

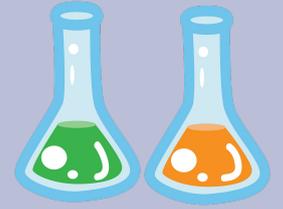
LCFI65 : Evolution temporelle d'un système chimique



- Niveau : MPSI
- Prérequis :
 - Description et évolution d'un système physico-chimique
 - Tableaux d'avancements
 - Titrages
 - Spectrophotométrie visible (loi de Beer-Lambert), manométrie (loi des gaz parfaits) et conductimétrie (loi de Kohlrausch)
 - Outils mathématiques : Equation cartésienne d'une droite, Equation différentielle d'ordre 1, Dérivée et tangente à une courbe



Un peu de pédagogie :



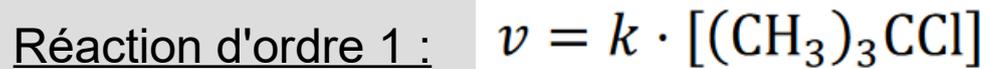
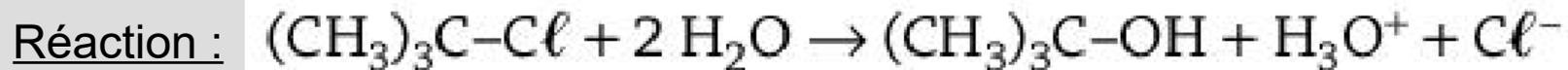
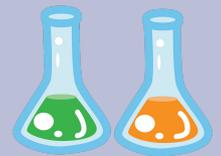
- Difficultés du chapitre et solutions proposées :
- → Exprimer une concentration en fonction d'une grandeur physique => Point Méthode détaillé.
- → Toutes les réactions n'admettent pas forcément d'ordre => Exemples et contre-exemples.
- → Déterminer une énergie d'activation => Point méthode détaillé et mise en pratique expérimentale.

➔ Méthodes physiques de suivi

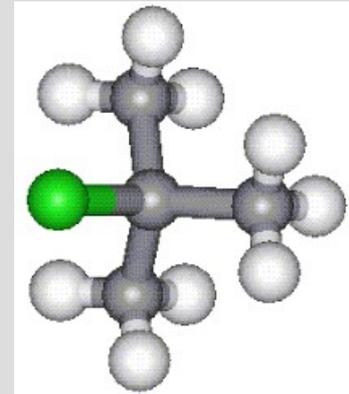
Mesurer une grandeur physique que l'on peut facilement relier à la concentration

	Grandeur mesurée	Méthode physique	Loi
Espèce colorée	Absorbance A	Spectrophotométrie visible	<p>Loi de Beer-Lambert :</p> $A = \sum_i \epsilon_i \times \ell \times C_i$ <p>Absorbance de la solution (sans unité) — A — Coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) — ϵ_i — Concentration de l'espèce chimique colorée i ($mol \cdot L^{-1}$) — C_i — Longueur de la cuve (cm) — ℓ —</p>
Espèce gazeuse	Pression totale P	Manométrie	<p>Loi des gaz parfaits :</p> $P = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = RT \sum_i C_i$ <p>Pression totale (Pa) — P — Quantité de matière du gaz i (mol) — n_i — Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) — R — Concentration molaire du gaz i ($mol \cdot m^{-3}$) — C_i — Température (K) — T — Volume (m^3) — V —</p>
Espèce ionique	Conductivité σ	Conductimétrie	<p>Loi de Kohlrausch :</p> $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \times C_i$ <p>Conductivité de la solution ($S \cdot m^{-1}$) — σ — Conductivité molaire de l'ion i ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) — λ_i^0 — Concentration molaire de l'ion i ($mol \cdot m^{-3}$) — C_i —</p>

Mesure de l'énergie d'activation de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



Ions présents : H_3O^+ Cl^- => suivi conductimétrique

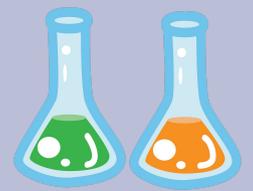


Chlorure de tertiobutyle

Tableau d'avancement :

	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	H_3O^+	Cl^-
$t = 0$	C_0	0	traces	0
t	$C_0 - x = C$	x	x	x
$t \rightarrow +\infty$	0 (traces)	C_0	C_0	C_0

Mesure de l'énergie d'activation de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



Loi de Kohlrausch : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0})x = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0}) \cdot (C_0 - C)$

