

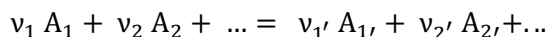
Fiche méthode TM_1 : Décrire un système siège d'une transformation chimique

Savoir-faire :

- Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.
- Décrire un système chimique dans l'état initial et dans un état d'avancement quelconque.

Équation de réaction modélisant une transformation chimique :

Une transformation chimique peut être modélisée par une **équation chimique** (ou équation-bilan) qui s'écrit de manière générale :



avec A_i les réactifs et ν_i les coefficients stœchiométriques associés aux réactifs

et $A_{i'}$ les produits et $\nu_{i'}$ les coefficients stœchiométriques associés aux produits

On définit parfois le **coefficient stœchiométrique algébrique** :

$$\bar{\nu}_i = \varepsilon_i \nu_i$$

avec $\varepsilon_i = +1$ pour un produit et $\varepsilon_i = -1$ pour un réactif

On peut alors écrire l'équation de réaction :

$$0 = \sum_i \bar{\nu}_i A_i$$

Avancement de la réaction :

Pour traduire l'évolution du système chimique au cours de cette transformation, on introduit une grandeur notée ξ et appelée **avancement de la réaction**. Cette grandeur est exprimée en mole.

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\bar{\nu}_i}$$

avec n_i^0 la quantité de matière initialement introduit de composé i

et n_i la quantité de matière du composé i au moment où est calculé l'avancement

Il est ainsi possible d'écrire la quantité de matière de réactif et de produit au cours de la transformation chimique, en fonction de l'avancement :

$$n_i = n_i^0 + \bar{\nu}_i \xi$$

Autres grandeurs utilisées :

- Si l'ensemble des espèces sont en solution, il est souvent plus pratique de travailler avec l'**avancement volumique** de la réaction, homogène à une concentration : $x = \frac{\xi}{V}$
- Le **taux de conversion**, noté α , représentant la fraction d'un réactif ayant réagi au cours de la transformation, est parfois utilisé. Il est sans unité : $\alpha = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0} = - \frac{\bar{\nu}_i \xi}{n_i^0}$

Tableau d'avancement :

Le tableau d'avancement consiste à indiquer en dessous de chacune des espèces impliquées dans la réaction la quantité de matière initiale, puis les quantités de matière pour un avancement ξ .

Exemple : Pour la réaction chimique $2 \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{g})$

A l'instant initial on place dans un réacteur indéformable de volume $V = 100 \text{ L}$ des quantités $n_1 = 3$ moles de $\text{CO}_2(\text{g})$ et $n_2 = 4$ moles de $\text{H}_2(\text{g})$ à $T = 298\text{K}$.

Le tableau d'avancement associé à cette réaction peut s'écrire :

	$2 \text{CO}_2 (\text{g})$	+	$\text{H}_2 (\text{g})$	=	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{g})$
EI	3		4		0
EF	$3 - 2 \xi$		$4 - \xi$		ξ

Fiche méthode TM_2 : Sens d'évolution d'un système chimique

Savoir-faire :

- Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange
- Exprimer le quotient de réaction
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique

Activité d'un constituant physico-chimique :

L'activité d'un constituant est une grandeur thermodynamique sans dimension qui **dépend de l'état physique du constituant** :

État physique	Pureté ?	Activité
Solide	Pur	$a_i = 1$
Liquide	Pur	$a_i = 1$
Gaz	Pur	$a_i = \frac{P}{P^\circ}$ avec P la pression, exprimée en bar et P° la pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
	En mélange	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ avec P_i la pression partielle du gaz, exprimée en bar et P° la pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Solution	Solvant	$a_i = 1$
	Soluté	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ avec C_i la concentration du constituant exprimée en mol.L^{-1} et C° la concentration standard : $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Quotient de réaction :

Le quotient de réaction Q_r associé à une réaction prend la forme :

$$Q_r = \frac{\prod (a_{A_{i'}})^{v_{i'}}}{\prod (a_{A_i})^{v_i}} = \prod (a_{A_i})^{\bar{v}_i}$$



Le quotient de réaction fait intervenir les activités des réactifs et des produits à un moment quelconque de la transformation et pas forcément à l'équilibre.

