

1 Description et équilibre d'un système physico-chimique

■ À revoir

■ Maîtrisé

1 Description d'un 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.

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**.

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**.

Il est usuel de décrire un système physico-chimique à l'aide de ses paramètres intensifs : il suffit de multiplier ces différents paramètres par la masse totale/la quantité totale/le volume total du système pour retrouver les paramètres extensifs associés.

Description d'un mélange quelconque

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 :

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

Description d'un mélange de gaz

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.

Description d'un mélange d'espèces en solution

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 mol L^{-1} .

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 :

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

2 Équilibre d'une transformation 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 :

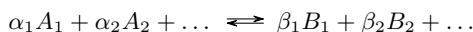
— pour un solvant : $a(\text{solvant}) = 1$;

— pour un soluté : $a(\text{soluté}) = \frac{[\text{soluté}]}{C^\circ}$ où $C^\circ \triangleq 1 \text{ mol L}^{-1}$ 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 : $a(\text{état condensé pur}) = 1$.

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 :

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

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

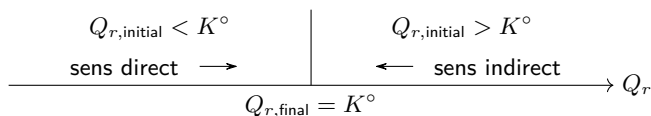
À l'équilibre, le quotient réactionnel n'évolue plus, puisqu'il ne dépend que de la composition physico-chimique du système. La valeur que prend le quotient réactionnel à l'équilibre est appelée **constante d'équilibre**, et est notée K° :

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

- ♥ Cette constante d'équilibre ne dépend que de la température.
- ♥ On appelle parfois cette équation **loi d'action de masse** ou **loi de Guldberg et Waage**.

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 $\longrightarrow$;
- Si $Q_r > K^\circ$, alors la réaction se fera dans le sens indirect $\longleftarrow$.



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.



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

Combustion du méthane et composition de l'état final

Énoncé

On introduit dans une enceinte $n_0(\text{CH}_4) = 0,20$ mol de méthane et $n_0(\text{O}_2) = 0,30$ mol de dioxygène. La transformation, supposée totale, est modélisée par la réaction :



Après réaction, le système est ramené à la température $T = 298$ K dans une enceinte de volume $V = 5,0$ L. On considère que toute l'eau formée est liquide.

1. Construire le tableau d'avancement de la transformation. Déterminer le réactif limitant et l'avancement final ξ_f .
2. Déterminer les quantités de matière de toutes les espèces dans l'état final. Identifier les différentes phases présentes.
3. Déterminer la fraction molaire de chacune des espèces dans la phase gazeuse.
4. Calculer la pression totale de la phase gazeuse puis les pressions partielles de chacun des gaz. Vérifier la cohérence des résultats obtenus.

Résolution

1. Le tableau d'avancement est :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
État initial	0,20	0,30	0	0
État quelconque	$0,20 - \xi$	$0,30 - 2\xi$	ξ	2ξ

Les quantités de matière doivent rester positives, donc :

$$\xi \leq 0,20 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi \leq \frac{0,30 \text{ mol}}{2} = 0,15 \text{ mol}.$$

La transformation étant totale, elle se poursuit jusqu'à épuisement du premier réactif. Le dioxygène est donc le réactif limitant et :

$$\boxed{\xi_f = 0,15 \text{ mol}}.$$

2. Dans l'état final :

$$n_f(\text{CH}_4) = 0,20 - 0,15 = 0,05 \text{ mol},$$

$$n_f(\text{O}_2) = 0,$$

$$n_f(\text{CO}_2) = 0,15 \text{ mol},$$

$$n_f(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 0,15 = 0,30 \text{ mol}.$$

Le système comporte donc deux phases :

- une phase gazeuse contenant CH_4 et CO_2 ;
- une phase liquide constituée d'eau.

