

Transformations lentes et rapides

I - Ecriture des réac° d'oxydo-réduct°

- 1 - oxyd^u: Espèce capable de CAPTER un ou plus e⁻.
- 2 - réduct^u: " DONNER "

3 - couple oxyd^u-réduct^u: oxyd^u et réduct^u qui se correspondent

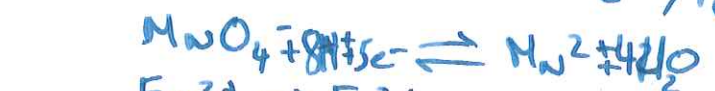


4 - Réac° d'oxydo-réduct°: réac° au cours de laq^l couple red/ox échange des e⁻

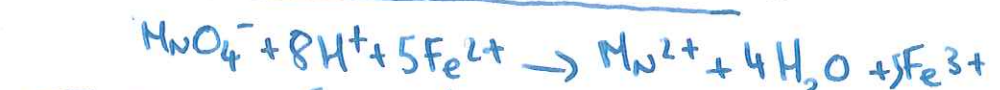
-> Oxyd^u le + fort (ex: Ox₁) oxyde le réduct^u le + fort.



Ex: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



x5



II - Transformations lentes et rapides

1 - Transformations rapides


On dit qu'une transformation est rapide si elle se fait en une durée trop courte pour que son évolu° puisse être suivie à l'œil nu ou au appareils de mesures courus.

Exemples: Réac° d'explosion, de précipita°

2 - Transformations lentes

On dit qu'une transformation est lente si elle se fait en une durée assez longue pour que son évolu° puisse être suivie à l'œil nu ou au appareils de mesures courus (3/16)

Exemples: Act° des ions I⁻ sur l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)

Appari° du I₂ est progressive comme en témoignage la colora° progressive de la sol^u: 

III - Fact° cinétiq°

1 - Déf°

Un fact° cinétiq° est un fact° qui influe la durée d'une réac° chimiq° (qui modifie la vit à laq^l se produit la transforma°)

L - 2 Fact^u cinétiq^a étudiés en TS

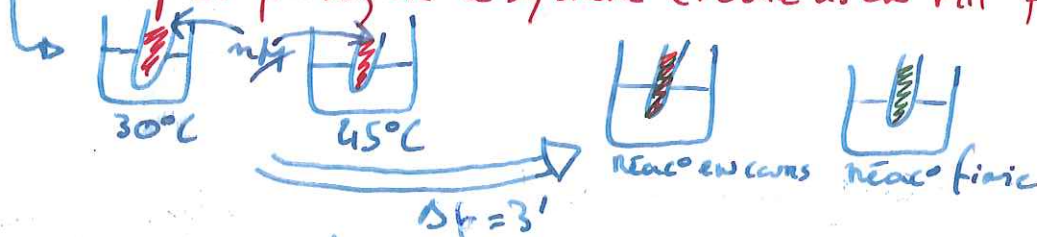
+ La Température:

Ex: Transfo^o de l'ethane diacide (HOOC-COOH) et du permanganate de potassium.

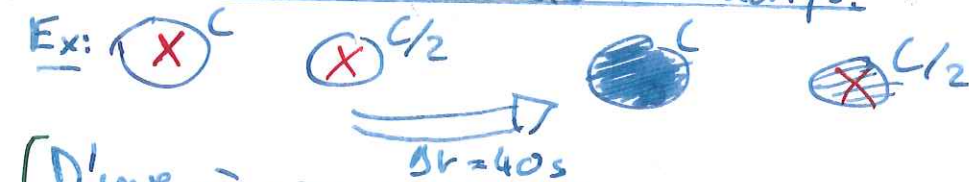
D'une rⁱ g^én^ér^al^e: + T ↑, + transfo^o est rapide
+ T ↓, + transfo^o est lente

→ On accélère des transfo^o chimiq^ues en industrie p^r la neutralité. }
Si on 'arrête' (ralentit) le transfo^o, on peut l'observer.

Truc: plonger le système étudié ds un mil^u froid p^r (ex-ralentir la réac^o 'arrêter')



+ La Concentration initiale en réactifs:



Réac^o: Ions thiosulfates / oxidation
produit du soufre en suspension

D'une rⁱ g^én^ér^al^e: + C initial ↑, + transfo^o est rapide
+ C initial ↓, + transfo^o est lente

Vitesse de réaction

I - Avancer d'une réac^o

1 - Définition

Considérons la réac^o chimiq^ue: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

A et B st les réactifs, a, b, c, d: les nbrs stœchiométriques
C et D st les produits, X: avancer de

$n(A)_0$: nbr de mol initial de l'espèce considérée

$n(A)$: ↓ de l'espèce considérée à l'instant

$n(A)_f$: ↓ à l'état final

	$aA + bB \rightarrow cC + dD$			
NS	a	b	c	d
EI	$n(A)_0$	$n(B)_0$	$n(C)_0 = 0$	$n(D)_0 = 0$
EF	$n(A)_0 - aX = n(A)$	$n(B)_0 - bX = n(B)$	$n(C) = cX$	$n(D) = dX$

La val^u commune x de ces rapports est appelée l'avancer de la réac^o:

$$x = \frac{n(A)_0 - n(A)}{a} = \frac{n(B)_0 - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}$$

2 - Relat° entre l'avancement et la concentration

Considérons une transformat° chimiq qui a lieu en sol° aqu° à volume const^NV.

$$[X] = \frac{n(X)}{V}$$

Mol.L⁻¹
 Mol
 L

$$\frac{x}{V} = \frac{[A]_0 - [A]}{a} = \frac{[B]_0 - [B]}{b} = \frac{[C]}{c} = \frac{[D]}{d}$$

II - Vitesse volumiq de réac°

1 - Déf°

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

vit volumiq de la réac° (mol.m⁻³.s⁻¹)
 durée de la varia° s
 volume de la sol° m³
 varia° de l'avancement mol

dérivée de l'avancement par rapport au tps

Rmq : On utilise aussi mol.L⁻¹.s⁻¹
 si la transformat° est lente mol.L⁻¹.min⁻¹ ou mol.L⁻¹.h⁻¹

2 - Comment déterminer pratiquement une vit de réac°

1) après la déf°, il faut connaître le volume V de la sol° et la relat° qui lie X et t : X = f(t)

Par cela, on peut avoir un graphe X = f(t) un tabl° de mesure

Réactions acido-basiques (rappels)

I - Acide et base

Objectif : La transformat° d'un syst^é chimiq est-elle hje totale ?

Sol° aqu° → obtenue en dissolvant un ou pl^s solutés ds l'eau (sol^u)

Le soluté est de l'espèce chimiq dissoute, il est hje en faible quantité par rapport au sol^u.



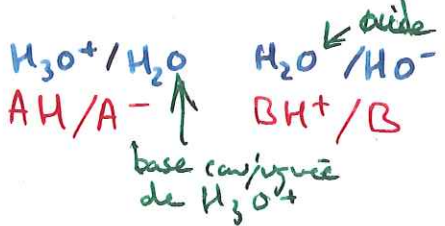
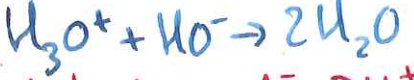
[H₃O⁺] = [Cl⁻] = C₁ = 1,0 mol.L⁻¹

[Na⁺] = [HO⁻] = C₂ = 1,0 mol.L⁻¹

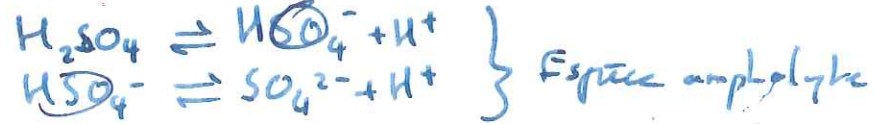
Après deshydrat°, solide blanchâtre : NaCl (nature ioniq)



II - Couple Acide-Base



Eau est acide et base ⇒ espèce ampholyte



Le pH

I - Déf° du pH

Les propriétés acides de HCl peuvent être mises en évidence à une sol° appelée indicateur coloré et dtr la sol° d'appr du caractère + ou - acide ou basique de la sol°.

Ceci est une méthode qualitative. Pour le quantitatif, il faut définir le pH.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Le pH est une grand° positive sans dimensions

La fonction log de base 10 est \nearrow^N de ac 2 sol° 1 et 2, telles que $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 > [\text{H}_3\text{O}^+]_2$, $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$ car on a $-\log$. Dc: $+\text{pH} \downarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} + \text{sol}^\circ \text{ acide} \\ + [\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow \end{array} \right.$

II - Mesure du pH

Indicateur coloré	Eau distillée	HCl
Mélancanthine	Orange	Rouge
BBT	Vert	Jaune
Phénolphthaleïne	Incol.	Incol.

< Le papier pH est une méthode peu précise >

⇒ Le pH-mètre : c'est un voltmètre qui mesure la tension entre deux bornes placées ds une sol°

↳ une électrode de réf (poten° const°)

↳ une électrode de mesure (dtr le poten° est fonction affine du pH).

No° d'équilibre chimique

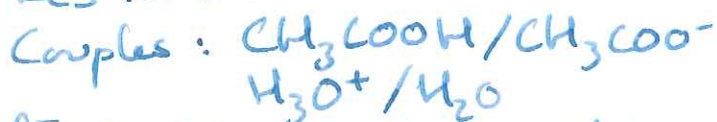
I - Réac° totales et réac° non totales

CH_3COOH (acide éthanoïque / acide acétique) est un fluide incolore, corrosif et à od° piquant.

