

MODÉLISER L'ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTÈME, SIÈGE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

La partie « cinétique » du programme de la spécialité physique-chimie de la classe de terminale aborde la modélisation de l'évolution temporelle d'un système chimique aux deux échelles, macroscopique et microscopique, et vise ainsi à répondre aux questions suivantes.

1. À l'échelle macroscopique, comment mesurer la vitesse de formation (ou de consommation) d'une espèce chimique ? De quels paramètres dépend cette vitesse ? Peut-on établir une relation mathématique simple rendant compte de cette évolution temporelle ?
2. À l'échelle microscopique, comment modélise-t-on une transformation chimique au niveau des entités chimiques mises en jeu ? Comment explique-t-on l'influence des paramètres identifiés à l'échelle macroscopique sur les vitesses de formation ou de consommation d'espèces chimiques ?

Les entités chimiques étant inaccessibles aux sens, les chimistes utilisent les données (observations et mesures) acquises à l'échelle macroscopique afin d'élaborer des modèles pour rendre compte du déroulement de la transformation chimique à l'échelle microscopique.

Modélisation à l'échelle macroscopique

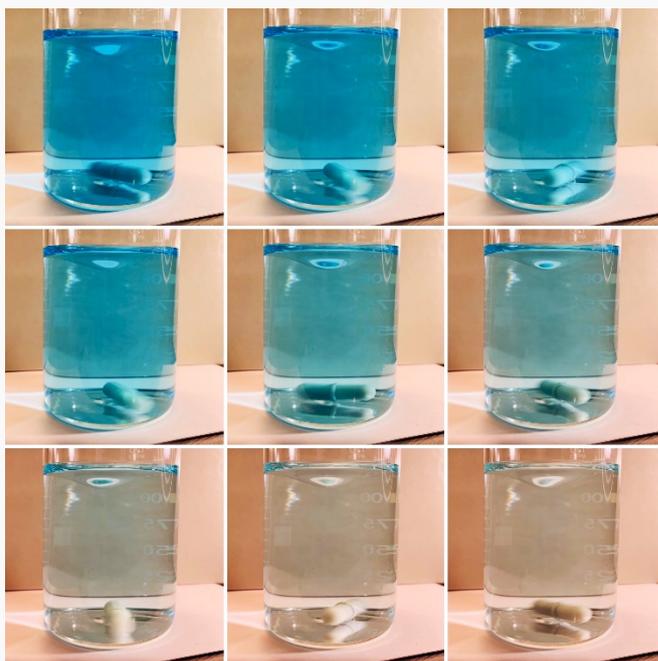
Facteurs cinétiques et catalyse

Le premier objectif de cette partie est d'introduire la notion de facteurs cinétiques. Des manipulations qualitatives sont l'occasion de mettre en évidence l'influence de paramètres intensifs comme la température ou les concentrations sur les vitesses de formation ou de disparition (consommation) d'espèces chimiques. Par exemple, l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène ou la décomposition d'un colorant alimentaire par les ions hypochlorite s'accompagnent pour l'une d'une coloration progressive du milieu, pour l'autre d'une décoloration progressive.

Dégradation d'un colorant par les ions hypochlorite

Un bécher contient 100 mL d'une solution aqueuse d'érioglaurine (colorant bleu E133) à la concentration de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹. À l'instant $t = 0$, un volume de 5 mL d'eau de Javel diluée (concentration en quantité de matière des ions hypochlorite de l'ordre de 0,4 mol.L⁻¹) est introduit dans le bécher sous agitation.

L'expérience peut être reproduite avec un volume plus important d'eau de Javel (10 mL par exemple) ou à une température légèrement plus élevée, pour étudier l'influence de la concentration de l'eau de Javel et celle de la température sur la durée nécessaire à la décoloration de la solution.



