

Chapitre II

Transformations de la matière

Toutes les entités chimiques (atomes, molécules, ions) ont tendance à se transformer et à évoluer dans le but d'..... pour atteindre un état plus et ce à toutes les échelles microscopiques (nucléaire, atomique, moléculaire, intermoléculaire).

Collège (cycle 4)

- Espèce chimique corps pur et mélange.
- Distinguer transformation chimique et mélange.
- Interpréter une transformation chimique comme une redistribution des atomes.
- Utiliser une équation de réaction chimique fournie
- Conservation de la masse lors d'une transformation chimique.

Seconde

- Notion d'espèce spectatrice. Stœchiométrie, **réactif limitant**.
- Identifier le réactif limitant à partir des réactifs et de l'équation de réaction.

Première (spé)

- **Concentration** en quantité de matière.
- Évolution des quantités de matière lors d'une transformation.
- État initial, notion d'avancement (mol), tableau d'avancement, état final.
- Établir le tableau d'avancement à partir de l'équation de la réaction chimique.
- Avancement final, avancement maximal. Transformations **totale et non totale**.
- Mélanges stœchiométriques. Notations (*s*) et (*aq*).

Terminale (spé)

- État final d'un système d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.
- $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration standard.
- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence de tous les réactifs.
- Quotient de réaction Q_r . Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$.
- **Critère d'évolution spontanée** d'un système hors équilibre chimique.
- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.

Grandeurs principales :

Grandeur physique	Symbole	Unité (Unité SI)	Dimension	Apparition
température				Cycle 2 (CP)
pression	P	... (.....)		2 ^{nde}
quantité de matière				2 ^{nde}
concentration de A	$\frac{\text{initiale, mère, fille : ...}}{\text{quelconque : ...}}$ (.....)		2 ^{nde}
activité	a	1	

S.I. : T : temps, L : longueur, M : masse, I : intensité, Θ : température, N : quantité de matière

I. Transformations chimiques

Les **transformations chimiques** sont toutes les transformations qui concernent les des entités chimiques (atome, ion, molécule) sans modification des noyaux des atomes de ces entités.

A. Système chimique

La plupart du temps, on étudie **un mélange** de différents corps purs sous différents états physiques qu'on va chercher à faire évoluer au cours du temps.

Un **mélange hétérogène** contient plusieurs phases : par exemple, un jus d'orange avec pulpe contient une phase liquide, **solution** aqueuse dans laquelle on trouve des minéraux (Ca^{2+} , Cl^-), des vitamines (molécule d'acide ascorbique), des gaz dissous (diazote, dioxygène) et une phase solide qui est la pulpe non dissoute dans la solution.

mélange		
jus d'orange avec pulpe		
\swarrow		\searrow
mélange = phase aqueuse		solide, liquide, gaz non dissous
\swarrow		
..... eau	solutés Ca^{2+} , vitamine C,	

Une **solution** est un mélange homogène pour lequel on ne distingue qu'une seule (en général, une dont le solvant est l'eau en chimie).

https://www.youtube.com/watch?v=GpmPtisS3_A (ne pas essayer de refaire chez soi)

En contact avec l'eau, le sodium s'oxyde violemment selon l'équation-bilan :



1. Activité chimique

On définit une grandeur sans unité appelée **activité** notée a qui décrit une espèce chimique lors d'une transformation chimique quelle que soit son état (sol/liq/gaz/aqueux). Les espèces chimiques **non dissoutes** dans la solution *i.e.* toute espèce qui n'est pas un soluté ont une activité chimique égale à **1**. C'est vrai aussi pour le solvant.

- Solide non dissous ou précipité : $a_{solide} = \dots$, dans l'exemple : $a_{Na} = \dots$
- Liquide ou Gaz non dissous : $a_{gaz} = a_{liquide} = \dots$, dans l'exemple : $a_{H_2} = \dots$
- Solvant, espèce majoritaire en solution : $a_{solvant} = \dots$, dans l'exemple : $a_{H_2O} = \dots$

Les espèces chimiques **dissoutes** dans la solution *i.e.* toute espèce qui est soluté ont une activité chimique qui est fonction soit de la concentration, soit de la pression partielle.

➤ Ion ou Molécule : $a_{ion,molécule} = \frac{\dots\dots}{\dots\dots}$, dans l'exemple : $a_{Na^+} = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}$, $a_{HO^-} = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots}$

où $[A]$ est la concentration de l'espèce dissoute A et $C^\circ = \dots\dots\dots$

La concentration est très souvent en mol.L⁻¹ en chimie donc on fait l'abus de notation :

$$a_{ion,molécule} = [A] \text{ en mol.L}^{-1}$$

C'est un abus de notation car dans le S.I. en mol.m⁻³ : $a_{ion,molécule} = [A] / \dots\dots\dots$

La concentration est la quantité de matière **de soluté** par unité de volume **de solution** :

$$[A] = \frac{\dots\dots}{\dots\dots} \text{ où } n_A \text{ est la quantité de matière de } A \text{ et } V_T \text{ le volume total de solution}$$

1^{er} rappel : Un solide (*s*) ou l'eau en tant que solvant (*l*) n'ont pas de concentration, ça n'a pas de sens d'écrire un solide ou un solvant entre crochets, à éviter donc.

