

(24) Hors de l'équilibre,  $Q \neq K$ , en comparant  $Q$  et  $K$  on peut prévoir le sens d'évolution de la réaction chimique :

- Si  $Q < K$  : La réaction évolue dans le sens de formation des produits.  $\xrightarrow{\text{}}$   
 $Q$  augmente et tend vers  $K$ .
- Si  $Q > K$  : La réaction évolue dans le sens de formation des réactifs.  $\xleftarrow{\text{}}$   
 $Q$  diminue et tend vers  $K$ .
- Si  $Q = K$  : Le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.

#### d) Déterminer l'état final d'une réaction.

Exemple 1. Réaction totale :



- 20 ml d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )  $c_0 = 1 \text{ mol/L}$

- 30 ml Solution de  $\text{Cu}^{2+}$   $c_1 = 0.01 \text{ mol/L}$

#### ① Tableau d'avancement :

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Etat initial	$\frac{3}{5} c_1$	$\frac{2}{5} c_0$	0
Etat intermédiaire	$\frac{3}{5} c_1 - x$	$\frac{2}{5} c_0 - 4x$	$x$
Etat final	$\frac{3}{5} c_1 - x_f$	$\frac{2}{5} c_0 - 4x_f$	$x_f$

$x$  : avancement volumique :  $\frac{x}{V}$   
 $x_f$  : \_\_\_\_\_ final

② Evolution de la réac : quotient réactionnel :  $Q = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{NH}_3]^4_0} = 0 < K$

$Q < K$  donc la réaction forme les produits.

③ À l'équilibre :  $K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f [\text{NH}_3]^4_f} = \frac{x_f}{(\frac{3}{5} c_1 - x_f)(\frac{2}{5} c_0 - 4x_f)^4} = K$

qui il faut résoudre pour trouver  $x_f \Rightarrow$  pb difficile...  
mais  $K > 10^4 \Rightarrow$  réaction totale

④ Réactif limitant : quantités de matière :  $m(\text{Cu}^{2+}) = 30 \cdot 10^{-3} \times 0.01 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$   
 $m(\text{NH}_3) = 20 \cdot 10^{-3} \times 1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   
chaque mol de  $\text{Cu}^{2+}$  consomme 4 mol de  $\text{NH}_3$  ou  $m(\text{Cu}^{2+}) < m(\text{NH}_3)/4$

$\text{Cu}^{2+}$  est le réactif limitant. (épuisé avant  $\text{NH}_3$ )

#### ⑤ Composition finale :

$\text{Cu}^{2+}$  est limitant donc  $\frac{3}{5} c_1 - x_f = 0 \Rightarrow x_f = \frac{3}{5} c_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$   
donc à l'équilibre :

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 0 ; [\text{NH}_3] = \frac{2}{5} c_0 - 4x_f \approx 0.38 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = x_f = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

## II Cinétique chimique

Dans tout ce qui suit, on considérera des systèmes physico-chimiques fermés et homogènes.

### 1) Vitesse de réaction.

#### a) Vitesse de formation et de disparition.

Dans un système fermé où se produisent une ou plusieurs réactions chimiques, on note  $m_i$  la quantité de matière du constituant  $B_i$ .

La vitesse de formation  $v_f(B_i)$  du constituant  $B_i$  est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière :

$$v_f(B_i) = \frac{dm_i}{dt}$$

la vitesse de disparition de Bi et l'opposé de sa vitesse d'apparition:

$$V_f(B_i) = -\frac{dm_i}{dt} = -V_d(B_i)$$

Ceci est indépendant de l'écriture de la réaction chimique.

