

Module 4.1 : Vitesses

- Objectifs :
- Calculer une vitesse de réaction et comprendre ce qui l'influence
 - Utiliser des représentations graphiques pour traiter des vitesses de réaction

Cinétique chimique

Chaque réaction chimique est caractérisée par une vitesse propre. Certaines réactions, telles que les précipitations, les neutralisations ou les combustions sont très rapides. D'autres, telle que la prise d'une colle à deux composants ou telles que la plupart des réactions organiques, se font très lentement. L'étude de la vitesse des réactions est nécessaire afin de déterminer les conditions dans lesquelles une réaction doit être effectuée pour se dérouler à une vitesse favorable.

La vitesse d'une réaction dépend principalement de la probabilité de rencontre des particules. Ainsi, les facteurs de température et de concentrations sont particulièrement importants.

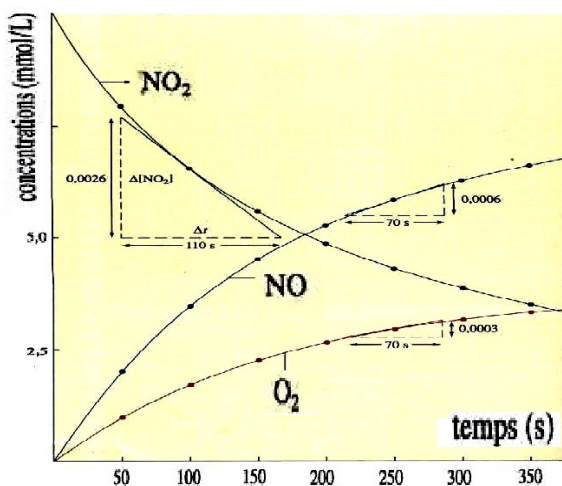
La vitesse de réaction s'exprime de la façon suivante :

$$\text{Vitesse} = \frac{\text{variation de la concentration}}{\text{temps écoulé pendant cette variation}} \quad \left[\frac{\text{M}}{\text{s}} \right]$$

Les vitesses de disparition des différents réactifs et d'apparition des différents produits sont reliées entre elles selon les facteurs stœchiométriques de l'équation de la réaction.

Dans la réaction $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$, chaque fois que deux molécules de dioxyde réagissent ensemble, deux molécules de monoxyde sont créés tandis qu'une seule molécule de dioxygène est synthétisée.

Ainsi, la vitesse de disparition du NO_2 sera la même que celle d'apparition du NO , tandis que la vitesse d'apparition du O_2 sera deux fois moins élevée.



Catalyseurs

Il est possible d'accroître la vitesse d'une réaction en jouant sur la probabilité de rencontre par une augmentation, par exemple, de la température ou des concentrations de réactifs, mais également en ajoutant un catalyseur. Une telle substance agit généralement en modifiant le mécanisme de réaction (chemin moins énergétique). Un catalyseur est toujours régénéré en fin de réaction et, de ce fait, de très petites quantités suffisent.

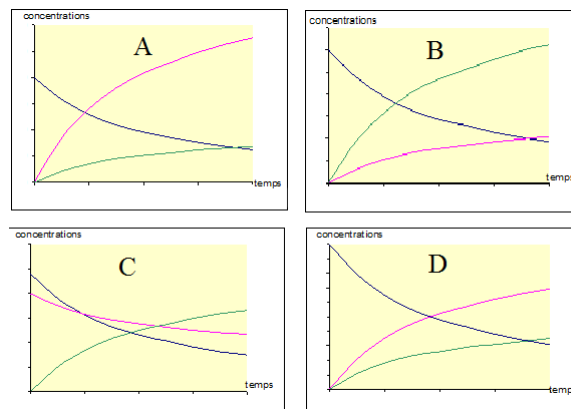
Comme exemple, notons les « catalyseurs » des pots d'échappement qui permettent de faire réagir des gaz toxiques pour les transformer en gaz non toxiques (ces réactions sont lentes, c'est pourquoi elles nécessitent un catalyseur). En biochimie, on observe des molécules très importantes, les enzymes, qui servent de catalyseur à des réactions biochimiques.

Exercices

4.1.1. Quel graphique réactionnel correspond à quelle réaction ?

Justifiez votre réponse et indiquez sur les courbes à quel réactif/produit elles correspondent.