Or, on sait que : $v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C^1 \Rightarrow C = C_0 \exp(-kt)$

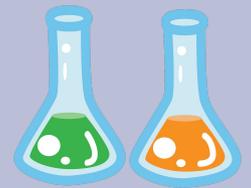
Donc : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0})C_0(1 - \exp(-kt))$

Et en notant : $\sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0})C_0$

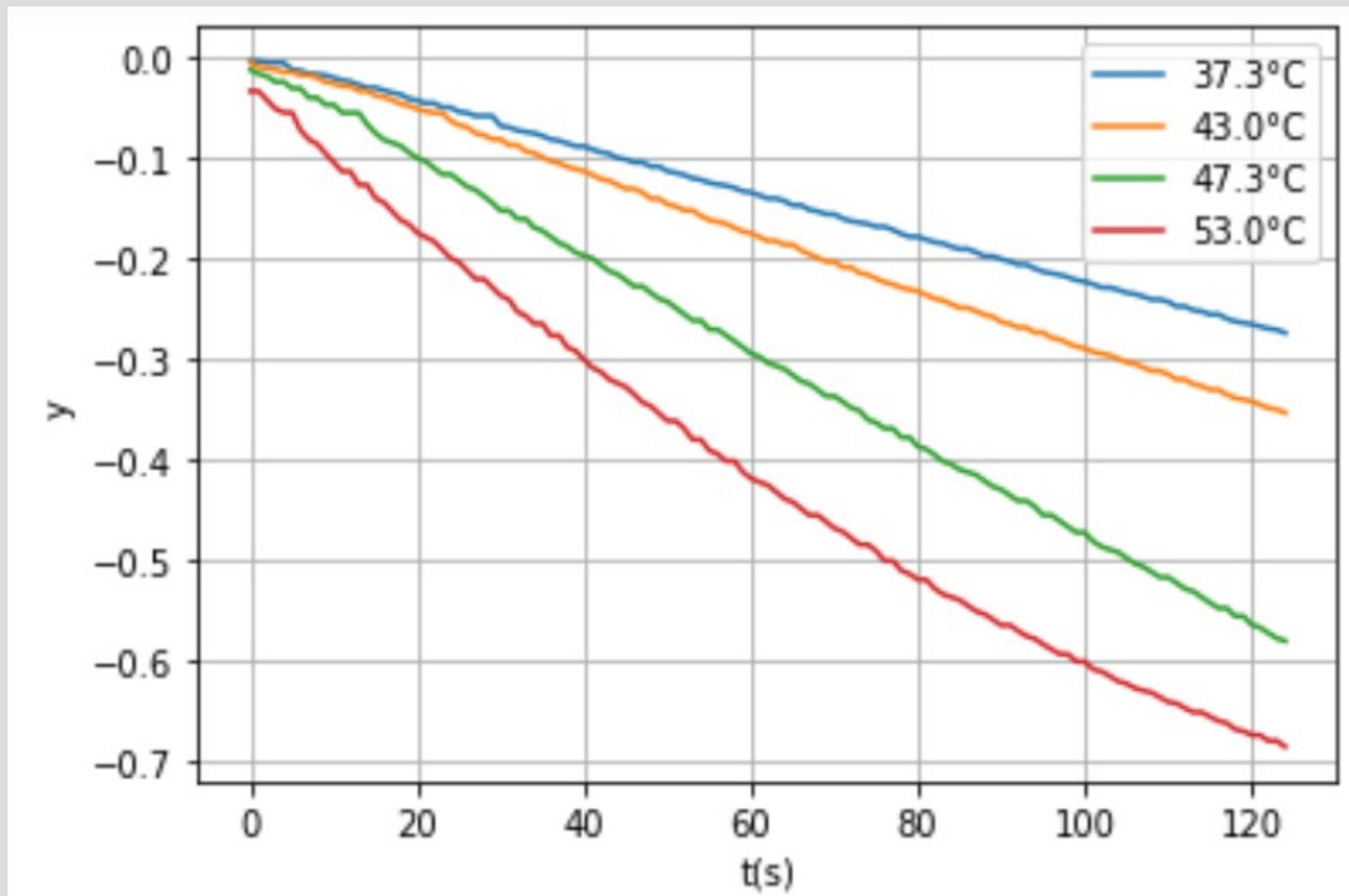
On obtient : $\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = \exp(-kt) \Rightarrow \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$