➤ Gaz dissous ou milieu gazeux : $a_{gaz} = \frac{\dots}{\dots}$ (il n'y a pas de gaz dissous dans l'exemple)

où P_{gaz} est la pression **partielle** du gaz dissous et $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

La **pression partielle** P_{gaz} est la pression associée à un gaz lorsqu'il est présent dans un mélange de gaz, et en général, ces gaz sont supposés **parfaits** (voir Thermodynamique) :

$$P_{gaz} = \dots\dots \text{ où } x_{gaz} = \frac{n_{gaz}}{n_{tot}} \text{ la } \dots\dots\dots \text{ et } P \text{ la pression } \dots\dots\dots$$

La quantité de matière totale n_{tot} est la somme de tous les n_{gaz} .

Elle peut être définie pour tous les constituants d'une même phase y compris le solvant :

$$a_{gaz} = \frac{\dots\dots}{\dots\dots} \frac{\dots}{\dots} \text{ (ne pas oublier } P^\circ)$$

➤ **Récapitulatif des activités des espèces en solution et hors de la solution** :

indice dans l'équation-bilan	(s)	(l)	(g)	(aq)
activité a de l'espèce A				

avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} = 1000 \text{ mol.m}^{-3}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

2. Etat standard

On définit l'**état standard** d'une espèce chimique dissoute comme l'état en solution tel que sa concentration soit égale à C° ou pour un gaz tel que sa pression partielle soit égale à P° . Cette condition s'applique donc à tous les solutés sans distinction.

Pour un ion ou une molécule, dans l'état standard, on a donc $[A] = C^\circ$ et $a_{ion,molécule} = \frac{C^\circ}{C^\circ} = 1$

Pour un gaz dissous ou en milieu gazeux, on a donc $P_{gaz} = P^\circ$ et $a_{gaz} = \frac{P^\circ}{P^\circ} = 1$.

Toutes les espèces sont décrites de façon à ce que leur activité dans l'**état standard** soit égale à 1 qui constitue un **état de référence** pris à la pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

B. Transformation totale

Un système chimique évolue d'un **état** (**EI**) vers un **état** (**EF**).

Un état quelconque entre ces deux états est appelé **état** (**Ei**).

➤ **Exemple d'énoncé simple avec le sodium dans l'eau :**

On plonge 4,6 g de sodium dans 1 L d'eau pure. $K \approx 10^{90}$. Quel est l'état final du système ?

Masses molaires : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Tableau d'avancement

On calcule les quantités de matière initiales pour dresser le tableau d'avancement :

$n_{\text{Na}} =$, $n_{\text{H}_2\text{O}} =$ où $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

	$2\text{Na}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{Na}^+_{(aq)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$				
	n_{Na}	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	n_{Na^+}	n_{HO^-}	n_{H_2}
E I ($x = 0$)					
E i ($0 < x < x_{\text{max}}$)					
E F ($x = x_{\text{max}}$)					

Il s'agit d'un **tableau d'avancement**. C'est un tableau qui suit une méthode algébrique par étapes. L'..... **de la réaction** est le nombre de moles caractéristique de l'état d'avancement du système noté x . On le note parfois ξ ("ksi").

Salviati : Un tableau d'avancement classique ne donne pas d'information sur le temps.

@**Simplicius** On veillera à **ne pas** multiplier les coeff. stoech. par les quantités initiales.

Ici, $0, 20 - 2x_{\text{max}} = \dots \Leftrightarrow x_{\text{max}} = \dots$. Le sodium est consommé à l'état final.

La quantité d'eau n'a pratiquement pas diminuée car elle est très

Très souvent, on ne fait pas le calcul pour l'eau en considérant qu'elle est

En supposant que le volume total est peu modifié $V_T \approx V_{eau} = 1\text{L}$, l'état final est :

i.e. solution de (Na^+, HO^-) à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

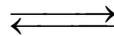
De plus, $n_{\text{H}_2}^f = 0,10 \text{ mol}$ *i.e.* un de $0,10 \text{ mol}$ de H_2 pour 1 L de solution.

2. Quotient réactionnel

Le **quotient réactionnel** dans un état donné du système précédent s'écrit :

$$Q_r = \quad \quad \quad \text{car } a_{\text{H}_2} = 1 \text{ ici.}$$

De manière générale, pour une transformation chimique quelconque :



$Q_r =$	(activités sans unité)
---------	------------------------

Salviati : A la fin d'un calcul de Q_r , il faut l'écrire avec **une seule**

- 1) Au numérateur, on multiplie les activités des produits.
- 2) Au dénominateur, on multiplie les activités des
- 3) Chaque activité est mise à la puissance de son
- 4) Le quotient réactionnel n'a pas d'unité.

Simplicius : Le quotient réactionnel Q_r n'a pas d'unité pourtant dans l'exemple du sodium dans l'eau, il vaut $[\text{Na}^+]^2 [\text{HO}^-]^2$ qui est en $\text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$. Y a-t-il une erreur dans les unités ?