Loi de Guldberg et Waage :

Loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses) :

A l'équilibre,

$$K^\circ(T) = Q_r|_{\text{eq}}$$

avec $K^\circ(T)$ la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction, grandeur sans unité dépendant de la température.

En d'autres termes,

$$K^\circ(T) = \frac{\prod (a_{B_{i'eq}})^{v_{i'}}}{\prod (a_{A_{ieq}})^{v_i}}$$

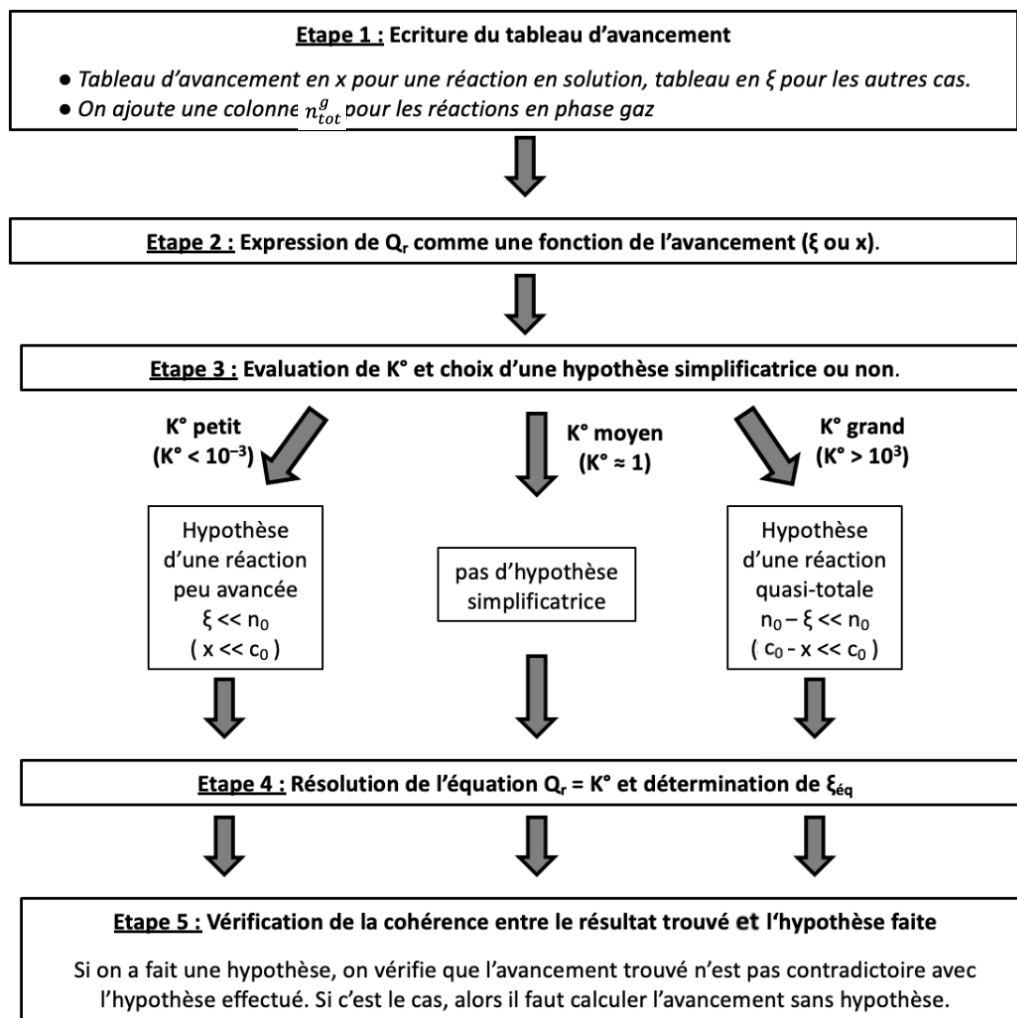
Méthode pour prédire le sens d'évolution d'un système chimique :

- Si $Q_r = K^\circ$, le système est à l'**équilibre chimique** et il n'évolue pas.
- Si $Q_r < K^\circ$, la réaction a tendance à évoluer dans le sens de formation des produits afin d'augmenter la valeur de Q_r .
On dit que le système **évolue dans le sens direct**.
- Si $Q_r > K^\circ$, la réaction a tendance à évoluer dans le sens de formation des réactifs afin de diminuer la valeur de Q_r .
On dit que le système **évolue dans le sens indirect**.