Évolution de la coloration d'un mélange de 100 mL de solution d'érioglaurine et de 5 mL d'eau de Javel (0,4 mol.L⁻¹ en ions hypochlorite) sur une durée de 8 minutes à 20°C (photos prises à $t = 0, 1, 2, \dots, 8$ min)

La dismutation du peroxyde d'hydrogène peut également servir à l'introduction de la notion de catalyseur : un dégagement gazeux attestant du déroulement de la transformation n'est visible qu'en présence d'un catalyseur comme un fil de platine, des ions fer(III) ou une enzyme (catalase par exemple).

Vitesse de formation ou une vitesse de disparition d'une espèce

Le second objectif est de caractériser de manière quantitative l'évolution temporelle du système par la mesure d'une vitesse de formation ou de disparition d'une espèce^{1,2}.

- Vitesse de formation d'une espèce chimique i : $v_{f,i} = \frac{dC_i}{dt}$
- Vitesse de disparition d'une espèce chimique i : $v_{d,i} = -\frac{dC_i}{dt}$

Quelles transformations suivre ?

La nécessité d'accéder aux concentrations permet de réinvestir la partie « Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques » du programme. L'accent est mis sur les méthodes physiques, non destructives, qui permettent un accès aisé, mais indirect, aux concentrations.

Dès lors, une distinction peut être faite entre les transformations qui peuvent faire l'objet d'un suivi cinétique et celles, parce que trop rapides ou trop lentes, qui ne le permettent pas. En effet, la mise en œuvre d'un suivi cinétique suppose des manipulations préliminaires, de durée non négligeable (introduction des réactifs, homogénéisation du mélange, éventuellement prélèvement du milieu réactionnel, introduction dans l'appareil de mesure), qui empêchent tout suivi temporel si la transformation est trop rapide. Au contraire, les transformations trop lentes n'engendrent pas de variation significative de la grandeur physique sur une durée d'étude raisonnable.

Le choix du capteur n'est pas indépendant de la transformation réalisée. L'apparition ou l'atténuation d'une coloration pourrait orienter vers la spectrophotométrie, la consommation d'ions hydroxyde HO^- pourrait inciter à privilégier la conductimétrie, la production d'un gaz pourrait conduire à des mesures de pression, etc. Le temps de réponse du capteur doit alors être pris en compte pour envisager un suivi ; ce dernier est à comparer au temps caractéristique de la transformation.

Dans tous les cas, des manipulations qualitatives préliminaires permettent de trouver des conditions opératoires compatibles avec un suivi cinétique dans une durée raisonnable.

Mesurer une vitesse de formation ou de disparition pour modéliser l'évolution du système

La mesure d'une vitesse de formation ou de disparition peut se faire à partir :

- d'une courbe d'évolution de la concentration en fonction du temps, par le tracé d'une tangente en point, puis à la détermination de son coefficient directeur³ ;
- de la donnée de valeurs calculées de taux de variation (locaux) entre deux points de mesure successifs.

1. La notion de vitesse de réaction n'a pas été introduite dans les programmes pour que ne soit pas diffusée l'idée que l'avancement, grandeur de bilan, serait une grandeur temporelle. En réalité, les quantités de produits formés et celles des réactifs consommés peuvent être liées par l'avancement à condition qu'aucun intermédiaire réactionnel ne s'accumule dans le milieu, ce qui n'est pas valable à tous les instants d'une transformation.

2. Il pourrait être utile de choisir d'utiliser une vitesse de formation ou une vitesse de disparition pour limiter les grandeurs négatives et donner de l'importance au sens plutôt qu'à la technicité calculatoire.

3. Cette méthode, plus classique, n'est pas illustrée dans cette fiche.

La méthode numérique permet un traitement automatisé de valeurs expérimentales et fournit une liste des valeurs des vitesses instantanées. Ces valeurs peuvent ensuite être utilisées pour modéliser l'évolution du système, en testant la pertinence de différentes lois de vitesse. De tels modèles, une fois validés, permettent de décrire l'évolution de systèmes chimiques au moyen d'équations différentielles, dont la résolution fournit des expressions des évolutions temporelles (lois horaires) pour les différentes concentrations⁴.

