

PCB
L2

Année 2019-2020

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage




UBFC
UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

Demoisson Frédéric
Enseignant Chercheur (MCF-HDR)
Bâtiment Mirande, bureau C415
E-mail : Frederic.Demoisson@u-bourgogne.fr

PCB
L2

Année 2019-2020

PLAN (10h TD)



1. Loi des gaz parfaits
2. Importance des unités
3. Représentation graphique
4. Formule logarithmique
5. Intégrale d'une fonction
6. Exercices de synthèse



Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Loi des gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression...

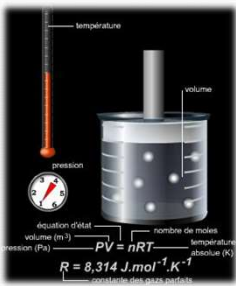
$$P.V = n.R.T$$

Pa m³ mol ?

- Faibles pressions
- Pas d'interaction entre les molécules ou atomes de gaz

$$R = \frac{P.V}{n.T} \longrightarrow \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Constante des GP dans le SI ...

$$\frac{\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \longrightarrow \frac{\text{N} \cdot \text{m}^1}{\text{mol} \cdot \text{K}} \longrightarrow \mathbf{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$


Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Loi des gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression...

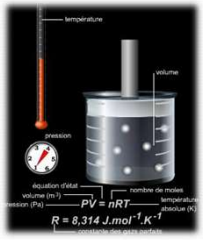
$$P.V = n.R.T$$

Pa m³ mol ?

- Faibles pressions
- Pas d'interactions entre les molécules ou atomes de gaz

RAPPEL: 1 atm = 760 mm Hg = 760 torr = 1,01325 bar = 1,01325.10⁵ Pa

- 1) Déterminer le volume occupé par 1 mole d'air à 0°C et sous pression atmosphérique
- 2) Exprimer R en torr.cm³.K⁻¹.mol⁻¹
- 3) Exprimer R en atm.L.K⁻¹.mol⁻¹
- 4) A 20°C, un pneu de voiture est gonflé à 2,1 bar. Après que la voiture ait roulé, la pression du pneu est de 2,3 bar. En supposant le volume du pneu constant (30 L), et en approximant l'air du pneu à un gaz parfait, calculer la température à l'intérieur du pneu.



Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Mélange de gaz parfaits

Mélange idéal de gaz parfaits : **Loi de Dalton**

$$P_{\text{tot}} = \sum_i p_i \quad \& \quad p_i = x_i \cdot P_{\text{tot}}$$

p_i désigne la pression partielle du gaz i , c'est-à-dire la pression qu'aurait le gaz i s'il occupait seul tout le volume.

x_i désigne la fraction molaire du gaz i , c'est-à-dire $x_i = n_i / n_{\text{tot}}$ (gaz)

Si dans une enceinte, présence de 2 gaz (A et B) ...

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B$$

À basse pression, tous les gaz peuvent être modélisés par un gaz parfait. **Lorsque la pression augmente**, on ne peut plus négliger les interactions à courte distance, notamment l'effet de taille des molécules et les interactions de type van der Waals. **Et par conséquent, la loi des GP n'est plus valable (surtout à pression élevée)**

3

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Loi des gaz parfaits

5) On trouve qu'une masse de 0,896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupe un volume de 524 cm³ à la pression de 730 mm de Hg et à la température de 28°C. Quelles sont la masse molaire et la formule chimique de ce composé ?

6) Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H₂ ; 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C. Calculer :

- les fractions molaires.
- la pression partielle de chaque gaz.
- le volume total.

7) Soit une masse de 80g de mélange gazeux de diazote et de méthane, formée de 31,14% en poids de diazote et occupant un volume de 0,995 litres à 150°C.

- calculer la pression totale du mélange gazeux.
- calculer les pressions partielles de chacun des gaz.

4

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

IMPORTANTANCE des unités ...

Ex1 : Cp° massique

Quantité de chaleur d'un composé dont la température varie de T_i à T_f à pression constante p°

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$Q = m \cdot C_p^\circ \cdot (T_f - T_i)$$

↑ ↑ ↑ ↙ ↘
J kg ? K

Q : quantité de chaleur
m : masse du composé
C_p[°] : capacité calorifique **massique**

$$C_p^\circ = \frac{Q}{m \cdot (T_f - T_i)} \longrightarrow \frac{J}{\text{kg} \cdot K} \longrightarrow \mathbf{J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot K^{-1}}$$

5

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

IMPORTANTANCE des unités ...