Sagredo : Il n'y a pas d'erreur car on devrait écrire : $Q_r = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{HO}^-]^2}{C^{\circ 4}}$ mais on fait l'abus de notation en supprimant les C° qui valent 1 car $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (haut de la page 3).

A l'état initial, $Q_{r,i} =$

A l'état final, $Q_{r,f} =$

Le **constante d'équilibre** K est le quotient réactionnel à l'équilibre : $\dots = \dots$

Dans l'exemple du sodium dans l'eau, $K =$

En général, on décrit l'évolution des réactifs et produits par leurs quantités de matière. Mais si le volume de la solution varie très peu, on peut dresser un tableau d'avancement en des entités dissoutes. On notera X l'avancement en concentration.

Critères d'évolution spontanée d'un système chimique :

Il y a formation des et disparition des

Il y a formation des et disparition des

$Q_r = K$ Le système n'évolue plus, il est à l'..... : $x_f = x_{\text{éq}}$ ou $X_f = X_{\text{éq}}$.

..... La transformation est : ou

La réaction est fortement déplacée dans le sens direct \rightarrow

Dans la réaction du sodium dans l'eau, $K \approx 10^{90}$. 1) K est très grand et 2) Le sodium Na étant un, son activité vaut 1 et n'intervient pas dans l'expression de Q_r . Sous ces 2 conditions très particulières, Q_r ne peut jamais atteindre la valeur à l'équilibre K .

Puisque $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct jusqu'à ce que l'un des réactifs soit totalement consommé et le réactif est le sodium solide ici. Une transformation **totale** est donc une transformation où un réactif est totalement consommé.

⚠ Ce n'est possible que lorsque l'un des réactifs est **un solide**. Si une réaction ne fait pas intervenir de solide et c'est très souvent le cas alors elle n'est **jamais** totale.

C. Transformation équilibrée

Une transformation **équilibrée** est une transformation où

1. Exemple en milieu aqueux

Soit la transformation chimique suivante :

➤ de manière générale : $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$

➤ en milieu aqueux :

Il s'agit de la dissociation d'un acide **faible**, l'acide dans l'eau.

🧐 Culture scientifique :

Le fluor, très électronégatif, récupère le doublet liant de sa liaison avec l'hydrogène.

L'acide fluorhydrique libère donc un proton H^+ capté par l'eau jouant le rôle de base ici.

➤ **Enoncé :** Soit 0,40 mol de HF dissous totalement dans 2 L d'eau.

Sachant que $K_a \approx 6,36 \cdot 10^{-4}$, déterminer les concentrations et le pH à l'équilibre.

1) $Q_r =$ A l'état initial, $[HF]_i =$

2) On définit l'avancement **en concentration** X en mol.L^{-1} . On le note parfois Ξ ("ksi").

	$HF_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)}$	$+ F^-_{(aq)}$
E I ($X = 0$)				
E i ($0 < X < X_{\text{éq}}$)				
E F ($X = X_{\text{éq}}$)				

2^{ème} rappel : Un solide (s) ou l'eau en tant que solvant (l) n'ont pas de concentration, ça n'a pas de sens d'écrire un solide ou un solvant entre crochets, à éviter donc.

A l'état initial, $Q_{r,i} = \frac{[H_3O^+]_i [F^-]_i}{[HF]_i} = \dots$ A un état intermédiaire, $Q_r =$

A l'état initial, $Q_r = Q_{r,i} \dots K_a$ donc le système évolue spontanément dans le sens jusqu'à ce que $Q_r = Q_{r,\text{éq}} \dots K_a$, la réaction est terminée même s'il reste des réactifs.

A l'état final ou état d'équilibre, $Q_{r,\text{éq}} =$

3) D'où A la calculatrice, on trouve $X_{\text{éq}} \approx \dots \text{mol.L}^{-1}$.

A l'état final, $[HF]_{\text{éq}} \approx \dots \text{mol.L}^{-1}$, $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [F^-]_{\text{éq}} \approx \dots \text{mol.L}^{-1}$

Le pH est donné par la relation : $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right) \approx \dots$ (exercice résolu).

➤ **Si la transformation était totale**, on chercherait X_{max} tel que

Donc $X_{\text{max}} = \dots \text{mol.L}^{-1}$. Pour une transformation **totale**,

Pour une transformation **équilibrée**, $\dots = \dots \neq \dots$ ou $\dots = \dots \neq \dots$

2. Exemple en milieu gazeux

On donne la formation de l'acide iodhydrique : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ $K^\circ(450^\circ C) = 50$

➤ **Enoncé :** On mélange 0,5 mol de $H_{2(g)}$ et 0,5 mol de $I_{2(g)}$. Qu'obtient-on à l'équilibre ?

1) $Q_r =$

En milieu gazeux, **on ne simplifie pas** les P° même pour des pressions en bars.

Ici, les P° et les P se sont simplifiés tout seul car on en avait autant en haut qu'en bas.