C'est une espèce H^R , de ne conduit pas le cour°.

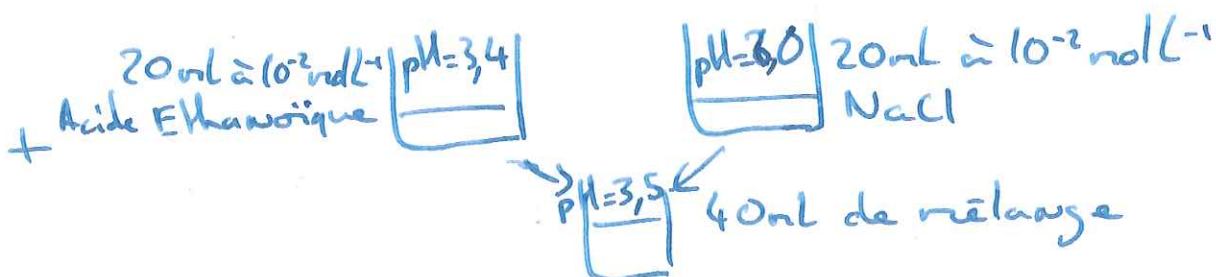
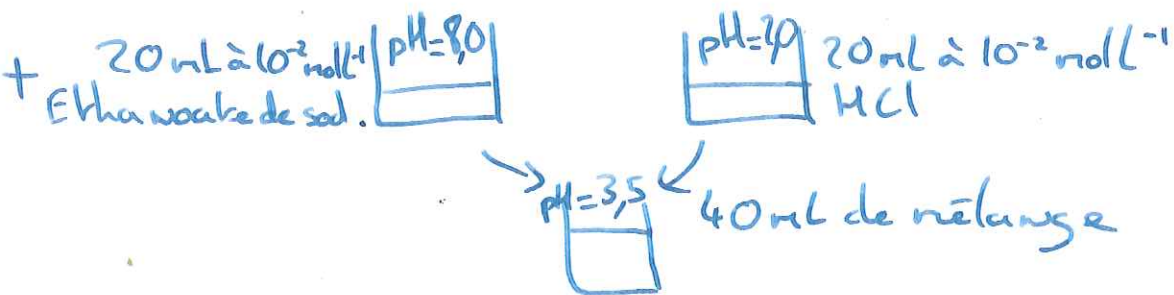
On fait une sol° aqueuse d'acide acétique, la dissolu° est exothermique.

De +, le conductimètre indique une conductiv° supérieure à l'acide pur (non dissout). Les ions viendraient de l'eau distillée. Il y a un réac° acido-basique.



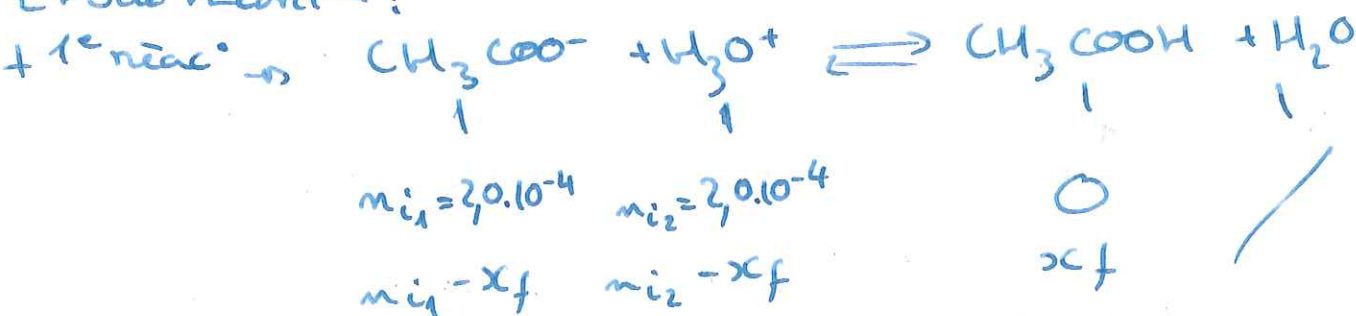
II - No° d'équilibre chimiq

Ethanoate de sodium : CH_3COO^- et Na^+

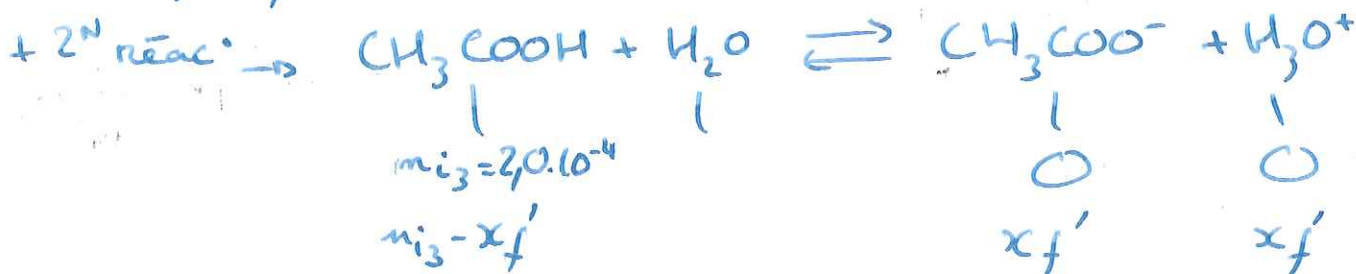


+ On remarque que les 2 syst^e chimiq ≠ donnent le m^e résultat:
A l'état final on trouve le m^e pH de la m^e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (ainsi qu'en
 OH^- , CH_3COO^- et CH_3COOH).

Etude thermiq :



$n_{i2} - x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = V \times [\text{H}_3\text{O}^+]$
 $x_f = 2,0 \cdot 10^{-4} - 40 \cdot 10^{-3} \times (10^{-3,5}) = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$



$x_f' = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 1,0 \cdot 10^{-5}$

$x_{\text{Max}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$

$\gamma = \frac{x_f}{x_{\text{Max}}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$

L'annulé des 2 transfo^o n'est qu'appare^o. L'équilibre chimiq est appelé, par cette raison, équilibre dynamique

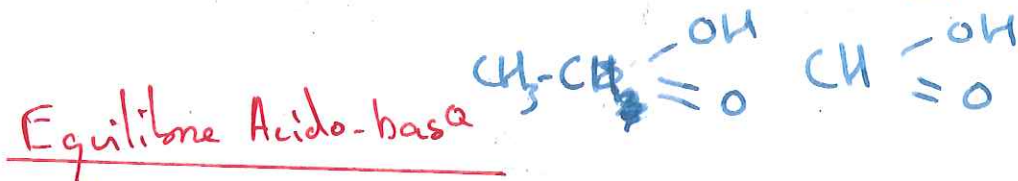
Les 2 transfo^o ne se compensent qu'à l'équilibre.

III - Influence de la constⁿ d'équilibre

Acide	Acide éthanoïque CH ₃ COOH	Acide méthanoïque HCOOH	Acide benzoïque C ₆ H ₅ COOH
K _(25°C)	10 ^{-4,76} = 1,75 · 10 ⁻⁵	10 ^{-3,75} = 1,79 · 10 ⁻⁴	10 ^{-4,19} = 6,46 · 10 ⁻⁵
G _(ms)	0,15	0,50	0,27
σ _(ms)	17	55	30
x _f	4,3 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻³	7,9 · 10 ⁻⁴
γ	4,3 %	13 %	8 %

$$\begin{cases} k = 110 \text{ min}^{-1} \\ C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ D \sigma = k G \\ x_{\text{max}} = C_0 \times v \end{cases}$$

$$\sigma = k G \quad x_f = v \times \frac{\sigma}{(k_A^- + k_H^+)} \quad \tilde{\gamma} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$



I - Autoprotolyse de l'eau

Le pH d'une eau fraîchement distillée et mise à l'abri de l'air (eau pure) à 25°C est: pH = 7,0
(du CO₂ → acidification)

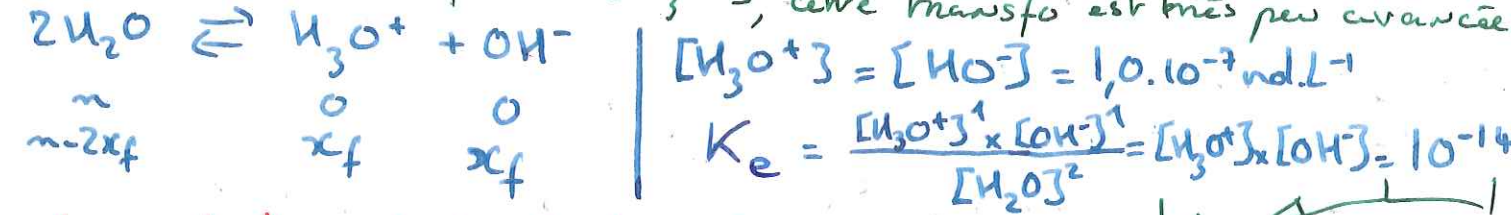
Ex: En déduire la valⁿ [H₃O⁺]

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Proviennent les ions H₃O⁺ de l'eau? Ces ions viennent de l'eau.

