
Thème 02 : Transformation d'un système chimique

Cours



Amedeo Avogadro

1776–1856

Physicien et chimiste italien, Amedeo Avogadro propose en 1811 que des volumes égaux de gaz, placés dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. Cette hypothèse permet de distinguer clairement atomes et molécules et joue un rôle essentiel dans l'établissement des masses atomiques et moléculaires. La constante d'Avogadro, qui relie aujourd'hui quantité de matière et nombre d'entités microscopiques, porte son nom.



Peter Waage et Cato Maximilian Guldberg

1833–1900 et 1836–1902

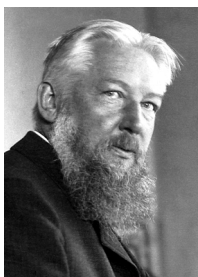
Chimistes norvégiens, Peter Waage et Cato Maximilian Guldberg étudient quantitativement les équilibres chimiques et formulent à partir de 1864 la loi d'action de masse. Ils montrent que l'état d'équilibre d'une réaction dépend des quantités des différentes espèces chimiques présentes. Leurs travaux constituent l'une des bases de la description quantitative des équilibres chimiques et préfigurent les expressions modernes du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre.



Jacobus Henricus van 't Hoff

1852–1911

Chimiste néerlandais, Jacobus Henricus van 't Hoff est l'un des fondateurs de la chimie physique. Il contribue à expliquer la structure tridimensionnelle des molécules et développe l'étude quantitative des équilibres chimiques, de leur dépendance avec la température et de la cinétique des réactions. Il étudie également les solutions diluées et la pression osmotique. En 1901, il devient le premier lauréat du prix Nobel de chimie.



Wilhelm Ostwald

1853–1932

Chimiste germano-balte, Wilhelm Ostwald joue un rôle majeur dans la naissance de la chimie physique. Il étudie notamment les vitesses des réactions chimiques, les équilibres et le rôle des catalyseurs, contribuant à donner à la chimie une formulation quantitative. Ses recherches sur la catalyse lui valent le prix Nobel de chimie en 1909.



Svante Arrhenius

1859–1927

Chimiste suédois, Svante Arrhenius contribue à la compréhension de la dissociation des électrolytes en ions dans les solutions et propose une définition des acides et des bases. Il établit également une relation décrivant l'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques, faisant intervenir la notion d'énergie d'activation. Cette loi d'Arrhenius constitue encore aujourd'hui un modèle fondamental de la cinétique chimique.

Table des matières

1	Description et équilibre d'un système physico-chimique	4
1.1	Rappels et compléments de chimie du lycée	5
1.1.1	Lexique	5
1.1.2	Quantité de matière et masse molaire	5
1.1.3	Température absolue et gaz parfait	6
1.1.4	Transformations chimiques	8
1.2	Description d'un système physico-chimique	9
1.2.1	Description d'un mélange quelconque	10
1.2.2	Description d'un mélange de gaz	11
1.2.3	Description d'un mélange d'espèces en solution	12
1.3	Équilibre d'une transformation chimique	13
1.3.1	Activité et quotient réactionnel	13
1.3.2	L'équilibre chimique	15
1.3.3	Le cas de la transformation totale	16
2	Évolution temporelle d'un système chimique	18
2.1	Vitesse d'une transformation chimique	18
2.1.1	Vitesse de formation d'un produit et de disparition d'un réactif	18
2.1.2	Vitesse de réaction	20
2.2	Loi de vitesse	22
2.3	Détermination d'un ordre par méthode différentielle (si l'on connaît la vitesse en fonction de la concentration)	24
2.4	Détermination d'un ordre par méthode intégrale (si l'on connaît la concentration en fonction du temps)	27
2.5	Détermination d'un ordre par temps de demi-réaction (si l'on peut modifier la concentration initiale en réactif)	32
2.6	Paramètres influençant la cinétique d'une transformation	35
2.6.1	Influence de la concentration en réactifs	36
2.6.2	Influence de la température	36
2.6.3	Catalyse	38

Chapitre 1 : Description et équilibre d'un système physico-chimique

 Objectifs du programme	
Espèces physico-chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.
Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Composition d'un système physico-chimique.	Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
Variables intensives et extensives.	Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable.
Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	Déterminer une constante d'équilibre.
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient réactionnel. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

1.1 Rappels et compléments de chimie du lycée

1.1.1 Lexique

Les éléments chimiques

On définit un **élément chimique** par son numéro atomique Z , c'est-à-dire son nombre de protons. La plupart des propriétés physiques (température de fusion, de vaporisation, ...) d'un atome sont dues à son noyau, et plus particulièrement au nombre de protons présents.

Ainsi, on regroupe sous un même symbole toutes les entités monoatomiques possédant un nombre précis de protons. Par exemple, l'oxygène correspondra à toutes les entités monoatomiques qui possèdent 8 protons, quel que soit le nombre de neutrons ou d'électrons présents. On regroupe toutes ces entités sous le nom d'« élément chimique oxygène ». On associe alors un symbole à cet élément chimique ; ici : O.

Entité chimique et espèce chimique

Une **entité chimique** est un nom vague pouvant désigner une particule, un noyau, un atome, une molécule, etc.

On appelle **espèce chimique** une collection d'un nombre très élevé d'entités chimiques identiques. Ainsi, si le fer est une espèce chimique car un morceau de fer est constitué d'un nombre très élevé d'atomes de fer Fe. De même, l'oxyde de fer(II) est une espèce chimique car il est constitué d'un nombre très élevé de molécules d'oxyde de fer(II) Fe_2O . On utilise usuellement en physique et en chimie le nom de l'entité chimique pour désigner le nom de l'espèce chimique.

Corps pur et mélange

Un **corps pur** est une substance constituée d'une seule espèce chimique. Par exemple, le diazote N_2 et l'eau H_2O sont des corps purs. L'inverse d'un corps pur est un **mélange** ; par exemple, de l'eau salée ou de la vinaigrette.

1.1.2 Quantité de matière et masse molaire

La quantité de matière

La **quantité de matière** n est une grandeur physique représentant, à un facteur près, le nombre d'entités présentes dans une substance. Elle s'exprime, dans le système international, en moles, de symbole mol.

Historiquement, la quantité de matière est liée au nombre d'atomes de carbone C présents dans 12 grammes de carbone $^{12}_6\text{C}$. Le facteur de conversion entre le nombre d'entités N et la quantité de matière n est la **constante d'Avogadro** $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; la formule est alors :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

Masse molaire

La **masse molaire** M d'une espèce chimique correspond à la masse m de cette espèce par unité de quantité de cette espèce n :

$$M = \frac{m}{n}$$

On retient souvent cette formule sous la forme : $n = \frac{m}{M}$. La masse m doit s'exprimer en grammes, et la masse molaire en grammes par mole $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

☛ **Remarque** : Même si le programme ne demande pas de savoir les valeurs des masses molaires, il est bien de les retenir pour quelques éléments comme l'hydrogène ($1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), le carbone ($12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), l'azote ($14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et l'oxygène ($16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Masse molaire moléculaire

La **masse molaire d'une molécule** est égale à la somme des masses molaires des éléments la constituant pondérées par leur présence dans la molécule. Par exemple, la masse molaire du glucose $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ peut se calculer via le calcul :

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \times M(\text{C}) + 12 \times M(\text{H}) + 6 \times M(\text{O})$$

1.1.3 Température absolue et gaz parfait**Température absolue et kelvin**

La **température absolue** T d'un milieu reflète l'agitation thermique des entités constituant ce milieu. Elle s'exprime en **kelvin** K, qui est l'unité du Système Internationale pour les températures.

La température absolue d'un milieu est toujours positive ; elle ne peut être nulle que si les entités chimiques constituant ce milieu ne possèdent pas d'énergie cinétique ^a.

^a. Ce qui est notamment interdit par la mécanique quantique... d'où l'impossibilité d'atteindre ce « zéro absolu ».

