Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 2

Rappels sur les transformations chimiques

I. Système physico-chimique . . . 1
I.1. Définitions . . . 1
I.2. Modélisation d'un système gazeux . . . 1
I.3. Modélisation d'un système liquide . . . 2
II. Réaction chimique . . . 2
II.1. Équation-bilan . . . 2
II.2. Avancement de réaction . . . 3
II.3. Réaction totale . . . 3
II.4. Réaction équilibrée . . . 4
III. Dosages . . . 5
III.1. Définition . . . 5
III.2. Dosage par étalonnage . . . 5
III.3. Dosage par titrage . . . 6
IV. Cinétique chimique . . . 7
IV.1. Définition . . . 7
IV.2. Vitesse volumique de réaction . . . 7
IV.3. Notion d'ordre . . . 8
IV.4. Lois intégrales et temps de demi-réaction . . . 8
IV.5. Recherche de l'ordre d'une réaction . . . 9
IV.6. Influence de la température . . . 10

I. Système physico-chimique

I.1. Définitions

Un **système physico-chimique** est un ensemble d'espèces chimiques dans un état physique donné, comme par exemple : $CO_{2(g)}$ ou $H_2O_{(s)}$.

Il est susceptible d'évoluer par trois types de transformations :

- une **transformation physique**, qui correspond à un changement d'état physique, tel que : $H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$;
- une **transformation chimique**, qui correspond à un changement d'associations entre éléments, tel que : $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$;
- une **transformation nucléaire**, qui correspond à la transformation de noyaux atomiques, telle que : ${}^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + e^-$.

I.2. Modélisation d'un système gazeux

En chimie, on suppose que les systèmes gazeux sont **parfaits**, c'est-à-dire qu'ils vérifient l'équation d'état :

avec :

- P la pression totale (en Pa) ;
- V le volume total (en m^3) ;
- n la quantité de matière totale (en mol) ;
- $R = 8{,}314\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ la constante des gaz parfaits ;
- T la température (en K).

Application :

Calculons la pression qui règne dans une enceinte de 10 L contenant 2,5 mol de gaz à 25°C.

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, on définit la **pression partielle** d'une espèce A_i telle que :

avec n_i sa quantité de matière, n la quantité de matière totale, et $x_i = \dfrac{n_i}{n}$ sa fraction molaire.

La pression totale est alors donnée par la **loi de Dalton** :

I.3. Modélisation d'un système liquide

La **densité** d'un liquide est définie telle que :

avec ρ sa masse volumique et $\rho_{\text{eau}} = 1000\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau.

Pour une espèce A_i diluée dans un volume V_{sol} de solution, on définit :

- la **concentration molaire** :

$$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{sol}}}$$

  avec n_i sa quantité de matière ;
- la **concentration massique** :

$$c_i = \frac{m_i}{V_{\text{sol}}}$$

  avec m_i sa masse.

Application :

Calculons la concentration massique d'une solution contenant $0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure de potassium. On rappelle les masses molaires : $M_{\text{K}} = 39{,}1\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II. Réaction chimique

II.1. Équation-bilan

Une réaction chimique est associée à une **équation-bilan** équilibrée de la forme :

$$\alpha_1\,\text{A}_1 + \alpha_2\,\text{A}_2 + ... = \beta_1\,\text{B}_1 + \beta_2\,\text{B}_2 + ...$$

- A_1, A_2... sont les réactifs de la réaction ;
- B_1, B_2... sont les produits de la réaction ;

- α_1, α_2, β_1, β_2... sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

On définit le **nombre stœchiométrique algébrique** ν_i tel que :

- $\nu_i = -\alpha_i$ pour les réactifs (donc $\nu_i < 0$) ;
- $\nu_i = +\beta_i$ pour les produits (donc $\nu_i > 0$).

Application :

> Écrivons les nombres stœchiométriques algébriques pour la réaction $\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}$.

II.2. Avancement de réaction

L'**avancement** $\xi(t)$ (en mol) caractérise le degré d'avancement d'une réaction entre son état initial et son état final. La quantité de matière d'un élément au cours du temps est alors donnée par la relation :

avec $n_{i,0}$ la quantité de matière initiale de l'élément.