Autoprotolyse de l'eau
 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 Génère des ions H⁺ et OH⁻

Compte tenu de la faible [H₃O⁺], cette transfo est très peu avancée



Le produit ionique p_{k_e} de l'eau ↑, qⁿ T ↑
 (à 0°C: p_{k_e} = 15)
 (à 100°C: p_{k_e} = 13)

À 25°C il est possible de déterminer le caract^r acide, basique, ou neutre à partir de son pH.

$$\text{p}k_e = -\log(k_e) = 14$$

II - Echelle de pH

Une solⁿ aqu^e est dite neutre si elle contient autant de H₃O⁺ que de OH⁻

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \text{ et } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_e)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K_e}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}k_e = 7,0$$

Une solⁿ aqu^e est dite acide si elle contient plus d'ions H₃O⁺ que de OH⁻

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > (K_e)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}k_e \Rightarrow \text{pH} < 7,0$$

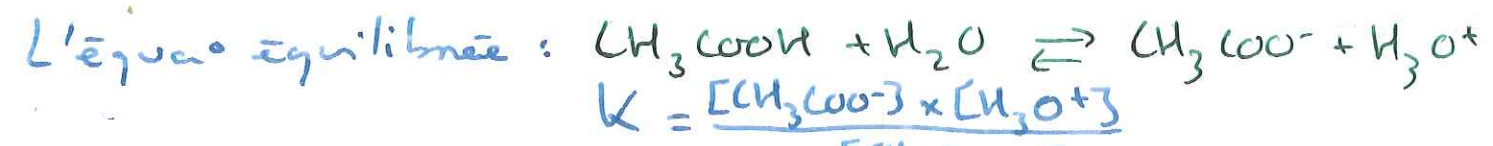
- Une sol^o aqu^e est dite bas^e si elle contient plus de OH⁻ que de H₃O⁺

$[H_3O^+] < (K_e)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow pH > \frac{1}{2} pK_e \Rightarrow pH > 7,0$

$[OH^-] \times [H_3O^+] = pK_e = 10^{-14} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$

$-\log([OH^-]) + pH = pK_e = 14 \rightarrow pH = pK_e - \log([OH^-])$

III - Constⁿ d'acidité



(Généralisation
Avec AH et H₂O)

$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$
 $K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$

↳ sans dimension

CONST^N D'ACIDITÉ du couple AH/A.

Comme pr le produit ionique de l'eau, on a :

$pK_A = -(\log K_A)$

Donc la val^o de la constⁿ d'acidité caractérise un couple A/B.
 pH de sol^o d'acide à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

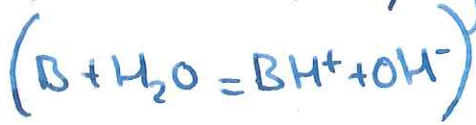
Acide	Ac. Ethanoïque	Ac. benzoïque	Ac. Méthanoïque	Alumone d'Ammonium (NH ₄ Cl)
pH	3,4	3,1	2,9	5,6
K _A	1,75 · 10 ⁻⁵	6,46 · 10 ⁻⁵	1,78 · 10 ⁻⁵	

Base	CH ₃ COO ⁻	C ₆ H ₅ COO ⁻	CH ₃ COO ⁻	NH ₃
pH	8,4	7,9	8,4	10,6
K _A	6,1 · 10 ⁻⁵	16 · 10 ⁻⁴	16 · 10 ⁻⁵	6,3 · 10 ⁻¹⁰
pK _A	4,2	3,80	4,79	9,1

H ₃ O ⁺	8,0 · 10 ⁻⁹	1,26 · 10 ⁻⁸	4,0 · 10 ⁻⁹	2,51 · 10 ⁻¹¹
-------------------------------	------------------------	-------------------------	------------------------	--------------------------

$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$

donc : $K_B = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]}$



Or $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$

Donc : $K_B = \frac{[BH^+] \times K_e}{[B] [H_3O^+]}$

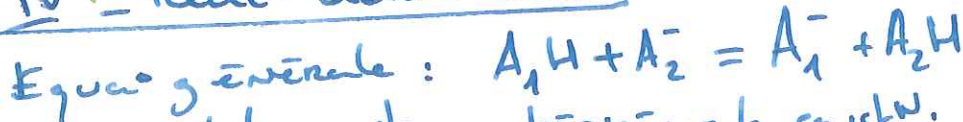
et $\frac{1}{K_A} = \frac{[OH^-]}{[B] [H_3O^+]}$ $\Rightarrow K_B = \frac{K_e}{K_A}$

On a $K_A = \frac{K_e}{K_B}$ or $K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ de $K_A = \frac{K_e [B]}{[BH^+][OH^-]}$

De la nécessité, $[BH^+] = [OH^-]$
 On $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{10^{-pH}} = 10^{pH-14}$ Et $[B] = c_{initiale} - 10^{pH-14}$

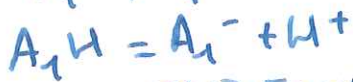
$\Rightarrow K_A = \frac{K_e (c - 10^{pH-14})}{(10^{pH-14})^2}$

IV - Réac° acide-base



Cet équilibre est caractérisé par la constⁿ: $K_R = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]}$

Ms cette équation fait intervenir 2 couples acide/base



$K_{A1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]}$

$K_{A2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$

$K_R = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

Applica° : CH_3COOH / CH_3COO^- (1) et NH_4^+ / NH_3 (2)

$K_{A1} = 10^{-pK_{A1}} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

$K_{A2} = 10^{-pK_{A2}} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

$K_R = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{4,4}$ (favorise l'appari° des produits)

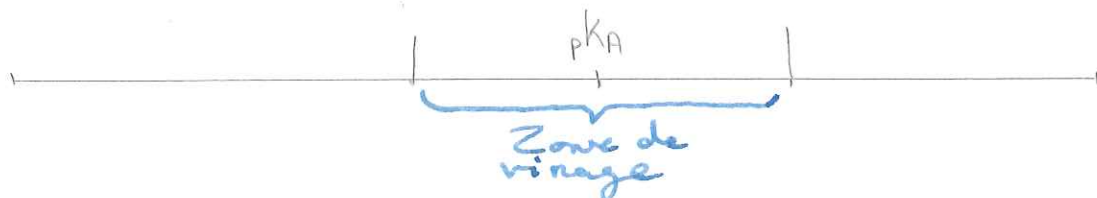
V - Zone de virage d'un indicat° coloré (IC)

Les IC st des acides ou des bases dt les formes acide et base conjuguées ont des teintes ≠. Les IC permettent d'indiquer l'équival° lors d'un dosage acido-basique ou la val° du pH d'une sol°.

Ex: le BBT possède une teinte acide jaune, une teinte basique bleue et prend la colorat° verte ds le cas d'eau fraîche distillée (milieu neutre)

Diagramme de prédomin° d'un IC

Il présente la particularité de posséder une zone de virage, c'est la zone de pH pr laquelle la forme acide, et basique ne peut imposer sa const°.



Quelques IC:

IC	pKa	Zone de virage
Méthylorange	3,4	[3,1; 4,4]
BBT	6,8	[6,0; 7,6]
Phénolphtaléine	9,0	[8,2; 10,0]

Dans une sol^o aque^u contenant le couple AH/A⁻
 on peut écrire: $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

De constante: $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Dans cette express^o, on peut extraire la concentra^o en ion H₃O⁺.

$$[H_3O^+] = K_A \times \frac{[AH]}{[A^-]} \Rightarrow pH = -\log K_A + \left(-\log \frac{[AH]}{[A^-]}\right)$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Raisonnons alors sur l'évo^o du pH par rapport à cet^e du pKa.

+ Si pH = pKa, $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = 0$ car $[A^-] = [AH]$

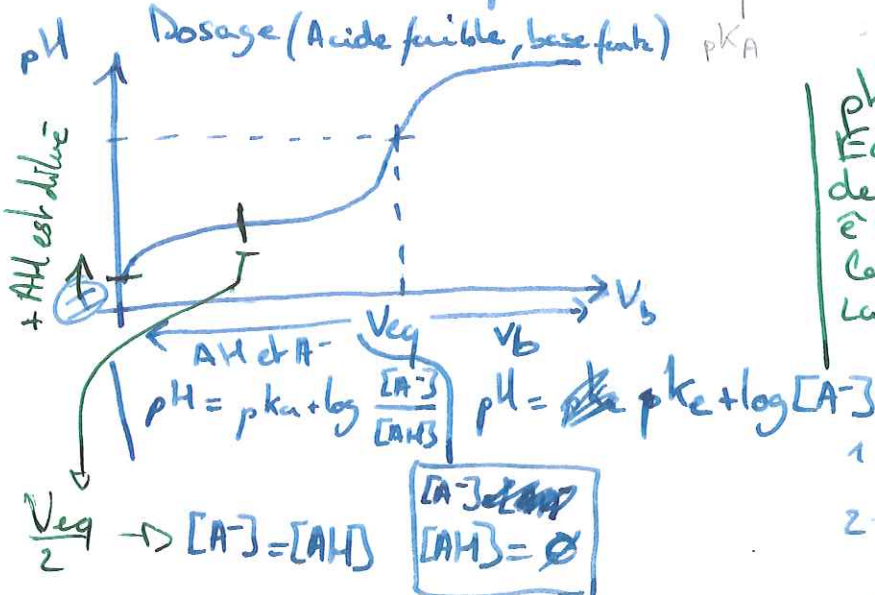
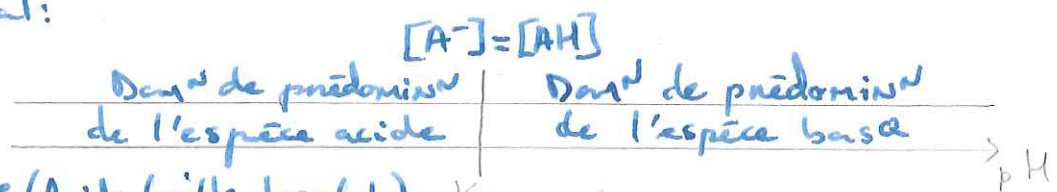
+ Si pH > pKa, $\log \frac{[A^-]}{[AH]} > 0$ et $[A^-] > [AH]$

