

La modélisation temporelle d'un système chimique

Cours

Sommaire

I Les durées des transformations chimiques et les facteurs cinétiques

A Les transformations lentes et rapides

B Les facteurs cinétiques

1. La température
2. La concentration des réactifs
3. La catalyse

II La modélisation macroscopique d'une transformation chimique

A Les vitesses volumiques

B Le temps de demi-réaction

C La loi de vitesse d'ordre 1

III La modélisation microscopique d'une transformation chimique

A Les mécanismes réactionnels

1. Les sites donneurs et les sites accepteurs de doublets d'électrons
2. Le mouvement des doublets d'électrons lors d'un mécanisme réactionnel

B L'effet d'un catalyseur

C L'influence des autres facteurs cinétiques

I Les durées des transformations chimiques et les facteurs cinétiques

Toutes les transformations chimiques ne se déroulent pas dans la même échelle de temps. On parle de transformations lentes et rapides. Les facteurs cinétiques (la température, la concentration des réactifs et la catalyse) sont des paramètres qui agissent sur la vitesse d'une transformation chimique.

A Les transformations lentes et rapides

On peut distinguer à l'œil nu les transformations chimiques lentes des transformations chimiques rapides.

DÉFINITION

Transformation chimique lente

Une **transformation chimique** est qualifiée de **lente** s'il est possible de suivre son évolution à l'œil nu.

EXEMPLE

La corrosion du fer, qui forme de la rouille, est une transformation chimique lente.

DÉFINITION

Transformation chimique rapide

Une **transformation chimique** est qualifiée de **rapide** s'il est impossible de suivre son évolution à l'œil nu.

EXEMPLE

Les réactions de combustion sont des transformations chimiques trop rapides pour qu'on puisse les observer à l'œil nu, elles sont qualifiées de rapides.

B Les facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques sont des paramètres qui agissent sur la vitesse d'une transformation chimique. Il y a la température, la concentration des réactifs et la catalyse.

1. La température

La température agit sur la vitesse d'une transformation chimique. Plus la température du milieu est élevée, plus la transformation chimique est rapide.

PROPRIÉTÉ

La température du milieu dans lequel se déroule la transformation chimique est un facteur cinétique. Plus elle est élevée, plus la transformation chimique est rapide.

EXEMPLE

En général, quand on augmente la température de 10 °C, on double la vitesse de réaction.



REMARQUE

En chimie, le montage de chauffage à reflux permet de chauffer le milieu réactionnel sans perte. Ce montage est très souvent utilisé pour accélérer une réaction chimique.

2. La concentration des réactifs

La concentration des réactifs agit sur la vitesse d'une transformation chimique. Plus la concentration des réactifs est importante, plus la transformation chimique est rapide.

PROPRIÉTÉ

La concentration initiale des réactifs d'une transformation chimique est un facteur cinétique. Plus elle est élevée, plus la transformation chimique est rapide.



L'industrie chimique utilise le plus souvent des solutions très concentrées afin d'augmenter la vitesse des réactions chimiques.

REMARQUE

3. La catalyse

La catalyse agit sur la vitesse d'une transformation chimique. La catalyse consiste à accélérer une transformation chimique par l'ajout au milieu réactionnel d'une espèce chimique. En fonction de la nature de cette espèce chimique, la catalyse peut être homogène, hétérogène ou enzymatique.

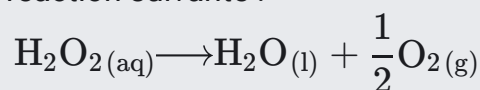
DÉFINITION

Catalyseur

Un **catalyseur** est une espèce chimique que l'on ajoute au mélange réactionnel pour accélérer une transformation chimique. Le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation de la réaction qu'il accélère.

EXEMPLE

L'eau oxygénée H_2O_2 se dismute spontanément en eau et en dioxygène selon l'équation de la réaction suivante :



Cette réaction est plus rapide en présence d'ions fer II Fe^{2+} : c'est un catalyseur de la transformation chimique.

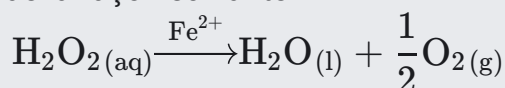


On peut indiquer le catalyseur d'une réaction chimique au-dessus de la flèche présente dans l'équation de réaction. On peut aussi indiquer une autre condition expérimentale.

REMARQUE

EXEMPLE

On peut écrire la réaction de dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 catalysée par l'ion fer II Fe^{2+} de la façon suivante :



PROPRIÉTÉ

Une réaction chimique peut mener à la formation de plusieurs produits différents. Un catalyseur peut privilégier la formation d'un produit en particulier. On parle de la sélectivité d'un catalyseur.

EXEMPLE

Lorsqu'on enflamme de l'éthanol en présence de dioxygène, on réalise une combustion qui produit du dioxyde de carbone et de l'eau. En présence de cuivre solide, l'éthanol est oxydé et on produit de l'éthanal et du dihydrogène. Le cuivre a servi de catalyseur sélectif en orientant la réaction vers la formation d'éthanal.

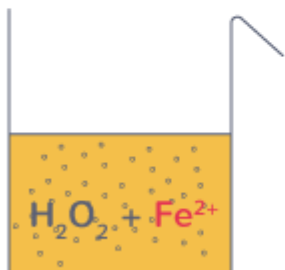
On distingue plusieurs types de catalyse :

- La catalyse **homogène** : le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase. Cette phase est souvent liquide ou gazeuse.
- La catalyse **hétérogène** : le catalyseur et les réactifs forment deux phases distinctes. Le catalyseur est souvent un solide.
- La catalyse **enzymatique** : le catalyseur est une macromolécule organique. Généralement, la macromolécule est une protéine appelée enzyme.