A l'équilibre, $Q_{r, \text{éq}} = K^\circ =$

On dresse un tableau d'avancement :

	$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$		
	n_{H_2}	n_{I_2}	n_{HI}
E I ($x = 0$)			
E F ($x = x_{\text{éq}}$)			

$$2) Q_{r, \text{éq}} = K^\circ = \frac{(2x_{\text{éq}})^2}{(0,5 - x_{\text{éq}})^2} \Leftrightarrow (0,25 - x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2)K^\circ = 4x_{\text{éq}}^2 \Leftrightarrow (K^\circ - 4)x_{\text{éq}}^2 - K^\circ x_{\text{éq}} + 0,25K^\circ = 0$$

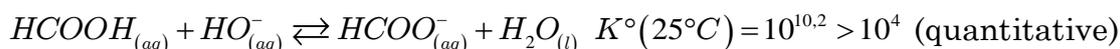
3) D'où D'après la calculatrice, les solutions sont {..... mol ; mol}.

La seule solution envisageable compte tenu des conditions initiales est $x_{\text{éq}} = \dots$ mol.

A l'équilibre, on a donc $0,5 - x_{\text{éq}} = \dots$ mol de $H_{2(g)}$ et de $I_{2(g)}$ et $2x_{\text{éq}} = \dots$ mol de $HI_{(g)}$.

D . Transformation quantitative

➤ **Enoncé** : Soit le dosage de l'acide méthanoïque par la soude :



On dose 0,5 mol de $HCOOH_{(aq)}$ par 0,5 mol de $HO_{(aq)}^-$ dans 2 L.

Déterminer l'état d'équilibre du système.

	$HCOOH_{(aq)} + HO_{(aq)}^- \rightleftharpoons HCOO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$			
E I ($X = 0$)				
E F ($X = X_{\text{éq}}$)				

1) A l'équilibre, avec le tableau d'avancement : $Q_{r, \text{éq}} = K^\circ =$

2) D'où

$\Leftrightarrow \dots$ car $K^\circ \gg 1$ d'où en factorisant et en éliminant K° :

...

La seule solution est $X_{\text{éq}} = \dots$. La réaction apparaît **totale** car $X_f =$

Par le raisonnement classique, on trouve ici que Lorsque $K \gg 1$, en général pour $K > 10^4$, le réactif limitant est **presque** totalement consommé mais **pas** totalement, sa concentration est certes négligeable devant celles des autres espèces, mais

➤ Pour une réaction quantitative où $K \gg 1$:

- 1) On considère la réaction comme en prenant $x_f = x_{\max}$ ou $X_f = X_{\max}$.
- 2) On considère les concentrations nulles comme de valeur ε .
- 3) On calcule ε à l'aide de l'expression de la
- 4) On vérifie que ε est devant les concentrations des autres espèces.

1)2) Tableau d'avancement en concentrations :

	$HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
	$[HCOOH]$	$[HO^-]$	$[HCOO^-]$	$a_{H_2O} = 1$
E I ($X = 0$)				
E i ($0 < X < X_{\max}$)				
E F ($X = X_{\max}$)				

3) $K^\circ =$

Donc à l'équilibre, il reste malgré tout un peu d'acide et d'ions

4) $[HCOOH] = [HO^-] =$, ε est bien

Sagredo : Que fait-on si ε n'est pas négligeable ?

Salviati : Si ε n'est pas négligeable alors soit K n'est pas si grand que ça, soit les concentrations initiales ne sont pas si petites que ça. La meilleure solution est de repartir de la fin de l'étape 1 *i.e.* de l'état final de la réaction **totale** et de considérer la réaction dans l'autre sens comme équilibrée. L'autre solution est de repartir du début et considérer la réaction comme **équilibrée** dès le départ ce qui est plus difficile (voir TD2 exercice 1).



II. Cinétique chimique

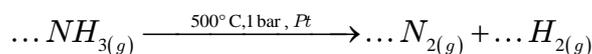
L'importance du facteur temporel dans la description de l'évolution d'un système chimique apparaît dans l'observation du monde qui nous entoure. Certaines réactions prennent quelques secondes, d'autres plusieurs années. [Acide oxalique et permanganate.mp4](#)

La couleur violette due aux ions MnO_4^- met un certain temps pour disparaître, la réaction est lente pourtant la constante de cette réaction est : $K \approx 10^{\dots} \gg 1$ (réaction quantitative)

Salviati : Une réaction rapide **ou** lente peut être totale **ou** équilibrée, tous les cas existent.

A. Réaction d'ordre 0

Soit la décomposition de l'ammoniac sur un fil de platine :

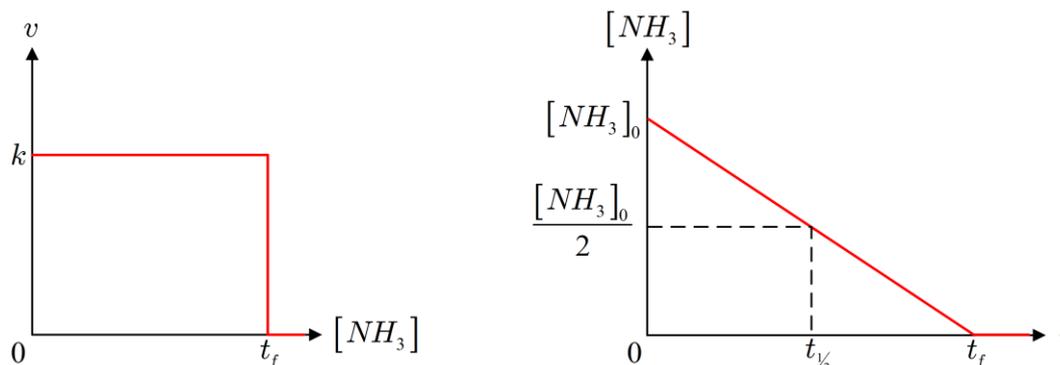


Par analogie avec la vitesse en mécanique qui est la dérivée 1^{ère} de la position par rapport au temps, la vitesse de disparition de NH_3 est proportionnelle à la dérivée de n_{NH_3} :

$$v = \dots \quad \text{où } v \text{ en } \dots \dots \dots \text{ (NL} \dots \text{T} \dots \text{)}$$

