimistes à suspecter l'existence d'espèces chimiques qui n'apparaissent pas dans l'équation-bilan macroscopique.

### Les nombres stœchiométriques

Considérons la réaction d'oxydation des ions Fe(II) par le dioxygène en milieu acide. L'équation-bilan s'écrit :



La seule lecture de l'équation-bilan montre qu'il est vain d'imaginer un processus concerté, un seul événement moléculaire qui se traduirait par la rencontre de tous les protagonistes, par la rupture (1) et la formation (4) de toutes liaisons. En effet, un événement est d'autant moins probable qu'il nécessite la rencontre au voisinage d'un point de l'espace d'un grand nombre d'objets (ici, 9 ions ou molécules).

Le déroulement microscopique s'effectuera en plusieurs étapes avec inévitablement la formation d'espèces chimiques qui ne figurent pas dans l'équation-bilan.

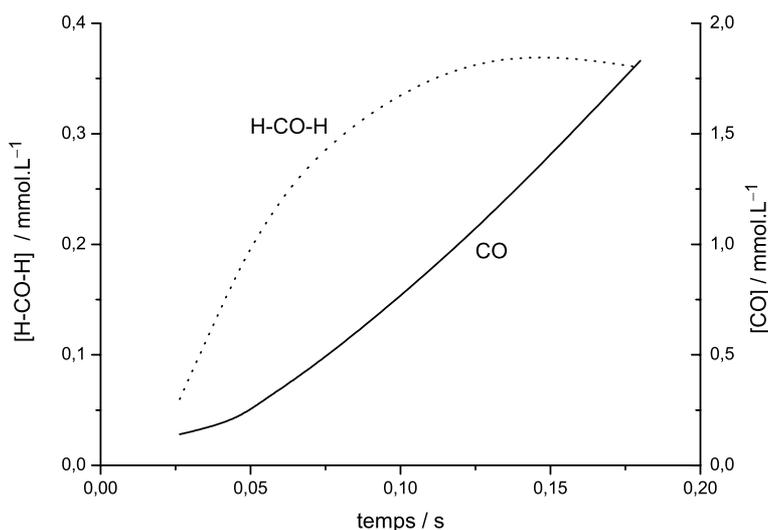
## L'analyse des produits de réaction

### Oxydation du méthane

Considérons la réaction de combustion du méthane en phase gazeuse à la température de 670 °C. Le produit de la réaction est le monoxyde de carbone. L'équation-bilan de la transformation s'écrit :



L'analyse fine du milieu réactionnel montre la présence de formation intermédiaire de méthanal de formule H-CO-H. La figure ci-dessous représente l'évolution des concentrations des espèces en fonction du temps.



On remarquera que la figure présente une double échelle pour les grandeurs portées en ordonnées. La concentration en méthanal passe par un maximum 0,14 s après le début de la réaction.

### Photolyse de la propanone

La propanone est soumise à un rayonnement ultraviolet en présence d'un hydrocarbure noté *RH* : les produits obtenus sont le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthane. Les quantités relatives de méthane et d'éthane dépendent des concentrations initiales de l'hydrocarbure.

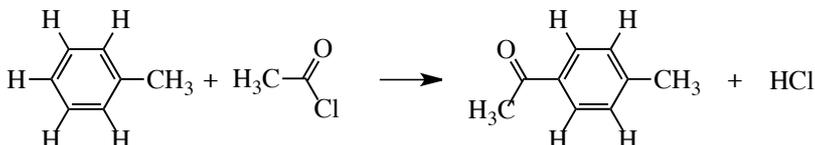
Ici la situation est encore plus complexe car il n'est pas possible d'écrire une seule équation-bilan pour traduire l'évolution macroscopique du système. Il se pose néan-

moins la question du déroulement microscopique des processus pour rendre compte de la formation des deux produits : le méthane et l'éthane.