☛ **Remarque** : On ne parle pas de « degré kelvin », mais uniquement de kelvin.

Échelle de température Celsius

La **température Celsius** est définie comme étant la température thermodynamique exprimée en kelvins moins $273,15 \text{ K}$, afin que zéro soit la température de solidification de l'eau. Elle s'exprime en **degré Celsius** $^{\circ}\text{C}$.

En d'autres termes, si T est la température en kelvin et θ celle en degré Celsius, on a alors :

$$T = \theta + 273,15$$

☛ **Remarque** : On approxime souvent la relation entre kelvin et degré celsius par $T = \theta + 273$.

☛ **Remarque** : Il faut toujours penser à convertir les températures en kelvin : le degré Celsius n'est plus adapté dans les calculs.

Question 1 : Que valent $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ en kelvin ? Que valent 300 K en degré Celsius ?

Modèle du gaz parfait

Un **gaz parfait** est un modèle de gaz, dont les constituants n'ont pas de volume propre, et qui n'interagissent entre elles que par chocs élastiques (pas d'interactions à distance).

Équation d'état du gaz parfait

Pour un gaz parfait, la pression p , le volume V dans lequel le gaz circule, la quantité de gaz n et la température T sont reliées par une **équation d'état** :

$$p \times V = n \times R \times T$$

Où p s'exprime en Pa, V en m^3 , n en mol, T en kelvin K. R est la constante des gaz parfaits, qui vaut $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

☛ *Remarque* : Attention à utiliser les bonnes unités ! Quelques rappels : $1\text{ L} = 1 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ et $1\text{ bar} = 1 \times 10^5\text{ Pa}$.

☛ *Remarque* : Pour des pressions trop élevées ou des températures trop faibles, le modèle du gaz parfait ne s'applique plus. On fait alors appel à d'autres équations d'état permettant de prendre en compte les interactions entre molécules, comme l'équation d'état de Van der Waals.

Question 2 : Quel est le volume occupé par $4,3\text{ mol}$ de gaz, à la pression atmosphérique $p_{\text{atm}} = 10^5\text{ Pa}$ et à la température $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Question 3 : Montrer que le volume molaire d'un gaz parfait ne dépend que des paramètres extérieurs.

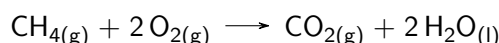
1.1.4 Transformations chimiques

Transformation chimique

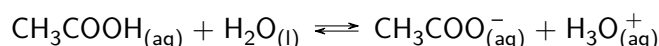
Au cours d'une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs espèces chimiques. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes. Les **réactifs** sont les espèces chimiques consommées au cours de la transformation chimique, et les **produits** sont les espèces chimiques résultant de cette transformation.

Pour modéliser une transformation chimique macroscopique, on utilise une réaction microscopique décrite par une équation. Celle-ci peut s'écrire avec une flèche de transformation si au moins un des réactifs a été totalement consommé : on parle de **transformation totale**.

Par exemple, la combustion du méthane gazeux CH_4 par le dioxygène gazeux O_2 est totale, car le méthane est totalement consommé à la fin de la transformation :



En revanche, la transformation entre l'acide éthanóïque aqueux CH_3COOH et l'eau liquide H_2O est **limitée**, car il reste de l'eau liquide et de l'acide éthanóïque à la fin de la transformation. On écrit alors l'équation de réaction avec le symboles $=$ ou $\rightleftharpoons$ ou $\rightleftharpoons$.



☛ *Remarque* : On note que l'état aqueux est indiqué lorsqu'une espèce est dissoute dans de l'eau.

☛ *Remarque* : Les équations de réaction sont toujours équilibrées, c'est-à-dire qu'il doit toujours y avoir autant d'éléments chimiques au début et à la fin de la transformation, et que la charge totale doit être conservée. On peut équilibrer ces équations en ajustant les **coefficients stœchiométriques** devant chaque espèce chimique dans l'équation.

Pour étudier l'avancement de la transformation chimique, on utilise un tableau d'avancement montrant la composition du système à l'état initial ainsi qu'à un état quelconque (parfois, l'état final).

	$\text{N}_{2(g)}$	+	$3 \text{H}_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$2 \text{NH}_{3(g)}$
état initial	5 mol		8 mol		0
état intermédiaire					
état final					

Question 4 : Lorsque l'on consomme une molécule de diazote, combien de molécules de dihydrogène sont consommées ? Et combien de molécules d'ammoniac sont produites ?

Avancement d'une transformation chimique

Pour une transformation chimique donnée, on appelle **avancement** ξ la quantité de matière consommée pour un réactif de coefficient stœchiométrique égal à 1 ou la quantité de matière produite pour un produit de coefficient stœchiométrique égal à 1. L'avancement s'exprime donc en moles.

Question 5 : Remplir alors le tableau d'avancement, en admettant que la réaction est totale (la transformation continue jusqu'à ce qu'un des réactifs soit totalement épuisé).

Réactif limitant

Un réactif étant totalement consommé à la fin d'une transformation chimique est appelé **réactif limitant**.

Il peut y avoir plusieurs réactifs limitants. Si deux espèces chimiques sont des réactifs limitants, on dit qu'elles ont été introduites en **proportions stœchiométriques**.

Question 6 : Quel est le réactif limitant de la transformation chimique précédente ?

Question 7 : Quelle quantité de dihydrogène aurait dû être introduite afin que le diazote et le dihydrogène soient en proportions stœchiométriques ?

1.2 Description d'un système physico-chimique

Système physico-chimique

Un **système physico-chimique** est défini par la donnée des constituants physico-chimiques qui le composent. Un constituant physico-chimique est une espèce caractérisée par sa formule chimique et par son état physique.

Phases

On appelle **phase** une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique. Sauf exception, deux solides en présence forment deux phases distinctes, alors que deux liquides ou deux gaz en présence peuvent former une ou deux phases selon leur **miscibilité**.

1.2.1 Description d'un mélange quelconque

Si plusieurs espèces sont en présence, il peut être plus intéressant de s'intéresser à la proportion de chacune de ces espèces dans leur propre phase. Ainsi, puisque les solides forment très rarement une phase unifiée, l'idée est d'évaluer la proportion de chaque liquide dans un mélange de liquides miscibles ou la proportion de chaque gaz dans un mélange de gaz.

Grandeurs intensives et extensives

Certains paramètres thermodynamiques d'un système dépendent du nombre d'entités N le contenant. Si un paramètre évolue proportionnellement à N , on dit qu'il est **extensif**. Si un paramètre reste constant quelle que soit la taille du système (tous les autres paramètres du système restant par ailleurs constants), on dit qu'il est **intensif**.

☛ *Remarque* : Certaines grandeurs peuvent n'être ni extensives, ni intensives.

Question 8 : Déterminer si les grandeurs suivantes sont extensives ou intensives : masse, température, pression, volume, vitesse, énergie.

Fraction molaire

La **fraction molaire** x_i^φ d'une espèce i dans une phase φ se définit à partir de la quantité n_i^φ de l'espèce i en phase φ et de la quantité totale n_{tot}^φ d'espèces dans cette phase :

$$x_i^\varphi = \frac{n_i^\varphi}{n_{\text{tot}}^\varphi}$$

Question 9 : La fraction molaire est-elle une grandeur extensive ou intensive ? Quel est son intérêt ?

Question 10 : Supposons qu'un système soit composé de 0,2 mol d'eau liquide, de 0,85 mol de vapeur d'eau, de 1,3 mol de dioxygène gazeux et de 0,7 mol de dihydrogène gazeux. Déterminer les fractions molaires de chacune des espèces.

Question 11 : Que peut-on dire de la somme des fractions molaires pour la phase gazeuse ? Pour la phase liquide ?

1.2.2 Description d'un mélange de gaz

Pression partielle

Si une enceinte est composée de différents gaz, chacun d'entre eux va contribuer à la pression totale p_{tot} régnant dans ladite enceinte. La « participation pressante » p_i de chaque gaz G_i est appelée **pression partielle**, et peut se calculer à partir de la fraction molaire x_i du gaz en question :

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$$

Les pressions partielles, tout comme la pression totale, s'expriment dans le système international en pascal Pa.