Si $[B] > [A]$, on dit que l'espèce bas^e est prédomin^{ante}

+ Si pH < pKa, $\log \frac{[A^-]}{[AH]} < 0$ et $[A^-] < [AH]$

Si $[A] > [B]$, on dit que l'espèce acide est prédomin^{ante}

En général:



pH mètre:
 Equat^o de dosage montre un échange de protons de la transfère chim^{ique} peut être suivi

Conductimétrie:
 La compos^{ition} des espèces ion^{iques} change

Déterminer le pH au^{ant} dosage (⊕):
 $AH + H_2O = A^- + H_3O^+ \quad K_A = \frac{y^2}{c-y} \quad | y = [H_3O^+]$

- $D K_A = \frac{y^2}{c-y} \Rightarrow 10^{-pKa} = \frac{(10^{-pH})^2}{c - 10^{-pH}} \Rightarrow 10^{-2pH} = 10^{-pKa} \cdot 10^{-pH} \cdot 10^{pH}$
- Puisq^e $pKa = pCA > 2$, alors: $(CA) \gg y$
 $y^2 = K_A CA \Rightarrow 2 \log y = \log K_A + \log CA$
 $-2 \log y = -\log K_A - \log CA \Rightarrow 2pH = pKa + pCA$
 $pH = \frac{1}{2}(pKa + pCA)$

Evo° spontanée d'un syst^e chim²

I - Critère d'évo° d'un syst^e chim²

Un syst^e chim² évolue spontanément vers son état d'équilibre par une réac° chim² dt le Q_R passe de $Q_{R,i}$ à $Q_{R,f} = Q_{R,eq} = K$



K (const^{te} de réac° associée à l'équa° $aA + bB = cC + dD$)

$$Q_{R,i} = \frac{[C]_i^c \times [D]_i^d}{[A]_i^a \times [B]_i^b}$$

$$K = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

Note: K^{-1} est associée à $cC + dD = aA + bB$

Rmq: Si l'un des termes est H_2O ou $X(s)$ il prend la val^{eur} 1.

$$[X]_i = \frac{n_i}{V_T}$$

Si $Q_{R,i} < K$, le syst^e évolue ds le sens direct c-à-d ds le sens de la consuma° des réactifs (A & B) ou l'↑ des produits (C & D)

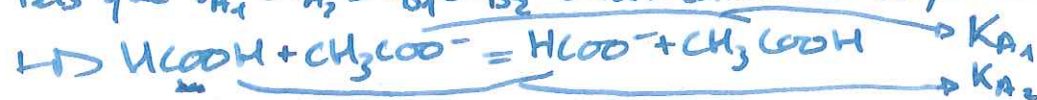
Si $Q_{R,i} > K$, le syst^e évolue ds le sens indirect (S'ens direct)

Si $Q_{R,i} = K$, l'équilibre est réalisé et le syst^e n'évolue pas

II - Observa° de l'évo° d'un syst^e ds le sens direct (acido-bas^e)

[Rappel: Acide formi^{que} = acide méthanoï^{que} = $HCOOH$
Acide acéti^{que} = acide éthanoï^{que} = CH_3COOH]

Soient les volumes: V_{A1} de $HCOOH$, V_{A2} de CH_3COOH , V_{B1} de $HCOO^-$ et V_{B2} de CH_3COO^-
tels que $V_{A1} = V_{A2} = V_{B1} = V_{B2}$ à la m^{ême} concentra° $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (ion méthanoate ion éthanoate)



$$[HCOOH] = \frac{c \times V_{A1}}{V_T} \quad (V_{A1} = V_{A2} = V_{B1} = V_{B2} = 10 \text{ mL}) \Rightarrow Q_{R,i} = 1$$

Etudions le sens d'évo°

$$Q_{R,eq} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A1} - pK_{A2}} = 10^{4,8 - 3,8} = 10$$

$\Rightarrow Q_{R,i} < Q_{R,eq}$, le sens d'évo° est direct

+ Vérifions expérimental^{ement}

$$pH = 4,3 \quad pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \Rightarrow \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 10^{pH - pK_A} = 10^{4,3 - 3,8} = 3,2$$

↳ pr $A^- = HCOO^-$
 $AH = HCOOH$

OR $\frac{[A^-]_i}{[AH]_i} = 1$, dc $\frac{[A^-]}{[AH]} \uparrow$

De m^{ême}, $\frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = 10^{-0,5} = 0,32 \quad \wedge \quad \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = 1$

$\Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \downarrow$

III - Observa° de l'évo° spontanée ds le sens indirect

$$V_{A1} = 20 \text{ mL}, V_{A2} = 20 \text{ mL}, V_{B1} = 10 \text{ mL}, V_{B2} = 20 \text{ mL}$$

$$\text{pH final: } 4,1$$

$$Q_{r,i} = \frac{V_{B1} V_{A2}}{V_{A1} V_{B2}} = 50 \rightarrow Q_{r,i} > K \text{ de le sens d'évo° est indirect}$$

$$\frac{[V_{B1}]_i}{[V_{A1}]_i} = 5 \quad \wedge \quad \frac{[V_{B1}]_{\text{eq}}}{[V_{A1}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = 10^{4,1 - 3,8} = 2,0 \Rightarrow \begin{cases} \text{HCOO}^- \downarrow \\ \text{HCOOH} \uparrow \end{cases}$$

$$\frac{[\text{HCOOH}]_i}{[\text{HCOO}^-]_i} = 0,1 \quad \wedge \quad \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}} = 0,2$$

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}} = 2,0 \times \frac{1}{0,2} = 10$$

Les piles

I - Transfert direct

Le syst^e est composé de $\text{Zn}(s), \text{Cu}(s), \text{Zn}^{2+}(aq), \text{Cu}^{2+}(aq)$



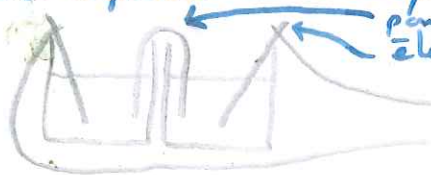
Si $[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Zn}^{2+}]_i = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ alors $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1 \ll K = 1,9 \cdot 10^{32}$

D'après le crit^è d'évo°, le syst^e évolue ds le sens direct



II - Transfert indirect

On sépare les 2 couples \hat{g} à un circuit électro fermé:

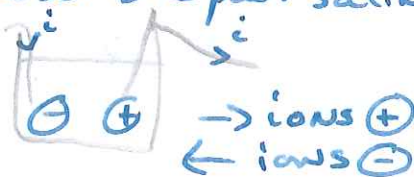


point salin
électrode (plaque de Zn ou de Cu)

Le cour^{ant} circule, il y a de un invt^{er} d'e- ds le circuit ext^érieur.
+ OXYDATION (d'ions ds les sol^u et le part salin.)



Cu capte des e- cédés par Zn (électrode)



+ RÉDUCTION (cathod^e)



Le cour^{ant} est dû à l'évo° spontanée du syst^e



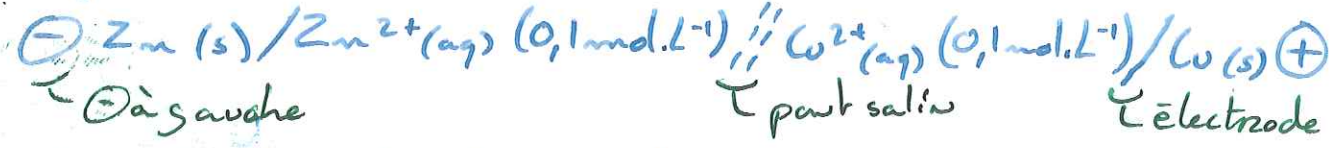
III - Les piles

Une pile Zn/Cu est constituée de 2 1/2-piles formées d'une plaque M plongée ds une solⁿ de M^{n+} reliées entre elles par un pont salin ou joncⁿ électrolyt^q.

Qund les e^- partent de la demi-pile de Zn , le n^{br} de charges \oplus portées par les cathions y arrivent aussi par le pont salin.

La pile ainsi formée est un générat^r, le cour^{ant} circule de l'électrode \oplus vers l'électrode \ominus par une circulaⁿ d' e^- ds le circuit extérie^{ur}, ms de l'électrode \ominus vers \oplus par un déplac^{em}ent d'ions à l'intérie^{ur} (Δ : $\ominus \rightarrow \oplus$ en solⁿ).