## Propriétés spectroscopiques

### Spectroscopie U.V-visible

Le toluène donne des réactions dites de substitution électrophile aromatique. L'équation-bilan suivante en est un exemple :



La réaction se déroule en phase liquide en présence d'une quantité importante de chlorure d'aluminium, nécessaire pour que la réaction se déroule à une vitesse notable. Alors que les différents participants n'absorbent pas les longueurs d'onde visibles, le mélange réactionnel prend une coloration verte qui ne disparaît que lorsque la réaction est terminée.

Cette coloration est attribuée à l'apparition d'espèces chimiques qui n'apparaissent pas dans l'équation-bilan et qui n'ont pas été délibérément introduites.

### Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

Il existe une méthode spectroscopique, la résonance paramagnétique électronique (RPE), qui est spécifique des espèces qui possèdent un ou plusieurs électrons célibataires. Notons que ces espèces chimiques ne sont pas très courantes, à l'exception très notable du dioxygène. Citons aussi le monoxyde d'azote, qui ne peut faire autrement car il possède un nombre impair d'électrons. C'est une méthode très sensible qui permet avec des appareils courants de détecter moins de  $10^{10}$  particules. Le signal obtenu permet aussi d'identifier la nature des espèces à électrons célibataires.

Dans des flammes raréfiées issues de la combustion du dihydrogène et de l'oxyde de carbone ont été identifiés par cette méthode des atomes d'oxygène, d'hydrogène et des espèces HO (non chargées), espèces qui bien sûr n'apparaissent pas dans l'équation-bilan.

### Marquage isotopique

L'existence de plusieurs isotopes d'un élément, dont certains sont parfois radioactifs, est mise à profit pour mettre en évidence l'existence d'intermédiaires réactionnels. Le principe est de substituer à un noyau isotope usuel (en général non radioactif), un noyau isotope radioactif qui peut être détecté justement par cette propriété. La réactivité chimique n'est pas modifiée de façon notable, sauf dans le cas de la substitution du noyau de l'atome d'hydrogène par le deutérium (1 proton, 1 neutron) ou

du tritium (1 proton, 2 neutrons). Des informations importantes sont obtenues en détectant où le noyau marqué se trouve au terme de la réaction.

La réaction d'un ion carboxylate avec le bromure de cyanogène illustre cette technique d'analyse :



L'ion carboxylate est transformé en nitrile (fonction  $-\text{C} \equiv \text{N}$ ). Il est légitime de se demander si la réaction est un transfert du groupe CN du bromure de cyanogène vers le carboxylate. La réaction a été conduite avec un carboxylate dont le carbone de la fonction  $\text{COO}^-$  est en partie l'isotope  $^{14}\text{C}$ , isotope radioactif que l'on peut détecter par le rayonnement gamma caractéristique. Le résultat expérimental est que le nitrile  $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$  est lui aussi radioactif : le taux de radioactivité mesuré montre que tous les carbones du groupement CN du produit d'arrivée proviennent de l'ion carboxylate initial.

Pour rendre compte de cette observation par une suite d'événement microscopique (formations et ruptures de liaisons), il faut faire intervenir des espèces chimiques qui se forment de façon transitoire et qui disparaissent en fin de réaction.

## Les intermédiaires réactionnels

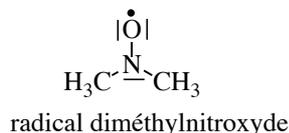
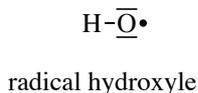
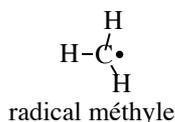
Les faits expérimentaux indiqués précédemment ont été interprétés par l'existence d'espèces chimiques instables dans les conditions de la réaction chimique.