Le chiffre 2 correspond à la **stœchiométrie**, la division par le volume de solution V_T permet de s'absoudre des **variations de volume** si on compare des systèmes identiques.

Le signe – permet d'avoir une vitesse \dots car NH_3 étant un réactif, n_{NH_3} \dots au cours du temps et sa dérivée sera \dots . On obtient expérimentalement :



La vitesse de la réaction est \dots . On la note k et on l'appelle \dots \dots . La réaction s'arrête lorsque le réactif est consommé presque totalement, la vitesse devient alors nulle. Mathématiquement, \dots et \dots

1) On écrit l'expression de la vitesse :

2) On intègre pour obtenir l'expression de la concentration :

3) On détermine la constante d'intégration C par les conditions initiales :

A l'état initial, on suppose une quantité d'ammoniac $n_{NH_3}(t=0) = n_0$ donc $[NH_3]_0 = \frac{n_0}{V_T}$.

D'après la relation trouvée, à l'instant initial, \dots donc \dots

4) On écrit l'expression de la concentration au cours du temps :

Il s'agit d'une fonction \dots de pente négative \dots d'ordonnée à l'origine \dots

Dans le cas d'une réaction quantitative, le **temps de demi-vie** d'un réactif est

.....

On cherche $t_{1/2}$ lorsque

Dans le cas d'une réaction quantitative, le **temps de demi-réaction** est

.....

Tableau d'avancement cinétique :	$2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$		
E I ($t = 0$)			
E i (t quelconque)			

A un instant t , $[NH_3] =$ d'où $X(t) =$

L'avancement de la réaction est au temps.

La transformation se termine lorsque

Le temps de demi-réaction est donné par l'équation :

...

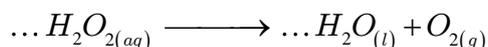
Dans cet exemple à un seul réactif, le temps de demi-réaction est égale au
 Pour les réactions d'ordre 0, le temps de fin de réaction n'est pas infini,
 on le détermine en cherchant le temps au bout duquel le réactif limitant est consommé :

...

La vitesse s'écrit $v = k = k[NH_3]^0$. Cette réaction est d'..... avec k en

B. Réaction d'ordre 1

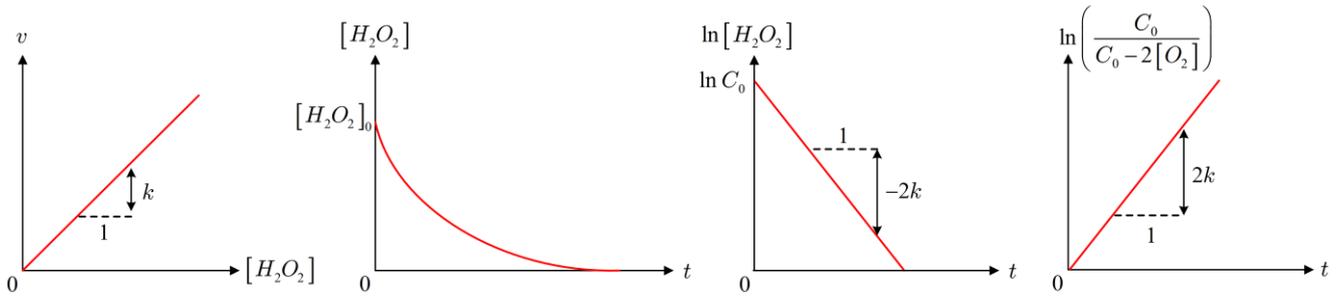
Soit la dismutation de l'eau oxygénée :



La vitesse de disparition de H_2O_2 s'écrit : $v =$

La disparition d'un réactif se fait au même rythme que la formation d'un produit donc la
 vitesse de formation de O_2 est la même que celle de disparition de H_2O_2 : $v =$

Le chiffre 1 encadré correspond à la **stœchiométrie**, le signe + permet d'avoir une vitesse
positive car O_2 étant un **produit** de la réaction, n_{O_2} augmente au cours du temps et sa
 dérivée sera On obtient expérimentalement les courbes suivantes :



1) La vitesse de la réaction n'est pas constante ici, elle est à $[H_2O_2]$. Cette est propre aux réactions d'ordre 1, le coefficient de proportionnalité, pente de la fonction est également appelée **constante de vitesse**. La vitesse s'écrit $v = k[H_2O_2]^1$. Cette réaction est d'**ordre ...** avec k en

2) En comparant les expressions de vitesse, on cherche l'expression de la concentration :

$$v \stackrel{\text{déf}}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} \stackrel{\text{loi}}{=} k[H_2O_2] \text{ d'où } \boxed{\frac{d[H_2O_2]}{dt} + 2k[H_2O_2] = 0} \Leftrightarrow \frac{d[H_2O_2]}{dt} + \frac{[H_2O_2]}{\tau} = 0$$

C'est une équation différentielle linéaire du 1^{er} ordre à coefficients constants (1, $2k$) sans second membre où l'inconnue est $[H_2O_2](t)$ et $\tau = (2k)^{-1}$ (voir chapitre III ARQS).

