

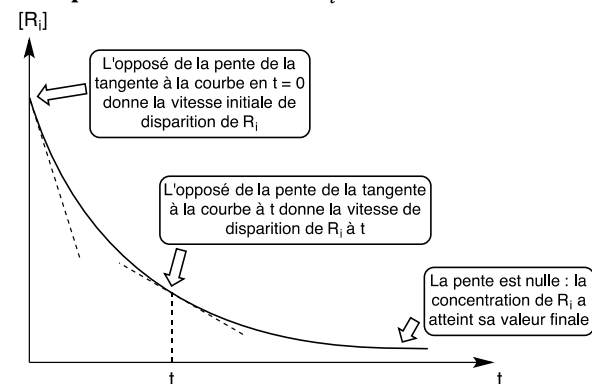
Programme

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|--|---|
| <p>Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires).</p> | <p>Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.</p> |
| <p>Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.</p> | <p>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. 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, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.</p> <p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.</p> |

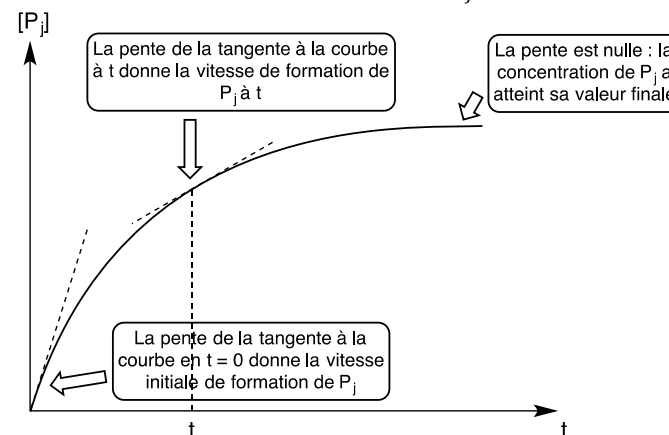
| | |
|--|--|
| Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation. | <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p> |
| Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempé. | Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction. |

Document 1 : définitions des vitesses

- La vitesse de disparition d'un réactif R_i



- La vitesse de formation d'un produit P_j



L'évolution du système est décrit par la **vitesse volumique de réaction** :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V v_i} \frac{dn_i}{dt}$$

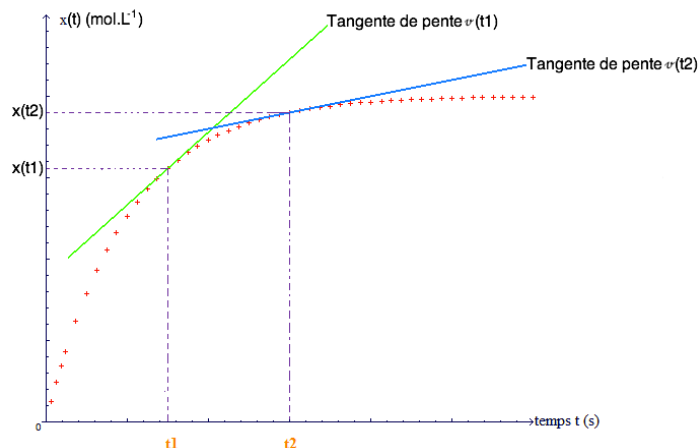
- » Cette grandeur est **toujours positive** et s'exprime en **mol·L⁻¹·temps⁻¹**.
- » Cette vitesse dépend des coefficients stœchiométriques, donc de l'écriture de la réaction chimique, qui doit ainsi toujours être précisée.

Remarque : Les vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit sont reliées à la vitesse volumique de réaction par les coefficients stœchiométriques :
 $v_{disp,R_i}(t) = |v_i|v$ et $v_{form,P_j}(t) = v_jv$.

Pour un système isochore (= de volume constant), on a $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d(\frac{\xi}{V})}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d(\frac{n_i}{V})}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

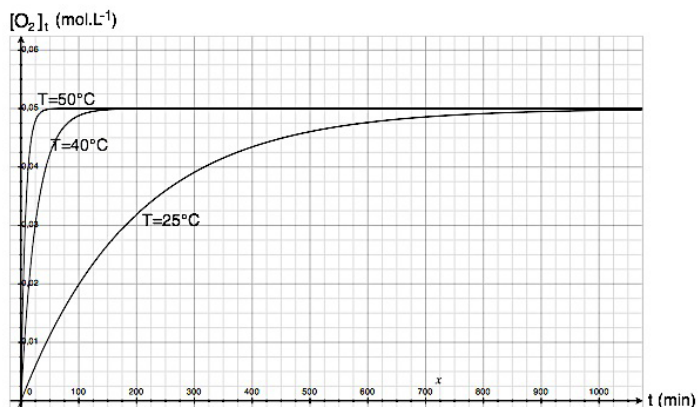
On peut donc écrire dans le **cas isochore** :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$



Remarque : Généralement, $v(t)$ diminue quand t augmente, jusqu'à tendre vers 0.

Document 2 : influence de la température



On considère la réaction suivante : $2N_2O_5(g) = NO_2(g) + O_2(g)$. On réalise trois expériences à partir d'une concentration $[N_2O_5]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, le volume du réacteur étant constant, à trois températures : 25 °C, 40 °C et 50 °C.

loi expérimentale d'Arrhenius :

$$k(T) = \mathcal{A} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

- \mathcal{A} est le **facteur pré-exponentiel**, positif, de même dimension que k (donc de même unité)
- E_a est l'**énergie d'activation**, exprimée en $J \cdot mol^{-1}$. Cela correspond à la barrière d'énergie à franchir pour effectuer la réaction. E_a est quasiment toujours positive et est usuellement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $KJ \cdot mol^{-1}$.
- R est la **constante des gaz parfaits**. ($R = 8,314 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- T est la **température**, exprimée en kelvins K.

Document 3 : bilan

Récapitulatif : Cas d'une réaction $\alpha A \xrightarrow{k} \beta B$

| Ordre | 0 | 1 | 2 |
|--|--|--|--|
| $v(t)$ $= -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ $= \dots$ | k | $k[A]$ | $k[A]^2$ |
| Unité de k | $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (ou $mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$) | s^{-1} (ou min^{-1}) | $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ (ou $mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}$) |
| Expression de $[A]$ obtenue par intégration | $[A] = [A]_0 - akt$ | $[A] = [A]_0 \exp(-akt)$ | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt \Leftrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$ |
| Expression linéarisée | $[A] = [A]_0 - akt$ | $\ln[A] = \ln[A]_0 - akt$ | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$ |
| On obtient une droite en traçant ... | $[A] = f(t)$ | $\ln[A] = f(t)$ | $\frac{1}{[A]} = f(t)$ |
| $t_{1/2}$ | $\frac{[A]_0}{2\alpha k}$ proportionnel à $[A]_0$ | $\frac{\ln 2}{\alpha k}$ ne dépend pas de $[A]_0$ | $\frac{1}{[A]_0 \alpha k}$ inversement proportionnel à $[A]_0$ |