### Différentes catégories d'intermédiaires réactionnels

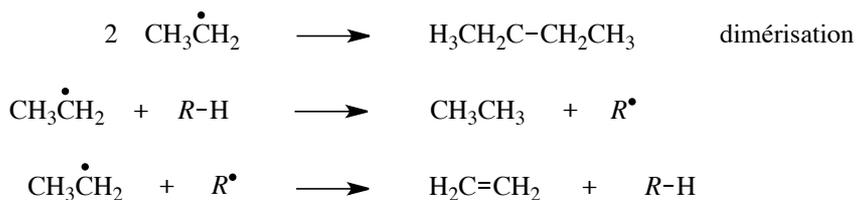
Il existe une grande variété d'intermédiaires réactionnels. Certains sont de simples molécules ou ions, sans comportement particulier, si ce n'est de continuer à réagir dans les conditions de l'expérience. C'est le cas du méthanal qui se forme lors de l'oxydation du méthane : en phase gazeuse, en présence de dioxygène, le méthanal s'oxyde. Il existe aussi de nombreuses structures dont la structure électronique permet de justifier le caractère instable.

#### Les radicaux libres

Ce nom a été donné aux espèces chimiques organiques qui possèdent des électrons célibataires. Cela se traduit en général par un atome qui ne vérifie pas la règle de l'octet. La figure suivante indique quelques radicaux :



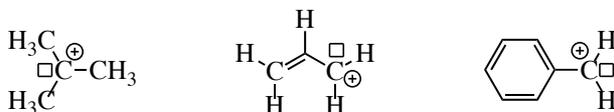
Le fait qu'un atome ne vérifie pas la règle de l'octet rend ces espèces en général instable. Elles réagissent rapidement pour produire des espèces plus stables. Par exemple le radical éthyle  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$  peut suivre les trois chemins suivants :



La molécule  $\text{R}-\text{H}$  est un donneur d'atomes d'hydrogène (par exemple un hydrocarbure), l'espèce chimique  $\text{R}^\bullet$  est accepteur d'atomes d'hydrogène.

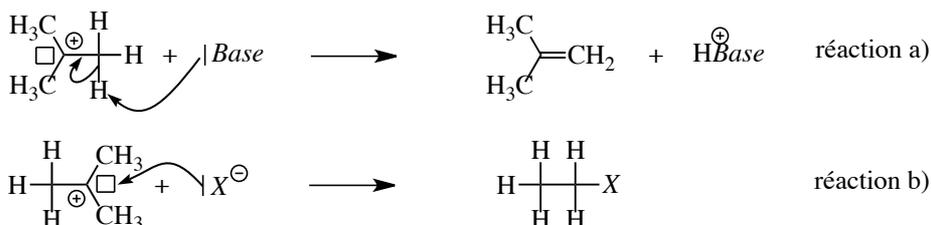
### Les carbocations

Ces intermédiaires réactionnels sont assez courants en chimie organique. Ils sont caractérisés par un atome de carbone entouré de 6 électrons de valence et portant à la fois une case électronique vacante et une charge positive. Comme l'atome de carbone ne vérifie pas la règle de l'octet, cette espèce est instable mais il existe des carbocations moins instables que d'autres. La figure ci-dessous donne la formule de trois carbocations reconnus comme étant relativement stables.



Les solvants polaires (voir le chapitre 5, *Forces intermoléculaires*) stabilisent les carbocations.

Ces carbocations peuvent donner de nombreuses réactions. La figure suivante indique les deux grandes classes de réaction que suivent les carbocations.