En traçant donc $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction de t, on obtient une **relation linéaire de pente -k**

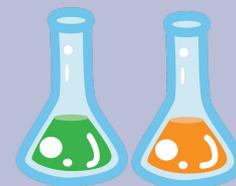
Mesure de l'énergie d'activation de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



Graphes $y = \ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right)$ en fonction de t pour différentes valeurs de température T :



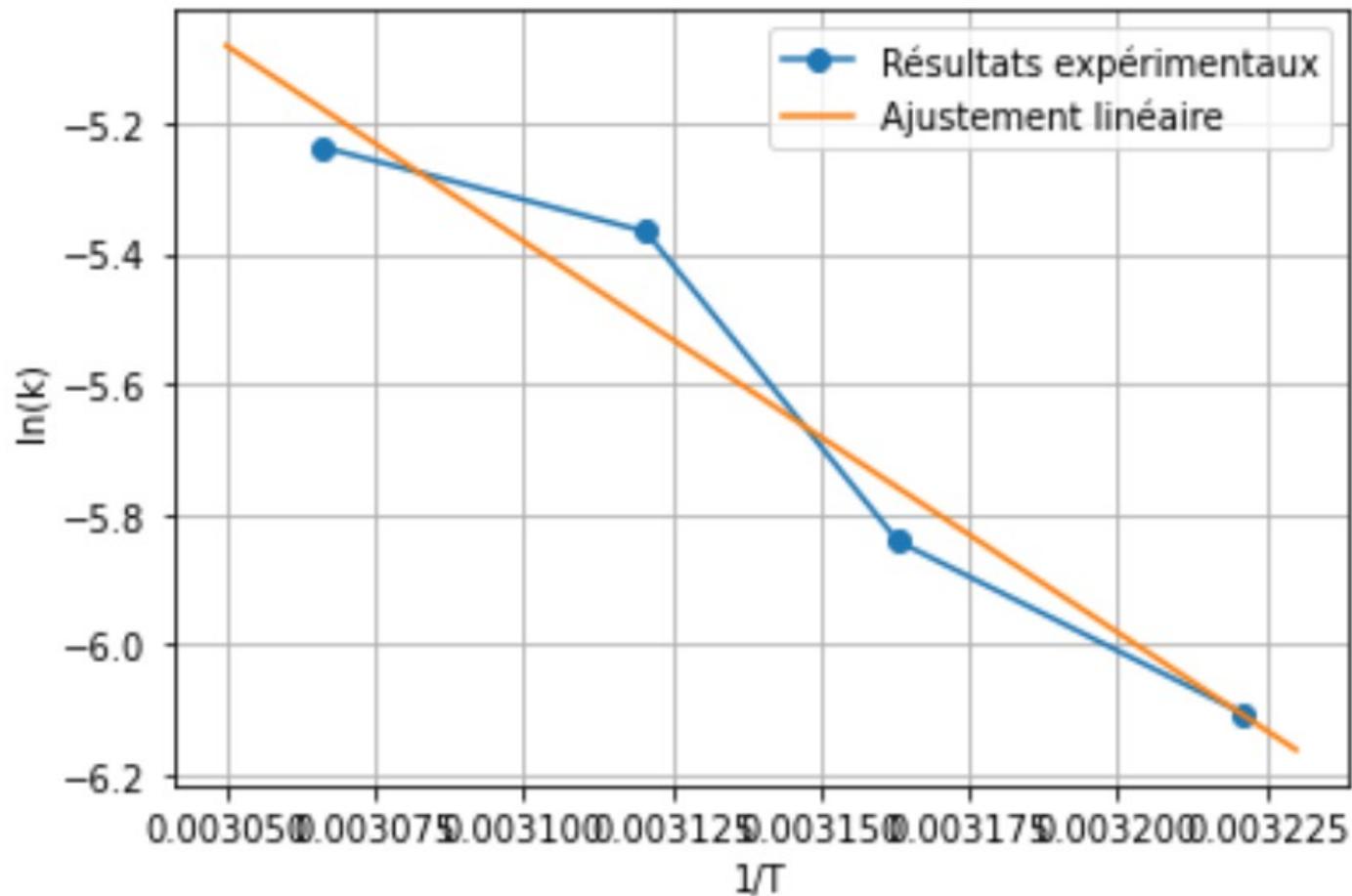
Mesure de l'énergie d'activation de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