Ex2 : Cp° molaire

Quantité de chaleur d'un composé dont la température varie de T_i à T_f à pression constante p°

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$Q = n \cdot C_p^\circ \cdot (T_f - T_i)$$

↑ ↑ ↑ ↙ ↘
J mol ? K

Q : quantité de chaleur
n : quantité de matière du composé
C_p[°] : capacité calorifique **molaire**

$$C_p^\circ = \frac{Q}{n \cdot (T_f - T_i)} \longrightarrow \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \longrightarrow \mathbf{J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}}$$

6

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

IMPORTANCE des unités ...

Ex3 : L_{CE} massique

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

Quantité de chaleur correspondant au changement d'état d'un composé à la température T_{CE}

$$Q = m \cdot L_{CE}$$

↑ ↑ ↑
J kg ?

Q : quantité de chaleur
m : masse du composé
L_{CE} : chaleur latente **massique** du composé

$$L_{CE} = \frac{Q}{m} \longrightarrow \frac{J}{kg} \longrightarrow \mathbf{J \cdot kg^{-1}}$$

7

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

IMPORTANCE des unités ...

Ex4 : L_{CE} molaire

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

Quantité de chaleur correspondant au changement d'état d'un composé à la température T_{CE}

$$Q = n \cdot L_{CE}$$

↑ ↑ ↑
J mol ?

Q : quantité de chaleur
n : quantité de matière du composé
L_{CE} : chaleur latente **molaire** du composé

$$L_{CE} = \frac{Q}{n} \longrightarrow \frac{J}{mol} \longrightarrow \mathbf{J \cdot mol^{-1}}$$

8

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

REPRESENTATION graphique ...

Evolution de la constante d'équilibre K en fonction de la température T

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$K_T = -\Delta_r H^0 / RT + \Delta_r S^0 / R$$

↑ ↑ ↑ ↑
sans u. ? J.K⁻¹.mol⁻¹ ?

K : constante d'équilibre
Δ_rH⁰ : variation d'enthalpie de la réaction
Δ_rS⁰ : variation d'entropie de la réaction
R : constante des gaz parfaits
K varie avec la température T

sans u. = -Δ_r H⁰ / RT

$$\Delta_r H^0 = - \text{sans u.} \cdot RT \longrightarrow \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \longrightarrow \mathbf{J \cdot mol^{-1} (\Delta_r H^0)}$$

sans u. = Δ_r S⁰ / R

$$\Delta_r S^0 = \text{sans u.} \cdot R \longrightarrow \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \longrightarrow \mathbf{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} (\Delta_r S^0)}$$

9

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Evolution de la constante d'équilibre K en fonction de la température T

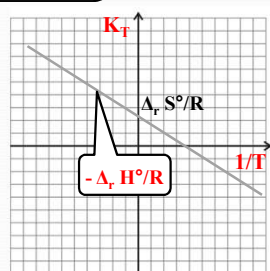
$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$K_T = -\Delta_r H^0 / RT + \Delta_r S^0 / R$$

↑ ↑ ↑ ↑
sans u. ? J.K⁻¹.mol⁻¹ ?

K : constante d'équilibre
Δ_rH⁰ : variation d'enthalpie de la réaction
Δ_rS⁰ : variation d'entropie de la réaction
R : constante des gaz parfaits
K varie avec la température T



Cas pour lequel :

Δ_rH⁰ > 0

Δ_rS⁰ > 0

10

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Evolution de la constante d'équilibre K en fonction de la température T

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$K_T = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

↑ sans u. ? J.K⁻¹.mol⁻¹ ?

K : constante d'équilibre
 $\Delta_r H^0$: variation d'enthalpie de la réaction
 $\Delta_r S^0$: variation d'entropie de la réaction
 R : constante des gaz parfaits
K varie avec la température T

Cas pour lequel :

$\Delta_r H^0 > 0$
 $\Delta_r S^0 < 0$

11

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Evolution de la constante d'équilibre K en fonction de la température T

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$K_T = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

↑ sans u. ? J.K⁻¹.mol⁻¹ ?

K : constante d'équilibre
 $\Delta_r H^0$: variation d'enthalpie de la réaction
 $\Delta_r S^0$: variation d'entropie de la réaction
 R : constante des gaz parfaits
K varie avec la température T

Cas pour lequel :

$\Delta_r H^0 < 0$
 $\Delta_r S^0 > 0$

12

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Evolution de la constante d'équilibre K en fonction de la température T

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

$$K_T = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

↑ sans u. ? J.K⁻¹.mol⁻¹ ?