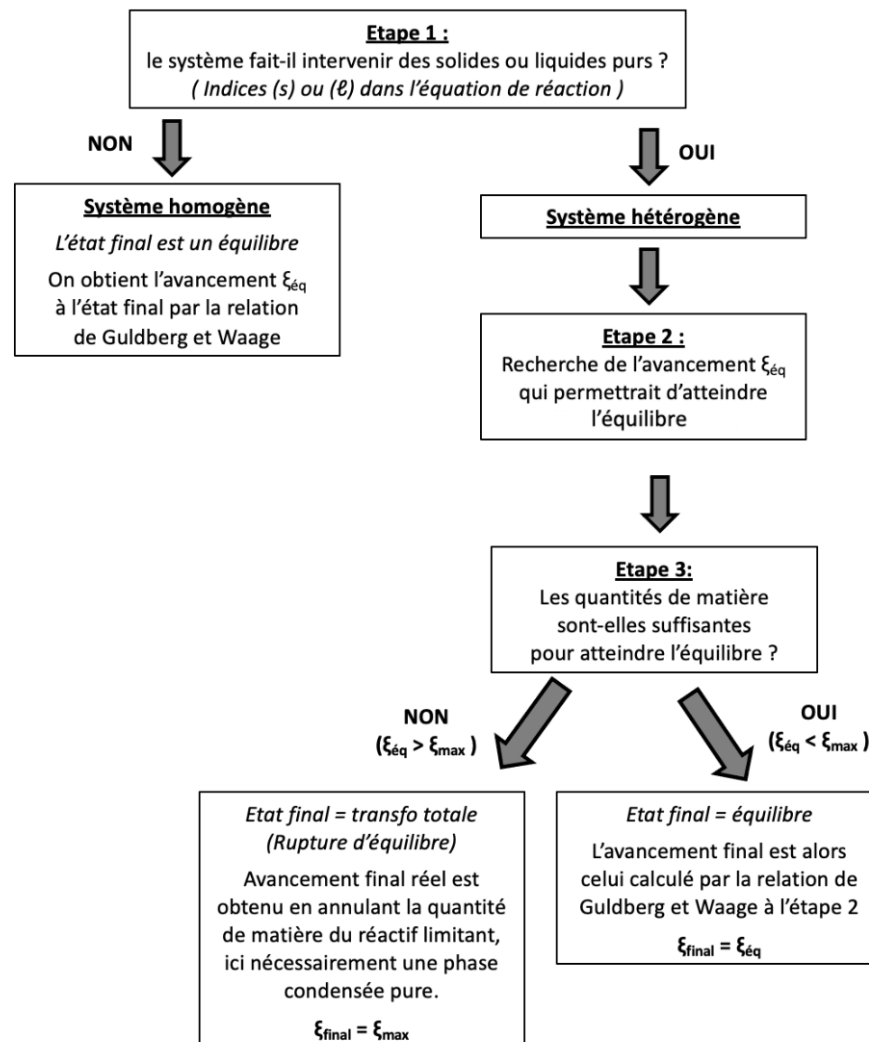
Fiche méthode TM_3 : Déterminer l'état final d'un système siège d'une réaction chimique

Savoir-faire : Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale

Cas général :



Cas d'un système hétérogène :



Fiche méthode TM_4 : Cinétique macroscopique

Savoir-faire :

- Relier la vitesse de réaction à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit
- Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures

Quelques définitions :

● Vitesse macroscopique d'une réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{dn_i}{dt} \text{ en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

avec V le volume du milieu réactionnel, ξ l'avancement en mol, $\bar{\nu}_i$ le coefficient stœchiométrique algébrique et t le temps.

Si le volume est constant au cours du temps, ce qui est en pratique souvent le cas en chimie :

$$v = \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{dC_i}{dt} \text{ pour une espèce en solution}$$

Remarques :

- La vitesse macroscopique est toujours positive !
- Elle ne peut s'écrire que si on connaît l'équation bilan de la réaction (car elle dépend du coefficient stœchiométrique).