Application :

> Écrivons le tableau d'avancement pour la réaction $\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}$ avec des quantités initiales $n_{\mathrm{N_2},0}$, $n_{\mathrm{H_2},0}$ et $n_{\mathrm{NH_3},0}$.

Lorsque tous les réactifs et produits sont en solution dans le même volume V_{sol}, on peut également réaliser un tableau d'avancement en concentration, on utilise alors l'**avancement volumique** :

qui s'exprime en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

II.3. Réaction totale

Une réaction chimique est **totale** si elle a lieu jusqu'à épuisement de l'un des réactifs, appelé **réactif limitant**. L'avancement final ξ_{f} correspond alors à la disparition de ce réactif.

Lorsque la réaction est totale, on peut remplacer le signe = de l'équation-bilan par la flèche $\longrightarrow$.

Application :

> Déterminons le réactif limitant et l'avancement final de la réaction $2\,\mathrm{SO_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{SO_{3(g)}}$ si le milieu contient des quantités initiales $n_{\mathrm{SO_2},0} = n_{\mathrm{O_2},0} = 1\,\mathrm{mol}$.

Des réactifs sont introduits en **proportions stœchimétriques** s'il n'y a plus de réactifs dans l'état final pour une réaction totale. Pour l'exemple précédent, cela correspond à $n_{SO_2,0} = 2\,n_{O_2,0}$.

II.4. Réaction équilibrée

La plupart des réactions chimiques ne sont pas totales, car un équilibre s'établit entre les réactifs et les produits.

On rappelle que l'**activité chimique** a_i d'un composé est définie telle que :

- $\boxed{a_i = 1}$ pour un solide, un liquide ou un solvant ;
- $\boxed{a_i = \dfrac{C_i}{C^\circ}}$ pour une espèce diluée en solution de concentration C_i, avec $C^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la concentration standard ;
- $\boxed{a_i = \dfrac{P_i}{P^\circ}}$ pour un gaz de pression partielle P_i, avec $P^\circ = 1\,\text{bar}$ la pression standard.

On considère la réaction :

$$\alpha_1\,\text{A}_1 + \alpha_2\,\text{A}_2 + ... = \beta_1\,\text{B}_1 + \beta_2\,\text{B}_2 + ...$$

Le **quotient réactionnel** à l'instant t est défini tel que :

$$Q_r(t) = \frac{a_{\text{B}_1}^{\beta_1}\,a_{\text{B}_2}^{\beta_2}...}{a_{\text{A}_1}^{\alpha_1}\,a_{\text{A}_2}^{\alpha_2}...}$$

La **loi d'action des masses** indique qu'une réaction chimique est à l'équilibre lorsque :

avec $K^\circ(T)$ la **constante d'équilibre thermodynamique** de la réaction, qui ne dépend que de la température.

Pour une réaction chimique dont le quotient réactionnel initial est $Q_{\text{r,i}}$:

- si $Q_{\text{r,i}} < K^\circ(T)$, la réaction a lieu spontanément dans le **sens direct**, de la gauche vers la droite ;
- si $Q_{\text{r,i}} > K^\circ(T)$, la réaction a lieu spontanément dans le **sens inverse**, de la droite vers la gauche.

La réaction sera qualifiée de **quantitative** ou **quasi-totale** si $K^\circ(T) > 10^3$ pour le sens direct, ou si $K^\circ(T) < 10^{-3}$ pour le sens inverse.

Application :

Déterminons le sens d'évolution de la réaction $2\,\text{Ag}_{(s)} + 2\,\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = 2\,\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2\,\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, avec une concentration initiale $[\text{Ag}^+]_0 = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, un pH de 7, et une pression partielle $P_{\text{H}_2,0} = 1\,\text{bar}$.
On donne la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction : $K^\circ(T) = 10^{-27}$.

Pour l'alléger l'écriture, nous ne ferons plus apparaitre $C^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les équations des prochains chapitres.

III. Dosages

III.1. Définition

Le **dosage** d'une espèce chimique en solution correspond à la mesure de sa concentration molaire.