Modélisation cinétique macroscopique d'une transformation

L'expérience de décoloration du colorant E133 décrite précédemment est mise en œuvre. L'exploitation des résultats expérimentaux est décrite ci-après.

Choix du capteur

- L'observation à l'œil nu montre que la transformation s'accompagne d'une décoloration du milieu, ce qui oriente vers l'utilisation de la spectrophotométrie dans le visible.
- La décoloration totale nécessite une dizaine de minutes, ce qui est compatible avec l'utilisation de la spectrophotométrie au laboratoire du lycée :
 - durées de mélange et d'homogénéisation largement inférieures à la durée de la transformation ;
 - temps de réponse de l'appareil largement inférieur à la durée de la transformation.

Réglages préliminaires

- Réalisation d'un spectre d'absorption pour identifier la longueur d'onde de travail (l'eau est utilisée pour réaliser le blanc) : le maximum d'absorbance est observé à 630 nm.
- Détermination du coefficient d'absorption molaire par la réalisation (ou l'exploitation) d'une courbe d'étalonnage dans la gamme de concentrations utilisées lors du suivi cinétique, c'est-à-dire environ $10^{-6} - 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$: $\epsilon = 9,8 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Réalisation du suivi cinétique

Un bécher contient 25 mL d'une solution d'érioglaurine à la concentration de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. À l'instant $t = 0$, un volume de 1 mL d'eau de Javel (concentration de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions hypochlorite) est introduit dans le bécher sous agitation.

L'absorbance est mesurée toutes les 20 secondes pendant 8 minutes.

Traitement des mesures

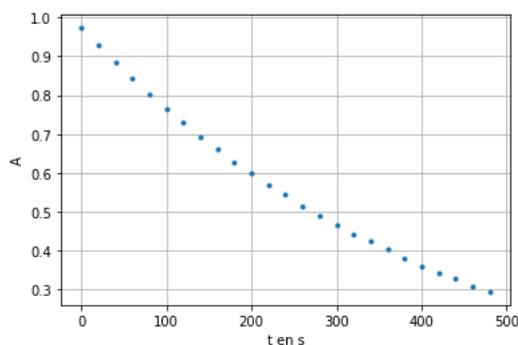
Après importation de la bibliothèque matplotlib.pyplot, les valeurs des dates des mesures et des absorbances sont entrées sous forme de listes.

```
import matplotlib.pyplot as plt
# Listes des valeurs expérimentales temps et absorbance mesurée
t=[0,20,40,60,80,100,120,140,160,180,200,220,240,260,280,300,320,340,360,380,400,420,440,460,480]
A=[0.973,0.930,0.884,0.842,0.803,0.765,0.729,0.693,0.660,0.628,0.598,0.570,0.5429,0.515,0.489,0.46
```

4. La résolution de telles équations différentielles ne fait pas partie des capacités exigibles du programme de la classe de terminale. Un travail en collaboration avec le professeur de mathématique peut être envisagé en lui fournissant des données d'équations différentielles obtenues en chimie.

La courbe expérimentale de l'absorbance mesurée en fonction du temps est tracée :

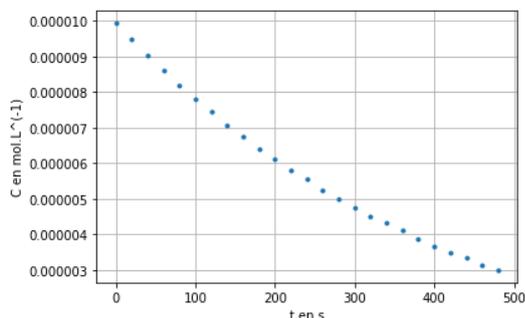
```
plt.figure(1)
plt.plot(t,A, '.')
plt.xlabel('t en s')
plt.ylabel('A')
plt.grid()
plt.show()
```



Une manipulation de la liste des valeurs d'absorbance permet d'obtenir les valeurs successives de la concentration du colorant au cours du temps (loi de Beer-Lambert) :

```
plt.figure(2)
plt.plot(t,C, '.')
plt.xlabel('t en s')
plt.ylabel('C en mol.L^(-1)')
plt.grid()
plt.show()
```

```
C=[k/9.8E4 for k in A]
```



Le temps de demi-réaction peut être évalué graphiquement. Il est de l'ordre de $2,8 \cdot 10^2$ s.