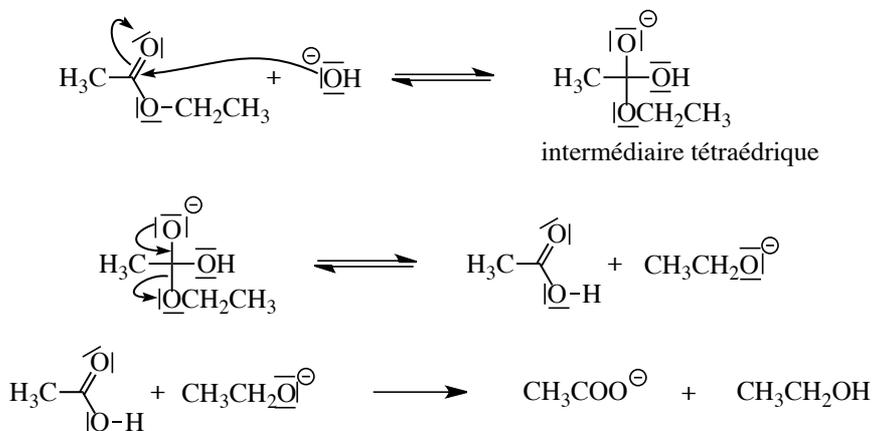


Dans la réaction de type a), le carbocation cède un proton à la base : un carbocation est un acide fort.

Dans la réaction de type b),  $\text{X}$  est un atome ou groupement d'atomes qui porte un doublet non liant (il est alors qualifié de nucléophile) : il réagit facilement avec la case vacante du carbocation pour conduire à une molécule où tous les atomes vérifient la règle de l'octet, donc beaucoup plus stable que le carbocation.

### Les intermédiaires tétraédriques

Ces intermédiaires réactionnels jouent un rôle important en chimie organique car ils apparaissent dans de très nombreuses réactions des aldéhydes, cétones et ester, fonctions qui ont en commun de posséder une double liaison carbone/oxygène. La figure ci-dessous indique la succession d'événements microscopiques qui rendent compte de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par l'ion hydroxyde.

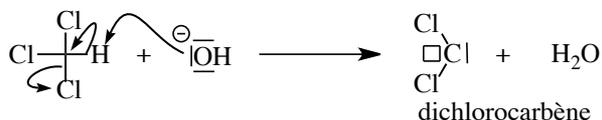


La dernière étape est très déplacée vers la droite car le carboxylate est une base faible et l'éthanol est un acide très faible (nul dans l'eau).

### Les carbènes et les nitrènes

Il existe de très nombreuses espèces chimiques instables, réactives, dont l'existence a été postulée, puis confirmée par différentes techniques pour rendre compte des réactions observées.

Les carbènes sont des espèces chimiques neutres où un atome de carbone est divalent (lié à deux atomes). Ils possèdent aussi une case vacante et donc ne vérifient pas la règle de l'octet. Le dichlorocarbène est obtenu par action d'une base très forte sur le trichlorométhane. Il est instable et réagit par exemple avec les doubles liaisons C=C.

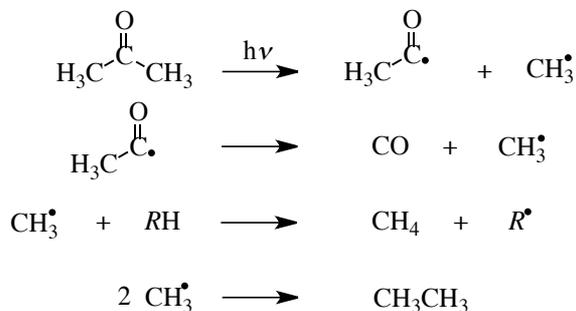


Les nitrènes sont les équivalents azotés des carbènes où un azote est monovalent et porte un doublet non liant et une case électronique vacante.