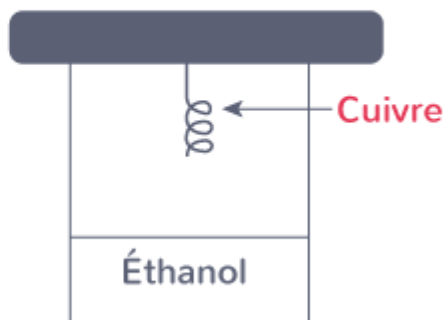
EXEMPLE

La catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée est homogène car le catalyseur, l'ion fer II Fe^{2+} est dans la même phase que l'eau oxygénée, c'est-à-dire une phase liquide. Par contre, la catalyse de l'oxydation de l'éthanol est hétérogène car le catalyseur, le cuivre solide, n'est pas dans la même phase que les réactifs à savoir l'éthanol qui est dans une phase liquide et le dioxygène qui est dans une phase gazeuse.

Catalyse homogène
de l'eau oxygénée



Catalyse hétérogène de
l'éthanol avec le cuivre solide



Il n'existe pas de « catalyseur universel ». Le catalyseur à utiliser dépend de la transformation chimique que l'on souhaite accélérer.

REMARQUE

EXEMPLE

L'ion fer II Fe^{2+} catalyse la dismutation de l'eau oxygénée mais pas l'oxydation de l'éthanol.

La modélisation macroscopique de l'évolution temporelle d'une transformation chimique consiste à déterminer l'expression des vitesses volumiques des réactifs et des produits en fonction du temps.

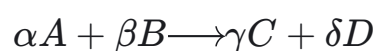
A Les vitesses volumiques

La vitesse volumique v d'un réactif ou d'un produit donne l'évolution de sa concentration au cours du temps.

FORMULE

Vitesse volumique d'une réaction

Soit une réaction chimique d'équation du type :



La vitesse volumique de la réaction s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle est égale à la dérivée de l'avancement de la réaction x par rapport au temps, divisée par le volume du milieu réactionnel :

$$v_{(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})} = \frac{1}{V_{(\text{L})}} \frac{dx}{dt}_{(\text{mol.s}^{-1})}$$

EXEMPLE

Soit une transformation chimique dont le volume du mélange réactionnel est $V = 100 \text{ mL}$. À $t = 25 \text{ s}$, la dérivée de l'avancement de la réaction est $\frac{dx}{dt}_{(t_1)} = 0,11 \text{ mmol.s}^{-1}$. La vitesse volumique de la réaction à la date t est :

$$\begin{aligned} v_{(t)} &= \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}_{(t)} \\ v_{(t)} &= \frac{1}{100.10^{-3}} \times 0,11 \\ v_{(t)} &= 1,1 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \end{aligned}$$



REMARQUE

La vitesse volumique peut être déterminée à partir d'un graphique donnant l'évolution de l'avancement. Pour cela, on trace la tangente à la courbe au temps considéré et on détermine graphiquement le coefficient directeur.

EXEMPLE

Soit une transformation chimique dont le volume du mélange réactionnel est $V = 100 \text{ mL}$.

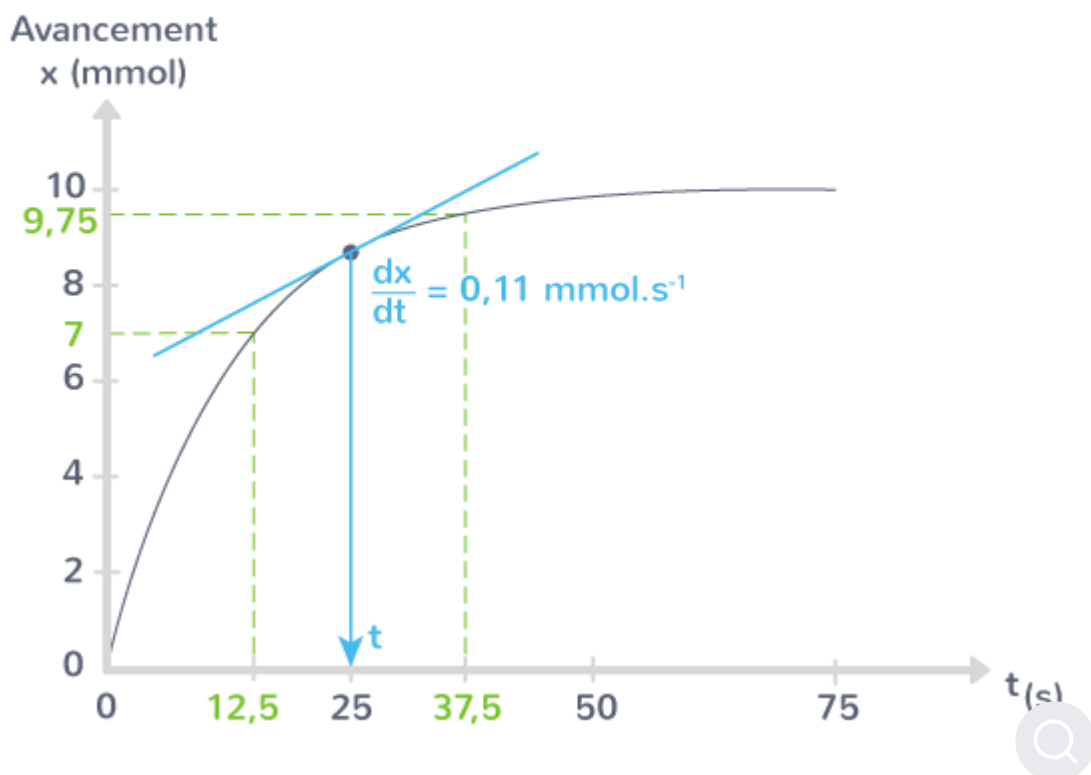
Sur le graphique ci-dessous, le coefficient directeur de la tangente au temps t_2 s'exprime comme le quotient de la différence d'avancement et de temps entre t_1 et t_3 , à savoir :

$$\frac{dx}{dt}_{(t)} = \frac{x(t_3) - x(t_1)}{t_3 - t_1} = \frac{10 - 7,5}{37,5 - 12,5} = 0,10 \text{ mmol.s}^{-1}$$