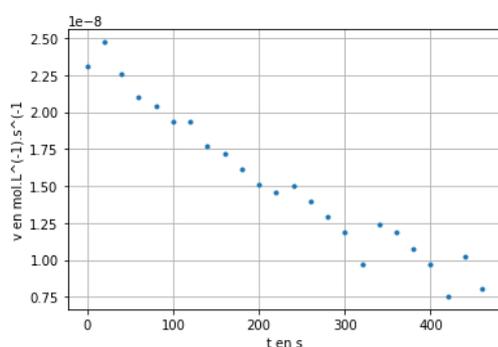
Les taux de variations des concentrations entre deux mesures successives permettent d'obtenir une valeur approchée de la vitesse de consommation du colorant à la date $t[i]$ et de tracer son évolution au cours du temps.

$$v_{disp}(t[i]) \approx -\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{c[i+1] - c[i]}{t[i+1] - t[i]}$$

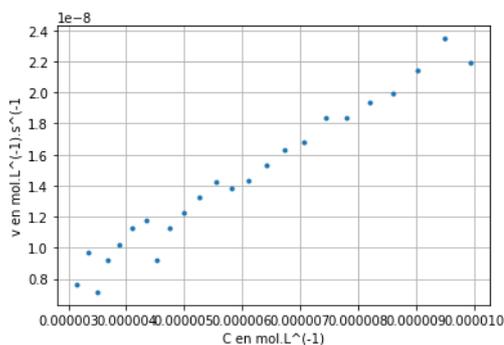
Il faut cependant faire attention à enlever un terme à la liste des dates, car le dernier point de mesure ne permet pas l'évaluation d'un taux de variation.

```
v=[]
t2=[]
i=0
while i<len(t)-1 :
    t2.append(t[i])
    v.append(-(C[i+1]-C[i])/(t[i+1]-t[i]))
    i=i+1
```

```
plt.figure(3)
plt.plot(t2,v, '.')
plt.xlabel('t en s')
plt.ylabel('v en mol.L(-1).s(-1)')
plt.grid()
plt.show()
```



La vitesse de consommation du colorant n'est pas constante, elle décroît au cours du temps, au même titre que la concentration en colorant décroît au cours du temps. Pour tester l'existence d'une relation entre la vitesse de consommation du colorant et sa concentration, il est possible de tracer le graphe représentant l'évolution de la vitesse de consommation en fonction de la concentration restante de réactif.

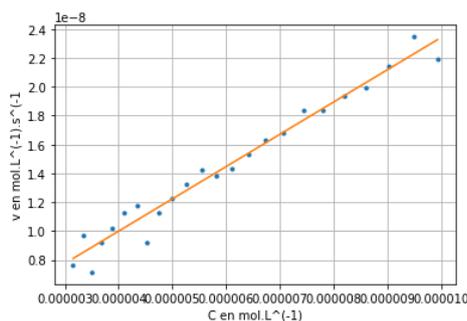


Retrouvez éducol sur



En première approximation, le nuage de points paraît assimilable à une droite. L'utilisation d'une régression linéaire et le tracé de la courbe de tendance associée permettent de disposer d'éléments pour valider le modèle linéaire.

```
R, a, b = reg_lin(C1, v)
Mod1 = [a*k + b for k in C1]
plt.figure(4)
plt.plot(C1, v, 'b.')
plt.plot(C1, Mod1, 'r-')
plt.xlabel('C en mol.L-1.s-1')
plt.ylabel('v en mol.L-1.s-1')
plt.grid()
plt.show()
```



Les points semblent aléatoirement répartis de part et d'autre de la droite de régression. Il paraît raisonnable de valider une loi de vitesse d'ordre 1 pour modéliser l'évolution cinétique de cette transformation, soit $v = kC^1$.