3. La quantité totale de matière dans la phase gazeuse vaut :

$$n_{\text{gaz}} = n_f(\text{CH}_4) + n_f(\text{CO}_2) = 0,20 \text{ mol.}$$

Les fractions molaires gazeuses sont donc :

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{n_f(\text{CH}_4)}{n_{\text{gaz}}} = \frac{0.05}{0.20} = \boxed{0.25},$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_f(\text{CO}_2)}{n_{\text{gaz}}} = \frac{0.15}{0.20} = \boxed{0.75}.$$

On vérifie bien que :

$$x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} = 1.$$

4. La phase gazeuse étant assimilée à un mélange de gaz parfaits :

$$p_{\text{tot}} V = n_{\text{gaz}} RT.$$

Ainsi :

$$p_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{gaz}} RT}{V} = \frac{0.20 \times 8.314 \times 298}{5.0 \times 10^{-3}} \simeq 9,9 \times 10^4 \text{ Pa.}$$

Donc :

$$\boxed{p_{\text{tot}} \simeq 0,99 \text{ bar}}.$$

Les pressions partielles vérifient $p_i = x_i p_{\text{tot}}$, d'où :

$$p_{\text{CH}_4} = 0.25 \times 0.99 \simeq \boxed{0,25 \text{ bar}},$$

$$p_{\text{CO}_2} = 0.75 \times 0.99 \simeq \boxed{0,74 \text{ bar}}.$$

On retrouve bien :

$$p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} = p_{\text{tot}}.$$



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

Dissociation du pentachlorure de phosphore

Énoncé

On étudie, à température constante, la transformation modélisée par la réaction :



On introduit initialement $n_0 = 1,00$ mol de PCl_5 dans une enceinte, sans PCl_3 ni Cl_2 . Le volume V et la température T sont choisis de telle sorte que :

$$\frac{n_0 RT}{VP^\circ} = 1,$$

où $P^\circ = 1$ bar est la pression standard.

À la température étudiée, la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction vaut :

$$K^\circ = 0.50.$$

1. Construire le tableau d'avancement. On introduira $x = \frac{\xi}{n_0}$ et on exprimera les quantités de matière des trois espèces en fonction de x .
2. Exprimer les activités des trois espèces gazeuses en fonction de x . En déduire l'expression du quotient réactionnel $Q_r(x)$.
3. Prévoir le sens d'évolution spontané du système dans son état initial.
4. Déterminer la valeur de x à l'équilibre puis la composition du système dans son état final. La transformation peut-elle être considérée comme totale ?

Résolution

1. Le tableau d'avancement est :

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
État initial	n_0	0	0
État quelconque	$n_0 - \xi$	ξ	ξ

En posant :

$$x = \frac{\xi}{n_0},$$

il vient :

$$n(\text{PCl}_5) = n_0(1 - x), \quad n(\text{PCl}_3) = n_0 x, \quad n(\text{Cl}_2) = n_0 x.$$

Comme les quantités de matière doivent être positives :

$$0 \leq x \leq 1.$$

2. Pour un gaz parfait i :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{et} \quad a_i = \frac{p_i}{P^\circ}.$$

Or, par hypothèse :

$$\frac{n_0 RT}{V P^\circ} = 1.$$

On obtient donc :

$$a(\text{PCl}_5) = 1 - x,$$

$$a(\text{PCl}_3) = x, \quad a(\text{Cl}_2) = x.$$

Pour la réaction :



le quotient réactionnel est :

$$Q_r = \frac{a(\text{PCl}_3) a(\text{Cl}_2)}{a(\text{PCl}_5)}.$$

Ainsi :

$$Q_r(x) = \frac{x^2}{1-x}.$$

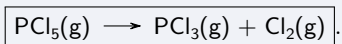
3. Initialement, $x = 0$. On a donc :

$$Q_{r,i} = 0.$$

Comme :

$$Q_{r,i} < K^\circ,$$

le système évolue spontanément dans le **sens direct** :



4. À l'équilibre, la loi d'action des masses impose :

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ.$$

Ainsi :

$$\frac{x_{\text{éq}}^2}{1 - x_{\text{éq}}} = 0.50.$$

On obtient :

$$2x_{\text{éq}}^2 + x_{\text{éq}} - 1 = 0.$$

Le discriminant vaut :

$$\Delta = 1 + 8 = 9.$$

Les deux solutions mathématiques sont donc :

$$x_{\text{éq}} = \frac{-1 \pm 3}{4}.$$

Comme $0 \leq x_{\text{éq}} \leq 1$, seule la solution positive est physiquement acceptable :

$$x_{\text{éq}} = 0.50.$$

Puisque $n_0 = 1,00 \text{ mol}$:

$$\xi_{\text{éq}} = x_{\text{éq}} n_0 = 0,50 \text{ mol}.$$

La composition à l'équilibre est donc :

$$n_{\text{éq}}(\text{PCl}_5) = 0,50 \text{ mol},$$

$$n_{\text{éq}}(\text{PCl}_3) = n_{\text{éq}}(\text{Cl}_2) = 0,50 \text{ mol}.$$

Le réactif PCl_5 n'est pas totalement consommé : la transformation est donc **limitée** et non totale.