K : constante d'équilibre
 $\Delta_r H^0$: variation d'enthalpie de la réaction
 $\Delta_r S^0$: variation d'entropie de la réaction
 R : constante des gaz parfaits
K varie avec la température T

Cas pour lequel :

$\Delta_r H^0 < 0$
 $\Delta_r S^0 < 0$

13

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Formule logarithmique **Calcul de pH, ...**

Retrouver l'expression du pH dans les cas suivants :

1. **Acide totalement dissocié en solution aqueuse :** acide chlorhydrique HCl
concentration initiale C_a
2. **Base totalement dissociée en solution aqueuse :** hydroxyde de sodium NaOH
concentration initiale C_b
3. **Acide peu dissocié en solution aqueuse :** acide acétique CH_3COOH , $pK_a = 4,7$ à 25°C
concentration initiale C_a
4. **Base peu dissociée en solution aqueuse :** ammoniac NH_3 , $pK_b = 9,2$ à 25°C
concentration initiale C_b
5. **Mélange équimolaire d'un acide d'un couple et d'une base d'un autre couple**
mélange équimolaire d'ions NH_4^+ et d'ions CH_3COO^-

14

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

5. Mélange équimolaire d'un acide d'un couple et d'une base d'un autre couple

mélange **équimolaire** d'ions NH_4^+ et d'ions CH_3COO^-

H_2O acide ou base NH_4^+ acide CH_3COO^- base	Etat initial Et les contre-ions... supposés ne pas être des acides et/ou bases
---	--

→ **Mélange de 2 acides et 2 bases**

Quelles sont les espèces qui réagissent ensemble ?
Quelle réaction acidobasique écrire ?

Trouver l'écriture de la réaction acido-basique grâce à une échelle de pKa

Méthode de la réaction prépondérante
(très utile en présence d'un mélange d'acides et de bases)

19

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

H_2O acide ou base
 NH_4^+ acide
 CH_3COO^- base

-Écrire les couples des espèces intervenant avant toute réaction
 -Entourer les espèces majoritaires présentes AVANT toute réaction
 -Quelle est la réaction ?

acide le plus fort (pKa le plus faible)
réagit avec la base la plus forte (pKa le plus grand)

Autoprotolyse de l'eau négligée

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$$

Autoprotolyse de l'eau négligée

$$\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$$

$$K_r = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_r = \frac{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

20

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Dans 1L	NH_4^+	+	CH_3COO^-	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	NH_3
t = 0s	n		n		o		o
t_f	n - x_f		n - x_f		x_f		x_f

Les ions H_3O^+ ou HO^- n'interviennent pas dans le bilan réactionnel !!

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

$K_{a1} \cdot K_{a2} ?$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{1}{2} (-\log K_{a1} - \log K_{a2})$$

$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$

mélange **équimolaire** d'acide d'un couple et de base d'un **autre** couple

21

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

5. BILAN:

Espèce chimique prédominante initialement	Expression du pH
Acide fort $10^{-6} < c_0 < 10^{-1}$ (mol.L ⁻¹) Pour retrouver l'expression du pH : tableau avancement	$\text{pH} = -\log C_0$ et $\text{pH} < 6,5$
Acide faible $10^{-6} < c_0 < 10^{-1}$ (mol.L ⁻¹) Pour retrouver l'expression du pH : tableau avancement + K _a	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_0)$ et $\text{pH} < 6,5$ $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$
Base forte $10^{-6} < c_0 < 10^{-1}$ (mol.L ⁻¹) Pour retrouver l'expression du pH : tableau avancement	$\text{pH} = 14 + \log C_0$ et $\text{pH} > 7,5$
Base faible $10^{-6} < c_0 < 10^{-1}$ (mol.L ⁻¹) Pour retrouver l'expression du pH : tableau avancement + K _a	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log C_0)$ et $\text{pH} > 7,5$ $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$
Mélange d'un acide et de sa base conjuguée (pK_a) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$	Mélange équimolaire d'un acide peu dissocié d'un couple et d'une base peu dissociée d'un autre couple (pK_{a1} et pK_{a2}) $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ Pour retrouver l'expression du pH : K _a