## Analyse des résultats expérimentaux précédents

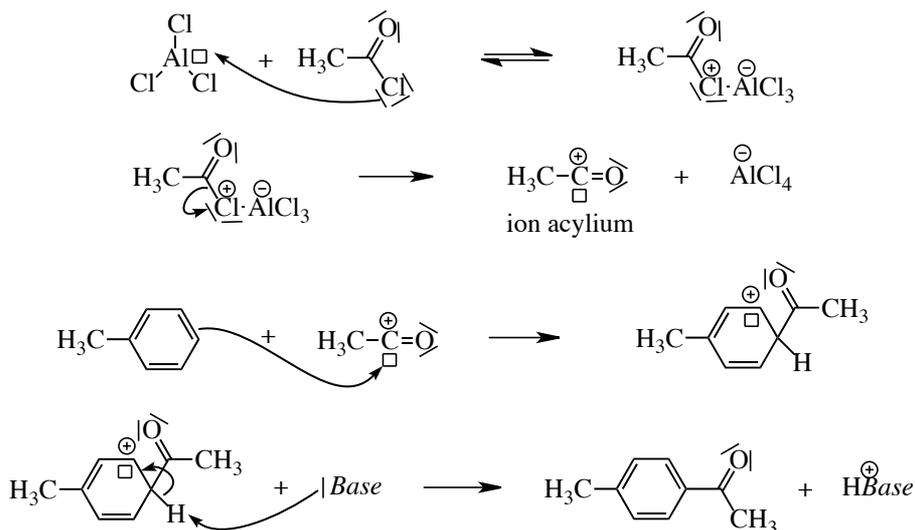
### Photolyse de la propanone

Lorsque la propanone est soumise à un rayonnement ultra-violet de courte longueur d'onde ( $\lambda \approx 200$  nm) en présence d'hydrocarbures RH (molécule donneuse d'atomes d'hydrogène), on observe la formation de monoxyde de carbone, de méthane et d'éthane. Ce résultat s'interprète par la formation de l'intermédiaire réactionnel  $\text{CH}_3^\bullet$  et le mécanisme suivant :



### Réaction du toluène avec $\text{CH}_3\text{COCl}$

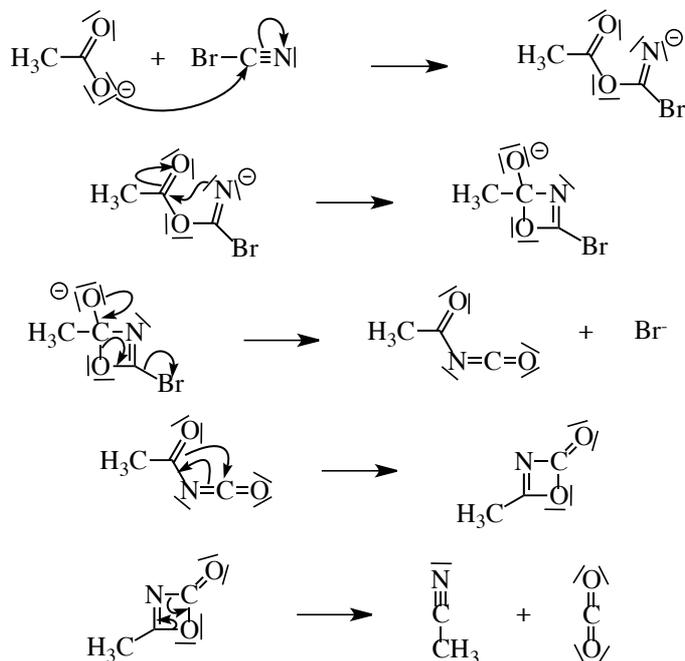
En présence de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), le chlorure d'acétyle ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) perd un ion chlorure pour conduire à un ion acylium ( $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ) qui réagit avec le toluène pour conduire à un carbocation particulier appelé intermédiaire de WHELAND. Comme tout carbocation, c'est un acide fort qui conduit au produit final en perdant un proton.



Lors de la première étape la complexation peut avoir lieu sur l'oxygène du chlorure d'acétyle.

### Réaction d'un carboxylate avec le bromure de cyanogène

Ce dernier exemple illustre une situation où malgré l'apparence assez simple de l'équation-bilan, le mécanisme réel fait apparaître des structures complexes. Celui-ci est résumé dans la figure suivante.



On pourra marquer par une étoile le carbone de la fonction carboxylate (cette étoile symbolise les noyaux radioactifs) et on vérifiera que cet atome marqué se retrouve dans le nitrile obtenu.