Pour aller plus loin : en quoi est-il utile de déterminer l'ordre d'une réaction ?

En faisant l'approximation que le taux de variation de la concentration en colorant est assimilable à sa vitesse de consommation, l'évolution temporelle du système est modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

La constante k peut être évaluée grâce au coefficient directeur de la droite de régression linéaire précédente : $k = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

La résolution de l'équation différentielle n'est pas attendue dans la partie de cinétique chimique du programme de la classe de terminale, mais il est possible de vérifier que la fonction suivante en est une solution : $C(t) = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

L'expression de cette fonction permet de calculer la valeur du temps de demi-réaction :

$$C(t_{1/2}) = \frac{C_0}{2} = C_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 3,2 \cdot 10^2 \text{ s}$$

dont l'ordre de grandeur est le même que celui de la valeur obtenue expérimentalement ($2,8 \cdot 10^2 \text{ s}$). Cet écart permet de discuter des limites de l'assimilation de la vitesse de consommation du colorant au taux de variation de sa concentration. Pour aller plus loin, il peut être intéressant de renouveler la série de mesures en réduisant le pas de temps entre deux mesures.

Conclusion

La recherche d'une équation différentielle pour modéliser l'évolution d'un système est une démarche fréquemment mise en œuvre dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie, car leur résolution permet de simuler l'évolution temporelle de concentrations en vue d'optimiser les conditions expérimentales pour réaliser une transformation chimique.

Modélisation à l'échelle microscopique

Les entités n'étant visibles ni à l'œil nu, ni au microscope optique, les modèles établis à l'échelle macroscopique servent à élaborer des mécanismes réactionnels, modèles visant à rendre compte du déroulement de la transformation à l'échelle moléculaire.

Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ?

Un mécanisme réactionnel est un mode de représentation des modifications subies à l'échelle microscopique par les entités chimiques au cours d'une transformation. Un mécanisme réactionnel peut être décrit comme une succession d'étapes, nommées actes élémentaires, dont l'occurrence à l'échelle moléculaire est postulée.

L'élaboration d'un mécanisme fait suite à l'identification, à l'échelle macroscopique, des espèces chimiques produites lors de la transformation. D'autre part, diverses techniques permettent de détecter la présence dans le milieu d'autres espèces chimiques, aux durées de vie plus ou moins importantes, appelées intermédiaires réactionnels.

Les intermédiaires réactionnels ne sont pas introduits dans le milieu par l'expérimentateur, ni observés à la fin de la transformation. Ils sont nécessairement formés et consommés au cours de la transformation. De ce fait, ils n'apparaissent pas dans l'écriture de la réaction qui modélise la transformation à l'échelle macroscopique.

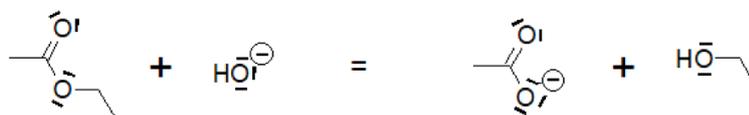
D'autre part, un mécanisme réactionnel peut servir à rendre compte de l'action d'un éventuel catalyseur sur la cinétique d'évolution de la transformation. Le catalyseur modifie la vitesse de formation ou de consommation d'une espèce chimique sans modifier le bilan de la transformation. De ce fait, il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction, mais intervient dans le mécanisme réactionnel.

A la différence d'un intermédiaire réactionnel, le catalyseur est introduit par l'expérimentateur dans le milieu, subit des modifications pendant la transformation et doit être régénéré dans l'écriture du mécanisme pour ne pas apparaître dans l'équation de la réaction.