Il peut être réalisé par différentes méthodes physiques et/ou chimiques.

III.2. Dosage par étalonnage

Un dosage par **étalonnage** consiste à comparer une grandeur physique de la solution étudiée (conductivité, absorbance...) à celle de solutions étalons dont les concentrations sont connues.

Conductimétrie

Un dosage par conductimétrie est basé sur la mesure de la **conductance** G d'une portion de longueur ℓ et de surface S de la solution étudiée, elle s'exprime en Siemens (S). Elle est reliée à la **conductivité** σ de la solution telle que :

avec $k = \dfrac{S}{\ell}$ la **constante de cellule**.

La conductivité dépend des espèces chimiques présentes en solution et de leurs concentrations, elle est donnée par la **loi de Kohlrausch** :

avec λ_i° la conductivité ionique molaire, z_i le nombre de charge électrique et C_i la concentration de chaque espèce en solution.

Application :

> Calculons la conductance d'une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 5{,}0.10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mesurée à l'aide d'une sonde conductimétrique dont la constante de cellule vaut $k = 0{,}40\,\text{cm}$.
> On donne à 25°C : $\lambda^\circ_{Na^+} = 5{,}01\,\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\lambda^\circ_{Cl^-} = 7{,}64\,\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Si la conductance est proportionnelle à la concentration de l'espèce à mesurer, on peut donc la déterminer à l'aide d'un étalonnage.

Spectrophotométrie

Un dosage par spectrophotométrie est basé sur la mesure de l'**absorbance** A d'une longueur d'onde λ par la solution étudiée dans une cuve de longueur ℓ, elle s'exprime sans unité. Elle est donnée par la **loi de Beer-Lambert** :

avec $\varepsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire et C_i la concentration de chaque espèce en solution.

On précise cependant que la loi de Beer-Lambert n'est plus vérifiée expérimentalement lorsque les concentrations sont trop élevées (ce qui correspond typiquement à $A > 2$).

Application :

> Calculons l'absorbance d'une solution de diiode de concentration $C = 5{,}0.10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans une cuve de longueur $\ell = 1{,}0\,\text{cm}$ à la longueur d'onde $\lambda = 520\,\text{nm}$.
> On donne : $\varepsilon_{\text{I}_2}(520\,\text{nm}) = 900\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

On choisit habituellement une longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de l'espèce étudiée. Si l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce à mesurer, on peut donc la déterminer à l'aide d'un étalonnage.

III.3. Dosage par titrage

Un dosage par **titrage** consiste à faire réagir chimiquement la solution étudiée avec une solution dont la concentration est connue. Pour réaliser le titrage :

- la réaction doit être **quantitative**, **rapide** et **unique** ;
- il faut pouvoir **repérer l'équivalence**, soit visuellement (changement de couleur du milieu), soit à l'aide d'une mesure physique (saut de pH, variation de la conductivité...).

On considère le titrage d'une espèce chimique A_1 en solution (de concentration C_1 inconnue dans un volume V_1) par une espèce chimique A_2 (de concentration C_2 connue) que l'on place dans une burette. La réaction de titrage est donc :

$$\alpha_1\,\text{A}_1 + \alpha_2\,\text{A}_2 \longrightarrow \text{produits}.$$

L'**équivalence** est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits en **proportions stœchiométriques**, ils sont donc totalement consommés.

Si l'équivalence est obtenue pour un volume $V_{2,\text{éq}}$ de la solution A_2 versée, le tableau d'avancement de la réaction s'écrit :

	$\alpha_1\,\text{A}_1$	+	$\alpha_2\,\text{A}_2$	$\longrightarrow$	produits
$t = 0$	$n_{\text{A}_1} = C_1\,V_1$		$n_{\text{A}_2,\text{versé}} = C_2\,V_{2,\text{éq}}$		
t_f	$C_1\,V_1 - \alpha_1\,\xi_\text{f} = 0$		$C_2\,V_{2,\text{éq}} - \alpha_2\,\xi_\text{f} = 0$		