La vitesse volumique de la réaction à la date t_2 est donc :

$$v_{(t)} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}_{(t)} = \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \times 0,10 = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Évolution de l'avancement d'une réaction chimique



PROPRIÉTÉ

La vitesse volumique de la réaction varie pendant la réaction chimique. L'avancement augmente rapidement au début de la réaction chimique et plus lentement lorsqu'on se rapproche de l'état final :

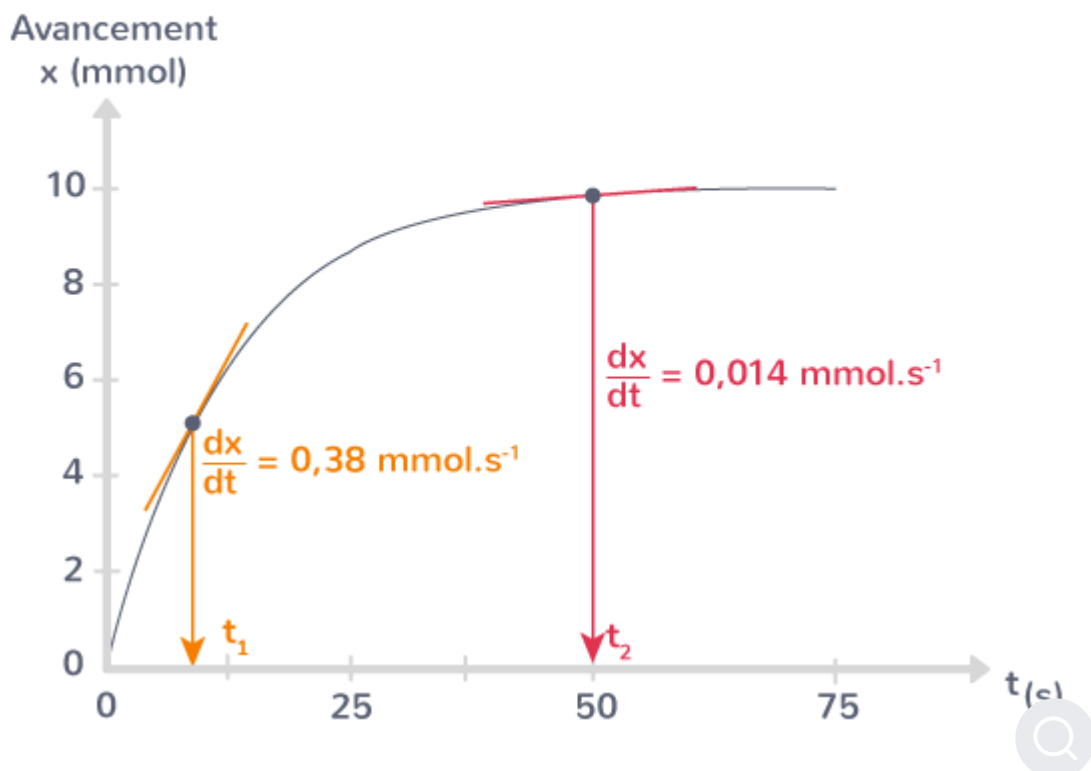
EXEMPLE

Sur le graphique ci-dessous, l'évolution de l'avancement d'une transformation chimique au cours du temps permet de calculer des vitesses volumiques différentes aux temps t_1 et t_2 de la réaction :

- À $t_1 = 10$ s : $v_{(t_1)} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}_{(t_1)} = \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \times 0,38 = 3,8 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- À $t_2 = 50$ s : $v_{(t_2)} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}_{(t_2)} = \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \times 0,014 = 0,14 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On constate que plus on avance dans le temps, c'est-à-dire plus on se rapproche de l'état final, plus la vitesse diminue.

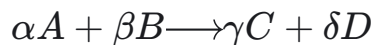
Évolution de l'avancement d'une réaction chimique



FORMULE

Vitesses volumiques de disparition et d'apparition

Soit une réaction chimique d'équation du type :



On peut définir les vitesses volumiques de **disparition** des réactifs A et B comme l'opposé de la dérivée de leur concentration en fonction du temps :

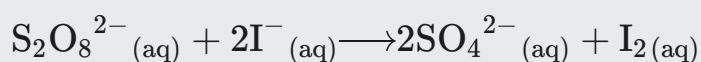
- $v_{d(A)}_{(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})} = -\frac{d[A]}{dt}$
- $v_{d(B)}_{(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})} = -\frac{d[B]}{dt}$

On peut également définir les vitesses volumiques **d'apparition** des produits C et D comme la dérivée de leur concentration en fonction du temps :

- $v_{a(C)}_{(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})} = \frac{d[C]}{dt}$
- $v_{a(D)}_{(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})} = \frac{d[D]}{dt}$

EXEMPLE

L'équation de la réaction de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est :



Les vitesses volumiques de disparition des réactifs $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- sont :

- $v_{d(S_2O_8^{2-})} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$
- $v_{d(I^-)} = -\frac{d[I^-]}{dt}$

Les vitesses volumiques d'apparition des produits SO_4^{2-} et I_2 sont :

- $v_{a(SO_4^{2-})} = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$
- $v_{a(I_2)} = \frac{d[I_2]}{dt}$

FORMULE

Relation entre la vitesse volumique de la réaction et les vitesses volumiques de disparition et d'apparition

Les vitesses volumiques de disparition v_d et d'apparition v_a sont liées à la vitesse volumique de la réaction v en fonction des coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits :

$$v = \frac{1}{\alpha} v_{d(A)} = \frac{1}{\beta} v_{d(B)} = \frac{1}{\gamma} v_{a(C)} = \frac{1}{\delta} v_{a(D)}$$

Soit :

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

EXEMPLE

La vitesse volumique v de la réaction de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions thiosulfate $S_2O_8^{2-}$ peut être exprimée à partir des concentrations des réactifs et des produits :

$$v = \frac{1}{1} v_{d(S_2O_8^{2-})} = \frac{1}{2} v_{d(I^-)} = \frac{1}{2} v_{a(SO_4^{2-})} = \frac{1}{1} v_{a(I_2)}$$

$$v = -\frac{1}{1} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[I_2]}{dt}$$



REMARQUE

Les vitesses volumiques de réaction, d'apparition et de disparition sont toutes positives.