➤ **Analogies électrochimiques :**

	équation	variable	inconnue	constante τ
réaction de dismutation de H_2O_2	$\frac{d[H_2O_2]}{dt} + 2k[H_2O_2] = 0$			
circuit RC libre		t	$u_C(t)$	
circuit RL libre		t	$i(t)$	

La solution est de la forme $[H_2O_2](t) =$ où A est une constante à déterminer.

3) A l'instant initial, on détermine la constante d'intégration avec $[H_2O_2](t=0) = C_0$.

D'où $A =$ et donc $\boxed{[H_2O_2](t) =}$

On retrouve l'..... cohérente avec l'allure de la 2^{ème} courbe.

➤ En prenant le logarithme, $\ln[H_2O_2] =$

On retrouve la fonction affine cohérente avec l'allure de la 3^{ème} courbe.

L'eau oxygénée est totalement consommée pour un temps $t \rightarrow +\infty$. Comme le temps final ne donne pas d'information sur la réaction. On s'intéresse au temps de demi-vie de H_2O_2 .

On cherche donc t tel que $[H_2O_2](t) = C_0 e^{-2kt} = \frac{C_0}{2}$. On résout cette équation.

En simplifiant par C_0 :

$$\left(\text{🤖}\right) t_{\frac{1}{2}H_2O_2} \approx 20 \text{ min}$$

Tableau d'avancement cinétique :

	$\dots H_2O_{2(aq)}$	\rightleftharpoons	$\dots H_2O_{(l)}$	+	$O_{2(g)}$
E I ($t = 0$)					
E i (t quelconque)					

A un instant t ,

➤ En prenant ce logarithme : $\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - 2[O_2]}\right) =$

On retrouve la fonction cohérente avec l'allure de la 4^{ème} courbe.

La transformation se termine lorsque $C_0 - 2X \approx \dots \Leftrightarrow X =$

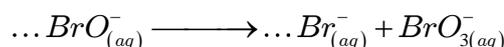
Le temps de demi-réaction est donné par l'équation :

...

Plus k est grand, plus $t_{\frac{1}{2}}$ est, plus la réaction est
 A l'ordre 1 et, $t_{\frac{1}{2}}$

C . Réaction d'ordre 2

Soit la dismutation de l'ion hypobromite :



 **Culture scientifique :**

L'ion hypobromite est l'analogue de l'ion hypochlorite ClO^- présent dans l'eau de Javel et responsable des propriétés antiseptiques. On le retrouve aussi dans certains médicaments utiles aux leucocytes du système immunitaire dans l'organisme humain.

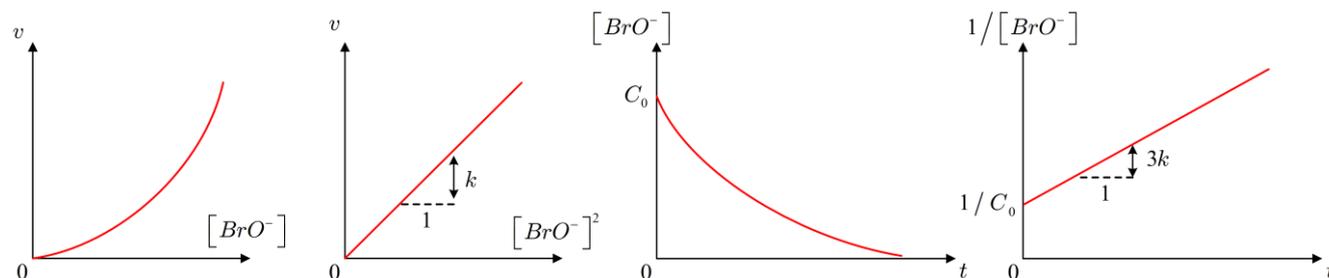
La vitesse de cette réaction s'écrit : $v =$

1) La vitesse s'écrit $v = k[BrO^-]^{\dots}$ avec v en Cette réaction est d'**ordre** ...

Analyse dimensionnelle : $[v] = [k][C]^2 \Leftrightarrow$

A l'ordre 2, la constante de vitesse k est en

On obtient expérimentalement les courbes suivantes :



2) En comparant les expressions de vitesse, on cherche l'expression de la concentration :

$$v \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \dots \stackrel{\text{loi}}{=} \dots \text{ d'o\u00f9 } \boxed{}$$

C'est une \u00e9quation diff\u00e9rentielle **jamais vue** avant, du ordre, \u00e0 constants, sans, \u00e0 l'inconnue est $[BrO^-](t)$.