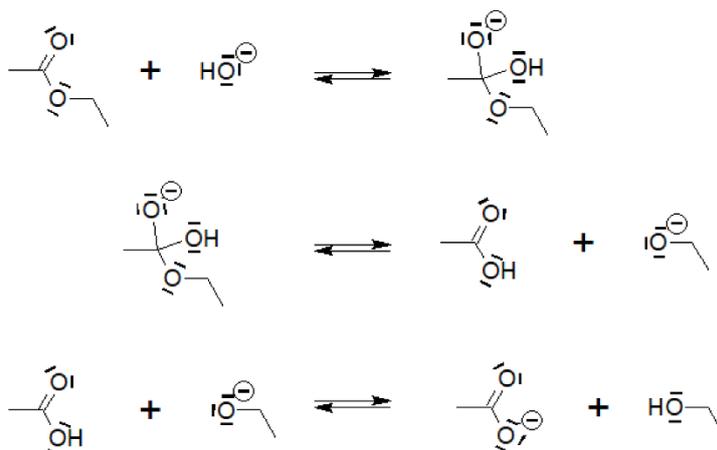
Intermédiaire réactionnel	Non introduit	Formé puis consommé
Catalyseur	Introduit	Consommé puis régénéré

Mécanisme de l'hydrolyse basique des esters

L'hydrolyse basique des esters (ou saponification) est une transformation au cours de laquelle un ester est transformé en ion carboxylate et en alcool sous l'action des ions hydroxyde. La transformation est modélisée à l'échelle macroscopique par la réaction d'équation :

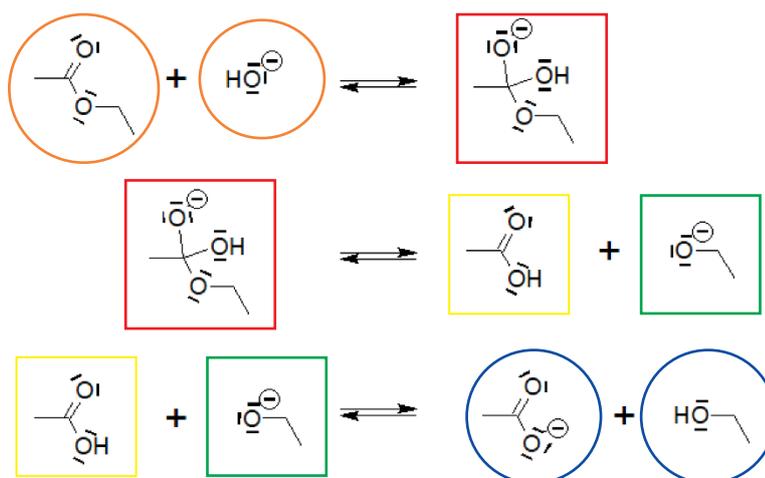


Le mécanisme proposé pour modéliser le déroulement microscopique est le suivant :



Ce mécanisme est constitué de trois actes élémentaires.

Il est possible d'y identifier les entités réactives (encadrées en orange) et les entités produites (encadrées en bleu) afin de reconnaître les autres entités chimiques, produites et consommées au cours du mécanisme, les intermédiaires réactionnels (encadrés).

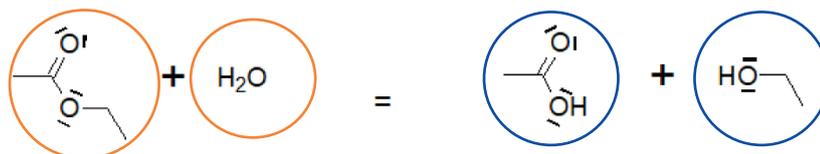


Au cours du mécanisme, les intermédiaires réactionnels sont formés, puis consommés.