À l'équivalence, on en déduit la relation :

d'où la concentration inconnue :

$$C_1 = \frac{\alpha_1\,C_2\,V_{2,\text{éq}}}{\alpha_2\,V_1}.$$

Application :

Pour déterminer la concentration C_1 d'une solution contenant des ions permanganate $MnO_{4(aq)}^-$, on réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20\,mL$ de cette solution par une solution d'ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ de concentration $C_2 = 1{,}0.10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$ en milieu acide. La réaction de dosage est :

$$MnO_{4(aq)}^- + 5\,Fe_{(aq)}^{2+} + 8\,H_{(aq)}^+ \longrightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 5\,Fe_{(aq)}^{3+} + 4\,H_2O_{(l)}.$$

Sachant que la décoloration du milieu réactionnel, correspondant à l'équivalence, est obtenue pour un volume versé $V_{2,éq} = 15\,mL$, déterminons la concentration C_1.

IV. Cinétique chimique

IV.1. Définition

La **cinétique chimique** est l'étude de l'évolution temporelle d'une réaction chimique.

On se restreint ici à la cinétique homogène, c'est-à-dire avec des espèces chimiques sous une seule phase, dans un réacteur fermé, à pression et volume constants.

Les **facteurs cinétiques** sont les paramètres qui peuvent influencer la vitesse d'une réaction chimique.

Pour une réaction chimique en solution, les facteurs cinétiques sont :

- la température ;
- la concentration des réactifs ;
- la présence éventuelle d'un **catalyseur** (substance qui accélère la réaction, sans en modifier l'état final, et qui n'apparait pas dans l'équation-bilan).

IV.2. Vitesse volumique de réaction

La **vitesse volumique de réaction** v (en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$) pour une réaction chimique en solution dans un volume V_{sol} présentant un avancement $\xi(t)$ est définie telle que :

Comme la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit s'exprime au cours du temps :

$$n_i(t) = n_{i,0} + \nu_i\,\xi(t)$$

on peut exprimer sa concentration :

$$C_i(t) = \frac{n_i(t)}{V_{sol}} = C_{i,0} + \frac{\nu_i}{V_{sol}}\,\xi(t)$$

et on obtient en dérivant :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V_{sol}}\,\frac{d\xi}{dt}$$

d'où l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de la concentration d'un réactif ou d'un produit :

Application :

Exprimons la vitesse volumique de réaction en fonction de l'évolution des concentrations des espèces pour la réaction : $2\,Fe^{3+}_{(aq)} + 2\,I^{-}_{(aq)} \longrightarrow 2\,Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2\,(aq)}$.

On définit également :

- la **vitesse de disparition** d'un réactif : $v_i = -\dfrac{dC_i}{dt}$;
- la **vitesse de formation** d'un produit : $v_i = \dfrac{dC_i}{dt}$.

IV.3. Notion d'ordre

Considérons la réaction chimique :

$$\alpha_1\,A_1 + \alpha_2\,A_2 + ... = \beta_1\,B_1 + \beta_2\,B_2 + ...$$

La réaction **admet un ordre** si la vitesse volumique peut s'écrire sous la forme :

avec :

- k la **constante de vitesse** qui dépend notamment de la température ;
- p_i l'**ordre partiel** par rapport au réactif A_i ;
- $p = \sum p_i$ l'**ordre global** de la réaction.

Certaines réactions n'admettent pas d'ordre au cours du temps, tandis que d'autres réactions admettent un ordre initial (c'est-à-dire uniquement lorsque $t \approx 0$).

Si l'un des réactifs est en large excès par rapport aux autres, sa concentration varie très peu au cours de la réaction et on peut alors la considérer constante : il y a **dégénérescence de l'ordre**.

IV.4. Lois intégrales et temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ correspond au temps au bout duquel l'avancement d'une réaction a atteint la moitié de l'avancement final, soit :

Pour une réaction totale de constante de vitesse k et d'ordre p qui s'écrit de la forme :

$$\alpha\,A = \text{produits}$$

le temps de demi-réaction vérifie alors :

avec $[A]_0$ la concentration initiale de l'espèce A.