22

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Quelle formule utilisée dans les cas suivants :

pH d'une solution contenant un a.a

Acide aminé : alanine protonée

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{NH}_3^+$ / $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{NH}_3^+$
 (A) / (B)

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{NH}_3^+$ / $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{NH}_2$
 (B) / (C)

$\text{pK}_{a1} = 2,3$ Caractérise COOH/COO^-
 $\text{pK}_{a2} = 9,9$ Caractérise $\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$

COOH acidité plus dissociée (forte) que NH_3^+

- Solution contenant l'espèce A**
- Solution contenant l'espèce B**
- Solution contenant l'espèce C**

23

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Intégrale d'une fonction

Applications en thermochimie, cinétique ...

\int est le signe de Σ
 \int_a^b indique les bornes de l'intervalle
 $\int_a^b f(x) \cdot dx$ représente la somme des rectangles de base dx et de hauteur $f(x)$

Si f est continue sur $[a,b]$
 Si F est une primitive de f ($F'(x) = f(x)$) alors
 $\int_a^b f(x) \cdot dx = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a)$

25

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Intégrale d'une fonction

Applications en thermochimie ...

Compression d'un gaz monoatomique enfermé dans un cylindre :

$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$
 $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$

$W \text{ (en J)} = \int_{V_i}^{V_f} -p_{\text{ext}} \cdot dV = -p_{\text{ext}} \cdot (V_f - V_i)$ si $p_{\text{ext}} = \text{cste}$

26

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Intégrale d'une fonction

Applications en thermochimie ...

Quantité de chaleur mise en jeu pour un composé donné :

$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$
 $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$

$Q \text{ (en J)} = \int_{T_i}^{T_f} n \cdot C \cdot dT = n \cdot C \cdot (T_f - T_i)$ si $n \cdot C = \text{cste}$

Variation d'entropie mise en jeu pour un composé donné :

$\Delta S^0 = \int_{T_i}^{T_f} \frac{n \cdot C \cdot dT}{T} = n \cdot C \cdot [\ln T_f - \ln T_i]$ si $n \cdot C = \text{cste}$

27

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Intégrale d'une fonction

a A(aq) → Produits
 $v = k \cdot [A]^p$

Applications en cinétique ...

Ordres de réaction:

- Réaction d'ordre 0 : $\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = [A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = [A]_t - [A]_0$
- Réaction d'ordre 1 : $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = \ln[A]_t - \ln[A]_0$
- Réaction d'ordre 2 : $\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}$

28

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Détermination des ordres partiel p

a A(aq) → Produits
 $v = k \cdot [A]^p$

Méthode 1 : à partir des vitesses de réaction

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A
2. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A
3. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A
2. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A
3. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

Méthode 3 : à partir du temps de demi-réaction

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A
2. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A
3. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

29

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 1 : à partir des vitesses de réaction

a A(aq) → c C(aq) + d D(aq) **Loi de vitesse : v = k · [A]^p**

Pour déterminer la vitesse v de réaction :

- On trace le graphe [A] = f(t)
- Par définition : $v = -1/a \cdot d[A]/dt$ donc la **vitesse** est la **pende de la tangente à la courbe à une date t** (au coef.stoechio. a près)
- En traçant $v = f([A]^p)$ on obtient des droites

30

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 1 : à partir des vitesses de réaction

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A

a A(aq) → c C(aq) + d D(aq) **Loi de vitesse : v = k · [A]^p**

Ordre p = 0
 $v = k \cdot [A]^0 = k$

Unités $v = k$
 v (mol.L⁻¹.s⁻¹)
 k (mol.L⁻¹.s⁻¹)

V constante quand [...] double

31

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

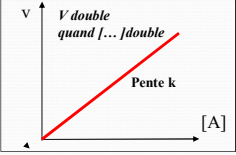
Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 1 : à partir des vitesses de réaction

1. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ **Loi de vitesse :** $v = k \cdot [A]^1$

Ordre $p = 1$
 $v = k \cdot [A]^1$



Unités $v = k \cdot [A]$
 $[A]$ (mol.L⁻¹)
 v (mol.L⁻¹.s⁻¹)
 k (s⁻¹)

32

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

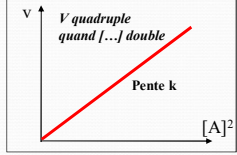
Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 1 : à partir des vitesses de réaction

1. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ **Loi de vitesse :** $v = k \cdot [A]^2$

Ordre $p = 2$
 $v = k \cdot [A]^2$



Unités $v = k \cdot [A]^2$
 $[A]^2$ (mol.L⁻¹)²
 v (mol.L⁻¹.s⁻¹)
 k (mol⁻¹.L.s⁻¹)

33

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ **Loi de vitesse :** $v = k \cdot [A]^p$

Pour connaître $[A] = f(t)$...