On r\u00e9arrange l'\u00e9quation :

On reconna\u00eet \u00e0 gauche une forme $-u'/u^2$ dont la primitive est donc on int\u00e8gre :
 ... \u00f9 K est une constante \u00e0 d\u00e9terminer avec les conditions initiales.

3) A l'instant initial, on d\u00e9termine la constante d'int\u00e9gration K avec =
 ...

@Simplicius On veillera \u00e0 mettre au m\u00eame d\u00e9nominateur avant de passer \u00e0 l'inverse.

On retrouve et coh\u00e9rentes avec les allures des courbes.

L'ion hypobromite est totalement consomm\u00e9e pour un temps $t \rightarrow +\infty$. Comme le temps final ne donne pas d'information, on s'int\u00e9resse au temps de demi-vie de BrO^- .

On cherche donc t tel que

Tableau d'avancement cin\u00e9tique :

E I ($t = 0$)	C_0	0	0
E i (t quelconque)	$C_0 - \dots X$	$\dots X$	X

A un instant t , ...

...

La transformation se termine lorsque $C_0 - 3X \approx 0 \Leftrightarrow X = X_{\max} \approx \frac{C_0}{3}$

Le temps de **demi-réaction** est donné par l'équation : $X(t) =$

En ramenant l'équation sur une ligne :

...

D. Réaction d'ordre quelconque

Pour une équation quelconque du type : $\alpha A + \beta B + \dots \longrightarrow \gamma C + \delta D + \dots$

➤ **Définition** de la vitesse : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \dots =$

➤ **Loi** de vitesse : $v = k [A]^n [B]^m \dots$ où n et m sont les **ordres partiels** de A et B
 $n + m + \dots$ est l'..... de la réaction (pas de produit dans la loi de vitesse)

Exemple de la formation du phosgène : $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow COCl_{2(g)}$ avec $v = k [CO][Cl_2]^{3/2}$

Cette réaction est d'ordre partiel ... en CO , d'ordre en Cl_2 et d'ordre global

1. Vitesse ne dépendant que d'un seul réactif

Pour une équation quelconque du type : $\alpha A \rightarrow \gamma C + \delta D + \dots$, on aboutit à l'équation :

...

où α est le coefficient stœchiométrique et n l'ordre global de la réaction

ordre	loi de vitesse	unité de k	concentration	$t_{1/2}$
0	$v = k$ (.....)		$[A] =$	
1	$v = k[A]$ (.....)		$\ln [A] =$	
2	$v = k[A]^2$ (.....)		$\frac{1}{[A]} =$	

➤ L'unité de k , si disponible, donne immédiatement l'ordre de la réaction.

➤ Les courbes à tracer à partir d'un tableau de données temps t / concentration $[A]$:

↪ Si $[A] = f(t)$ donne une droite alors la réaction est d'ordre ...

↪ Si donne une droite alors la réaction est d'ordre 1

↔ Si $1/[A] = f(t)$ donne une alors la réaction est d'ordre ...

➤ Le temps de demi-réaction à partir d'un tableau concentration C_0 / temps $t_{1/2}$:

↔ Si $t_{1/2}$ est quelle que soit C_0 , la réaction est d'ordre ...

↔ Si $t_{1/2}$ lorsque C_0 augmente, la réaction est d'ordre ...

↔ Si $t_{1/2}$ lorsque C_0 augmente, la réaction est d'ordre ...

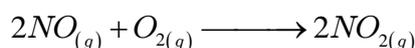
➤ Les courbes et les temps de demi-réaction permettent aussi de trouver la valeur de k .

2. Vitesse se ramenant à un seul réactif

➤ Soit la réaction : $NO_{2(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[NO_2]^2[CO]^0 = k[NO_2]^2 \text{ L'ordre global est ramené à l'ordre partiel.}$$

➤ Soit la combustion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote :



La loi de vitesse est telle que $v = k[NO]^2[O_2]$ d'ordre global ... (... en NO , ... en O_2)

Comme O_2 provient de l'air, il est en quantité majoritaire donc

On peut alors considérer que d'où :

...

On ramène l'ordre global de 3 qu'on ne sait pas résoudre à un ordre de ...

Lorsque les concentrations des autres réactifs sont majoritaires et ne sont que très peu modifiées par la réaction alors il y a et on ramène un problème d'ordre global $n+m+\dots$ à un ordre apparent n valant 0, 1 ou 2.

C'est une méthode pratique pour déterminer l'ordre partiel associé à un seul réactif.

➤ Soit la réaction : $2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$

La loi de vitesse s'écrit $v = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$ d'ordre global 2.

Énoncé : On mélange une solution de concentration $2C_0$ en iodure de potassium (K^+, I^-) avec une solution de concentration C_0 en peroxydisulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_8^{2-}$).

Déterminer l'expression des concentrations des réactifs au cours du temps.