- 1) $2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$
- 2) $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$
- 3) $2 \text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$
- 4) $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$



4.1.2. Pourquoi conserve-t-on les denrées alimentaires périssables au réfrigérateur ?

4.1.3. Soit la réaction entre de l'hydrogène gazeux et de l'iode gazeux, réaction dont la vitesse est proportionnelle aux concentrations de chacun des réactifs. Quelle sera l'effet sur la vitesse si :

- a) on augmente la température,
- b) on ajoute d'avantage d'hydrogène,
- c) on enlève de l'iode,
- d) on augmente le volume du récipient sans modifier la quantité de réactif ?

Exercices de renforcement

4.1.4. Soit la décomposition de l'eau oxygénée : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

Quelle sera la vitesse d'apparition de chacun des produits, par rapport à la vitesse de disparition du réactif ?

L'eau oxygénée est parfois utilisée pour désinfecter les lentilles (il s'agit d'un puissant oxydant qui ne doit pas être mis en contact avec les yeux). On ajoute dans le récipient un cercle de platine. Quel est son rôle ?

4.1.5. Soit la réaction de l'acétate d'éthyle avec de l'hydroxyde de sodium :



C'est une réaction lente qui a lieu en solution aqueuse. Sa vitesse est proportionnelle aux concentrations de chacun des réactifs.

Pour augmenter la vitesse de la réaction, voici quatre propositions : a) augmenter la quantité de NaOH, b) augmenter la quantité d'eau, c) ajouter un catalyseur et d) refroidir le mélange. Dites lesquelles de ces propositions sont intéressantes et pourquoi.

Module 4.2 : Équilibre dynamique

Objectif : - Effectuer des calculs stœchiométriques associés à des phénomènes d'équilibre

Réactions réversibles

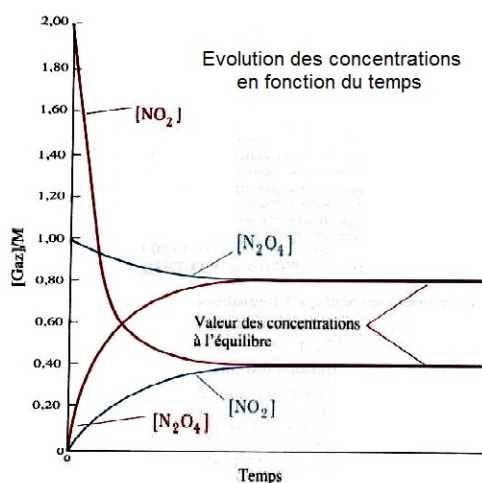
Un certain nombre de réactions chimiques semblent s'arrêter au cours de leur déroulement alors qu'il reste des réactifs non utilisés (rendement de 100 % jamais atteint). Or, en modifiant la température, ou la quantité de réactif en excès, il est possible de les faire à nouveau évoluer.

Ces réactions ont la propriété d'être réversibles. Cela signifie qu'une fois les produits créés, ils peuvent réagir pour redevenir des réactifs.

Prenons l'exemple de la réaction du NO_2 avec lui-même. Au début, le NO_2 , un gaz brun, réagit avec lui-même pour former du N_2O_4 , un gaz incolore, selon la réaction : $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$. A peine formées, on observe que certaines molécules de N_2O_4 se décomposent pour reformer du NO_2 : $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. On représente donc ce phénomène par la réaction suivante :



Cette réaction semble s'arrêter lorsque les vitesses de formation et de décomposition sont égales. On dit alors qu'elle a atteint l'état d'équilibre.



Concentrations initiales		Concentrations à l'équilibre		Rapport constant
$[\text{N}_2\text{O}_4]_0 \text{ M}$	$[\text{NO}_2]_0 \text{ M}$	$[\text{N}_2\text{O}_4]_e \text{ M}$	$[\text{NO}_2]_e \text{ M}$	$[\text{NO}_2]_e^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]_e \text{ M}^{-1}$
1.00	0.00	0.80	0.40	0.20
2.00	0.00	1.71	0.58	0.20
0.00	2.00	0.80	0.40	0.20
0.00	1.00	0.36	0.27	0.20

L'expérience montre que si on utilise des quantités stœchiométriquement équivalentes de réactif ou de produit, on obtient toujours le même état d'équilibre, que l'on amorce la réaction avec les réactifs ou les produits, comme le montre le graphique ci-à-côté.