● Vitesse d'apparition : $v_{app} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

Elle est > 0 pour un produit, < 0 pour un réactif.

● Vitesse de disparition : $v_{dis} = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$

Elle est < 0 pour un produit, > 0 pour un réactif.

Ordre d'une réaction :

Pour une réaction $\alpha A + \beta B = \gamma C$ on peut dire que **la réaction admet un ordre** si elle suit une loi du type :

$$v = k [A]^p [B]^q$$

avec **p et q les ordres partiels** par rapport à A et B. p et q sont différents de α et β à priori.

p+q est l'ordre global de la réaction.

k est la constante cinétique de la réaction dont l'unité dépend de p et q

On notera que dans cette loi, seuls les réactifs apparaissent.

L'unité de k se retrouve en se souvenant que la vitesse est toujours en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.



L'ordre d'une réaction est un résultat purement expérimental. Certaines réactions admettent des ordres, d'autres n'en admettent pas (même si ce sera rarement le cas en exercice).

Constante cinétique k :

La constante cinétique k dépend de la température et de la réaction étudiée. Elle suit la **loi d'Arrhénius** :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

avec A le facteur pré-exponentiel, dont l'unité dépend de l'unité de k

E_a l'énergie d'activation de la réaction, en J.mol^{-1}

R la constante des gaz parfaits, en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T la température, en K

Méthode pour déterminer l'énergie d'activation pour une transformation chimique :

→ D'après la **loi d'Arrhénius** : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$

→ Si on dispose des valeurs de constante cinétique k à différentes températures, on trace $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

→ On obtient *a priori* une droite de coefficient directeur $-\frac{E_a}{R}$, ce qui permet de remonter à la valeur de l'énergie d'activation.

Évolution de la concentration d'un réactif en fonction du temps, dans un cas simple :

Méthode générale : Soit une réaction $\alpha A = \beta B$ qui admet un ordre p :

→ Écrire la définition de la vitesse de la réaction : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$

→ Écrire la loi de vitesse : $v = k [A]^p$

→ Égaliser les deux expressions afin d'écrire l'équation différentielle vérifiée par $[A]$: $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^p$

→ Séparer les variables en mettant ce qui dépend de la concentration à gauche et ce qui dépend du temps à droite de l'égalité : $\frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha k \times dt$

→ Intégrer afin d'obtenir une expression de $[A](t)$

Exemple : Cinétique d'ordre 1 (à savoir parfaitement refaire – question TRES classique)

La définition de la vitesse macroscopique d'une réaction donne : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$

On suppose que $p = 1$. Ainsi, on peut aussi écrire : $v = k [A]^1 = k[A]$

On égalise ces deux expressions : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$

On sépare les variables : $\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k \times dt$

On intègre entre $t = 0$ et un instant t quelconque : $\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -\alpha k t$

Temps de demi-réaction :

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour qu'une certaine quantité de réactif limitant soit divisé par 2.

Pour déterminer son expression, on cherche le temps t pour lequel $[A] = \frac{[A]_0}{2}$.

Conclusion : Ordre classique – Tous ces résultats sont à bien savoir redémontrer

Ordre	0	1	2
Équation obtenue	$v = k [A]^0$ donc $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$	$v = k [A]^1$ donc $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$v = k [A]^2$ donc $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
Intégration	$[A] = [A]_0 - \alpha k t$	$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -\alpha k t$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t$
Unité de k	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2\alpha k}$	$\frac{\ln(2)}{\alpha k}$	$\frac{1}{\alpha k [A]_0}$

Fiche méthode TM_5 : Détermination d'un ordre de réaction

Savoir-faire :

- Identifier un cas de dégénérescence de l'ordre ou des conditions initiales stœchiométriques
- Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant à l'ordre 0, 1 ou 2
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.

L'objectif de la cinétique macroscopique est de retrouver les ordres partiels associés à chaque réactif intervenant dans une transformation chimique.