Question 12 : Calculer les pressions partielles (en bar) de chaque gaz de la question précédente, en supposant que l'on a $p_{\text{tot}} = 3,5$ bar.

1.2.3 Description d'un mélange d'espèces en solution

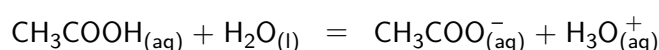
Concentration molaire

Si une espèce A est dissoute dans de l'eau, elle est dans l'état aqueux, noté (aq). Pour déterminer à quel point cette espèce est présente dans le solvant, on définit la **concentration en quantité de matière** (parfois appelée **concentration molaire**) C_A à partir de la quantité n_A de l'espèce A versée dans le volume V de solvant :

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

Le volume s'exprimant, en chimie, en litre L, l'unité de la concentration molaire est la mole par litre $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Reprenons l'exemple de la dissolution de l'acide éthanoïque :



Cette transformation est limitée : même si l'on attend un temps infini, il y aura au sein de la solution de l'acide éthanoïque CH_3COOH et des ions éthanoate CH_3COO^- en quantités non négligeables. On se met dans le cas où l'on verse initialement $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,15 \text{ mol}$ d'acide éthanoïque dans $V = 300 \text{ mL}$ d'eau.

Question 13 : Calculer la concentration initiale $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ en quantité d'acide éthanoïque.

Question 14 : On suppose que l'acide éthanoïque ne se dissocie qu'à hauteur de 25% ; en d'autres termes, seules 25% des molécules d'acide éthanoïque se transforment effectivement en ions éthanoate. Calculer alors les quantités n_1 d'acide éthanoïque et n_2 d'ions éthanoate effectivement en présence à l'équilibre.

Question 15 : Quelles sont les concentrations effectives C_1 en acide éthanoïque et C_2 en ions éthanoate à l'équilibre ? Comparer $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ à $C_1 + C_2$.

Concentration effective en espèce dissoute

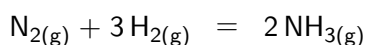
Lors d'une transformation limitée, une espèce A peut former lors de sa dissolution plusieurs autres espèces $B_1, \dots, B_p$. On note alors les **concentrations effectives** à l'équilibre entre crochets ; ainsi, la concentration à l'équilibre en A sera notée $[A]$, et celle de l'espèce B_k sera notée $[B_k]$.

Si la concentration initiale en A est C_A (on parle de **concentration en soluté apporté**), on aura donc notamment :

$$C_A = [A] + [B_1] + \dots + [B_p]$$

1.3 Équilibre d'une transformation chimique

Reprenons l'exemple de la synthèse de l'ammoniac, qui a pour équation de réaction :



On supposera, comme précédemment, que l'on a initialement $n_1^0 = 5 \text{ mol}$ de diazote, $n_2^0 = 8 \text{ mol}$ de dihydrogène et une quantité nulle en ammoniac dans l'enceinte de volume $V = 10 \text{ m}^3$ et de température constante $T = 300 \text{ K}$.

Question 16 : Calculer la pression partielle initiale de chaque réactif, et en déduire la pression totale initiale.

1.3.1 Activité et quotient réactionnel**Activité chimique**

L'**activité chimique** a_i d'une espèce chimique i est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de l'état de l'espèce considérée :

- pour un solvant : $a(\text{solvant}) = 1$;
- pour un soluté : $a(\text{soluté}) = \frac{[\text{soluté}]}{C^\circ}$ où $C^\circ \triangleq 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration standard ;
- pour un gaz : $a(\text{gaz}) = \frac{p_{\text{gaz}}}{P^\circ} = x_{\text{gaz}} \times \frac{p_{\text{tot}}}{P^\circ}$ où $P^\circ \triangleq 1 \text{ bar}$ est la pression standard ;
- pour un solide ou un liquide seul dans sa phase : $a(\text{état condensé pur}) = 1$.

Question 17 : Calculer l'activité de chaque espèce chimique de la synthèse de l'ammoniac lorsque $\xi = 1,5$ mol.

Quotient réactionnel

Soit une transformation chimique dont l'équation de réaction est :



Le **quotient réactionnel** Q_r de cette transformation permet de quantifier à quel point celle-ci a eu lieu. On le définit comme étant égal à :

$$Q_r = \frac{\prod_{\text{produits } B_j} a(B_j)^{\beta_j}}{\prod_{\text{réactifs } A_i} a(A_i)^{\alpha_i}}$$

Par exemple, si l'on a $2A + 3B \rightleftharpoons 5C + D$, on aura $Q_r = \frac{a(C)^5 \times a(D)}{a(A)^2 \times a(B)^3}$.

Question 18 : Montrer que le quotient réactionnel de la synthèse de l'ammoniac à un avancement ξ quelconque a pour expression $Q_r = \left(\frac{P^\circ V}{RT}\right)^2 \times \frac{4\xi^2}{(n_1^0 - \xi)(n_2^0 - 3\xi)^3}$.

Question 19 : Donner la valeur de Q_r pour $\xi = 1,5$ mol.

1.3.2 L'équilibre chimique

On arrive à un équilibre chimique lorsque la transformation chimique n'évolue plus macroscopiquement : on atteint un avancement final ξ_f .

Constante d'équilibre

À l'équilibre, le quotient réactionnel n'évolue plus, puisqu'il ne dépend que de la composition physico-chimique du système. La valeur que prend le quotient réactionnel à l'équilibre est appelée **constante d'équilibre**, et est notée K° :

$$K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$$

Cette constante d'équilibre ne dépend que de la température.

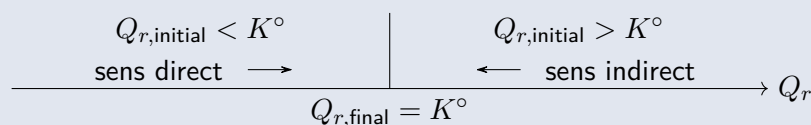
☛ *Remarque :* On appelle parfois cette équation **loi d'action de masse** ou **loi de Guldberg et Waage**.

Question 20 : À partir de l'expression littérale de Q_r pour la synthèse de l'ammoniac, déterminer dans quel sens doit se faire la réaction pour augmenter la valeur du quotient réactionnel. De même, dans quel sens doit se faire la réaction pour diminuer la valeur du quotient réactionnel ?

Prévision d'évolution

On peut prévoir dans quel sens l'évolution de la réaction se fait en comparant Q_r à K° :

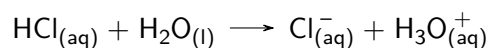
- Si $Q_r < K^\circ$, alors la réaction se fera dans le sens direct $\rightarrow$;
- Si $Q_r > K^\circ$, alors la réaction se fera dans le sens indirect $\leftarrow$.



Question 21 : On admet que la constante d'équilibre pour la synthèse de l'ammoniac est $K^\circ = 2,37 \times 10^{-3}$. À l'aide de l'expression de Q_r et d'un solveur, déterminer la valeur de l'avancement final ξ_f .

1.3.3 Le cas de la transformation totale

Une transformation est dite totale si, macroscopiquement, au moins un des réactifs a été totalement consommé. Prenons pour exemple la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau :



Question 22 : Faire un tableau d'avancement, en supposant que l'eau est en excès et que l'on verse initialement $n_0 = 1,3 \times 10^{-2}$ mol d'acide chlorhydrique dans un volume $V = 1,0$ L de solvant. Les produits sont initialement absents.

Question 23 : Établir l'expression du quotient réactionnel.

Question 24 : La réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau a une constante d'équilibre $K^\circ = 2,0 \times 10^6$. Montrer qu'à l'équilibre, on a $\xi_{\text{eq}}^2 = K^\circ V C^\circ (n_0 - \xi_{\text{eq}})$.