Réaction d'ordre 0 :

Si $p = 0$, on peut exprimer :

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{A}\right]}{\mathrm{d}t} = k\left[\mathrm{A}\right]^0 = k$$

et on obtient en intégrant :

$$\left[\mathrm{A}\right](t) = \left[\mathrm{A}\right]_0 - \alpha\, k\, t.$$

Application :

Déterminons l'expression du temps de demi-réaction.

Réaction d'ordre 1 :

Si $p = 1$, on peut exprimer :

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{A}\right]}{\mathrm{d}t} = k\left[\mathrm{A}\right]^1$$

et on obtient en intégrant :

$$\left[\mathrm{A}\right](t) = \left[\mathrm{A}\right]_0 \mathrm{e}^{-\alpha\, k\, t}.$$

Application :

Déterminons l'expression du temps de demi-réaction.

Réaction d'ordre 2 :

Si $p = 2$, on peut exprimer :

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{A}\right]}{\mathrm{d}t} = k\left[\mathrm{A}\right]^2$$

et on obtient en intégrant :

$$\frac{1}{\left[\mathrm{A}\right](t)} = \frac{1}{\left[\mathrm{A}\right]_0} + \alpha\, k\, t.$$

Application :

Déterminons l'expression du temps de demi-réaction.

IV.5. Recherche de l'ordre d'une réaction

On peut utiliser trois méthodes afin de déterminer l'ordre p d'une réaction de la forme :

$$\alpha\,\mathrm{A} = \text{produits}.$$

Méthode différentielle

Lorsqu'on peut mesurer $v(t)$ et $\left[\mathrm{A}\right](t)$, on représente $\ln v$ en fonction de $\ln\left[\mathrm{A}\right]$.

Comme $v = k\left[\mathrm{A}\right]^p$, on en déduit que :

et on peut alors remonter à p en réalisant une régression linéaire.

Méthode des temps de demi-réaction

Lorsqu'on peut mesurer $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales $[\mathrm{A}]_0$, on en déduit que :

- si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[\mathrm{A}]_0$, alors la réaction est d'ordre $p = 0$;
- si $t_{1/2}$ est indépendant de $[\mathrm{A}]_0$, alors la réaction est d'ordre $p = 1$;
- si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[\mathrm{A}]_0$, alors la réaction est d'ordre $p = 2$.

Méthode intégrale

Lorsqu'on peut mesurer $[\mathrm{A}](t)$, on le représente en fonction du temps, et on en déduit que :

- si la décroissance est linéaire, alors la réaction est d'ordre $p = 0$;
- si la décroissance est exponentielle, alors la réaction est d'ordre $p = 1$;
- si la décroissance est hyperbolique, alors la réaction est d'ordre $p = 2$.

IV.6. Influence de la température

La constante de vitesse $k(T)$ augmente en général fortement avec la température. On peut montrer expérimentalement que son évolution est alors décrite par la **loi d'Arrhenius** :

avec E_a l'**énergie d'activation** de la réaction, R la constante des gaz parfaits, et T la température (en K).

Pour de faibles variations de température, on peut considérer que l'énergie d'activation de la réaction est indépendante de la température. Si l'on connait la constante de vitesse pour une certaine température T_1, il est alors possible de l'exprimer pour une autre température T_2 en intégrant la loi d'Arrhenius par séparation des variables :

$$\int_{k(T_1)}^{k(T_2)} \mathrm{d}\ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_\mathrm{a}}{RT^2}\,\mathrm{d}T$$

et on obtient :

$$\ln k(T_2) - \ln k(T_1) = \frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)$$

d'où :

$$k(T_2) = k(T_1)\exp\left[\frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right].$$

Application :

On étudie la réaction suivante :

$$\mathrm{H_2O_{2(aq)}} + 2\,\mathrm{I^-_{(aq)}} + 2\,\mathrm{H^+_{(aq)}} = \mathrm{I_{2(aq)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(l)}}$$

dont on mesure la constante de vitesse k pour différentes températures T :

T (°C)	0	10	20	40
k (unité SI)	1,00	2,08	4,36	16,2

Déterminons l'énergie d'activation de la réaction à l'aide d'une régression linéaire.