→ Représentaⁿ



IV - Caractérist^q d'une pile

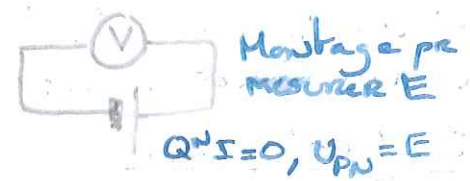
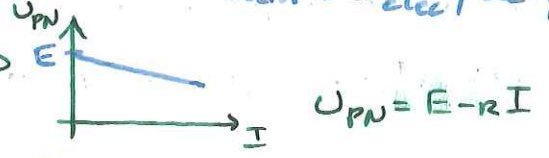
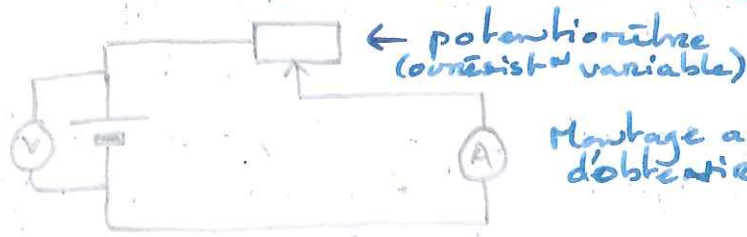
1. Polarité

c'est le critère d'évoⁿ du syst^{ème} qui informe sur le sens de déplac^{em}ent des e^-



2. Tension aux bornes de la pile

La pile est un générat^r électrochim^{iq} (convertit $E_{chim} \rightarrow E_{elec}$) de force électro-motrice (f.e.m) $E = (V_p - V_m)_{I=0}$



3. Energie de la pile

L'énergie délivrée :

$W = U_{PN} I \Delta t$

$W = (E - rI) I \Delta t$

$W = E I \Delta t - r I^2 \Delta t$

→ Energie dissipée à l'intérie^{ur} de la pile par effet Joule
résist^{ance} interne

→ Energie totale fournie par la pile

V - Qté d'électricité fournie par une pile

1. Pile usée

Au cours de l'évoⁿ spontanée de la pile, le Q_r varie de $Q_{r,i}$ à $Q_{r,eq} = Q_{r,f} = K$. A partir de ce mont^{ant} ($Q_r = K$), le syst^{ème} n'évolue plus : la pile est usée.

2. Défⁿ

La qté d'électricité fournie par la pile se note

$Q = I \Delta t$

(C) (A) (s)

Charge qui s'est déplacée pdt Δt

↳ correspond à $n e^-$ déplacés

Charge totale \rightarrow Charge élémentaire \rightarrow Charge d'une mole de e^-

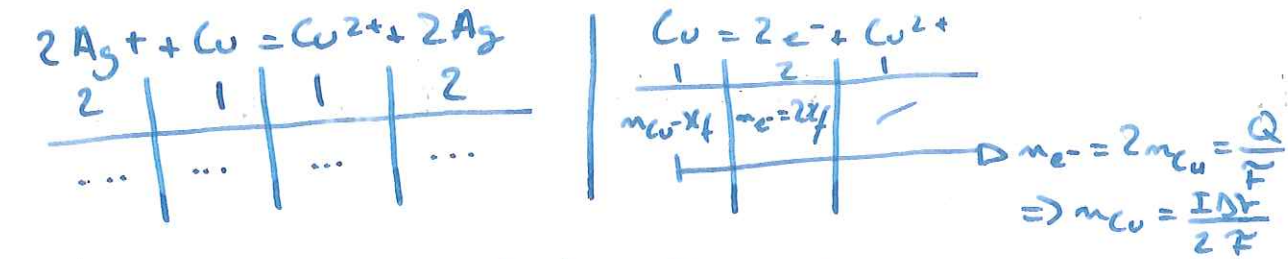
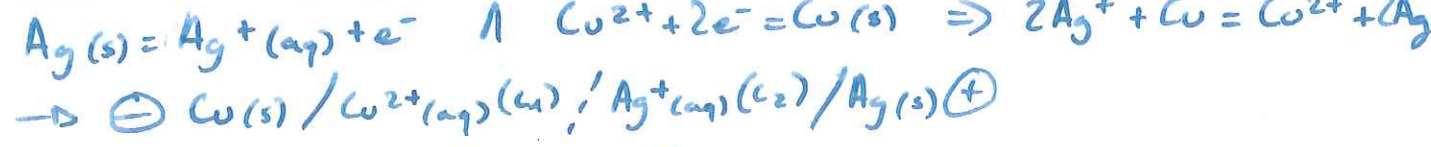
$$n e^- = \frac{Q}{N_A \times e^-} \rightarrow \text{Charge d'une mole de } e^-: F = N_A \times e^- = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\leftarrow 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Def°: Capacité d'une pile

Qté max d'électricité qui correspond à l'avancée x_f par leg^t $Q_R = Q_{R,eq} = k$.

3 - Bilan de matière et qté d'électricité



Electrolyse: Transforma° chim^q forcées

I - ≠ entre transforma° spontanée \wedge forcée

1 - Evo° spontanée

Etat initial hors équilibre \Rightarrow evo° vers l'équilibre.
 Q_R varie de $Q_{R,i}$ à $Q_{R,f} = Q_{R,eq} = k$.

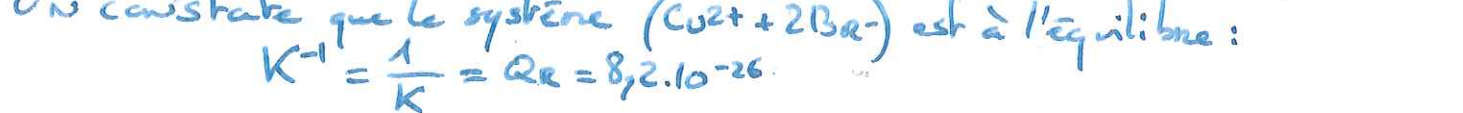


Si $[Cu^{2+}] = [Br^-] = 0$, alors $Q_{R,i} = 0$ (or $k = 1,2 \cdot 10^{25}$) \rightarrow de le syst^e évolue ds le sens direct correspond^t à $\nearrow Q_R$ jusqu'à sa val^e k si on le laisse évolue jusqu'à l'équilibre.

2 - Evo° forcée

On impose une E afin de f^r sortir le syst^e de son état d'équilibre.

Q_R varie de $Q_{R,i}$ à $Q_{R,f}$ qui s'écarte de k ($Q_{R,f} \neq k$)



On constate que le système $(Cu^{2+} + 2Br^-)$ est à l'équilibre:

$$K^{-1} = \frac{1}{K} = Q_R = 8,2 \cdot 10^{-26}$$

Par contre, le syst^e évolue lorsqu'un cour^{ant} passe: prod° de $Cu(s)$ et de $Br_2(aq)$.

Or $Q_R = \frac{[Br_2]_i}{[Cu^{2+}]_i [Br^-]_i^2}$ de la $\nearrow Br_2$ correspond à l' $\nearrow Q_R$ qui s'écarte de k .

II - Electrolyse

1 - L'electrolyse

L'electrolyse est une transforma° chim^q due à la circula° d'un cour^{ant} continu.

Les 2 électrodes plongées dans une sol^o ioniq^e imposée par un générateur, et provoquent l'évo^o forcée du syst^e chimiq^e. L'électrolyse est constituée de 2 électrodes plongées dans une sol^o ioniq^e reliées à un générateur de tension continue.

1. Fonction de l'électrolyse

Le courant est dû au déplacement des e^- dans le fil et les électrodes (sens de I, sens des e^-) et au déplacement des ions dans la sol^o ioniq^e (sens de I = sens des cations / sens des anions).

ANions(-) → pôle (+) : Anode / Cations(+) → pôle (-) : Cathode

Réac^o de réduction des Cations ($Cu^{2+} + 2e^- = Cu$) se fait à la Cathode

oxydation des Anions ($2Br^- = Br_2 + 2e^-$) se fait à l'Anode

3. Pile et électrolyse

Q_e se rapproche spontanément de K de la pile



Q_e s'éloigne de K (imposée par l'électrolyse)

Un syst^e chimiq^e peut être forcé en pile ou en électrolyse

L'électrolyse correspond à l'évo^o forcée du syst^e ds lequel Q_e s'écarte de K. Elle permet de recharger les accumulateurs et les batteries. Le forcé en pile correspond à l'évo^o spontanée ds lequel Q_e se rapproche de K. Les réac^o qui se produisent aux électrodes sont alors inversées.

Pile : pôle (+) = réduction de l'oxyd^o, pôle (-) = oxyd^o du réduct^o

Electrolyse : pôle (+) = oxyd^o du réduct^o, pôle (-) = réduction de l'oxyd^o

Le tabl^x d'avancement fait le lien entre la qté d'électricité et le bilan de matière.

$$Q = I_0 \times \Delta t \rightarrow n_{e^-} = \frac{Q}{F}$$

III - Exemples d'électrolyse et intérêt

1. Electrolyse de l'acide sulfurique

C'est l'analyse des produits formés qui détermine les réac^o :

→ Il peut se produire 3 réac^o à l'Anode et 3 à la Cathode

→ Q_e au constant : Anode : $H_2O = \frac{1}{2} O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$

Cathode : $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$

Bilan : $H_2O = \frac{1}{2} O_2(g) + H_2(g)$

2. Intérêt de l'électrolyse

→ Prod^o industriel de produits chimiq^e de base ($H_2, Cl_2, Na^+ + HO^-$)

→ Purific^o des mét^x (consomm^o des impuretés, dépôt de métal pur)

→ Recharge des accumulateurs

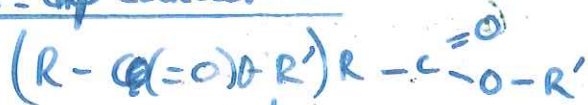
→ Dépôt protect^o à la surface des mét^x

Esterification - Hydrolyse

Intro: L'étude de ces réac° nous donne les moyens de comprendre comment contrôler une réac° à l'équilibre (→ ou ← vit)

I - L'ester

1. Grp caractèr



2. Nomenclature

Un ester est le produit de la réac° entre un acide carboxylique et un alcool on retrouve de ds l'ester un grp de l'acide et un grp de l'alcool.