B Le temps de demi-réaction

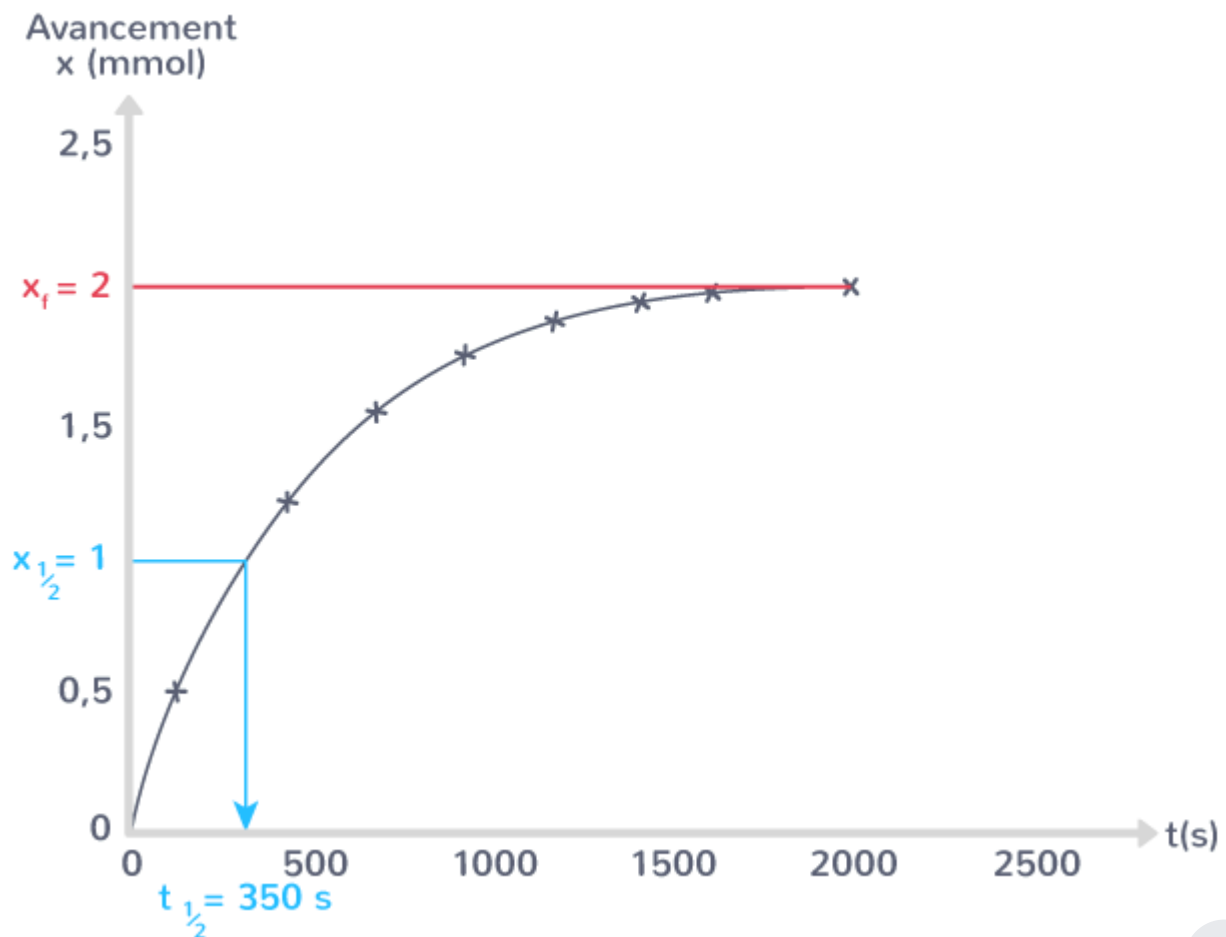
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la transformation est égale à la moitié de son avancement final. On peut mesurer le temps de demi-réaction sur le graphique représentant l'avancement de la transformation chimique en fonction du temps.

Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la transformation chimique est égale à la moitié de son avancement final. On peut le mesurer sur le graphique représentant l'avancement de la transformation en fonction du temps.

EXEMPLE

Le graphique suivant donne l'évolution de l'avancement d'une réaction chimique au cours du temps :



Avancement d'une réaction chimique au cours du temps

Sur ce graphique, on repère que l'avancement final est $x_f = 2$ mmol .

Le temps de demi-réaction est donc celui pour lequel l'avancement vaut :

$$x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = \frac{2}{2} = 1 \text{ mmol}$$

En reportant la valeur de cet avancement sur le graphique, on détermine alors que le temps de demi-réaction vaut :

$$t_{1/2} = 350 \text{ s}$$

PROPRIÉTÉ

On évalue qu'une transformation chimique a atteint son état final au bout d'une durée égale à cinq fois le temps de demi-réaction.

EXEMPLE

Si le temps de demi-réaction d'une transformation chimique est $t_{1/2} = 350 \text{ s}$, alors la transformation chimique atteint son état final au bout d'une durée égale à :

$$t_{\text{final}} = 5 \times t_{1/2}$$

$$t_{\text{final}} = 5 \times 350$$

$$t_{\text{final}} = 1\,750 \text{ s}$$

C La loi de vitesse d'ordre 1

Une loi de vitesse relie la vitesse volumique d'une transformation chimique aux concentrations des réactifs. La loi de vitesse est d'ordre 1 si la vitesse volumique dépend uniquement de la concentration d'un seul réactif et quelle est proportionnelle à cette concentration. C'est le cas de la plupart des réactions chimiques à un seul réactif et de certaines réactions chimiques à deux réactifs.