2 Évolution temporelle d'un système chimique

■ À revoir

■ Maîtrisé

1 Vitesse d'une transformation chimique

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.

La **vitesse de formation** du produit P est :

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

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

La **vitesse de disparition** du réactif R est :

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

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

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

Comment mesurer expérimentalement 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 :

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

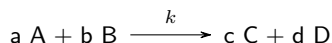
Cette méthode permet de déterminer la vitesse à n'importe quel instant, mais sa précision dépend de la qualité du tracé de la tangente et de la lecture graphique.

♥ 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.

♥ Pour un produit P, il faut changer les $-$ par des $+$.

2 Loi de vitesse

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.

♥ Les valeurs des ordres partiels m_A et m_B n'ont aucun lien avec les valeurs des coefficients stœchiométriques a et b .

♥ La loi de vitesse ne porte que sur les réactifs et jamais sur les produits.

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 $a A + b B \rightarrow c C$, de loi de vitesse $v = k \cdot [A]^{m_A} \cdot [B]^{m_B}$, on peut placer A en excès, de telle sorte que $[A] \approx [A]_0 = \text{cste}$.

Ainsi, on aura :

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

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

♥ On appelle cette méthode la *méthode de dégénérescence de l'ordre*.

Il est également possible de déterminer l'ordre global d'une réaction en introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques.

3 Méthodes pour déterminer un ordre

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.

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.

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

Par temps de demi-réaction

Soit R un réactif d'une transformation chimique.

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

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

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 :

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

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

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.

4 Paramètres influençant la cinétique d'une transformation

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.

Concentration en réactifs

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.

Température

On constate expérimentalement que la plupart des transformations chimiques sont plus rapides lorsque la température augmente.

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 J mol^{-1} (très souvent, en kJ mol^{-1}) ;
- $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 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.

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.



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

Décomposition du pentoxyde d'azote

Énoncé

On étudie la décomposition du pentoxyde d'azote en solution, modélisée par la réaction :



On suppose que cette réaction admet une loi de vitesse de la forme :

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha.$$

Un suivi expérimental fournit les valeurs suivantes :

$t \text{ (s)}$	0	60	120	180	240
$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	0,120	0,0944	0,0743	0,0584	0,0459

1. Exprimer la vitesse de réaction v en fonction de la dérivée $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$.
2. À l'aide d'une différence centrée, estimer la vitesse de réaction aux instants $t = 60 \text{ s}$, $t = 120 \text{ s}$ et $t = 180 \text{ s}$.
3. Montrer que si la réaction possède un ordre α , alors la représentation de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ est affine. Préciser la signification de sa pente.
4. Les valeurs précédentes conduisent au tableau suivant :

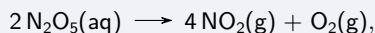
$t \text{ (s)}$	60	120	180
$\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$	-2,36	-2,60	-2,84
$\ln(v)$	-8,57	-8,80	-9,04

Déterminer l'ordre α de la réaction.

5. En déduire la constante cinétique k et préciser son unité.

Résolution

1. Pour la réaction :



le coefficient stœchiométrique du pentoxyde d'azote vaut 2. La vitesse de réaction s'écrit donc :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}.$$

2. À l'instant t_i , on approxime la dérivée par une différence centrée :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}(t_i) \simeq \frac{[\text{N}_2\text{O}_5](t_{i+1}) - [\text{N}_2\text{O}_5](t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}}.$$

Pour $t = 60 \text{ s}$:

$$v(60 \text{ s}) \simeq -\frac{1}{2} \frac{0,0743 - 0,120}{120 \text{ s}}.$$

Ainsi :

$$v(60 \text{ s}) \simeq 1,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

De même :

$$v(120 \text{ s}) \simeq 1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

et

$$v(180 \text{ s}) \simeq 1,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

3. Si :

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha,$$

alors :

$$\ln(v) = \ln(k) + \alpha \ln([\text{N}_2\text{O}_5]).$$

La représentation de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([\text{N}_2\text{O}_5])$ est donc affine, de pente $\boxed{\alpha}$.