Pour cela, il faut **suivre l'évolution des concentrations des réactifs ou des produits au cours du temps**. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- des suivis physiques : évolution de l'absorbance de la solution, du pouvoir rotatoire, de la pression...
- des méthodes chimiques : en procédant à des titrages du mélange réactionnel

Simplification du problème :

Au cours d'une réaction chimique, les concentrations de plusieurs espèces chimiques évoluent au cours du temps. Pour pouvoir résoudre le problème, il faut se ramener à un cas simple où v ne dépend que de la concentration d'une seule espèce chimique.

Réaction avec un seul réactif : $\alpha A = \beta B + \gamma C$ loi de vitesse de la forme $v = k[A]^p$ avec k et p les inconnues	
Réaction avec plusieurs réactifs : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ loi de vitesse de la forme $v = k[A]^p[B]^q$ avec k , p et q les inconnues On veut se ramener à une loi similaire au cas d'un réactif (avec seulement 2 inconnues)	
Si un réactif est en excès par rapport à l'autre DEGENERESCENCE DE L'ORDRE On considère le réactif en excès (B par exemple) comme ayant une concentration constante : $v = k_{app} [A]^p$ ($k_{app} = k[B]_0^q$ constante apparente)	Si on a des proportions stœchiométriques On exprime [B] en fonction de [A] et on se ramène à une loi de vitesse de la forme $v = k_{app'} [A]^r$ ($r = p+q$: ordre global)

Méthode intégrale :

A utiliser si : L'énoncé donne :

t			
[A] ou grandeur physique proportionnelle à [A]			

Méthode :

- Relier la grandeur physique considérée à la concentration : exprimer l'absorbance en fonction de [A], la pression en fonction de [A]...
- Faire une **hypothèse sur la valeur de l'ordre** (souvent indiquée dans l'énoncé)
- En déduire une **expression de [A](t)** (cf fiche TM_4)
- Identifier la courbe à tracer pour obtenir une droite et **effectuer la régression linéaire**
- Valider l'hypothèse sur la valeur de l'ordre partiel, la pente de la droite permet de remonter à k

Pour les ordres classiques :

Ordre	0	1	2
Intégration	$[A] = [A]_0 - \alpha kt$	$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -\alpha kt$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt$
Tracé de droite	$[A] = f(t)$	$\ln([A]) = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$
Pente	$-\alpha k$	$-\alpha k$	αk

Méthode des temps de demi-réaction :

A utiliser si : L'énoncé donne :

$[A]_0$			
$t_{1/2}$			

Méthode :

- Faire une **hypothèse sur la valeur de l'ordre** (souvent indiquée dans l'énoncé)
- En déduire une **expression de $[A](t)$** et en déduire l'expression du temps de demi-réaction (cf *fiche TM_4*)
- Identifier la courbe à tracer pour obtenir une droite et **effectuer une régression linéaire**
- Valider l'hypothèse sur la valeur de l'ordre partiel

Pour les ordres classiques :

Ordre	0	1	2
Intégration	$[A] = [A]_0 - \alpha kt$	$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -\alpha kt$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha kt$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2\alpha k}$	$\frac{\ln(2)}{\alpha k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$



Cette méthode est souvent utilisée pour **intuire la valeur d'un ordre** à partir de la donnée de deux temps de demi-réaction pour deux concentrations initiales différentes :

- Si le temps de demi-réaction est indépendant de la valeur de la concentration initiale $[A]_0$, l'ordre partiel par rapport à A vaut 1.
- Si le temps de demi-réaction augmente lorsque la valeur de la concentration initiale $[A]_0$ augmente, l'ordre partiel par rapport à A vaut probablement 0.
- Si le temps de demi-réaction diminue lorsque la valeur de la concentration initiale $[A]_0$ augmente, l'ordre partiel par rapport à A vaut probablement 2.

Méthode différentielle :

A utiliser si : L'énoncé donne :

$[A]$			
v			

Méthode :

- Si la réaction admet un ordre : $v = k [A]^p$ donc **$\ln v = \ln k + p \ln [A]$**
- Tracer $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$
- Obtention d'une droite : l'ordre partiel p est le coefficient directeur de la droite, la constante cinétique k est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine.

Remarque : Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre mais il est difficile expérimentalement de remonter à la valeur de v ce qui rend son application plus compliquée.