FORMULE

Loi de vitesse d'ordre 1

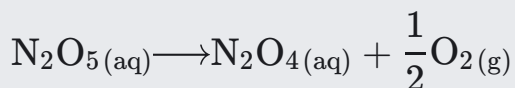
Une réaction qui obéit à loi de vitesse d'ordre 1 s'écrit comme le produit d'une constante et de la concentration d'un seul réactif A :

$$v_{(\text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1})} = k_{(\text{s}^{-1})} \times [A]_{(\text{mol.L}^{-1})},$$

k est une constante qui dépend de la réaction chimique et de la température.

EXEMPLE

L'équation de la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 est la suivante :



Cette réaction est d'ordre 1 et l'expression de la vitesse volumique est :

$$v = k \times [\text{N}_2\text{O}_5]$$

FORMULE

Concentration du réactif dont dépend la vitesse d'ordre 1

La concentration du réactif A dont dépend la vitesse d'ordre 1 est :

$$[A]_{(\text{mol.L}^{-1})} = [A]_{0(\text{mol.L}^{-1})} \times e^{-k_{(\text{s}^{-1})} \times t_{(\text{s})}}$$

k est une constante qui dépend de la réaction chimique et de la température.

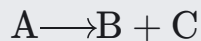
EXEMPLE

La décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 est une réaction d'ordre 1, donc la concentration du pentaoxyde de diazote est :

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \times e^{-kt}$$

DÉMONSTRATION

Soit une transformation chimique d'équation de réaction du type :



La vitesse volumique d'une réaction chimique à un seul réactif est liée à la vitesse de disparition du réactif A par la relation suivante :

$$v = v_{d(A)} = -\frac{d[\text{A}]}{dt}$$

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, on peut aussi écrire la relation suivante :

$$v = k \times [\text{A}]$$

On a l'égalité :

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \times [\text{A}]$$

Soit :

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k \times dt$$

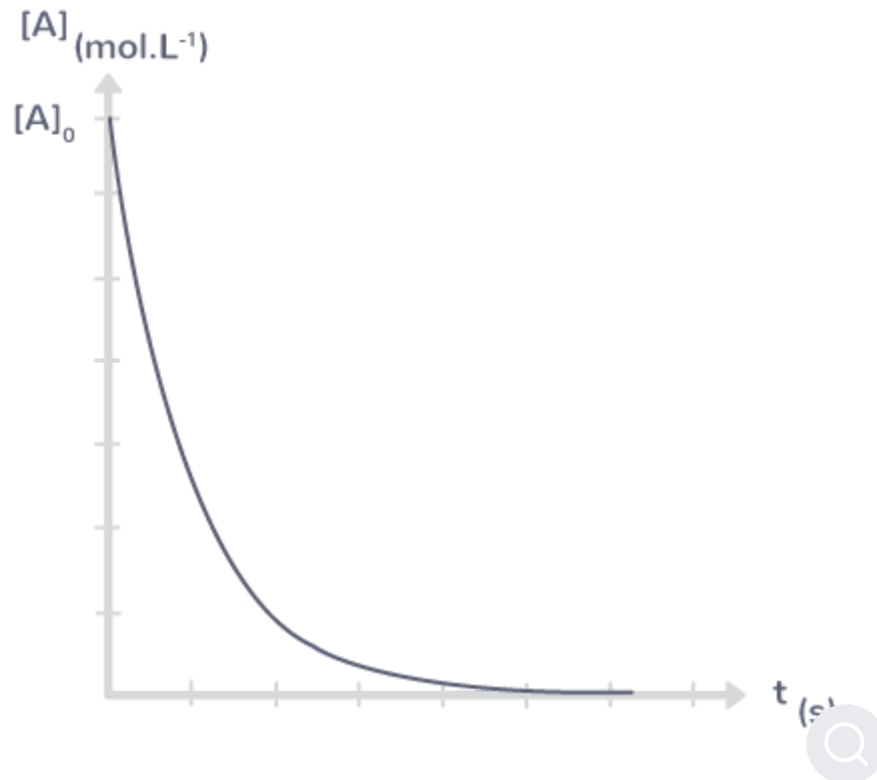
Cette relation s'intègre avec la condition initiale $[\text{A}] = [\text{A}]_0$ à $t = 0$ s et on obtient :

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \times e^{-kt}$$



REMARQUE

Le graphique représentant la concentration du réactif A en fonction du temps est une exponentielle décroissante.



Ce graphique de l'évolution de la concentration en réactif pour une réaction d'ordre 1 illustre bien les fortes variations de la vitesse de réaction. Le réactif est très rapidement consommé dans les premiers instants de la réaction puis beaucoup plus lentement, pour finalement disparaître.