Sel d'acide carboxylique + Alcool → alkanoate d'alkyle
ethanoate + ion +

3. Propriétés

Les esters aux CNP: volatiles, très peu solubles, odorants

II Réac° esterification/hydrolyse

+ Esterification → forma° d'un ester. On peut faire réagir un acide carboxylique sur un alcool:



+ Hydrolyse → sur un ester, conduit à la forma° d'un ac. carb + alcool

+ Les 2 transfos chim° se produisent simultanément

+ Propriétés: - Unitaires (par leur réac° inverse)
- lente
- atherm° (pas besoin d'abord de chaleur)

+ Méthodes de suivi: - dosages à \neq dates t (de l'acide)



FI	n_0	n_0	0	0
EF	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

Par dosage acido basique on détermine x à t.
Réac° équilibré: $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\gamma = \frac{2}{3}$
Mélange

+ Suivi cinétique: A l'équilibre: hydrolyse et esterification se produisent à la même vit.

+ Quotient de réact: $K = \frac{[R-COOR'] [H_2O]}{[R-COOH] [R'-OH]}$
-> $K_{eq} = K = \frac{[R-COOR'] [H_2O]}{[R-COOH] [R'-OH]}$

⚠ Eau prend une place ⚠ -> Elle n'est pas considérée comme un solvant

+ Certs fact° peuvent modifier le systè:

-> Température: - sur γ : \emptyset influent

- sur vit: $\uparrow T \Rightarrow \uparrow$ vit

-> Catalyse (espè chimie permet d'augmenter vit réac°, ne participe pas ds le bilan)

+ H_3O^+ catalysent l'esterification + hydrolyse
-> état d'équilibre atteint + vite

+ Influn de la compos° initiale:

-> sur γ :

n_{acide}	1	2	1	2	5
n_{alcool}	5	2	1	1	1
$\gamma \times 100$	95%	84%	66%	84%	95%

Si l'acide change, les n sont affectés

Note Esterification/Hydrolyse

-> $\emptyset K(T)$

=> K const° (ne dépend pas de T)

-> Acide sulfurique

-> Pr les alcools prim° (stérique, effet inductif donné)

+ Plus la grè de matiè d'un des réactifs est, + le $\gamma \uparrow$ (de même l'hydrolyse)

+ Rendement = grè d'ester formée
grè de matiè d'ester que l'on obtiendrait si la transf° est totale (note $\eta = \gamma_f$)

-> Pr le CNP on peut travailler ac l'un des réactifs en excès.
+ Influn de la nature des réactifs: alcool I^o → 67%, II^o → 50%, III^o → 5%.

IV - Contrôle des réac° d'estérification et d'hydrolyse

1 - Contrôle de la vit

Fact° cinét°: - Température (ne change pas l'état final: K ne dépend pas de T)
 - Catalys° (H₃O⁺)

Afin d'effectuer un dosage de l'acide rest° ds le milie° on peut effectuer une mesure ~~sur~~

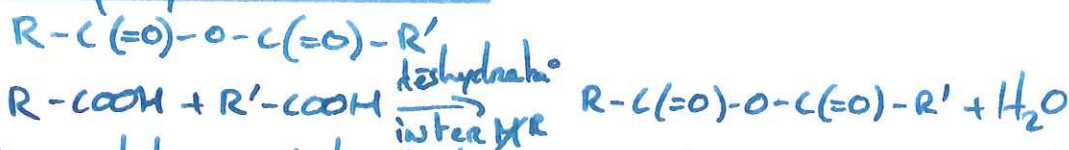
2 - Contrôle de η

→ Si on ajoute Acides Alcool: $K = \frac{[R'-COOR][H_2O]}{[R-OH][R'-COOH]} \downarrow \Rightarrow Q_R < K$
 (sens direct)
 → Eliminer un produit lors de sa formation → chauffage à distilla° fracc°
 → deshydrat°

Contrôle de l'évo° d'un syst° chimiq° par ajout d'un réactif

Intro ON va voir comment la réac° d'estérification, au préalable limitée par l'hydrolyse, en changeant l'acide pour carboxyle de façon à ne pas produire d'eau. De r°, hydrolyse on remplace l'eau par un réactif HO⁻ afin de ne plus produire un ac carboxy vs sa base conjuguée l'ion carboxylate

I - Anhydride d'acide



Nomenclature: Anhydride -oïque V-oïque -oïque (alphabét°)

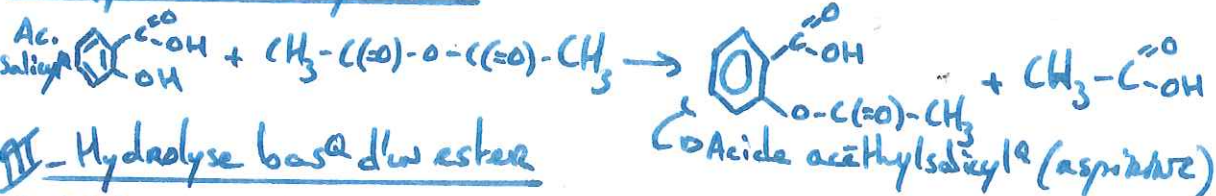
Propriétés: st + réactifs, en particulier: hydrolyse

II - Estérification en prés° d'un anhydride d'acide

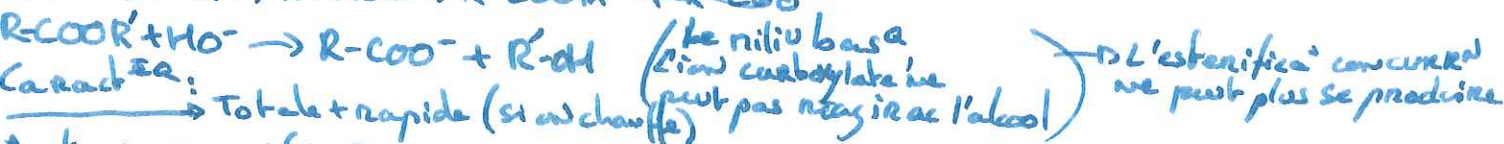
1 - Equa°



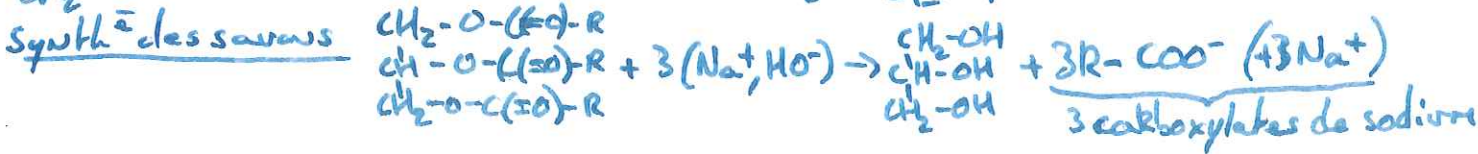
2 - Applica° à l'aspirine



III - Hydrolyse basiq° d'un estere



Applica°: saponifica°



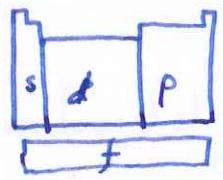
Chimie

La classifica. périod.

- 1 -> élément chimique : - Taille: $10^{-10} m$ (Ångström)
 - $e = 1,6022 \times 10^{-19} C$
 - $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} kg$, $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} kg$, $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} kg$
 - $m_n = 1840 m_e$
- 2 -> Unités fondamentales : - rôle : nbr d'atomes de $^{12}_6C$ de carbone 12 (unit. nat. intern.)
 - $u = \frac{m^{12}_C}{N_A}$ ($m^{12}_C = \frac{12 \cdot 10^{-27}}{N_A} = 1,6606 \cdot 10^{-27}$)
- 3 -> Classifica. : - Histoire = Antiquité 10 et
 Moyen Âge 20 et
 Mendeleïev 60 et

Ha Ha Lili Baïse Bieau Chez Notre Ovide Ferdinand Nestor Narcisse Mauge
 Alignement Six Pores Sur le Clair Argent Koplav Capitaine Scandinave Tira Sa
 Verge Crasseuse et Minuscule et Ferris le Com de Nicobse atle Cul de Zénobie
 Guardant Généreusement l'Aspernabique Senave d'iv Bruv Kronatigue⁷

- n colonne = n prop. p-x
- structure en blocs
 1^{er} col: mét. alcalins
 2^{es} col: alcalino-terreux
 bloc d: mét. de transi.



- 18^{es} col: gaz rares
- 17^{es} col: halogènes → liquide rouge (I₂) → solide blanc (Cl₂)
- 16^{es} col: chalcogènes (F₂, Cl₂, Br₂, I₂)

IV Vitesse de réac.

1 -> Syst.é Chim. : ensemble de corps inclus ds un certain dom. de l'espace
 il est délimité par une surface S



- + Σ X S: N. liu extérieu
- + Σ isolé: Ø d'échanges ac extérieu
- + Σ fermé: Ø d'échanges de mati.é
- + Σ ouvert: Echanges de mati.é

Notes

Evolu. de qqes propriétés atom.

1 -> E de 1^{er} ionisa.
 + E d'un atome X est l'E minimale nécess. pour arracher un e⁻ à l'atome gaz.
 qui est ds son état fondam.é
 $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$ (E_i)

2 -> Affinité électron. (A_e ou E_{ae})
 + c'est l'E nécess. pour arracher un e⁻ à l'anion X⁻ gaz. isolé ds son état fondam.é
 $X^-(g) \rightarrow X(g) + e^-$ (A_e)

3 -> Electronegativité X
 + Grad. relative qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer des e⁻ vers lui.