Loi d'action de masse de Guldberg et Waage

Pour chaque réaction, un rapport constant (constante d'équilibre K^1) est observé à l'équilibre, qui ne varie que si l'on modifie la température. On généralise son expression de la façon suivante :



avec A, B réactifs, C, D produits

a, b, c, d coefficients stœchiométriques

$$K = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b}$$

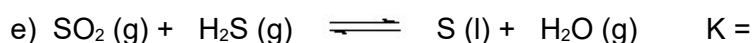
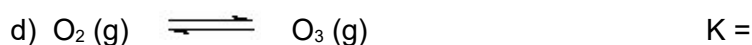
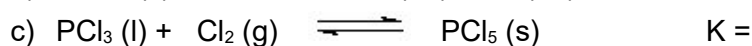
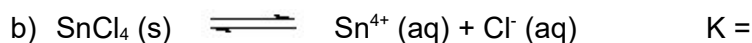
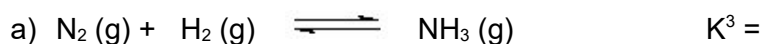
$[\text{A}]_e, [\text{B}]_e, [\text{C}]_e, [\text{D}]_e$ concentrations en A, B, C, D à l'équilibre²

¹ L'expression de K découle de l'égalité des vitesses des réactions directes et inverses à l'équilibre.

² Les solides et liquides n'apparaissent pas dans la constante d'équilibre. Dans le cas des gaz, une pression partielle équivalente à une concentration peut, par contre être, définie.

Exercices

4.2.1. Écrivez, en vous basant sur la loi d'action de masse de Guldberg et Waage, l'expression des constantes d'équilibre relatives aux équations chimiques suivantes :



4.2.2. Soit la réaction : $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

On chauffe à 250°C une certaine quantité de réactif dans un récipient de 12 litres. A l'équilibre, le récipient contient 0,21 moles de PCl_5 , 0,32 de PCl_3 et 0,32 de Cl_2 .

a) Calculez la constante d'équilibre, b) calculez la concentration initiale en PCl_5 .

4.2.3. On effectue la réaction : $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ClF}(\text{g})$ à 2230°C ($K = 20$)

Au cours de la réaction, une analyse relève la composition suivante du mélange : 0,18 mol/L de Cl_2 , 0,31 mol/L de F_2 et 0,92 mol/L de ClF . La réaction est-elle à l'équilibre ?

Exercices de renforcement

4.2.4. On effectue la synthèse du méthanol : $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ avec les concentrations initiales : $[\text{CO}]_0 = 1,0 \text{ M}$; $[\text{H}_2]_0 = 0,8 \text{ M}$; $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 0,0 \text{ M}$. On constate qu'à l'équilibre $[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 0,2 \text{ M}$. Calculez les valeurs de $[\text{CO}]_e$ et de $[\text{H}_2]_e$ et esquissez l'allure de l'évolution des concentrations des réactifs et produits.

4.2.5. Soit la réaction $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ à 986°C avec $K = 0,63$.

On relève les quantités suivantes dans le mélange réactionnel : 0,09 mol/L de CO , 0,06 mol/L de H_2O , 0,18 mol/L de CO_2 et 0,12 mol/L de H_2 . La réaction est-elle à l'équilibre ?

On fait une nouvelle mesure 1h plus tard. Les quantités auront-elles varié ? Si oui, indiquez si elles auront augmenté ou diminué.

4.2.6. Si l'on fait réagir de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) avec de l'acide acétique (CH_3COOH) on obtient, par réaction réversible, de l'acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) et de l'eau.

a) Posez l'équation de la réaction.

b) En mélangeant, à température ambiante, une mole d'éthanol et une mole d'acide acétique, on obtient, une fois l'équilibre atteint 2/3 de mole d'acétate d'éthyle et 2/3 de mole d'eau. Calculez la constante d'équilibre.

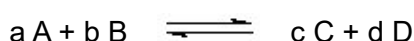
3 K se voit parfois également noté K_c ou K_p , selon s'il prend des unités de concentrations (substances aqueuses) ou de pression (substances gazeuses).

Module 4.3 : Déplacement d'équilibre

Objectif : - Prévoir le sens d'un déplacement d'équilibre

Quotient réactionnel

Afin de prédire si une réaction a atteint l'état d'équilibre ou non, il est possible de calculer le quotient réactionnel, expression égale à celle de la constante d'équilibre mais utilisant les concentrations au temps t (au moment observé).



avec A, B réactifs, C, D produits

$$Q = \frac{[C]_t^c \cdot [D]_t^d}{[A]_t^a \cdot [B]_t^b}$$

a, b, c, d coefficients stœchiométriques

$[A]_t, [B]_t, [C]_t, [D]_t$ concentrations en A, B, C, D au temps t

La comparaison entre la valeur obtenue et celle de la constante d'équilibre permet de déterminer dans quel sens la réaction devra se réaliser pour atteindre l'état d'équilibre.