Deux façons d'écrire la vitesse volumique instantanée de réaction relative à [A]

$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

$v = k \cdot [A]^p$

Relation entre :

- la variable concentration de A : [A]
- la variable temps t

$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$

D'où une expression $[A] = f(t)$ non identique selon l'ordre partiel du réactif A

34

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

Exprimer « [A] » en fonction du temps dans les cas suivants:

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A
2. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A
3. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

35

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ Loi de vitesse : $v = k.[A]^0$

36

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ Loi de vitesse : $v = k.[A]^0$

$v = -\frac{d[A]}{a \cdot dt}$ } $-\frac{d[A]}{a \cdot dt} = k \rightarrow d[A] = -a \cdot k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_0^t -a \cdot k \cdot dt$

$v = k.[A]^0 = k$

Intégration entre les instants 0 et t :

$[A]_t - [A]_0 = -a \cdot k \cdot t$

ou $[A]_t = [A]_0 - a \cdot k \cdot t$

37

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ Loi de vitesse : $v = k.[A]^1$

38

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ Loi de vitesse : $v = k.[A]^1$

$v = -\frac{d[A]}{a \cdot dt}$ } $\frac{d[A]}{[A]} = -a \cdot k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -a \cdot k \cdot dt$

$v = k.[A]^1$

Intégration entre les instants 0 et t :

$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -a \cdot k \cdot t$

$[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-a \cdot k \cdot t)$

$[A]_t = f(t)$: courbe 'lente' à interpréter

Quelle droite pourrait-on tracer ?

39

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

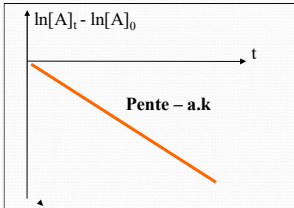
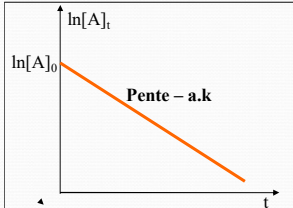
1. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A

Exemples de droites caractéristiques d'une réaction d'ordre 1

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -a.k.t$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - a.k.t$$

$\ln([A]_t / [A]_0) = -a.k.t$

40

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

$$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$$

Loi de vitesse : $v = k.[A]^p$

41

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

$$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$$

Loi de vitesse : $v = k.[A]^p$

$$v = \frac{-d[A]}{a.dt}$$

$$v = k.[A]^2$$

$$\frac{-d[A]}{[A]^2} = a.k.dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t a.k.dt$$

Intégration entre les instants 0 et t :

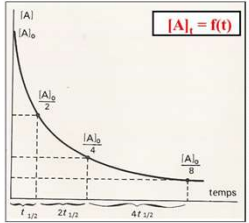
$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a.k.t$$

$$1/[A]_t = 1/[A]_0 + a.k.t$$

$$[A]_t = (1/[A]_0 + a.k.t)^{-1}$$

$$[A]_t = f(t) : \text{courbe 'longue' à interpréter}$$

Quelle droite pourrait-on tracer ?



42

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

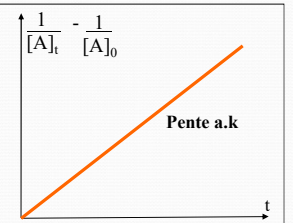
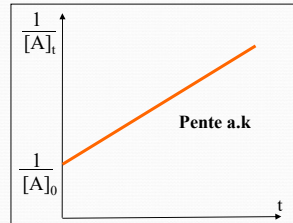
Méthode 2 : à partir de la concentration d'un réactif

1. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

Exemples de droites caractéristiques d'une réaction d'ordre 2

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a.k.t$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a.k.t$$

43

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 3 : à partir du temps de demi-réaction

$a A(aq) \rightarrow c C(aq) + d D(aq)$ Loi de vitesse : $v = k.[A]^p$

Temps de demi-réaction (demi-vie)
 Temps au bout duquel $x_{max}/2$ est atteint donc la moitié du réactif (limitant) a été consommé