PROPRIÉTÉ

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 ne dépend pas de la concentration initiale des réactifs, mais seulement de la constante de vitesse k :

$$t_{1/2(s)} = \frac{\ln(2)}{k_{(s^{-1})}}$$

EXEMPLE

La constante de vitesse de la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote est $k = 5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Le temps de demi-réaction de cette transformation chimique est :

$$t_{1/2(s)} = \frac{\ln(2)}{k_{(s^{-1})}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{5,0 \times 10^{-4}}$$

$$t_{1/2} = 1,4 \times 10^3 \text{ s}$$

DÉMONSTRATION

Pour une réaction d'ordre 1, on a :

$$[A] = [A]_0 \times e^{-k \times t}$$

Par définition, à la date du temps de demi-réaction, on a :

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \times e^{-k \times t_{1/2}}$$

D'où :

$$e^{-k \times t_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

Pour isoler $t_{1/2}$, on utilise la fonction réciproque de la fonction exponentielle, la fonction logarithme népérien (\ln) :

$$\ln(e^{-k \times t_{1/2}}) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

Ce qui donne :

$$-k \times t_{1/2} = -\ln(2)$$

Et finalement :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

PROPRIÉTÉ

Il existe différentes façons de vérifier qu'une réaction est d'ordre 1 :

- vérifier que le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale du réactif pour différentes compositions du mélange réactionnel ;
- vérifier que la diminution de la concentration du réactif est bien exponentielle, car la concentration est divisée par deux de manière régulière à chaque durée correspondant au temps de demi-réaction ;
- vérifier que le graphique représentant le logarithme népérien de la vitesse de la réaction en fonction du logarithme népérien de la concentration du réactif est une droite.

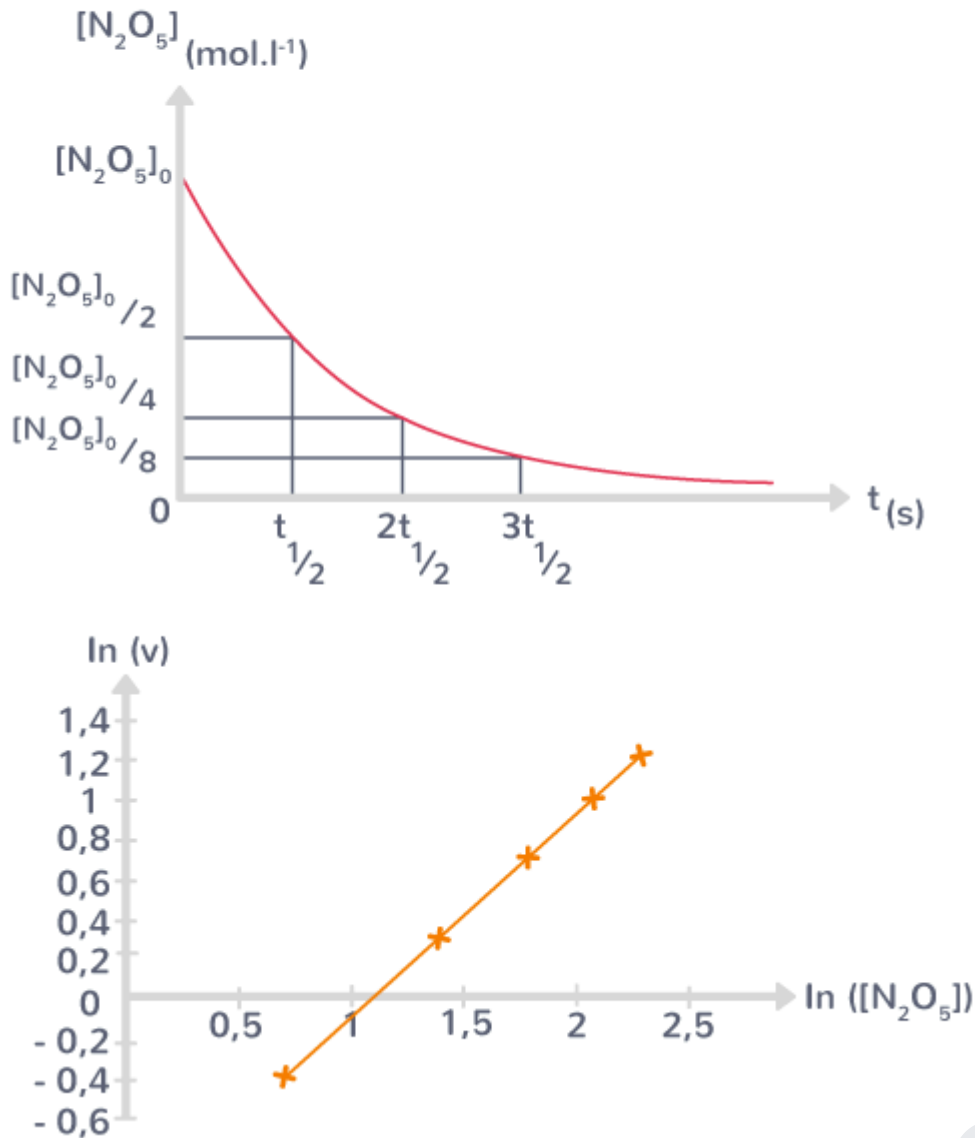
EXEMPLE

Lors de sa décomposition, la concentration du pentaoxyde d'azote est bien divisée par deux à chaque temps de demi-réaction. De plus, le graphique représentant le logarithme népérien de la vitesse de la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en fonction du logarithme népérien de sa concentration est bien une droite.

En appliquant la formule du logarithme népérien à l'expression de la vitesse, on obtient

$\ln(v_t) = \ln([A]_0) + k \times \ln([A])$. Par conséquent on peut déduire la constante k du graphique exprimant $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$, c'est le coefficient directeur de la droite.

Décroissance exponentielle représentant le logarithme népérien de la vitesse en fonction de celui de la concentration en réactif



Décroissance exponentielle

III La modélisation microscopique d'une transformation chimique

L'équation d'une réaction chimique est le bilan de plusieurs étapes appelées mécanismes réactionnels. La modélisation microscopique d'une transformation chimique permet d'expliquer son déroulement et l'effet des facteurs cinétiques.

A Les mécanismes réactionnels

La présence de sites donneurs et de sites accepteurs de doublets d'électrons permet d'expliquer les mécanismes réactionnels. Le mouvement des doublets se produit d'un site donneur vers un site accepteur de doublets d'électrons.

1. Les sites donneurs et les sites accepteurs de doublets d'électrons

La présence de sites donneurs et de sites accepteurs de doublets d'électrons permet d'expliquer les mécanismes réactionnels d'une transformation chimique. Ces sites donneurs et accepteurs sont liés, respectivement, à un excès ou un défaut d'électrons.