Un Σ φ X contient un certain nbr de constitu. caractérisés par leur nature chim. et leur phase.
 Il peut subir des transfo. φ et X

2 -> Param.é descriptifs
 Un Σ φ X est décrit par des variables d'états: intensives N extensives

- Intensif: P (en Pa), T (en K ou °C)
- Extensif f (dépend de la qté de mati.é): m, V, n
- Ex: e, c, ...

* + Echelle de Mulliken
 χ (électronégativité) = $k \frac{(E_i + A_e)}{2}$

sert à dimensionner l'expression

χ : grad⁰ sans div^{no}
 $k = 1 \text{ eV}^{-1}$ $V k = 0,317 \text{ eV}^{-1}$
 ↳ pr cent^{no} ps de correspond^{no}
 entre échelle (ex: Pauling)

On y adjoit des variables qui précisent la composition du Σ .
 Selon la phase étudiée, on utilise 4 types de variables

► Phase gaz^u

→ x_i = titre mol^R

$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ \vee $x_i = \frac{m_i}{m_g}$
 i ← constit^{no} gaz^u

Ex: 1 mol d'air: 20% O₂ & 80% N₂

$x_{O_2} = \frac{0,20}{1} = 20\%$
 $x_{N_2} = \frac{0,80}{1} = 80\%$

Rmq $\sum_i x_i = 1$

► Phase liquide

→ w_i = titre masse
 $w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_i}{m_g}$

Ex: $M_{air} = 0,20 M_{O_2} + 0,80 M_{N_2} = 29 \text{ g}$

$w_{O_2} = \frac{0,20 \times 32}{29} \rightarrow w_{O_2} = 22\%$
 $w_{N_2} = 78\%$

→ C_i = concentra^o

$C_i = \frac{n_i}{V_g}$ ← volume de phase gaz^u

Ex: $C_{O_2} = \frac{0,20}{V_{mole}}$

à $T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$V_g = 22,4 \text{ L} \Rightarrow C_{O_2} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 à la temp. T

→ p_i = pression partielle en i
 = pression du gaz i seul ds le volume V_g à la temp. T
 = $x_i P$, d'où $\sum p_i = P$

Si phase gaz^u = gaz parfait:

$\frac{P V_g}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} = \frac{n_g}{\text{mol}} \frac{R T}{\text{K}}$

cte des gaz parfait
 $R = 8,314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On a $p_i V_g = n_i R T$, d'où $\frac{p_i}{P} = x_i$

► Phase liquide

→ C_i (mol \cdot L⁻¹), X_i (kg \cdot L⁻¹)

► Phase solide

→ w_i = titre masse

Rmq: d = densité

gaz $d = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{air}}$, liquide/solide $d = \frac{M_{gaz}}{M_{air}}$

liquide/solide $\rightarrow d = \frac{\rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}{\rho_{eau}}$

1 kg L⁻¹
 10^3 g L^{-1}
 10^3 kg m^{-3}
 10^6 g m^{-3}

3 → Bilan de matière

Le $\sum \psi X$ est fermé.

+ Coef stœchiométr^o algèbre

Ex: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

V_i = coef stœ. algèbre

$V_i > 0 \Rightarrow i$ est un produit

$V_i < 0 \Rightarrow i$ est un réactif

$V_{N_2} = -1$
 $V_{H_2} = -3$
 $V_{NH_3} = +2$

Généralisa^o: $a_1 A_1 + a_2 A_2 \dots = a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2 + \dots$ $\sum_i a_i A_i = \sum_j a'_j A'_j$

$V_i = -a_i$ (réactifs) $\rightarrow V_j = +a'_j$ (produits)

$0 = \sum_i -a_i A_i + \sum_j a'_j A'_j$

+ Bilan et proportion

TE	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$		
NS	1	3	2
EI	2	5	2
E(H)	1	5-3=2	2+2=4

Véqua chimie l'équa bilan établie une proportion entre les qtes de matière
 $\Delta n_{H_2} = -1, \frac{\Delta n_{H_2}}{3} = \frac{\Delta n_{N_2}}{1} \Rightarrow \Delta n_{H_2} = -3 \text{ mol}$

Équa bilan : $a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots = a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2 + \dots$

v_i = coef. stœchiométrique algébrique

$v_i = a_i$ pour les produits, $v_i = -a_i$ pour les réactifs

$A_i \neq 0$, on note n_{i0} , à $t_0, n_i(t)$

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \frac{\Delta n_j}{v_j} \quad \forall i, j \quad / \quad \frac{n_i(t) - n_{i0}}{v_i} = \frac{n_j(t) - n_{j0}}{v_j}$$

→ Avancer d'une réaction

V réac° chimie, on définit l'avancement ξ de la réac° pdt dt par
 Si $d\xi > 0$, dn_i / v_i ont le même signe, la réac° se déroule ds le sens direct s'indirect ($d\xi < 0$)

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$$

Expression de $\xi(t)$

Par déf° $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \Rightarrow \int_0^t \frac{d\xi}{dt} dt = \frac{1}{v_i} \int_0^t \frac{dn_i}{dt} dt$

$$\xi(t) - \xi(0) = \frac{1}{v_i} (n_i(t) - n_{i0})$$

En choisissant $\xi(0) = 0$

$$\xi(t) = \frac{1}{v_i} (n_i(t) - n_{i0})$$

$$\text{ou } n_i(t) = n_{i0} + v_i \xi(t)$$

+ Valeur limites de ξ

On choisit $\xi(0) = 0$

Réactif limitant → impose ξ_{max}

+ Pour la réac° directe: $d\xi \geq 0$ s'indirecte: $d\xi < 0$

II - Vitesse d'une réaction chimie

1 -> St une réac° d'équa bilan $a_1 A_1 + a_2 A_2 \rightarrow a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2$

V = volume du syst° étudié

+ Vitesse de forma° d'un produit A'_i

$$v_{A'_i} = \frac{1}{V} \frac{dn_{A'_i}}{dt} \quad \text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Vitesse de dispari° d'un réactif A_i

$$v_{A_i} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$$

+ Cas particuliers

+ Si $V = \text{cste}$ (évolu° isochore) alors $v_{A'_i} = \frac{d(n_{A'_i}/V)}{dt} \wedge v_{A_i} = -\frac{d(n_{A_i}/V)}{dt}$

+ Si $V = \text{cste} \wedge \Sigma \text{ homog}^\ddagger$ alors $v_{A'_i} = \frac{d[A'_i]}{dt} \wedge v_{A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt}$

+ En phase gaz° isochore + homogène :

$$[A'_i] = \frac{n_{A'_i}}{V} = \frac{p_{A'_i}}{RT} \Rightarrow v_{A'_i} = \frac{1}{RT} \frac{dp_{A'_i}}{dt} \quad (\text{de m}, v_{A_i} = -\frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt})$$

2 -> Vitesse globale de réac°

St $a_1 A_1 + a_2 A_2 \rightarrow a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2$ | $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ (V = volume du syst°)
 ξ = avancement

on a $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \Rightarrow v_g = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{dn_i}{dt}$

Ainsi, pour produit A_i' : $v_g = \frac{1}{\nu_i} v_{A_i}'$

$v_{A_i}' = \nu_i v_g$

pour réactif A_i : $v_g = -\frac{1}{\nu_i} v_{A_i}$

$v_{A_i} = -\nu_i v_g$

$v_{A_i} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = -\nu_i v_g = +a_i v_g$

Rmq La vit. globale dépend des ν_i , i.e. de l'écriture de l'équation bilan

+ la vit. globale va dépendre de \neq param^{rs} : la T° , les qté de mati^{re} (concentra^{tion})...
 ↳ cat, sens

Influ^{ence} des vit. de réac^{tion}

↳ Fact^{eurs} cinéti^{ques}

On étudie un syst^{ème} fermé, homog^{ène} et isochore - On considère $T = \text{cste}$ -

1 -> ordre d'une réac^{tion} : on considère : $a_1 A_1 + a_2 A_2 \dots \rightarrow a_1' A_1' + a_2' A_2' \dots$

l'expéri^{ence} montre que l'on peut écrire v_g , dans un cert^{ain} nbr de cas, sous la forme :

$v_i = k \prod_{i=1}^m [A_i]^{p_i}$ / $\left. \begin{array}{l} A_i = \text{réactif} \\ k = \text{cste de vit.} \\ p_i = \text{ordre partiel} \\ \text{par rap. à } A_i \end{array} \right\} \sum_{i=1}^m p_i = \text{ordre global de la réac}^\circ$

Si v se met sous la forme précéd^{ente}, on dit que la réac^{tion} à un ordre

Rmq : les ordres partiels st a priori quelconques, entiers ou non



$v = k [NO]^2 [H_2]$ cette réac^{tion} admet un ordre : $p = 3$



$v = k [CO] [Cl_2]^{3/2}$ $p = \frac{5}{2}$



$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{k'[Br_2] + k''[HBr]}$

cette réac^{tion} n'admet pas d'ordre cour^{ant}

Au début de la réac^{tion}, si $[HBr] \ll [Br_2]$

$\rightarrow v_i = \frac{k}{k'} [H_2] [Br_2]^{3/2}$ ↳ un ordre initial

Rmq $v_i = k \prod_{i=1}^m [A_i]^{p_i}$
 mol.^l.s⁻¹ (mol.l⁻¹)^p mol^{1-p}.l^{p-1}.s⁻¹

2 -> Dégénérescence de l'ordre -

St $a_1 A_1 + a_2 A_2 \dots \rightarrow a_1' A_1' \dots$ qui possède un ordre

v est de la forme : $v = k [A_1]^{p_1} [A_2]^{p_2} \dots$

Si ts les réactifs sauf un st en gr^{and} excès

Ex : si $[A_1]_0 \ll [A_i]_0$ ($\forall i \in [2, m]$)