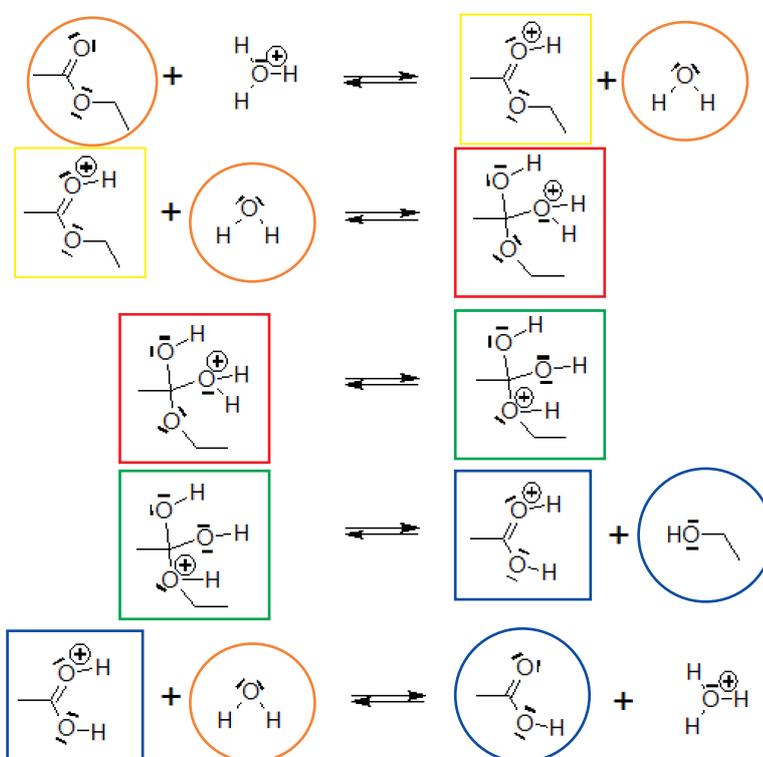
La combinaison des actes élémentaires⁵ (ici la somme) permet de retrouver l'équation de la réaction qui ne fait pas apparaître les intermédiaires réactionnels.

Mécanisme de l'hydrolyse des esters en milieu acide

L'hydrolyse des esters transforme un ester en acide carboxylique et en alcool sous l'action de l'eau. La transformation est catalysée par les acides. La transformation est modélisée à l'échelle macroscopique par la réaction d'équation :



Le mécanisme proposé est reproduit ci-dessous :



Ici encore, la somme des actes élémentaires permet de retrouver l'équation de la réaction et ne fait pas apparaître les intermédiaires réactionnels.

Les ions H_3O^+ jouent le rôle de catalyseur : ils n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction, mais interviennent au cours du mécanisme, en réagissant et en étant régénérés.

Remarque : En présence d'un catalyseur, au niveau microscopique il y a en fait compétition entre deux mécanismes, celui faisant intervenir le catalyseur et un autre ne faisant pas intervenir le catalyseur, la contribution de ce dernier à la formation du produit étant bien moindre si le catalyseur est efficace.

5. En toute rigueur, cette combinaison d'actes élémentaires se fait au niveau microscopique, alors que l'équation de réaction est une modélisation de la transformation au niveau macroscopique.

Symbolisme de la flèche courbe

Au cours d'un acte élémentaire, les modifications des structures électroniques sont limitées. Par exemple, il se produit une rupture de liaison covalente, ou une formation de liaison covalente, ou encore, une formation et une rupture de liaisons simultanément.

Pour rendre compte de ces modifications de la structure électronique des entités, les chimistes ont proposé de matérialiser les déplacements de doublets⁶ au moyen de flèches courbes. Dès lors, ces flèches partent d'un doublet d'électrons déplacé vers un site accepteur. Ces flèches sont placées dans chaque acte élémentaire du mécanisme après analyse des structures du(des) « réactif(s) » et du(des) « produit(s) » de l'acte élémentaire.

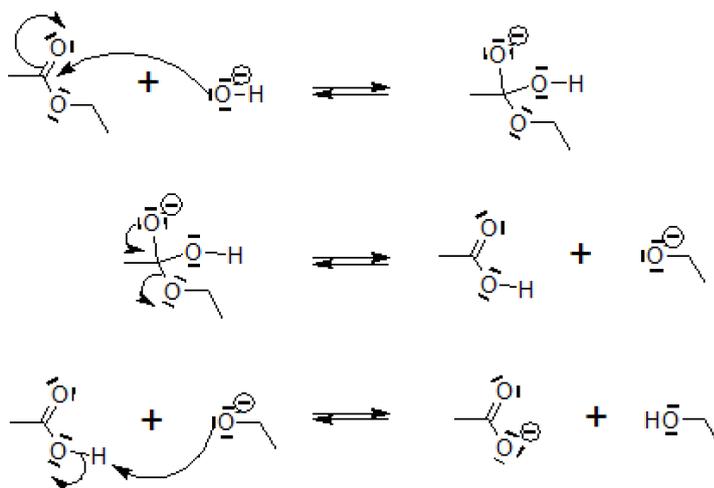
La notion d'électronégativité, introduite en classe de première, peut être réinvestie pour justifier le « sens » d'écriture des flèches courbes :