Question 25 : À l'aide d'un solveur ou graphiquement, déterminer la valeur de $\xi_{\text{éq}}$. La comparer à n_0 . Que peut-on en déduire ?

Constante d'équilibre et transformation totale

Une transformation totale correspond à une valeur élevée de K° : typiquement, on retient qu'à partir d'une valeur de 10^4 pour K° , la transformation est totale.

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- ☐ Quelle est la différence entre une transformation totale et une transformation équilibrée (ou limitée) ?
- ☐ Définir l'activité et donner son expression dans les cas suivants : corps pur en phase solide ou liquide ; soluté dilué dans un solvant ; corps pur en phase gazeuse.
- ☐ Soit la réaction chimique d'équation de réaction $5A + 2B \rightleftharpoons 3C + D$. Définir le quotient réactionnel.
- ☐ Rappeler la loi d'action des masses.
- ☐ Que doit-on faire pour connaître le sens d'évolution d'une réaction chimique dont on connaît l'état initial et la constante d'équilibre K° ?
- ☐ Quel critère numérique permet de faire l'hypothèse qu'une transformation est totale ?

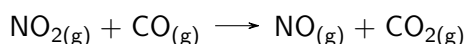
Chapitre 2 : Évolution temporelle d'un système chimique

Objectifs du programme	
Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.
Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

2.1 Vitesse d'une transformation chimique

2.1.1 Vitesse de formation d'un produit et de disparition d'un réactif

Prenons comme exemple, simple, la transformation chimique de réaction suivante :



Question 1 : Construire le tableau d'avancement pour la transformation du dioxyde d'azote par le monoxyde de carbone. Les quantités initiales de chaque espèce i seront notées n_i^0 .

Vitesse de formation d'un produit

Soit P un produit d'une transformation chimique. On appelle **vitesse de formation** de ce produit P la grandeur :

$$v_P(t) = \frac{dn_P}{dt}(t)$$

où n_P est la quantité de l'espèce P à l'instant t .

Question 2 : Quel est le signe de $v_P(t)$?

Question 3 : Quel est le lien entre v_{NO_2} et v_{CO} ?

Vitesse de disparition d'un réactif

Soit R un réactif d'une transformation chimique. On appelle **vitesse de disparition** de ce réactif R la grandeur :

$$v_R(t) = -\frac{dn_R}{dt}(t)$$

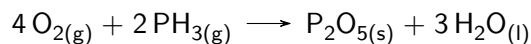
où n_R est la quantité de l'espèce R à l'instant t .

Question 4 : Quelle est le signe de $v_R(t)$?

Question 5 : Montrer que $v_{\text{NO}} = v_{\text{CO}_2}$, puis que ces grandeurs sont elles-mêmes égales aux vitesses d'apparition du monoxyde d'azote et du dioxyde de carbone.

2.1.2 Vitesse de réaction

Étudions à présent la transformation suivante :



Question 6 : Construire le tableau d'avancement pour la combustion de la phosphine PH_3 . Les quantités initiales de chaque espèce i seront notées n_i^0 .

Question 7 : Exprimer $v_{\text{P}_2\text{O}_5}$ et $v_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction notamment de l'avancement ξ . Ces vitesses sont-elles égales ?

Question 8 : De même, exprimer v_{O_2} et v_{PH_3} en fonction de ξ .

Question 9 : Montrer que l'on a, pour chaque espèce i , $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\alpha_i} \cdot v_i$ où α_i est un nombre à déterminer pour chaque espèce chimique i .

Question 10 : Expliquer pourquoi les notions précédentes d'apparition ou de disparition d'une espèce dépendent du volume total du réacteur.

Vitesse de réaction

Soient R et P, respectivement réactif et produit d'une transformation chimique. On note $\nu_R > 0$ et $\nu_P > 0$ leurs coefficients stœchiométriques respectifs. Si V est le volume du réacteur, on note $[R] = \frac{n_R}{V}$ et $[P] = \frac{n_P}{V}$ avec n_R et n_P les quantités respectives de R et P.

La **vitesse de la réaction** transformant R en P est alors définie par :

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_R} \frac{d[R]}{dt} = +\frac{1}{\nu_P} \frac{d[P]}{dt}$$

Cette vitesse ne dépend donc pas du produit ou du réactif choisi pour la calculer. Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

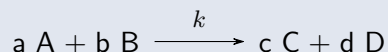
Question 11 : Exprimer de quatre manière différentes la vitesse de la combustion de la phosphine.

2.2 Loi de vitesse

L'objectif de cette partie est de décrire explicitement l'évolution temporelle d'une transformation chimique en donnant une expression mathématique explicite à la vitesse de la réaction associée.

Loi de vitesse, ordre partiel, ordre global

Pour certaines transformations chimiques, la vitesse de réaction peut s'écrire comme un monôme des concentrations des réactifs : cette relation est appelée **loi de vitesse**. Par exemple, pour la transformation :



La loi de vitesse est $v = k \cdot [A]^{m_A} \cdot [B]^{m_B}$. m_A et m_B sont appelés **ordres partiels** par rapport aux réactifs A et B, et le nombre $m = m_A + m_B$ est l'**ordre global** de la réaction.

k est la **constante de vitesse** (ou **constante cinétique**) de la réaction, et ne dépend que de la température et du milieu.

☛ *Remarque* : Les ordres sont déterminés de manière empirique, c'est-à-dire uniquement expérimentalement. Certaines réactions n'admettent pas d'ordre, qu'il soit partiel ou global. Par exemple, la loi de vitesse de la réaction $\text{Br}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HBr}_{(g)}$ est : $v = \frac{k \cdot [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \cdot \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$.

☛ *Remarque* : Les valeurs des ordres partiels m_A et m_B n'ont aucun lien avec les valeurs des coefficients stœchiométriques a et b . On peut s'en convaincre car les équations $\text{R} \rightarrow \text{P}$ et $10 \text{ R} \rightarrow 10 \text{ P}$ représentent la même transformation, et pourtant la deuxième n'est pas dix fois plus rapide que la première...

☛ *Remarque* : La loi de vitesse ne porte que sur les réactifs et jamais sur les produits !

Question 12 : Déterminer les ordres partiels et global pour la loi de vitesse de la transformation du dioxyde d'azote par le monoxyde de carbone : $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Quelle est l'unité de k ?

Question 13 : Déterminer les ordres partiels et global pour la loi de vitesse de la combustion de la phosphine : $v = k \cdot [\text{PH}_3][\text{O}_2]^{1/2}$. Quelle est l'unité de k ?

Question 14 : On suppose que, toujours pour la combustion de la phosphine, la concentration en dioxygène est largement en excès par rapport à la phosphine. Expliquer pourquoi l'on peut écrire $v = k' \cdot [\text{PH}_3]$ avec $k' \approx \text{cste}$ au cours de la transformation.

Ordre apparent d'une réaction

Si l'un des réactifs d'une transformation est en excès, on peut simplifier la loi de vitesse à l'aide d'une constante de vitesse apparente. Par exemple, pour la transformation $a \text{ A} + b \text{ B} \longrightarrow c \text{ C}$, de loi de vitesse $v = k \cdot [\text{A}]^{m_A} \cdot [\text{B}]^{m_B}$, on peut placer A en excès, de telle sorte que $[\text{A}] \approx [\text{A}]_0 = \text{cste}$.

Ainsi, on aura :

$$v = k_{\text{app}} \cdot [\text{B}]^{m_B}$$

Avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{A}]_0^{m_A}$ la constante cinétique apparente. L'**ordre apparent** de la réaction est alors ici m_B .

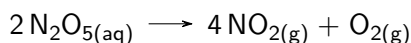
👉 **Remarque :** La méthode précédente est nommée *méthode de dégénérescence de l'ordre*.

Question 15 : Quel est l'ordre apparent de la réaction si le dioxygène et la phosphine sont présents en proportions stœchiométriques ?