Salviati : La loi de vitesses relie plusieurs fonctions du temps entre elles :

$$v(t) = k[I^-](t)[S_2O_8^{2-}](t). \text{ La vitesse initiale vaut : } v(0) = k[I^-](0)[S_2O_8^{2-}](0) \Leftrightarrow v_0 =$$

$$\text{Les définitions donnent : } v = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = k[I^-][S_2O_8^{2-}] \text{ et } v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k[I^-][S_2O_8^{2-}]$$

Les équations seront couplées et on ne pourra pas découpler $[I^-]$ et $[S_2O_8^{2-}]$.

Tableau d'avancement cinétique :

E I ($t=0$)			0	0
E i (t quelconque)				

On a donc $[I^-](t) =$ d'où $v = 2k[S_2O_8^{2-}]^2$

D'où $v =$ \Leftrightarrow \Leftrightarrow

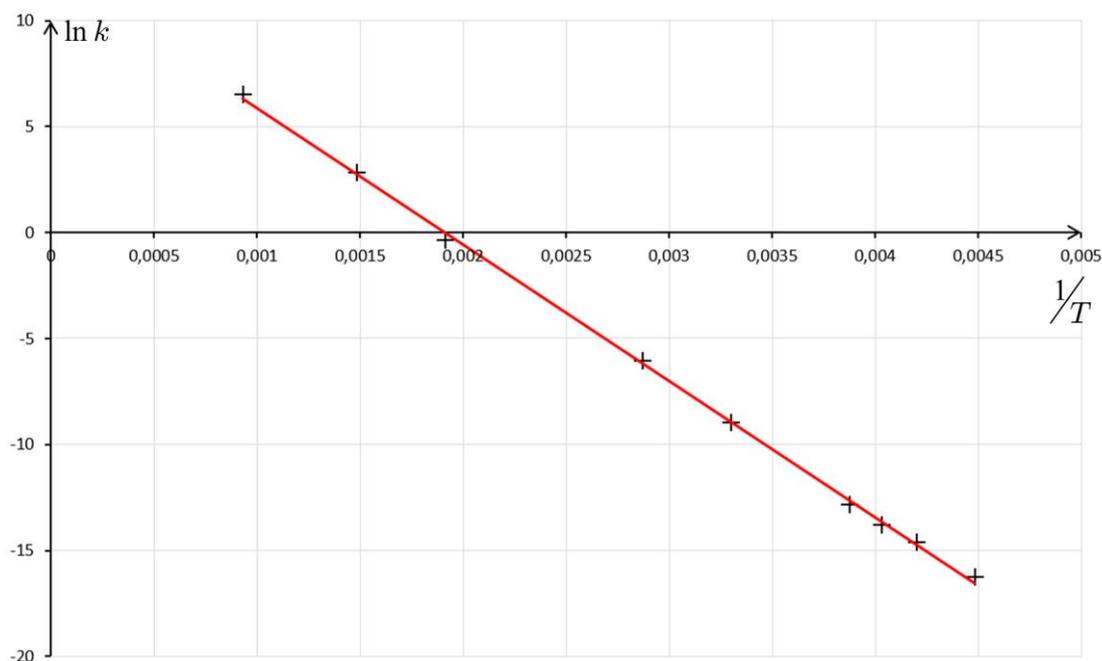
Le fait que les conditions initiales soient en proportions a permis de ramener un problème à plusieurs inconnues à un problème à une inconnue $[S_2O_8^{2-}]$.

E . Loi d'Arrhenius (1889)

Plus la température est grande, plus les réactions sont

La température est donc un facteur d'influence pour la cinétique chimique.

L'ozone O_3 se décompose en dioxygène O_2 sous l'effet de la lumière $2O_3 \xrightarrow{h\nu} 3O_2$. On trace le logarithme de la constante de vitesse k en fonction de l'inverse de la température T :



La constante de vitesse dépend de la température : $k = k(T)$, c'est une limite des lois de vitesse. Il semble que $\ln k$ soit

On pose $a = \frac{E_a}{R}$ pour le coefficient directeur et $b = \ln A \Leftrightarrow A = e^b$ pour l'ordonnée à l'origine.

On obtient la **loi d'Arrhenius** : $k =$ (prix Nobel 1903)

- A est
- T est
- $R =$, (voir Thermodynamique Chapitre 0)
- E_a est

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour activer la réaction *i.e.* pour que la réaction ait lieu.

Lorsque $T \nearrow$,

Plus la température est grande, plus k est, plus la réaction est

Salviati : @**Simplicius** Les erreurs habituelles dans la loi d'Arrhenius sont 1) d'oublier le moins et 2) de mettre t au lieu de T *i.e.* confondre le temps et la température.

Table des matières

I . Transformations chimiques	2
A . Système chimique	2
1 . Activité chimique	2
2 . Etat standard	4
B . Transformation totale	4
1 . Tableau d'avancement	4
2 . Quotient réactionnel	5
C . Transformation équilibrée	6
1 . Exemple en milieu aqueux	6
2 . Exemple en milieu gazeux	7
D . Transformation quantitative	8
II . Cinétique chimique	9
A . Réaction d'ordre 0	10
B . Réaction d'ordre 1	11
C . Réaction d'ordre 2	13
D . Réaction d'ordre quelconque	15
1 . Vitesse ne dépendant que d'un seul réactif	15
2 . Vitesse se ramenant à un seul réactif	16
E . Loi d'Arrhenius (1889)	17

Table des matières 18