

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
<p>Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.</p> <p>Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.</p> <p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.</p>	<p>Relier la vitesse de réaction, dans le cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> <p>Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée.</p> <p>Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.</p>	<p>On note la réaction : $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 = \mu_1 P_1 + \mu_2 P_2$.</p> <p>Définir :</p> <ul style="list-style-type: none"> — la vitesse de consommation du réactif R_1 $v_{\text{cons}} = -\frac{d[R_1]}{dt}$ <ul style="list-style-type: none"> — la vitesse d'apparition du produit P_1 $v_{\text{app}} = \frac{d[P_1]}{dt}$ <ul style="list-style-type: none"> — la vitesse de réaction $v = -\frac{1}{\nu_1} \frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{d[R_2]}{dt} = \frac{1}{\mu_1} \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{1}{\mu_2} \frac{d[P_2]}{dt}$ <p>Définir une réaction avec ordre.</p> <p>La réaction admet un ordre si la vitesse de la réaction se met sous la forme</p> $v = k \prod_i [R_i]^{\alpha_i}$ <p>où k et les α_i ne dépendent ni du temps ni des concentrations.</p> <ul style="list-style-type: none"> — k est la <u>constante de vitesse</u> ou constante cinétique ($k > 0$) dont l'unité dépend de l'ordre global — α_i est l'<u>ordre partiel</u> par rapport au réactif R_i ($\alpha_i \in \mathbb{R}$) — $\sum_i \alpha_i$ est l'<u>ordre global</u> <p>Proposer des méthodes permettant de tracer expérimentalement v en fonction de t</p> <p>Le suivi cinétique peut être effectué</p> <ul style="list-style-type: none"> — par conductimétrie : $\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i [A_i]$ — par spectrophotométrie : $A(\lambda) = L \sum_{\text{espèces colorées } i} \epsilon_i(\lambda) [A_i]$ — par pH-métrie — par pressiométrie

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
<p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction.</p>	<p>Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.</p>	<p>Soit une réaction avec un seul réactif : $\nu_1 R_1 = \mu_1 P_1 + \mu_2 P_2$ On note a l'ordre de la réaction. Expliquer la méthode différentielle.</p> <div style="border: 1px solid blue; padding: 10px; margin: 10px 0;"> <p>Soit $v(t) = k[R_1]^a$. On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln[R_1]$. Si on obtient une droite, alors la réaction admet la pente de la droite comme ordre partiel a par rapport à R_1.</p> $\ln(v) = \ln(k) + a \ln[R_1]$ <p>L'ordonnée à l'origine donne $\ln(k)$.</p> </div> <p>Pour a égal à 0, 1 et 2, démontrer les expressions de $t_{1/2}$. Vous préciserez l'unité de k.</p> <ul style="list-style-type: none"> • $a = 0$ <div style="border: 1px solid blue; padding: 10px; margin: 10px 0;"> <p>On résout $\frac{d[R_1]}{dt} = -\nu_1 k$. En notant C_0 la concentration initiale</p> $[R_1](t) = -\nu_1 kt + C_0$ <p>A $t_{1/2}$, $[R_1](t_{1/2}) = C_0/2$, donc</p> $t_{1/2} = \frac{C_0}{2\nu_1 k}$ <p>k est en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.</p> </div> <ul style="list-style-type: none"> • $a = 1$ <div style="border: 1px solid blue; padding: 10px; margin: 10px 0;"> <p>On résout $\frac{d[R_1]}{dt} = -\nu_1 k[R_1]$. En notant C_0 la concentration initiale</p> $[R_1](t) = C_0 \exp(-\nu_1 kt)$ <p>A $t_{1/2}$, $[R_1](t_{1/2}) = C_0/2$, donc</p> $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\nu_1 k}$ <p>k est en s^{-1}.</p> </div>

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction.	Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.	<ul style="list-style-type: none">• $a = 2$ <p>On résout $\frac{d[R_1]}{dt} = -\nu_1 k [R_1]^2$. On utilise la méthode de séparation des variables</p> $-\frac{1}{[R_1]^2} \frac{d[R_1]}{dt} = \nu_1 k$ <p>Par intégration</p> $\frac{1}{[R_1](t)} = \nu_1 k t + \frac{1}{C_0}$ <p>A $t_{1/2}$, $[R_1](t_{1/2}) = C_0/2$, donc</p> $t_{1/2} = \frac{1}{\nu_1 k C_0}$ <p>k est en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.</p>

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
<p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction.</p>	<p>Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif.</p>	<p>Méthode intégrale : selon l'ordre, que faut-il tracer ?</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pour un ordre 0, on trace $[R_1]$ en fonction du temps • Pour un ordre 1, on trace $\ln([R_1])$ en fonction du temps • Pour un ordre 2, on trace $\frac{1}{[R_1]}$ en fonction du temps
	<p>Confirmer la valeur d'un ordre en se ramenant à un cas précédent par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</p>	<p>Soit une réaction $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 = \mu_1 P_1 + \mu_2 P_2$ Expliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre.</p> <p>D'après la loi de vitesse,</p> $v(t) = k[R_1]_{(t)}^a [R_2]_{(t)}^b$ <p>On introduit un réactif largement en excès $[R_2]_0 \gg [R_1]_0$, alors</p> $\forall t [R_2]_{(t)} \approx [R_2]_0 \quad \text{donc} \quad v(t) \approx k[R_2]_0^b [R_1]_{(t)}^a$ <p>Donc</p> $v(t) \approx k_{\text{app}} [R_1]_{(t)}^a \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k[R_2]_0^b$ <p>On peut alors déterminer l'ordre partiel a par la méthode intégrale ou différentielle.</p> <p>Expliquer la méthode des conditions initiales stœchiométriques.</p> <p>On introduit les réactifs en proportion stœchiométrique, alors</p> $\forall t \frac{[R_1]_{(t)}}{\nu_1} = \frac{[R_2]_{(t)}}{\nu_2} \quad \text{donc} \quad v(t) = k \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^b [R_1]_{(t)}^{a+b}$ <p>Donc</p> $v(t) \approx k_{\text{app}} [R_1]_{(t)}^{a+b} \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^b$ <p>On peut alors déterminer l'ordre global $a + b$ par la méthode intégrale ou différentielle.</p>

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Loi d'Arrhenius; énergie d'activation.	<p>Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p> <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</p>	<p>Loi d'Arrhenius</p> <p>Soit une réaction admettant un ordre, si elle suit la loi d'Arrhenius, alors</p> $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ <p>où</p> <ul style="list-style-type: none"> • k est la constante de vitesse • E_a est l'énergie d'activation molaire (J mol^{-1}) -presque- indépendante de la température • R est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) • A est le préfacteur ou facteur pré-exponentiel ou le facteur de fréquence de même dimension que k. A dépend faiblement de la température. <p>Exprimer E_A en fonction de $k_1 = k(T_1)$ et $k_2 = k(T_2)$.</p> <p>Par application de la loi d'Arrhénius,</p> $\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$ <p>En développant, on a</p> $E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$