Question 16 : Quel est l'intérêt de la méthode de dégénérescence de l'ordre ou de l'utilisation de proportions stœchiométriques ?

2.3 Détermination d'un ordre par méthode différentielle (si l'on connaît la vitesse en fonction de la concentration)

Étudions la décomposition du pentoxyde d'azote :



Le but est, pour l'instant, de déterminer l'ordre de la réaction α , défini par : $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha$.

Question 17 : Exprimer $\ln(v)$ en fonction de $\ln(k)$, de $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ et de α . Décrire l'allure de $\ln(v) = f(\ln[\text{N}_2\text{O}_5])$. Comment déterminer graphiquement la valeur de α ?

Recherche d'ordre par méthode différentielle

Afin de déterminer expérimentalement un ordre de réaction, on peut utiliser la **méthode différentielle** : on trace la courbe $\ln(v) = f(\ln[R])$ où R est le réactif dont on cherche l'ordre partiel. La pente de la droite donne alors la valeur de cet ordre partiel.

On relève dans en figure 2.1 la concentration en pentoxyde d'azote en fonction du temps :

t (s)	0	30	60	120	180	240	300
$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol · L ⁻¹)	0,120	0,109	0,096	0,073	0,048	0,023	0,000

FIGURE 2.1 – Évolution de la concentration en pentoxyde d'azote au cours du temps.

Question 18 : Déterminer une approximation littérale de la vitesse de décomposition du pentoxyde d'azote pour un instant t_i donné.

Question 19 : Calculer la vitesse de décomposition pour $t = 0$ s. Reporter les autres valeurs dans le tableau suivant.

t (s)	0	30	60	120	180	240
v ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)						

Question 20 : Comment aurait-on pu déterminer graphiquement les différentes vitesses de décomposition ?

Mesure expérimentale d'une vitesse de réaction

Expérimentalement, on ne connaît généralement la concentration d'un réactif R qu'à certains instants. Il existe deux méthodes principales pour estimer sa vitesse de disparition.

- **Méthode numérique :** à partir de deux mesures successives, on peut approximer la dérivée par :

$$-\frac{d[R]}{dt}(t_i) \approx -\frac{[R](t_{i+1}) - [R](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

Cette méthode est simple et directement applicable à un tableau de valeurs expérimentales. En revanche, elle ne donne qu'une approximation de la dérivée, dont la précision dépend notamment de l'intervalle de temps séparant les mesures.

- **Méthode graphique :** si l'on dispose de la courbe $[R] = f(t)$, on trace la tangente à la courbe à l'instant considéré. La vitesse de disparition du réactif est l'opposé de la pente de cette tangente :

$$v_R = -\frac{d[R]}{dt} = -\text{pente}$$

Cette méthode permet de déterminer la vitesse à n'importe quel instant, mais sa précision dépend de la qualité du tracé de la tangente et de la lecture graphique.

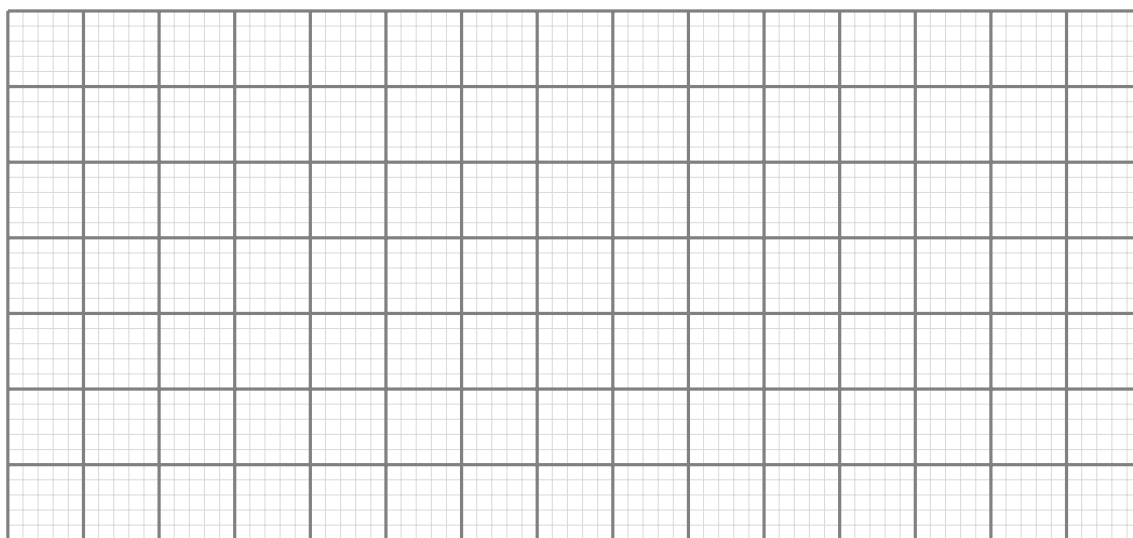
Attention : ces deux méthodes donnent d'abord la vitesse de disparition du réactif R. Il faut donc penser à diviser la vitesse de disparition obtenue par le coefficient stœchiométrique du réactif étudié.

👉 **Remarque :** Les signes $-$ deviennent des signes $+$ pour des produits.

Question 21 : Remplir le tableau ci-dessous faisant apparaître les valeurs de $\ln(v)$ et de $\ln [N_2O_5]$.

$\ln [N_2O_5]$						
$\ln(v)$						

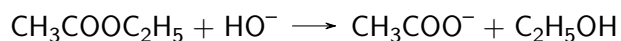
Question 22 : Tracer ci-dessous $\ln(v)$ en fonction de $\ln [N_2O_5]$.



Question 23 : La courbe peut-elle être modélisée par une droite ? Le cas échéant, déterminer sa pente puis en déduire l'ordre α de la réaction.

2.4 Détermination d'un ordre par méthode intégrale (si l'on connaît la concentration en fonction du temps)

On étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle par les ions hydroxyde, modélisée par la réaction :



Les deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. On suit expérimentalement l'évolution de la concentration en ions hydroxyde au cours du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	5	15	25
$[\text{HO}^-]$ (mmol · L ⁻¹)	100	64,0	38,3	27,0

On cherche à déterminer l'ordre global α de la réaction ; on note $[\text{HO}^-]_0$ la concentration initiale en ions hydroxyde.

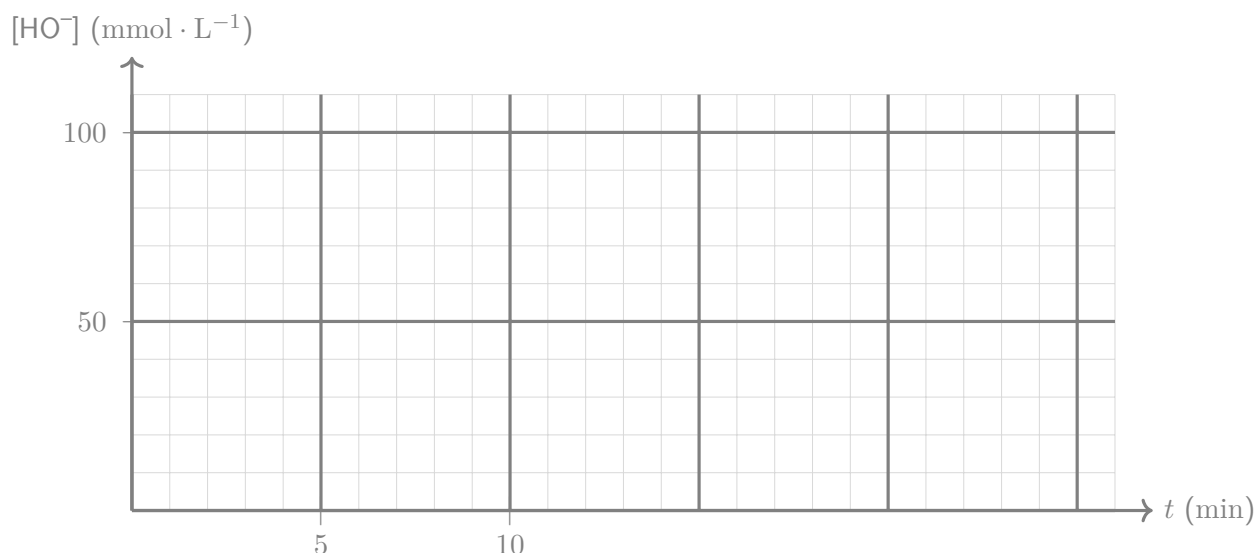
Question 24 : Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction notamment de sa constante cinétique k et de α .