4. Entre les deux premiers points :

$$\alpha \simeq \frac{-8,80 - (-8,57)}{-2,60 - (-2,36)} \simeq 0,96.$$

Les autres couples de points conduisent à une valeur très proche de 1. On en déduit :

$$\boxed{\alpha = 1}.$$

La réaction est donc d'ordre 1 par rapport au pentoxyde d'azote.

5. Pour un ordre 1 :

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

Par exemple à $t = 120 \text{ s}$:

$$k = \frac{1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,0743 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Ainsi :

$$\boxed{k \simeq 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$



Exercice résolu

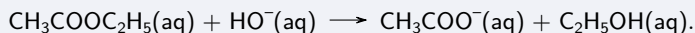
■ À revoir

■ Maîtrisé

Saponification de l'éthanoate d'éthyle

Énoncé

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



Les deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques et avec la même concentration initiale. On note :

$$C(t) = [\text{HO}^-](t).$$

On suppose que la réaction possède un ordre global égal à 0, 1 ou 2. Le suivi expérimental donne :

$t \text{ (min)}$	0	5	10	20	30
$C \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	0,100	0,0800	0,0667	0,0500	0,0400

1. Dans l'hypothèse d'un ordre 0, établir l'expression de $C(t)$ et préciser quelle représentation graphique doit être affine.
2. Dans l'hypothèse d'un ordre 1, établir l'expression de $C(t)$ et préciser quelle représentation graphique doit être affine.
3. Dans l'hypothèse d'un ordre 2, établir une relation affine faisant intervenir $1/C(t)$.
4. À partir des données expérimentales, déterminer l'ordre de la réaction.
5. Déterminer la constante cinétique k et préciser son unité.

Résolution

1. Pour un ordre 0 :

$$v = k.$$

Comme le coefficient stœchiométrique des ions hydroxyde vaut 1 :

$$-\frac{dC}{dt} = k.$$

Après intégration entre $t = 0 \text{ min}$ et l'instant t :

$$\boxed{C(t) = C_0 - kt}.$$

Ainsi, pour un ordre 0, la représentation de C en fonction de t doit être affine.

2. Pour un ordre 1 :

$$-\frac{dC}{dt} = kC.$$

On sépare les variables :

$$\frac{dC}{C} = -k dt.$$

Après intégration :

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0}\right) = -kt.$$

Ainsi :

$$\boxed{\ln(C(t)) = \ln(C_0) - kt}.$$

La représentation de $\ln(C)$ en fonction de t doit donc être affine.

3. Pour un ordre 2 :

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2.$$

D'où :

$$\frac{dC}{C^2} = -k dt.$$

Après intégration :

$$-\frac{1}{C(t)} + \frac{1}{C_0} = -kt.$$

Ainsi :

$$\boxed{\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + kt}.$$

La représentation de $1/C$ en fonction de t doit être affine.

4. Calculons quelques valeurs de $1/C$:

t (min)	0	5	10	20	30
$1/C$ (L mol ⁻¹)	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0

Ces valeurs vérifient :

$$\frac{1}{C(t)} = 10,0 \text{ L mol}^{-1} + 0,50 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} t.$$

La représentation de $1/C$ en fonction de t est donc affine.

On en déduit :

$$\boxed{\text{ordre global} = 2}.$$

5. Pour un ordre 2, la pente de la droite vaut k :

$$\boxed{k = 0,50 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}.$$



Exercice résolu

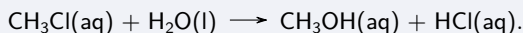
■ À revoir

■ Maîtrisé

Hydrolyse du chlorométhane

Énoncé

On étudie l'hydrolyse du chlorométhane en solution aqueuse :



La loi de vitesse est supposée de la forme :

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta.$$

L'eau est présente en très large excès.

1. Justifier que l'on peut écrire :

$$v = k_{\text{app}}[\text{CH}_3\text{Cl}]^\alpha,$$

et exprimer k_{app} .