Température T	310.45 \pm 0.1 K (37.3 \pm 0.1 °C)	316.15 \pm 0.1 K (43 \pm 0.1 °C)	320.45 \pm 0.1 K (47.3 \pm 0.1 °C)	326.15 \pm 0.1 K (53 \pm 0.1 °C)
Constante cinétique k en seconde (+-0.0001)	0.0022	0.0029	0.0047	0.0053

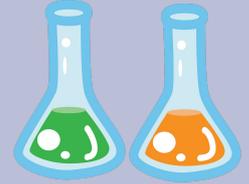
1/T	0.00322	0.00316	0.00312	0.00307
ln(k)	-6.10	-5.84	-5.37	-5.24

Mesure de l'énergie d'activation de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



On obtient $E_a = 49.8 \pm 0.1$ kJ/mol

Plan du cours :



Introduction et cadre de l'étude

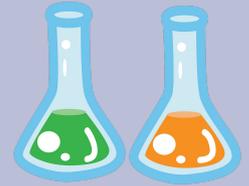
I) Suivi cinétique d'une réaction

- a) Méthode chimique de suivi
- b) Méthodes physiques de suivi

II) Vitesse de réaction

- a) Définitions
- b) Facteurs influençant v

Annexe 1: Conductance vs conductivité



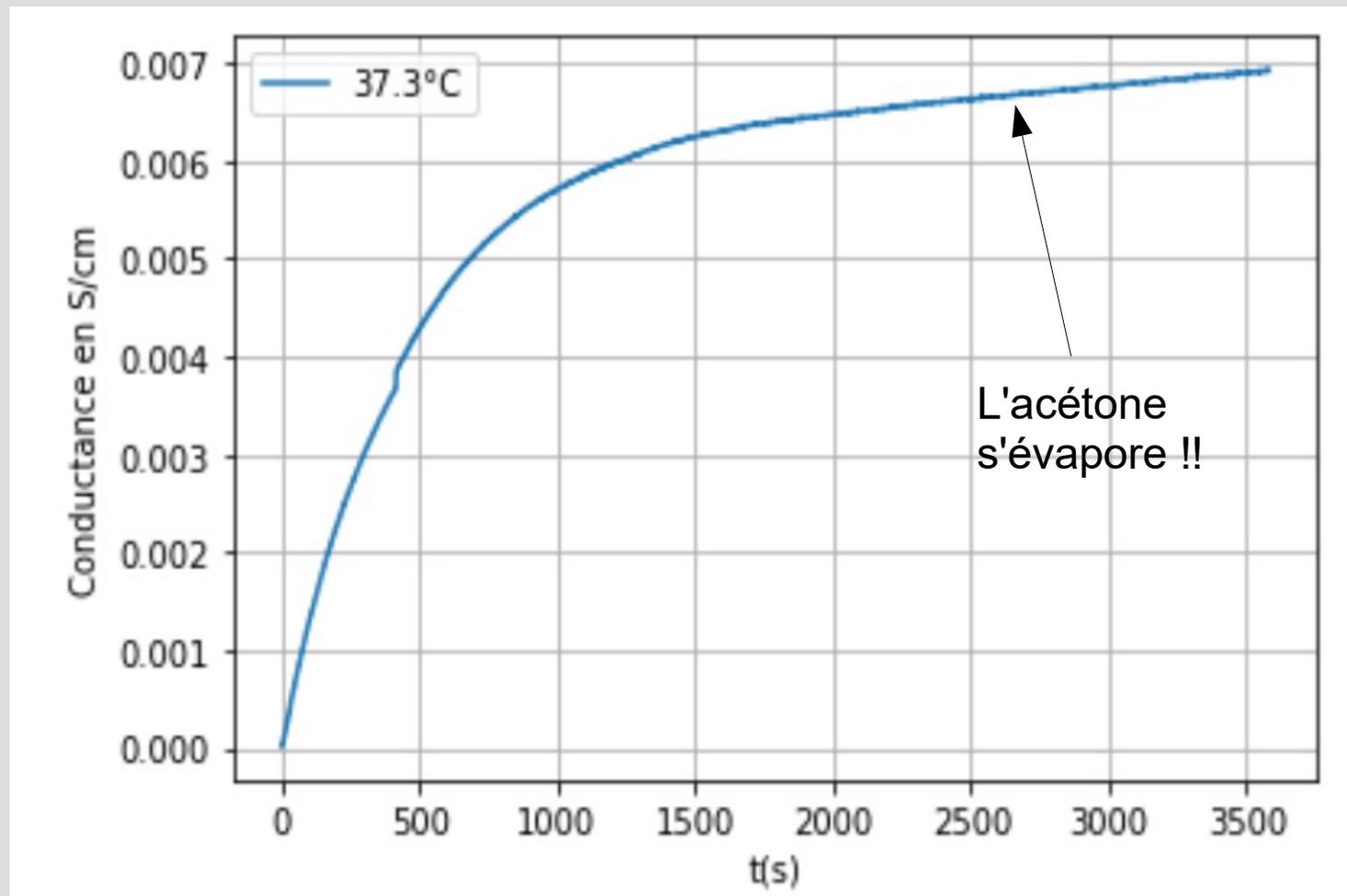
$$\sigma = kG$$

où $k = l/S$ représente la **constante de cellule** en rapport avec les caractéristiques physiques de la cellule de mesure conductimétrique (l la distance entre les deux plaques et S la surface réelle des deux plaques).

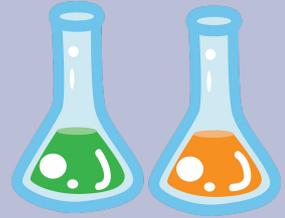


Annexe2 : $\sigma(t)$, exemple de courbe

Conductivité (ou conductance à la constante de cellule du conductimètre près) en fonction du temps :



Annexe 3 : Un peu (plus) de pédagogie



- **Difficultés du chapitre et solutions proposées :**

→ Exprimer une concentration en fonction d'une grandeur physique => Point Méthode.

→ Toutes les réactions n'admettent pas forcément d'ordre => Exemples.

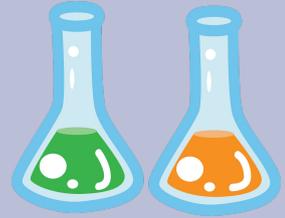
→ Déterminer une énergie d'activation => Point méthode et mise en pratique expérimentale.

- **Dans une suite logique de ce cours :**

→ Méthodes de détermination de k et de l'ordre d'une réaction nombreuses et variées => pour ne pas se mélanger, toutes les méthodes sont développées sur le cas de la cinétique d'une réaction à 1 seul réactif $aA \rightarrow bB$ + points méthodes et fiches mémo.