DÉFINITION

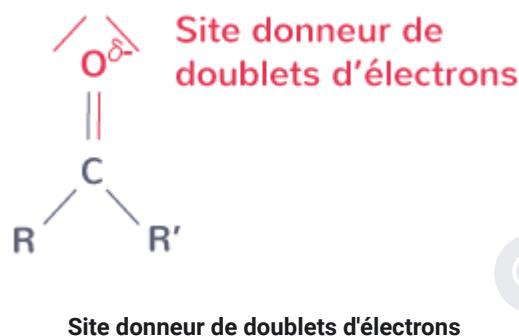
Site donneur de doublets d'électrons

Un **site donneur de doublets d'électrons** est un site riche en électrons (forte densité électronique). Il peut être localisé :

- sur un atome possédant au moins un doublet non liant ;
- entre deux atomes engagés dans une liaison multiple.

EXEMPLE

L'atome d'oxygène du groupe carbonyle CO est un très bon site donneur de doublets d'électrons. Dans ce cas, l'atome d'oxygène possède deux doublets non liants et il est engagé dans une double liaison. Il porte une charge partielle négative δ_- .



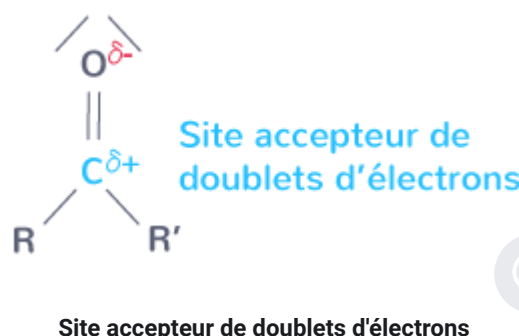
DÉFINITION

Site accepteur de doublets d'électrons

Un **site accepteur de doublets d'électrons** est un site pauvre en électrons (faible densité électronique). Il peut être localisé sur un atome possédant une charge positive entière ou partielle.

EXEMPLE

Le carbone du groupement carbonyle CO est un site accepteur de doublets d'électrons. L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone. De ce fait, l'atome de carbone porte une charge partielle positive δ_+ .



2. Le mouvement des doublets d'électrons lors d'un mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel illustre le déplacement des doublets d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur. Le modèle utilisé pour représenter ce mouvement est celui de la flèche courbe.

DÉFINITION

Mécanisme réactionnel

Un **mécanisme réactionnel** décrit la formation et la rupture des liaisons au cours d'une réaction chimique à l'échelle microscopique. Il se découpe en plusieurs étapes successives. Ces étapes successives traduisent l'ordre chronologique des événements.

EXEMPLE

La réaction d'estérification de l'acide butanoïque, catalysée par les ions hydrogène H^+ , est un mécanisme réactionnel constitué de quatre étapes successives.

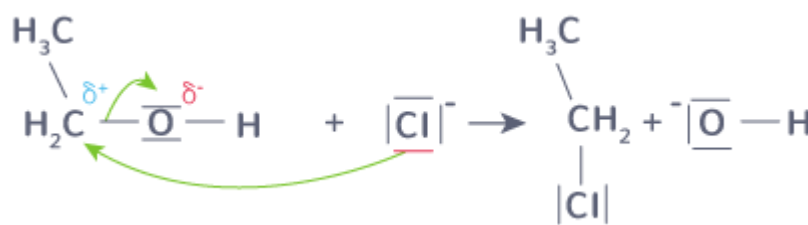
PROPRIÉTÉ

Au cours d'un mécanisme réactionnel, la formation ou la rupture de liaisons sont dues aux déplacements des doublets d'électrons. Pour représenter ces déplacements, on utilise le modèle de la flèche courbe :

- La flèche courbe part toujours d'un site donneur de doublets d'électrons pour aller vers un site accepteur de doublets d'électrons.
- Chaque flèche représente le mouvement d'un seul doublet.
- Au cours d'une même étape, il est possible que plusieurs doublets se déplacent. Ce déplacement multiple permet de respecter la règle de l'octet (les atomes de numéro atomique supérieur ou égal à 4 ont 8 électrons sur leur couche de valence). On représente le mouvement de tous les doublets.

EXEMPLE

Comme vu précédemment, au sein de la molécule d'éthanol, le carbone est un site accepteur de doublets d'électrons. L'ion chlorure peut céder un doublet non liant. Il est naturellement partagé avec l'atome de carbone, accepteur de doublets d'électrons. Ce mouvement va créer une liaison $\text{C}-\text{Cl}$. L'atome de carbone ne peut former que 4 liaisons, il doit donc en céder une. C'est sa liaison $\text{C}-\text{O}$ avec l'oxygène qui est la plus polarisée qui se rompt. Les électrons de cette liaison se déplacent donc vers l'atome le plus électronégatif, l'oxygène, qui récupère donc une charge négative.



Exemple de mécanisme réactionnel

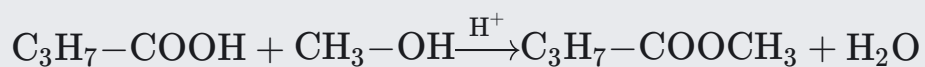
B L'effet d'un catalyseur

Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation d'une réaction chimique qu'il accélère. Le catalyseur est consommé dans l'une des étapes du mécanisme réactionnel. Il est régénéré dans une autre étape.

