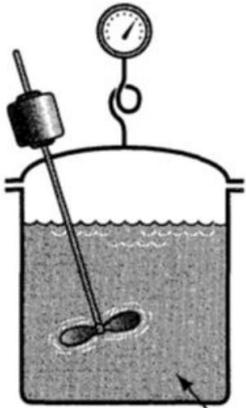


1.2 Évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique

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> <hr/> <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>Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.</p> <hr/> <p>Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.</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> <hr/> <p>Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</p> <p>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> <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> <hr/> <p>Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.</p>



Uniformlymixed

Rappel sur les réacteurs fermés

Dans un tel réacteur fermé, les réactifs sont introduits à $t=0$, puis on les laisse réagir en agitant le mélange réactionnel.

Il n'y a donc ni entrée ni sortie de matière.

Soit la réaction chimique



♦ Si la variation du nombre de mole d'un réactifs A_i est (dn_i) donc pour le produit A'_i est (dn'_i) alors on définit la variation du degré d'avancement $d\xi$ par :

$$d\xi = -\frac{1}{\alpha_i} dn_i = \frac{1}{\alpha'_i} dn'_i$$

Cette grandeur est parfois notée r = rate of reaction

♦ On appelle la vitesse spécifique de la réaction ou vitesse volumique :

$$v_s = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V\alpha'_i} \frac{dn'_i}{dt}$$

$$v_s = v = k \prod_i [A_i]^{n_i} = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots$$

Avec :

- ♦ k : constante de la vitesse spécifique
- ♦ n_i est appelé ordre partiel du réactif A_i
- ♦ $\sum_i n_i$ est appelé ordre globale (ou totale) de la réaction chimique

Attention dans cette notation n NE représente PAS des moles !!!!

Loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

♦ k : constante de la vitesse.

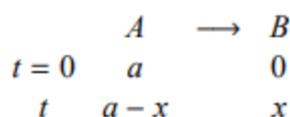
T : température absolue (K).

E_a : énergie d'activation (valeur positive) exprimée en $J \text{ mol}^{-1}$.

Si $T \nearrow \Rightarrow k \nearrow \Rightarrow v \nearrow$.

RÉACTION D'ORDRE 0

Bilan en concentration



$$v = \frac{dx}{dt} = k[A]^0 = k$$

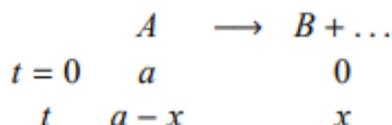
DÉFINITION

On appelle temps de demi réaction $t_{1/2}$ le temps nécessaire pour que la moitié du réactif soit transformé en produit :

$$t = t_{1/2} \implies x = \frac{a}{2}$$

RÉACTION D'ORDRE 1

Bilan en concentration



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A] = k(a - x)$$

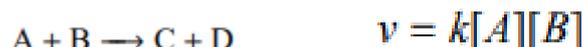
Equation différentielle d'ordre 1

Temps de demi-réaction $x = \frac{a}{2}$ on trouve :

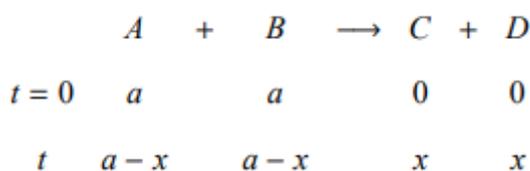
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Independent de la concentration initiale

RÉACTION D'ORDRE 2

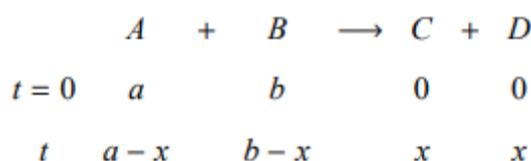


1^{er} cas $[A]_0 = [B]_0 = a$



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \implies \frac{dx}{(a - x)^2} = kdt$$

2^{eme} cas $[A]_0 = a \neq [B]_0 = b$



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \implies \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = kdt$$