2. Établir l'expression du temps de demi-réaction dans l'hypothèse où $\alpha = 0$, puis dans les hypothèses où $\alpha = 1$ et $\alpha = 2$.
3. On réalise plusieurs expériences à la même température :

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

Déterminer l'ordre apparent α .

4. Déterminer la constante cinétique apparente k_{app} .

Résolution

1. L'eau est le solvant et est présente en très large excès. Sa concentration varie donc très peu au cours de la réaction :

$$[\text{H}_2\text{O}] \simeq [\text{H}_2\text{O}]_0 = \text{constante}.$$

Ainsi :

$$v = k[\text{H}_2\text{O}]_0^\beta [\text{CH}_3\text{Cl}]^\alpha.$$

On définit :

$$k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}]_0^\beta.$$

La loi de vitesse devient :

$$v = k_{\text{app}}[\text{CH}_3\text{Cl}]^\alpha.$$

2. Notons $C = [\text{CH}_3\text{Cl}]$ et $C_0 = [\text{CH}_3\text{Cl}]_0$.

Pour un ordre 0 :

$$C(t) = C_0 - k_{\text{app}}t.$$

À $t = t_{1/2}$:

$$\frac{C_0}{2} = C_0 - k_{\text{app}}t_{1/2}.$$

Donc :

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k_{\text{app}}}.$$

Le temps de demi-réaction est proportionnel à C_0 .

Pour un ordre 1 :

$$C(t) = C_0 \exp(-k_{\text{app}}t).$$

Ainsi :

$$\frac{1}{2} = \exp(-k_{\text{app}}t_{1/2}),$$

d'où :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}}.$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de C_0 .

Enfin, pour un ordre 2 :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k_{\text{app}}t.$$

À $t = t_{1/2}$:

$$\frac{2}{C_0} = \frac{1}{C_0} + k_{\text{app}}t_{1/2}.$$

Donc :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{app}}C_0}.$$

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à C_0 .

3. Les valeurs expérimentales de $t_{1/2}$ sont toutes voisines de 25 min, alors que la concentration initiale varie d'un facteur 3.

Le temps de demi-réaction est donc indépendant de la concentration initiale.

On en déduit :

$$\alpha = 1.$$

4. Pour un ordre 1 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}}.$$

En prenant $t_{1/2} \simeq 25,0 \text{ min}$:

$$k_{\text{app}} = \frac{\ln(2)}{25,0 \text{ min}}.$$

Ainsi :

$$k_{\text{app}} \simeq 2,77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

Influence de la température sur une saponification

Énoncé

On reprend la saponification de l'éthanoate d'éthyle :



La constante cinétique k dépend de la température selon la loi d'Arrhenius :

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

Une étude expérimentale fournit les valeurs suivantes :

θ (°C)	25,0	30,0	35,0	40,0
k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	6,52	8,89	11,92	15,90

1. Expliquer qualitativement pourquoi une augmentation de température conduit ici à une augmentation de la vitesse de réaction.
2. Montrer que la loi d'Arrhenius peut s'écrire sous la forme :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Préciser quelle représentation graphique doit être affine.

3. Une régression linéaire de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ donne un coefficient directeur :

$$a = -5,60 \times 10^3 \text{ K}.$$

Déterminer l'énergie d'activation E_a .

4. Comparer la valeur obtenue à la valeur de référence $E_{a,\text{ref}} = 46,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Résolution

1. Lorsque la température augmente, la constante cinétique k augmente. Pour une même composition du système, la loi de vitesse conduit donc à une vitesse de réaction plus élevée.

La température constitue ainsi un facteur cinétique.

2. En prenant le logarithme de la loi d'Arrhenius :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}.$$

On réécrit :

$$\boxed{\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}}.$$

La représentation de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ est donc affine, de coefficient directeur :

$$a = -\frac{E_a}{R}.$$

3. On en déduit :

$$E_a = -aR.$$

Ainsi :

$$E_a = - - 5,60 \times 10^3 \text{ K} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

D'où :

$$E_a \simeq 4,66 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Finalement :

$$E_a \simeq 46,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. La valeur obtenue est pratiquement identique à la valeur de référence :

$$E_{a,\text{ref}} = 46,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

L'exploitation expérimentale est donc cohérente.