Hypothèse A : la réaction est d'ordre 0

On suppose dans un premier temps que l'ordre global de la réaction est nul.

Question 25 : Établir l'équation différentielle vérifiée par $[\text{HO}^-](t)$, puis montrer que $[\text{HO}^-](t) = [\text{HO}^-]_0 - kt$.

Question 26 : Si l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 0 est correcte, quelle grandeur doit-on représenter en fonction du temps pour obtenir une droite ? Placer les points expérimentaux sur le graphique suivant et conclure.



Hypothèse B : la réaction est d'ordre 1

On suppose maintenant que la réaction est d'ordre global égal à 1.

Question 27 : Établir l'équation différentielle vérifiée par $[\text{HO}^-](t)$.

Séparation des variables

Soit l'équation différentielle non-linéaire $\frac{dX}{dt}(t) = k \times X(t)^\alpha$. On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$\frac{dX}{X^\alpha} = k \times dt$$

et la résoudre en intégrant à gauche et à droite :

$$\int_{X_0}^{X(t)} \frac{dX'}{(X')^\alpha} = \int_{t_0}^t k \times dt'$$

où $X_0 = X(t_0)$.

C'est la méthode de **séparation des variables**.

👉 **Remarque :** À ne pas utiliser en mathématiques, sauf si vous voulez vous faire taper sur les doigts...

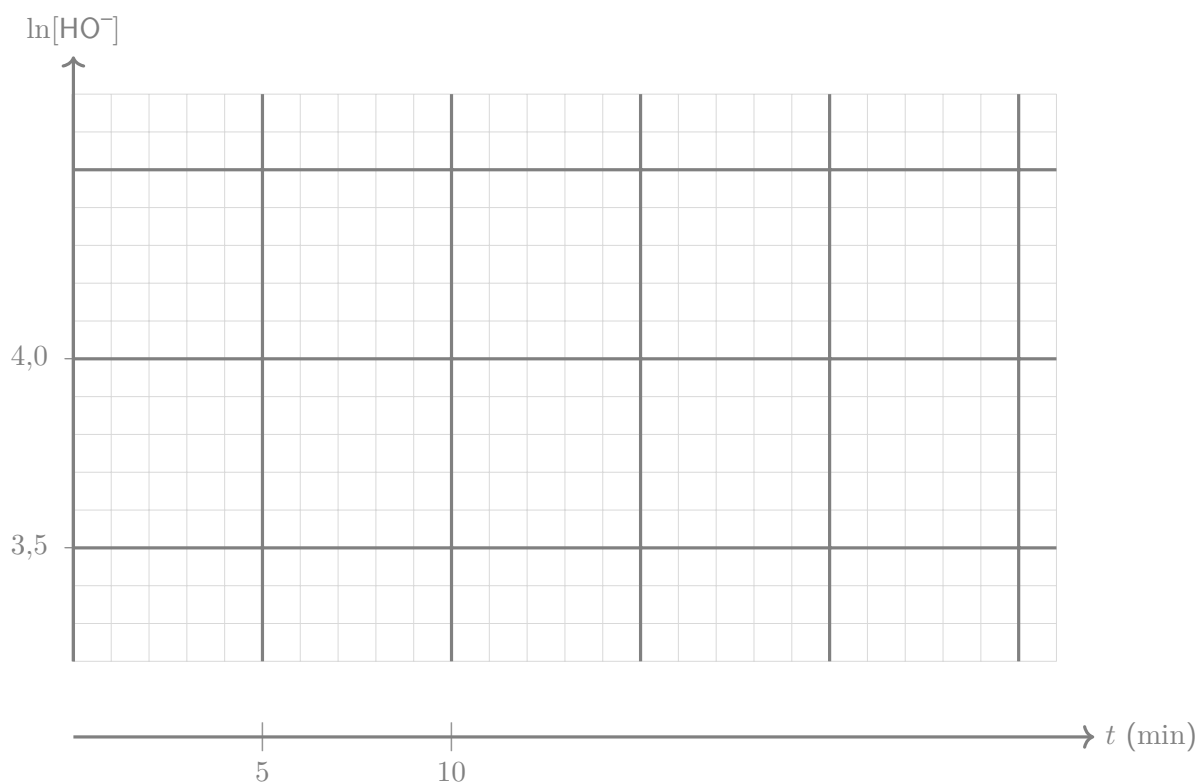
Question 28 : Par séparation des variables, déterminer l'expression de $[\text{HO}^-](t)$ en fonction notamment de $[\text{HO}^-]_0$.

Question 29 : Si l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 est correcte, quelle grandeur doit-on représenter en fonction du temps pour obtenir une droite ?

Question 30 : L'unité choisie pour $[\text{HO}^-]$ a-t-elle une influence sur l'allure de la courbe ? Compléter le tableau suivant en gardant $[\text{HO}^-]$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t \text{ (min)}$	0	5	15	25
$\ln[\text{HO}^-]$				

Question 31 : Placer les points obtenus sur le graphique suivant et conclure.



☛ **Remarque** : Un tableur donne un coefficient de détermination $R^2 = 0,968$ assez proche de 1 pour une régression linéaire de ces points... ceci est bien une preuve qu'il ne faut pas s'y fier aveuglément !

Hypothèse C : la réaction est d'ordre 2

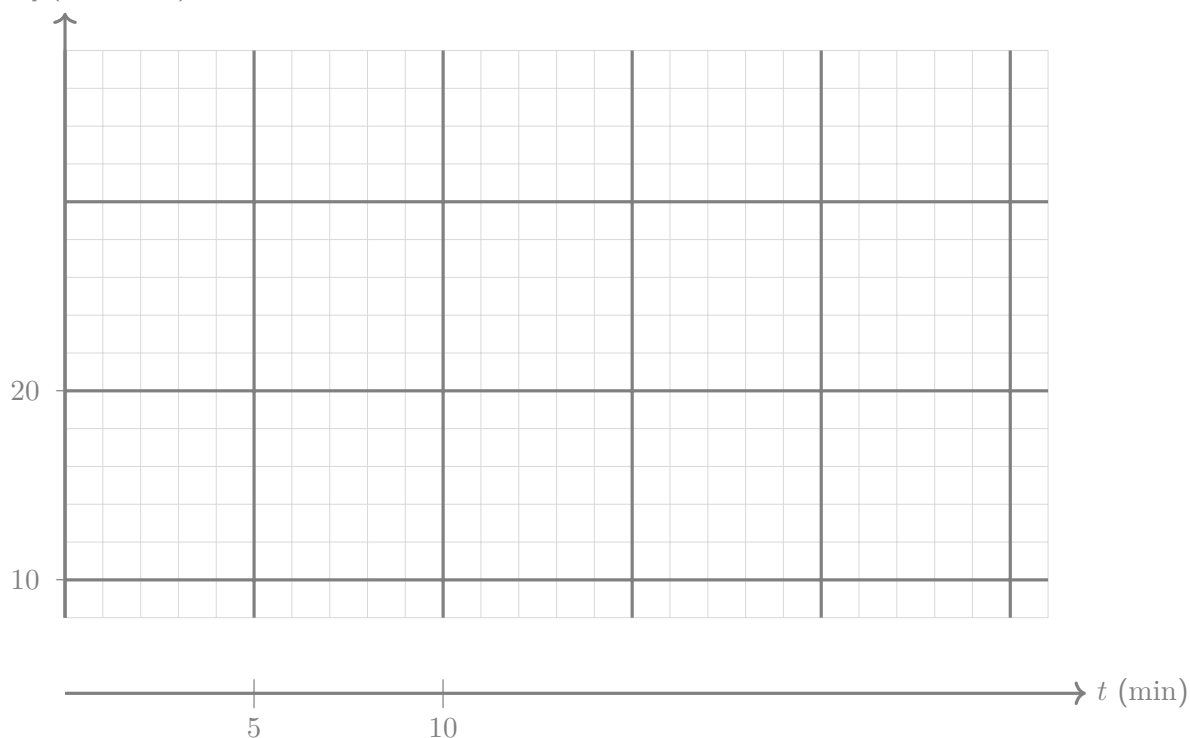
On suppose enfin que la réaction est d'ordre global égal à 2.