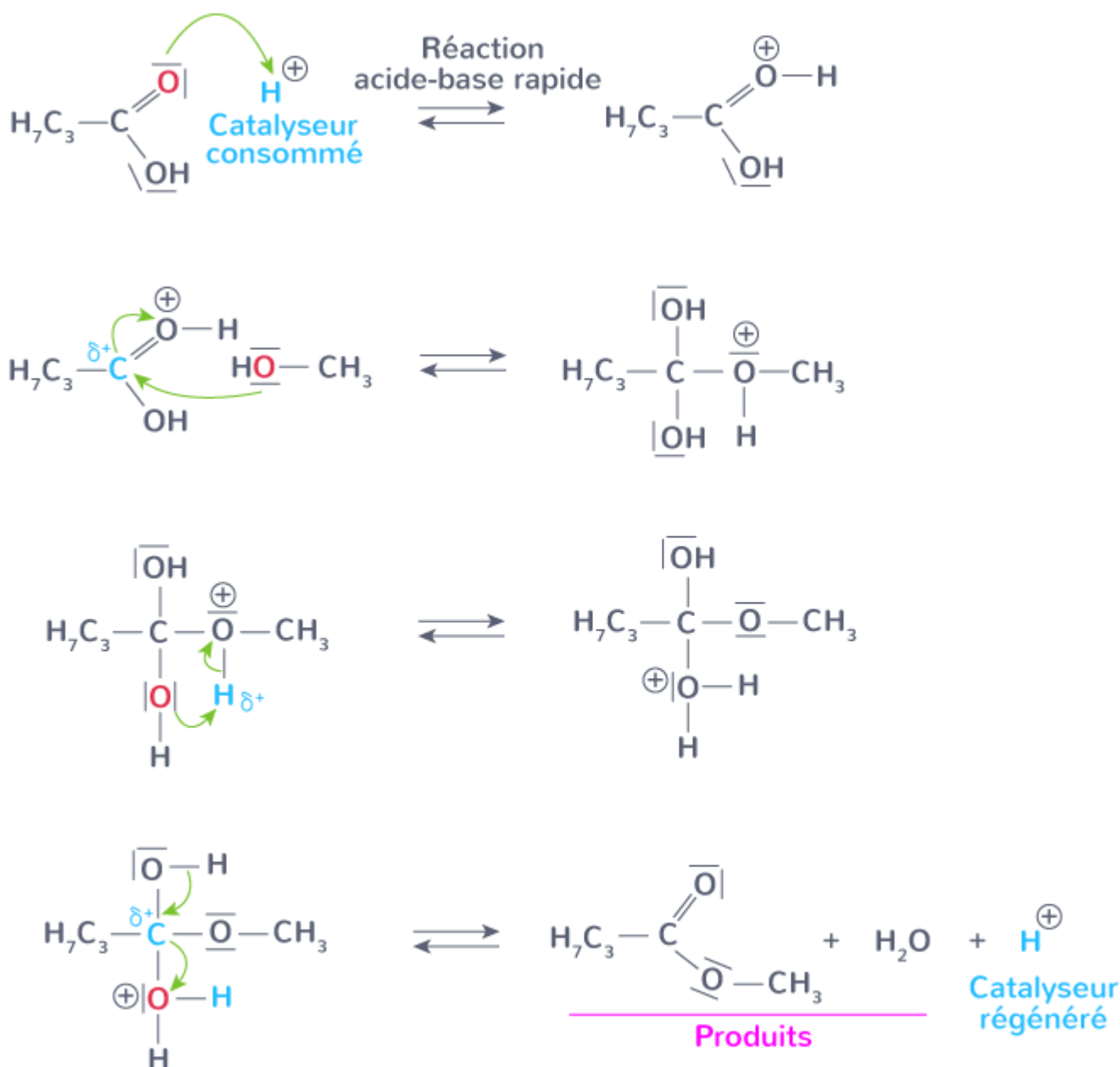
Un catalyseur intervient dans l'une des étapes d'un mécanisme réactionnel et il est régénéré par une autre étape. L'étape dans laquelle le catalyseur est consommé est très rapide.

EXEMPLE

La réaction d'estérification de l'acide butanoïque est catalysée par les ions hydrogène H^+ :



Le mécanisme réactionnel de cette transformation permet de comprendre le rôle de l'ion hydrogène H^+ :



O : site donneur

H,C : sites accepteurs

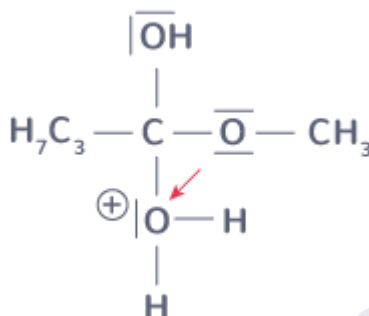


**REMARQUE**

Dans une étape temporaire d'un mécanisme réactionnel, un atome d'oxygène peut participer à trois liaisons covalentes. D'après sa configuration électronique (${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$), un atome d'oxygène est neutre et possède six électrons de valence, donc l'atome d'oxygène établit normalement deux liaisons covalentes et porte deux doublets non liants. S'il participe à trois liaisons, l'atome d'oxygène partage un des électrons de ses doublets non liants. L'atome d'oxygène porte alors une charge positive car il est entouré de cinq électrons uniquement.

EXEMPLE

L'un des atomes d'oxygène de l'entité chimique temporaire ci-dessous participe à trois liaisons covalentes.



Atome d'oxygène participant à trois liaisons covalentes

C L'influence des autres facteurs cinétiques

L'influence des facteurs cinétiques peut se comprendre en décrivant leurs effets à l'échelle microscopique.

PROPRIÉTÉ

À l'échelle microscopique, une transformation chimique a lieu si les réactifs se rencontrent grâce à des collisions. Ces collisions permettent le départ d'un mécanisme réactionnel conduisant à la formation des produits. N'importe quel paramètre permettant d'augmenter la probabilité de ces collisions est un facteur cinétique. L'augmentation de la probabilité des collisions fait augmenter la vitesse globale de la transformation chimique.

EXEMPLE

On peut augmenter la probabilité de collisions des réactifs en augmentant :

- la température (augmente l'agitation et la vitesse des réactifs) ;
- la concentration initiale des réactifs (augmente la quantité de réactifs par volume).