- $Q > K \Rightarrow$ Trop de produits par rapport à l'équilibre, le système est en train de créer des réactifs,
- $Q < K \Rightarrow$ Trop de réactifs par rapport à l'équilibre, le système est en train de créer des produits,
- $Q = K \Rightarrow$ La réaction est à l'équilibre, les concentrations ne changeront plus.

Loi de Le Chatelier

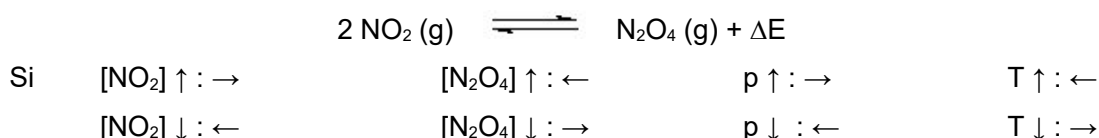
Les équilibres étant dynamiques, ils réagissent aux variations de conditions expérimentales. Le chimiste français, Henri Le Chatelier, a découvert un principe général qui nous permet de prévoir le sens de variation de la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre lorsque les conditions expérimentales changent :

Si l'on applique une contrainte à un système en équilibre dynamique, l'équilibre tend à se déplacer dans le sens qui minimise l'effet de cette contrainte.

Le principe de Le Chatelier ne fait que suggérer un résultat. Il ne fournit ni explications ni prévisions quantitatives.

- Si l'on augmente la concentration d'un constituant d'un système à l'équilibre, l'équilibre se déplace dans le sens d'une consommation de la substance ajoutée,
- Lorsque la pression d'un système à l'équilibre est augmentée, l'équilibre se déplace dans le sens d'un abaissement de la pression (diminution du nombre de molécules de gaz),
- Lorsque la température d'un système à l'équilibre est augmentée, l'équilibre se déplace dans la direction qui absorbe de la chaleur (réaction endothermique).

Exemple : La réaction utilisée décrite au module 4.2 est exothermique (dégage de la chaleur, donc de l'énergie). On peut ainsi représenter l'équation de la réaction de la façon suivante :



Exercices

- 4.3.1. Dans un récipient chauffé à 783 K, on met de l'hydrogène, de l'iode et de l'iodure d'hydrogène, tous trois à concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ M. La réaction observée dans le réacteur est : $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$ avec $K = 46$. Indiquez si la quantité d'iodure d'hydrogène aura tendance à augmenter ou non (justification par un calcul).
- 4.3.2. La réaction de dissociation de l'acide fluorhydrique (HF) est réversible. Donnez l'équation de cette réaction et expliquez ce que deviendront les concentrations des réactifs et des produits si l'on ajoute, à cette solution, du NaF ? (réponse qualitative)
- 4.3.3. Prévoir l'effet produit sur l'équilibre des réactions suivantes par
- a) une augmentation de température,
 - b) une augmentation de pression.
- 1) $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ → réaction endothermique
 - 2) $\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$ → réaction exothermique
 - 3) $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \Delta E \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
 - 4) $4 \text{HCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g}) + \Delta E$
 - 5) $\text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (\text{g})$ → réaction endothermique

Exercices de renforcement

- 4.3.4. L'analyse d'un mélange réactionnel montre qu'il contient exactement, à un moment t , 0.417 mol/L de N_2 , 0.524 mol/L de H_2 et 0.122 mol/L de NH_3 à 800 K, température à laquelle $K = 0.278 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2$ pour la réaction $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$. Calculez le quotient réactionnel, dites si le mélange réactionnel est à l'équilibre et si non, précisez si des réactifs ou des produits auront encore tendance à se former.
- 4.3.5. Trois gaz sont contenus dans un récipient à une température déterminée et un équilibre s'est établi selon l'équation suivante :
- $$2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g}) \quad \rightarrow \text{réaction exothermique}$$
- De quelle manière les quantités de chacune de ces substances, à l'équilibre, seront-elles affectées par :
- a) une élévation de température,
 - b) une extraction de NO du récipient,
 - c) une addition de catalyseur,
 - d) une addition de O_2 ,
 - e) une réduction de volume du récipient ?