Question 32 : Établir l'équation différentielle vérifiée par $[\text{HO}^-](t)$ puis, par séparation des variables et intégration, montrer que $\frac{1}{[\text{HO}^-](t)} = \frac{1}{[\text{HO}^-]_0} + kt$.

Question 33 : Si l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 2 est correcte, quelle grandeur doit-on représenter en fonction du temps pour obtenir une droite ? Compléter le tableau suivant (faire attention aux unités).

t (min)	0	5	15	25
$\frac{1}{[\text{HO}^-]}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)				

Question 34 : Placer les points obtenus sur le graphique suivant et conclure quant à l'ordre de la réaction.

 $1/[\text{HO}^-]$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Question 35 : Déterminer graphiquement la constante cinétique k et préciser son unité.

Recherche d'ordre par méthode intégrale

La **méthode intégrale** consiste à supposer que la réaction admet un ordre donné, puis à vérifier si l'évolution expérimentale de la concentration d'un réactif est compatible avec la loi obtenue après intégration de la loi de vitesse.

Pour une réaction faisant intervenir un unique réactif R, ou ramenée à ce cas par dégénérescence de l'ordre ou par des conditions initiales stœchiométriques, on teste successivement les représentations suivantes :

- ordre 0 : $[R]$ en fonction de t ;
- ordre 1 : $\ln[R]$ en fonction de t ;
- ordre 2 : $\frac{1}{[R]}$ en fonction de t .

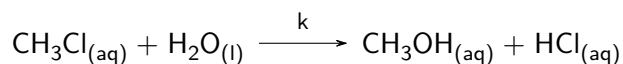
L'ordre supposé est confirmé si la représentation correspondante peut être modélisée par une droite. La pente de cette droite permet également de déterminer la constante cinétique ^a.

^a. Attention cependant à ne pas retenir « pente = constante cinétique » : il faut prendre en compte le coefficient stœchiométrique du réactif !

☛ **Remarque :** Même s'il est bon d'avoir leurs idées en tête, les expressions temporelles et les graphes à tracer ne sont pas à savoir par cœur : il faut au contraire savoir les redémontrer !

2.5 Détermination d'un ordre par temps de demi-réaction (si l'on peut modifier la concentration initiale en réactif)

Étudions l'hydrolyse en milieu aqueux du chlorométhane :



Question 36 : Que peut-on dire de $[\text{H}_2\text{O}]$ si l'on est en milieu aqueux ? En déduire une expression de la vitesse de réaction en fonction d'une constante cinétique apparente k_{app} que l'on explicitera et d'un ordre apparent α .

La figure 2.2 donne l'évolution de $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ en fonction du temps t .

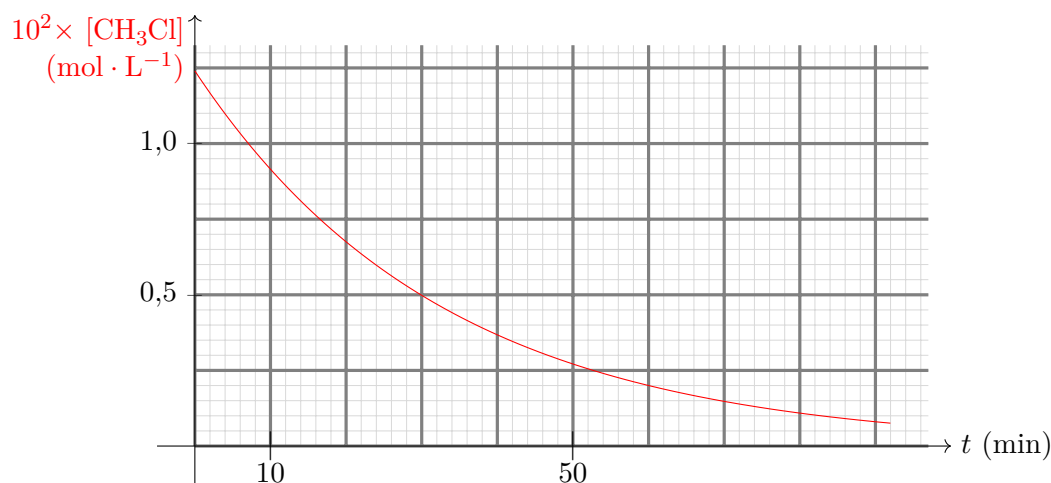


FIGURE 2.2 – Évolution de $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ en fonction du temps t .

Question 37 : Peut-on déterminer l'ordre apparent de la réaction à l'aide de la figure 2.2 ? Justifier.

Temps de demi-vie d'un réactif

Soit R un réactif d'une transformation chimique.

Le **temps de demi-vie** de R, noté $t_{1/2}(\text{R})$, est la durée au bout de laquelle la quantité de R restante est égale à la moitié de sa quantité initiale :

$$[\text{R}](t_{1/2}(\text{R})) = \frac{[\text{R}]_0}{2}$$

Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale :

$$\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_f}{2}$$

Il caractérise ainsi la durée nécessaire pour effectuer la moitié de l'évolution du système entre son état initial et son état final.

Si la transformation est totale et si R est le réactif limitant, alors $\xi_f = \xi_{\max}$ et le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour consommer la moitié de la quantité initiale du réactif limitant. Dans ce cas :

$$[\text{R}](t_{1/2}) = \frac{[\text{R}]_0}{2}$$

et le temps de demi-réaction est égal au temps de demi-vie du réactif limitant.

Question 38 : Que vaut la concentration initiale en chlorométhane sur la figure 2.2 ? Mesurer le temps de demi-réaction de l'hydrolyse du chlorométhane pour cette concentration initiale.

Question 39 : On suppose que la réaction est d'ordre 0 par rapport au chlorométhane : on a alors $[\text{CH}_3\text{Cl}](t) = [\text{CH}_3\text{Cl}]_0 - k_{\text{app}} \times t$. Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ?

Question 40 : On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chlorométhane : on a alors $[\text{CH}_3\text{Cl}](t) = [\text{CH}_3\text{Cl}]_0 \times \exp(-k_{\text{app}}t)$. Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ?

Question 41 : On suppose que la réaction est d'ordre 2 par rapport au chlorométhane : on a alors $\frac{1}{[\text{CH}_3\text{Cl}](t)} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{Cl}]_0} + k_{\text{app}} \times t$. Quelle est l'expression du temps de demi-réaction ?

Question 42 : Pour les ordres 0, 1 et 2, indiquer comment évolue $t_{1/2}$ lorsque la concentration initiale $[\text{CH}_3\text{Cl}]_0$ en chlorométhane augmente.

Recherche d'ordre à l'aide du temps de demi-réaction

L'étude du **temps de demi-réaction** permet de déterminer l'ordre d'une réaction en étudiant sa dépendance vis-à-vis de la concentration initiale du réactif R.

Ainsi, on réalise plusieurs expériences à une même température en faisant varier la concentration initiale $[R]_0$, puis on compare les temps de demi-réaction obtenus :

- si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[R]_0$, la réaction est d'ordre 0 ;
- si $t_{1/2}$ est indépendant de $[R]_0$, la réaction est d'ordre 1 ;
- si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[R]_0$, la réaction est d'ordre 2.