- Lorsqu'un constituant Bi est produit par la réaction, sa quantité de matière augmente :  $\frac{dm_i}{dt} > 0$ ,  $V_f > 0$  et  $V_d < 0$

diminue :  $\frac{dm_i}{dt} < 0$ ,  $V_f < 0$  et  $V_d > 0$  consommé

### b) Vitesse de réaction.

On peut caractériser une réaction chimique par sa vitesse de réaction. La vitesse de réaction est définie par la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction :

$$\nu = \frac{d\alpha}{dt} = \dot{\alpha}(t)$$

- La vitesse de réaction ne peut être déterminée qu'après avoir écrit l'éq. de la réaction (contrairement aux vitesses d'apparition et de disp.)

- Pour une réaction chimique d'équation  $\sum n_i B_i = 0$ , la vitesse de formation de Bi est :  $v_f(B_i) = n_i \nu$

- Les paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction sont appelés paramètres cinétiques.

### 2) Lois de vitesse.

La vitesse de réaction augmente lorsque la concentration des réactifs augmente. On peut parfois exprimer simplement la vitesse d'une réaction en fonction des concentrations en réactifs.

#### a) Ordre d'une réaction.

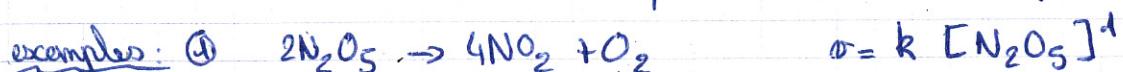
Une réaction chimique d'équation  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$  admet un ordre si à une température donnée la vitesse de la réaction peut s'exprimer comme

$$\nu = k [A]^p \cdot [B]^q \quad p, q \in \mathbb{R}$$

k est la constante de vitesse (constante cinétique) de la réaction  
p et q sont appelés ordres partiels par rapport aux réactifs A et B  
 $n = p+q$  est l'ordre global de la réaction.

Si la vitesse de réaction ne satisfait pas une relation de ce type, on dit qu'elle n'admet pas d'ordre.

La dimension de la constante cinétique k dépend de l'expression de  $\nu$ .



l'ordre partiel par rapport à  $N_2O_5$  est 1 égal à l'ordre global.



ordres partiels 1 par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  et  $I^-$   
ordre global 2

(22)

## b) facteurs cinétiques.

En dehors de la concentration en réactifs, les autres facteurs cinétiques qui influencent la vitesse d'une réaction sont :

- la température : en général, plus elle est élevée plus la vitesse de réaction est grande.

- La présence d'un catalyseur chimique : peut considérablement accélérer une réaction.
- La nature du solvant
- La surface de contact entre deux réactifs appartenant à des phases différentes.

## c) Temps de demi-réaction.

Définition : Le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$  est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

Plus une réaction est rapide, plus le temps de demi-réaction est court.

## 3) Techniques expérimentales.

### a) Mesure de la vitesse de réaction.

Pour mesurer la vitesse d'une réaction chimique, il faut mesurer l'évolution temporelle de la concentration d'une espèce B intervenant dans la réaction.

\* Méthode chimique : on effectue un dosage de l'espèce B ; à différents instants. Il faut faire beaucoup de dosages ! Cette méthode est peu pratique.

\* Méthode physique : on peut mesurer l'évolution temporelle d'une grandeur physique reliée à la concentration d'une espèce. Par exemple :

- La pression des gaz produits
- La conductance de la solution
- L'absorbance d'une solution colorée.

### b) Mesure de l'ordre d'une réaction

#### i) Utilisation de mélanges stoechiométriques : ordre global.

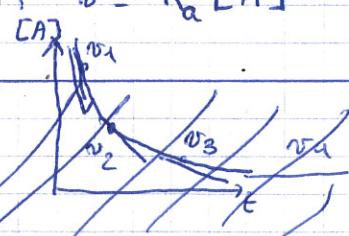
Considérons la réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons$  produits dont la vitesse de réaction est donnée par  $v = k[A]^P[B]^q$ .