→ Cinétique à deux réactifs ou plus: dégénérescence de l'ordre et conditions stoechiométriques => souvent bien compris si le premier point a bien été fait.

Annexe 3 : Un peu (plus) de pédagogie



- **Les erreurs « classiques » à souligner:**

→ Différentes unités dans les lois physico-chimiques (concentrations en mol/L dans la loi de Beer-Lambert mais en mol/m³ dans la loi de Kohlrausch, etc...).

→ L'expression de la vitesse de réaction dépend de la manière dont on écrit la réaction (ce qui n'est pas le cas pour les vitesses d'apparition et de disparition).

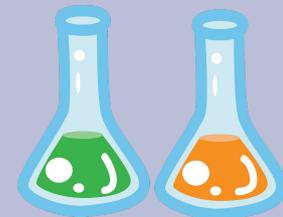
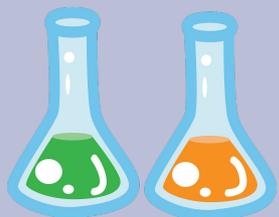
→ Les ordres partiels d'une loi de vitesse ne sont pas forcément égaux aux coefficients stoechiométriques de son équation.

→ E_a est en J/mol et pas en J (on parle « d'énergie d'activation » par abus).

→ Attention aux unités de t (h, min, s) dans les exercices pour ne pas se tromper dans les AN de k .

→ L'erreur très classique : Pour trouver k , il faut faire une régression linéaire avec tous les points du tableau donné => Ne jamais utiliser juste un couple de points !\

Annexe 3 : Un peu (plus) de pédagogie



- **Astuces utiles à donner dans une suite logique de ce cours:**
 - Il est facile de redémontrer facilement les lois cinétiques pour les ordres 0, 1 et 2 donc inutile de les apprendre par cœur.
 - La méthode intégrale est la plus couramment rencontrée dans les exercices donc c'est elle que les élèves doivent apprendre en priorité.
 - Les méthodes différentielles et des vitesses initiales ne nécessitent d'écrire aucune équation différentielle (il suffit d'appliquer le logarithme à la loi de vitesse).
 - Une analyse dimensionnelle permet de retrouver l'unité de k rapidement selon l'ordre de la réaction étudiée.