A t : $[A_i] = \frac{a_i}{a_1} [A_1]_0 - a_i \frac{\xi(t)}{\nu_1}$ ac $\xi(t) \in [0, \nu_1 \frac{[A_1]_0}{a_1}]$

$[A_i](t) = [A_i]_0 - a_i \frac{\xi(t)}{\nu_1}$

Pr $i \neq 1$, $\frac{a_i \xi(t)}{\nu_1} \ll \frac{a_i}{a_1} [A_1]_0 \ll [A_i]_0$

On peut considérer que pr $i \neq 1$, $[A_i](t) = [A_i]_0$

$v = k \prod_{i=2}^m [A_i]_0^{p_i} [A_1]^{p_1} = k' [A_1]^{p_1}$

La réac^{tion} est d'ordre apparent p_1 et non $\sum_{i=1}^m p_i = p$ => On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre

IV - Influence de la T°

1 -> Constante expérimentale v est sensible à la T° -> Si la réaction a un ordre $v = k \prod_{i=1}^n [A_i]^{p_i} \rightarrow k(T)$

2 -> Loi d'Arrhenius: $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Selon des résultats expérimentaux (1889), k peut s'écrire sous la forme
 A = facteur d'Arrhenius, E_a = énergie d'activation de la réaction [J.mol⁻¹],
 R = constante des gaz parfaits, T = température en K -
 E_a représente l'énergie minimale des réactifs pour que la réaction ait lieu -
 Vrai sur un intervalle de T restreint (il faut que E_a = cste)

$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$
 Si l'on trace $\ln k$ en f° de $\frac{1}{T}$ on doit obtenir une droite. Alors la cinétique suit la loi d'Arrhenius.

Cinétique Formelle

But -> déterminer l'expression des concentra° en f° de t [A_i] = f(t)
 -> l'ordre ou cste de réaction

Ds ts le chapitre: Σ φ X fermé, isochore, homogène

1 - Réactions simples possédant un ordre

1 - Réaction d'ordre 0

St la réaction a A -> produits (ordre 0)

Loi cinétique

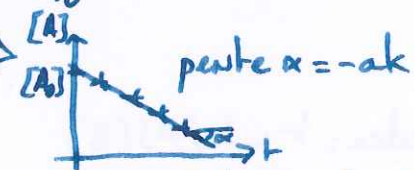
Par déf°: $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

Elle possède un ordre $\Rightarrow v = k[A]^0 = k$
 La vit. de réaction est une cste

On a dc: $\frac{d[A]}{dt} = -ka \rightarrow [A](t) = -kat + cste$
 avec à t=0, $[A](0) = [A]_0 = cste$

$$\int_{[A](t)}^{[A]_0} d[A] = -ka \int_0^t dt \rightarrow [A](t) - [A]_0 = -kat \iff [A](t) = [A]_0 - kat$$

Vérification graphique



- Tps de 1/2 réaction: tps pour lequel la 1/2 du réactif initial a été consommé

$T_{1/2}$ est tel que $[A](T_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$ or $[A](T_{1/2}) = [A]_0 - ak T_{1/2}$

$\Rightarrow T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$ $T_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$

2 - Réaction d'ordre 1

St l'éq. bilan: aA -> produits

Loi cinétique

Par déf°: $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

Elle possède un ordre $\Rightarrow v = k[A]^1$

On a dc: $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$

$\frac{d[A]}{dt} + ka[A] = 0 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -ka dt \rightarrow \int_{[A]}^{\frac{[A](t)}{[A]_0}} \frac{d[A]}{[A]} = -ka \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{[A](t)}{[A]_0} = -kat$
 $\rightarrow [A](t) = [A]_0 e^{-kat}$

Vérification graphique

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \checkmark \text{ D}$$



- Tps de 1/2 réac°:

$$T_{1/2} \text{ est tel que } [A](T_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \text{ or } [A](T_{1/2}) = [A]_0 e^{-kaT_{1/2}}$$

$$\text{St } \frac{1}{2} = e^{-kaT_{1/2}} \Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{ka}$$

) $\rightarrow T_{1/2}$ ne dépend pas de la ~~température~~ concentration initiale : Propriété caractéristique d'une réac° du 1^{er} ordre Δ

3. \rightarrow Réac° d'ordre 2

3.1 \rightarrow Ordre 2 par rap à A

aA \rightarrow produits

Par déf°: $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$

Elle est d'ordre 2: $v = [A]^2$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = ka dt$$

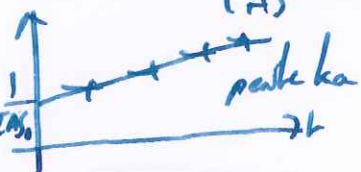
$$\rightarrow \frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kat$$

$$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + ka[A]_0 t}$$

Vérifier l'homogénéité bla...

Vérification graphique

On trace $\frac{1}{[A]} = f(t)$



- Tps de 1/2 réac°

$$[A](T_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} \text{ or } \frac{1}{[A](T_{1/2})} - \frac{1}{[A]_0} = kaT_{1/2}$$

$$\text{d'où } T_{1/2} = \frac{1}{ka[A]_0} \quad \left| \quad T_{1/2} \text{ est inversement proportionel à } [A]_0 \right.$$

3.2 \rightarrow Réac° d'ordre 1 par rap à A et à B

- Equa° bilan

aA + bB \rightarrow produits

La cinétique
Déf°: $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$ et $v = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$ Ordre: $v = k[A][B]$

On peut travailler ac [A] ou [B] ou x

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \left([B]_0 - \frac{b}{a} ([A]_0 - [A]) \right)$$

$$\text{ou } -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k \left([A]_0 - \frac{a}{b} ([B]_0 - [B]) \right) [B]$$

$$\text{ou } \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)$$

On s'intéresse à x(t)

- Séparat° des variables

$$\frac{dx}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} = k dt$$

On effectue une décomposi°: $\frac{1}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} = \frac{\alpha}{[A]_0 - ax} + \frac{\beta}{[B]_0 - bx}$

On veut $1 = \alpha [B]_0 + \beta [A]_0 - \alpha bx - \beta ax \quad \forall x$

$$\begin{cases} \alpha [B]_0 + \beta [A]_0 = 1 \\ -\alpha b - \beta a = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \beta = -\alpha \frac{b}{a} \\ \alpha ([B]_0 - \frac{b}{a} [A]_0) = 1 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{a}{a[B]_0 - b[A]_0} \text{ et } \beta = \frac{-b}{a[B]_0 - b[A]_0} \end{cases}$$

Rang I faut $a[B]_0 - b[A]_0 \neq 0$
 Si $\frac{[B]_0}{b} \neq \frac{[A]_0}{a}$

Il ne faut pas avoir un mélange stoechiométrique

Si on a: $\frac{[B]}{b} = \frac{[A]}{a}$, $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \neq k \frac{b}{a} [A]^2$

On a dc $\int_0^x \frac{-a dx}{[A]_0 - ax} - \int_0^x \frac{b dx}{[B]_0 - bx} = \int_0^x (a[B]_0 - b[A]_0) k dt$

$\ln f_1 = \ln f_2 = \ln \frac{f_1}{f_2}$

$\ln \left(\frac{[A]_0 - ax}{[A]_0} \right) + \ln \left(\frac{[B]_0 - bx}{[B]_0} \right) = a[B]_0 - b[A]_0 kt$

$\ln \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \cdot \frac{[B]_0 - bx}{[A]_0 - ax} \right) = k(a[B]_0 - b[A]_0)t$

$\frac{[B]_0 - bx}{[A]_0 - ax} = \frac{[B]_0}{[A]_0} e^{k(a[B]_0 - b[A]_0)t}$

Vérification graph² → on trace $\ln \left(\frac{[B]_0 - bx}{[A]_0 - ax} \right)$ en f^o de t

Tps de 1/2 réac^o → Choix A est le réactif limitant

$\frac{[A]_0}{a} < \frac{[B]_0}{b}$

$T_{1/2}$ est tq $[A]_{T_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - ax$

$T_{1/2} k (a[B]_0 - b[A]_0) = \ln \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \cdot \frac{[B]_0 - b - \frac{[A]_0}{2a}}{[A]_0/2} \right)$

$T_{1/2} = \frac{1}{k(a[B]_0 - b[A]_0)} \cdot \ln \frac{2[B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0}{[B]_0} \cdot \frac{[A]_0/2}{[A]_0}$

$= \frac{1}{k(a[B]_0 - b[A]_0)} \cdot \ln \left(2 - \frac{b}{a} \cdot \frac{[A]_0}{[B]_0} \right)$

II - Réac^o complexes

↳ Cas de 2 réac^o en //



$v_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt} = \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_{\text{par la 1^o réac^o}} + \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_{\text{par la 2^o réac^o}}$
 $= v_1 + v_2$

On a ainsi: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] + k_2 [A] \Rightarrow (k_1 + k_2) [A] + \frac{d[A]}{dt} = 0$

$[A](t) = \alpha e^{-(k_1 + k_2)t}$ ac $[A](0) = [A]_0 = \alpha$

$\Rightarrow [A](t) = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$

D'autre part, $v_{f,A} = \frac{d[B]}{dt} = v_1$, d'où $\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$

$[B](t) = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$ - On prend $[B]_0 = [C]_0 = 0$

De m, $[C](t) = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$

$\forall t, \frac{[B](t)}{[C](t)} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow [B]_0 = \frac{k_1}{k_2} [A]_0$

et $[C]_0 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0$