Si les réactifs sont initialement mélangés en proportions stoechiométriques :  $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$  alors à tout instant les réactifs restent en proportions stoechiométriques.

$$\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$$

en injectant cette relation dans la loi de vitesse on obtient,  $v = k_a [A]^{P+q}$  avec  $k_a = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$

on peut déterminer  $v(t)$  et donc  $\ln(v(t))$



On détermine ainsi l'ordre global ( $p+q$ ) de la réaction.

### ii) Détermination des ordres partiels : Dégénérescence de l'ordre.

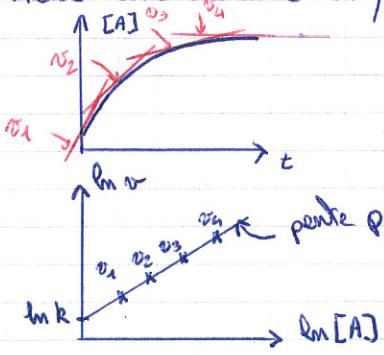
Considérons la réaction d'équation :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \text{produits}$  dont la vitesse est donnée par  $v = k[A]^p[B]^q$

Dans le cas où A est en très large excès,  $[A]$  reste relativement constante au cours du temps et

- en mesurant  $[B](t)$  avec  $k_{\text{app}} = k[A]^p$  on peut déterminer l'ordre partiel par rapport à B
- On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à A.
- En répétant l'expérience avec B en excès, on peut déterminer p.

### iii) Méthodes d'analyse : On considère que la loi de vitesse est de la forme

- Méthode différentielle : Si on peut mesurer l'évolution temporelle de  $[A]$  alors on peut déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation de A (au disp.) La vitesse instantanée de formation correspond au coef. directeur de la courbe représentant  $[A](t)$



on a alors :  $\ln(v) = \ln(k) + p \ln([A])$   
Donc la courbe représentant  $\ln v$  en fonction de  $\ln [A]$  est une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$ .

Remarque : On peut utiliser la méthode des vitesses initiales qui consiste à mesurer  $v(t=0)$  pour différentes concentrations initiales  $[A]_0$ . En procédant de la même manière, on trouve p et  $\ln k$ . p est alors l'ordre initial.

### Méthode intégrale : temps de demi-réaction

$$\text{on a } v = k[A]^p \Leftrightarrow -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}(t) = k[A]^p \quad \alpha > 0 \text{ si A est un réactif.}$$

$$\text{- Ordre 0 : } -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{donc } [A](t) = [A]_0 - \alpha kt \quad \text{tracer l'allure}$$

et  $Z_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$

$$\text{- Ordre 1 : } -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{donc } [A](t) = [A]_0 e^{-\alpha kt} \quad (\text{Si A est un réactif})$$

tracer  $[A](t)$  et  $\ln[A](t)$

$$\text{et } Z_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k} \quad Z_{1/2} \text{ est indépendant de } [A]_0$$

$$\text{- Ordre 2 : } -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{en résolvant, on trouve } \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha kt \quad \text{tracer } \frac{1}{[A](t)}$$

$$\text{et } Z_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0} \quad Z_{1/2} \text{ est inversement proportionnel à } [A]_0$$

tracer  $[A]_0(t)$  et  $\frac{1}{[A]_0(t)}$

Généralisation : Le temps  $Z_{1/2}$  de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance  $(p-1)$

p : ordre de la réaction.

### iv) Application

\* On étudie la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote en phase gazeuse :  $N_2O_5 \rightleftharpoons 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$  on suit la concentration de  $N_2O_5$  au cours du temps :

Temps (min)	0	10	20	30	60	90
$[N_2O_5] (10^2 \text{ mol/L})$	1,24	0,92	0,68	0,50	0,20	0,08

montrer que la réaction est bien du premier ordre par rapport au  $N_2O_5$  et déterminer k.

$$\text{Rés : } k = 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



t(min)	0, 6, 2, 10, 8, 14, 7, 20, 0, 24, 6	ordre 2
$[NOBr] (M)$	0,050 0,031 0,026 0,0144 0,0125 0,0112	$k = 3,04$