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

Pour réaliser le calcul de $t_{1/2}$, il suffit d'écrire l'équation intégrée à la date $t_{1/2}$

44

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 3 : à partir du temps de demi-réaction

Exprimer $t_{1/2}$ dans les cas suivant:

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A
2. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A
3. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

45

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 3 : à partir du temps de demi-réaction

1. Réaction d'ordre partiel 0 par rapport au réactif A

► Equation intégrée :

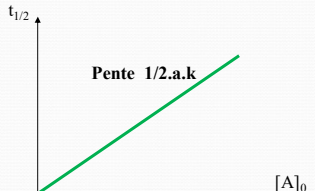
$[A]_t - [A]_0 = - a.k.t$

$[A]_{t_{1/2}} - [A]_0 = - a.k.t_{1/2}$

$[A]_0/2 - [A]_0 = - a.k.t_{1/2}$

$- [A]_0/2 = - a.k.t_{1/2}$

$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2.a.k}$ (s)



Temps de demi-réaction proportionnel à $[A]_0$ caractéristique des réactions d'ordre 0

46

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 3 : à partir du temps de demi-réaction

1. Réaction d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A

► Equation intégrée :

$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - a.k.t$

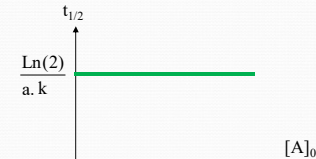
$\ln[A]_{t_{1/2}} = \ln[A]_0 - a.k.t_{1/2}$

$\ln([A]_0/2) = \ln[A]_0 - a.k.t_{1/2}$

$\ln([A]_0/2) - \ln[A]_0 = - a.k.t_{1/2}$

$\ln(1/2) = - a.k.t_{1/2}$

$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{a.k}$ (s)



Temps de demi-réaction indépendant de $[A]_0$ pour les réactions d'ordre 1

47

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

Cinétique de réaction: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

Méthode 3 : à partir du temps de demi-réaction

1. Réaction d'ordre partiel 2 par rapport au réactif A

► **Equation intégrée :**

$$1/[A]_t = 1/[A]_0 + a.k.t$$

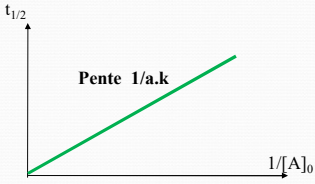
$$1/[A]_{t_{1/2}} = 1/[A]_0 + a.k.t_{1/2}$$

$$2/[A]_0 = 1/[A]_0 + a.k.t_{1/2}$$

$$1/[A]_0 = a.k.t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{a.k.[A]_0} \text{ (s)}$$

Temps de demi-réaction inversement proportionnel à $[A]_0$, caractéristique des réactions d'ordre 2



Pente $1/a.k$

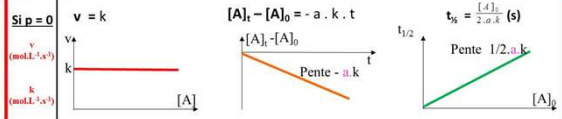
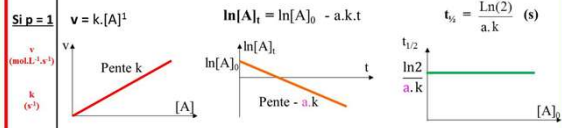
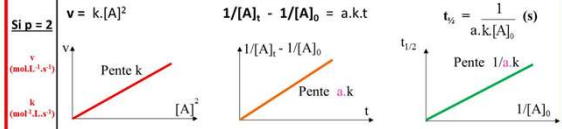
48

Les Maths et la Chimie peuvent faire bon ménage

BILAN: Méthodes d'étude de la cinétique d'une réaction

a A(aq) → Produits

v = k.[A]^p

<p>Si p = 0</p> <p>$v = k$</p> <p>$[A]_t - [A]_0 = -a.k.t$</p> <p>$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2.a.k} \text{ (s)}$</p> 	$v = k.[A]^p$
<p>Si p = 1</p> <p>$v = k.[A]$</p> <p>$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - a.k.t$</p> <p>$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{a.k} \text{ (s)}$</p> 	
<p>Si p = 2</p> <p>$v = k.[A]^2$</p> <p>$1/[A]_t - 1/[A]_0 = a.k.t$</p> <p>$t_{1/2} = \frac{1}{a.k.[A]_0} \text{ (s)}$</p> 	

49