☛ *Remarque* : Tout comme les résultats de la méthode intégrale, les expressions des temps de demi-réaction et leurs conséquences ne sont pas à savoir par cœur mais à redémontrer.

On réalise plusieurs expériences à la même température, en faisant varier uniquement la concentration initiale en chlorométhane. Pour chacune d'elles, on mesure le temps nécessaire pour consommer la moitié du chlorométhane initialement présent.

$[\text{CH}_3\text{Cl}]_0$ (mmol · L ⁻¹)	4,0	6,0	8,0	12,0
$t_{1/2}$ (min)	25,2	24,7	25,1	24,9

Question 43 : En supposant que l'ordre apparent par rapport au chlorométhane vaut 0, 1 ou 2, déterminer sa valeur en la justifiant.

2.6 Paramètres influençant la cinétique d'une transformation

Facteurs cinétiques

La vitesse d'une transformation chimique dépend des conditions dans lesquelles elle est réalisée. On appelle **facteur cinétique** un paramètre dont la modification entraîne une variation de la vitesse de réaction.

2.6.1 Influence de la concentration en réactifs

Considérons une réaction admettant la loi de vitesse :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Question 44 : Dans le cas où les ordres partiels α et β sont strictement positifs, prévoir l'effet d'une augmentation de la concentration d'un des réactifs sur la vitesse de réaction.

La concentration en réactifs comme facteur cinétique

Lorsque l'ordre partiel par rapport à un réactif est positif, une augmentation de sa concentration entraîne une augmentation de la vitesse de réaction. La concentration des réactifs constitue donc un facteur cinétique.

2.6.2 Influence de la température

On constate expérimentalement que la plupart des transformations chimiques sont plus rapides lorsque la température augmente. C'est notamment pour ralentir les transformations responsables de la dégradation des aliments qu'on les conserve au réfrigérateur, ou pour accélérer l'hydratation des pâtes que l'on fait bouillir de l'eau lors de leur « cuisson ».

Pour une réaction admettant une loi de vitesse, l'influence de la température intervient par l'intermédiaire de la constante cinétique k .

Loi d'Arrhenius

La dépendance de la constante cinétique avec la température est généralement décrite par la **loi d'Arrhenius** :

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

où :

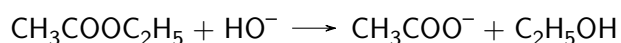
- A est le facteur pré-exponentiel ;
- E_a est l'**énergie d'activation**, exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (très souvent, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température absolue, exprimée en kelvins.

L'énergie d'activation représente la barrière énergétique à franchir pour que la transformation puisse avoir lieu.

👉 **Remarque :** On a $RT \approx 2400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 15°C .

Question 45 : À partir de la loi d'Arrhenius, déterminer qualitativement comment évolue la constante cinétique k lorsque la température augmente. En déduire l'effet d'une augmentation de température sur la vitesse de réaction.

Reprenons la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle étudiée précédemment :



On donne ci-dessous la constante cinétique de cette réaction à différentes températures par suivi conductimétrique :

θ (°C)	25,0	28,0	30,0	33,0	35,0	40,0
k (L · mol ⁻¹ · min ⁻¹)	6,523	7,669	8,889	10,707	11,919	15,898

Question 46 : Pourquoi ne peut-on pas utiliser directement les températures données dans le tableau dans la loi d'Arrhenius ?.

Question 47 : À partir de la loi d'Arrhenius, montrer que $\ln(k)$ suit une relation affine de la variable $1/T$.

Question 48 : En déduire quelle représentation graphique permet de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation E_a . Préciser le lien entre le coefficient directeur de la droite obtenue et E_a .

On fournit en figure 2.3 le tracé de $\ln(k)$ en fonction de $10^3/T$.

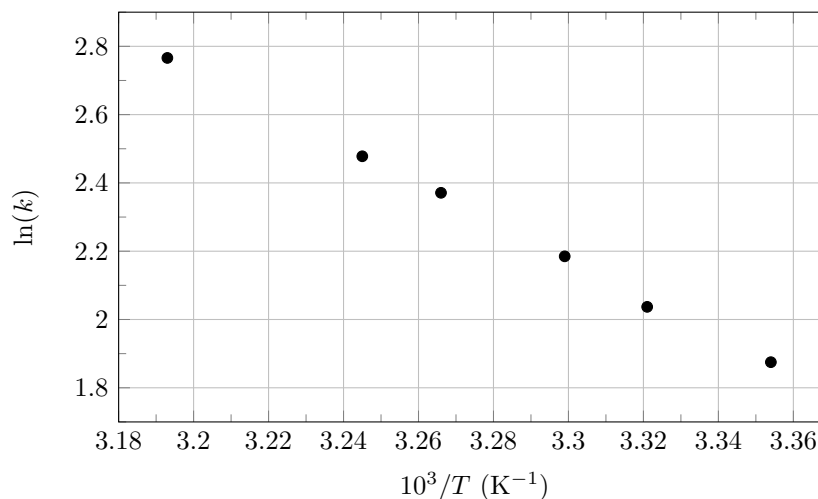


FIGURE 2.3 – Tracé de $\ln(k)$ en fonction de $10^3/T$.

Question 49 : À l'aide de la figure 2.3, effectuer la régression linéaire appropriée et déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Comparer à la valeur publiée $E_a = 46,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6.3 Catalyse

Catalyseurs

Une transformation chimique peut également être accélérée par l'ajout d'un **catalyseur**. Celui-ci permet à la transformation de suivre un autre chemin réactionnel, associé à une énergie d'activation plus faible.

Un catalyseur accélère une transformation chimique sans modifier son état final. Il est régénéré au cours de la transformation et n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction globale.

On distingue notamment :

- la **catalyse homogène**, lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs ;
- la **catalyse hétérogène**, lorsqu'il appartient à une phase différente ;
- la **catalyse enzymatique**, lorsque le catalyseur est une enzyme.

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- ☐ La réaction $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ a une vitesse de réaction $v = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Déterminer les vitesses de disparition de N_2O_5 et de formation de NO_2 et O_2 .
- ☐ Une réaction admet la loi de vitesse $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$. Donner ses ordres partiels, son ordre global et déterminer l'unité de la constante cinétique k .
- ☐ On étudie une réaction dont la loi de vitesse est $v = k[\text{A}][\text{B}]^2$. Le réactif B est introduit en large excès. Expliquer comment la méthode de dégénérescence de l'ordre permet de simplifier la loi de vitesse ; on fera apparaître une constante cinétique apparente k_{app} .
- ☐ On fournit, à différents instants, la concentration $[\text{R}]$ d'un réactif ainsi que sa vitesse de disparition. Expliquer comment déterminer l'ordre de la réaction par la méthode différentielle.
- ☐  Une réaction mettant en jeu un unique réactif R suit une cinétique d'ordre 0, de constante cinétique $k = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Établir l'expression de $[\text{R}](t)$ puis celle du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Calculer $t_{1/2}$ pour $[\text{R}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐  Une réaction mettant en jeu un unique réactif R suit une cinétique d'ordre 1. Établir l'expression de $[\text{R}](t)$ puis celle du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Montrer que ce dernier est indépendant de la concentration initiale. Calculer la constante cinétique k si $t_{1/2} = 25 \text{ min}$.
- ☐  Une réaction mettant en jeu un unique réactif R suit une cinétique d'ordre 2, de constante cinétique $k = 0,50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Établir l'expression de $[\text{R}](t)$ puis celle du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Calculer $t_{1/2}$ pour $[\text{R}]_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que devient $t_{1/2}$ si la concentration initiale est doublée ?
- ☐  Énoncer la loi d'Arrhenius. Montrer que la représentation de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ est une droite et préciser comment son coefficient directeur permet de déterminer l'énergie d'activation E_a . Une régression linéaire donne un coefficient directeur $a = -5,60 \times 10^3 \text{ K}$. Calculer E_a .