- lors de la rupture d'une liaison, le doublet liant est toujours conservé par l'atome de la liaison qui est le plus électronégatif ;
- lors de la formation d'une liaison, un site riche en électrons partage un de ses doublets avec un site appauvri en électrons.

D'autre part, l'analyse de mécanismes est l'occasion de réinvestir les règles de stabilité (en référence aux configurations électroniques des atomes de gaz nobles) pour justifier dans certains actes élémentaires la rupture d'une liaison consécutivement à la formation d'une nouvelle liaison.

On sera attentif au fait que les flèches courbes n'ont pas de réalité physique : elles sont un moyen choisi par la communauté scientifique pour sous-tendre le développement de modèles permettant de rationaliser la réactivité des entités.

Utilisation du symbolisme des flèches courbes sur le mécanisme de la saponification



6. Une erreur fréquente chez les élèves est de vouloir utiliser les flèches courbes pour représenter des déplacements d'atomes.

Pour illustrer le type d'analyses relatives aux modifications de structures électroniques des entités, on peut remarquer que lors du premier acte élémentaire, l'ion hydroxyde partage un de ses doublets non liants avec l'atome de carbone fonctionnel du groupe ester, appauvri en électrons par la présence d'atomes d'oxygène (atomes plus électronégatifs que ceux de carbone). Le résultat est la formation d'une nouvelle liaison C-O qui impose la rupture d'une liaison existante sur le carbone fonctionnel afin de maintenir sur cet atome une configuration électronique d'atome de gaz noble.

On peut également remarquer que la rupture de liaison s'opère en faveur de l'oxygène, plus électronégatif que le carbone.

Le mécanisme réactionnel, modèle pour rendre compte de l'influence des facteurs cinétiques

Le mécanisme réactionnel est utilisé pour donner du sens aux résultats obtenus à l'échelle macroscopique. Ainsi, les facteurs cinétiques identifiés à l'échelle macroscopique peuvent trouver une origine dans les interactions entre entités à l'échelle microscopique.

La réalisation de certains actes élémentaires nécessite la rencontre de deux entités (on qualifie ces actes élémentaires de bimoléculaires). Pour des actes élémentaires bimoléculaires, il est possible de proposer une explication à l'influence de la température et des concentrations sur la probabilité de leur réalisation. Plus les concentrations des espèces réactives sont élevées, plus la probabilité de rencontre entre deux entités chimiques au niveau microscopique est élevée, ce qui accroît la fréquence des chocs et donc celle de la réalisation de l'acte élémentaire correspondant. D'autre part, plus la température est élevée, plus le nombre d'entités chimiques animées d'une vitesse élevée augmente, ce qui accroît la fréquence des chocs entre entités et leur efficacité pour la réalisation de l'acte élémentaire correspondant.

Validation d'un mécanisme réactionnel

La question de la validation d'un mécanisme réactionnel peut se poser dans la mesure où les entités sont inaccessibles à l'œil.

Un traitement mathématique associé à des hypothèses simplificatrices permet généralement d'établir la loi de vitesse macroscopique à laquelle conduirait un mécanisme réactionnel. La confrontation de cette loi de vitesse établie à partir du mécanisme avec celle obtenue par des études cinétiques permet généralement, en association avec d'autres expériences (marquage isotopique, observations de sélectivités), de privilégier un mécanisme au détriment d'autres postulés. Ces validations sont abordées dans les enseignements de chimie dans les études supérieures scientifiques au niveau licence.