

Évolution temporelle d'un système chimique

Mercredi 13 avril 2022

Niveau : MPSI

Prérequis :

- avancement, coefficient stœchiométriques algébriques ;
- conductimétrie ;
- équations différentielles linéaires d'ordre 1 ;
- nomenclature.

Élément imposé : Déterminer une énergie d'activation

Repères de progressivité

Notions abordées en classe de première (enseignement de spécialité) :	
Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction, schémas de Lewis, position dans le tableau périodique, électronégativité, polarité d'une liaison.	
Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Suivi temporel et modélisation macroscopique	
Transformations lentes et rapides.	Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.
Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.	Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.
Catalyse, catalyseur.	Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales. <i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i>
Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.	À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.
Temps de demi-réaction.	<i>Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.</i>
Loi de vitesse d'ordre 1.	Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1. Capacité numérique : À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.
Modélisation microscopique	
Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.	À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.
Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.	Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.
Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.	Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

La partie 4.1.2. « Évolution temporelle d'un système chimique » permet de dégager expérimentalement les facteurs cinétiques concentration et température. Cette mise en évidence est prolongée par les premières modélisations macroscopiques d'évolution des concentrations avec des lois de vitesse d'ordre simple et d'influence de la température avec la loi d'Arrhenius. Les déterminations d'ordre global ou apparent mettent en œuvre la méthode différentielle ou intégrale, et peuvent s'effectuer à l'aide de logiciels dédiés ou de programmes élaborés en langage de programmation, pour l'exploitation des mesures expérimentales dans le cadre d'un réacteur fermé parfaitement agité.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1.2. Évolution temporelle d'un système chimique	
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme	
Vitesses de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique supposée sans accumulation d'intermédiaires.	
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.	Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique 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.
Temps de demi-vie d'un réactif, 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.
Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
	Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.
	Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

Messages essentiels de la leçon

- Comprendre la notion d'ordre et savoir résoudre une loi de vitesse dans un cas simple ;
- Savoir proposer une méthode pour déterminer un ordre partiel ou un ordre global ;
- Connaître la loi d'Arrhénius et calculer une énergie d'activation à l'aide de données expérimentales.

Difficultés possibles pour les élèves

- Confondre les différentes vitesses volumiques (vitesse de réaction, vitesse de formation d'un produit, ...)
- Aspect calculatoire de la cinétique ;
- Mélanger les méthodes (dégénérescence de l'ordre, proportions stœchiométriques ; intégrale, différentielle).

Solutions pédagogiques mises en œuvres

- Prendre le temps de développer les calculs ;
- Exemple expérimental filé pour comprendre chaque méthode.

Méthodes de suivi cinétique

Méthode	Grandeur Mesurée	Espèces concernées	Loi associée
Manométrie	Pression	Espèce gazeuse	Loi des gaz parfaits $P = RT \sum_i C_i$
Spectrophotométrie	Absorbance A_λ	Espèce colorée	Loi de Beer-Lambert $A_\lambda = \sum_i \varepsilon_i^\lambda l C_i$
Conductimétrie	Conductivité σ (S.m ⁻¹)	Espèce ionique	Loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i$
pH-métrie	pH	Espèce acido-basique	$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$

Vitesse de formation d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

$\nu_i < 0$ pour un réactif
 $\nu_i > 0$ pour un produit

$$v_{disp,i} = - \frac{d[A_i]}{dt}$$

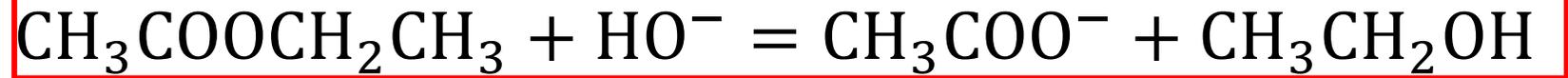
$$v_{form,i} = \frac{d[A_i]}{dt}$$

Temps de demi-réaction

Temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommé.

Ordre	0	1	2
Loi de vitesse	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
Unité de k	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Résolution	$[A](t) = [A]_0 - kt$	$\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt$	$\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
Temps de demi-réaction	Proportionnel à $[A]_0$	Indépendant de $[A]_0$	Proportionnel à $\frac{1}{[A]_0}$

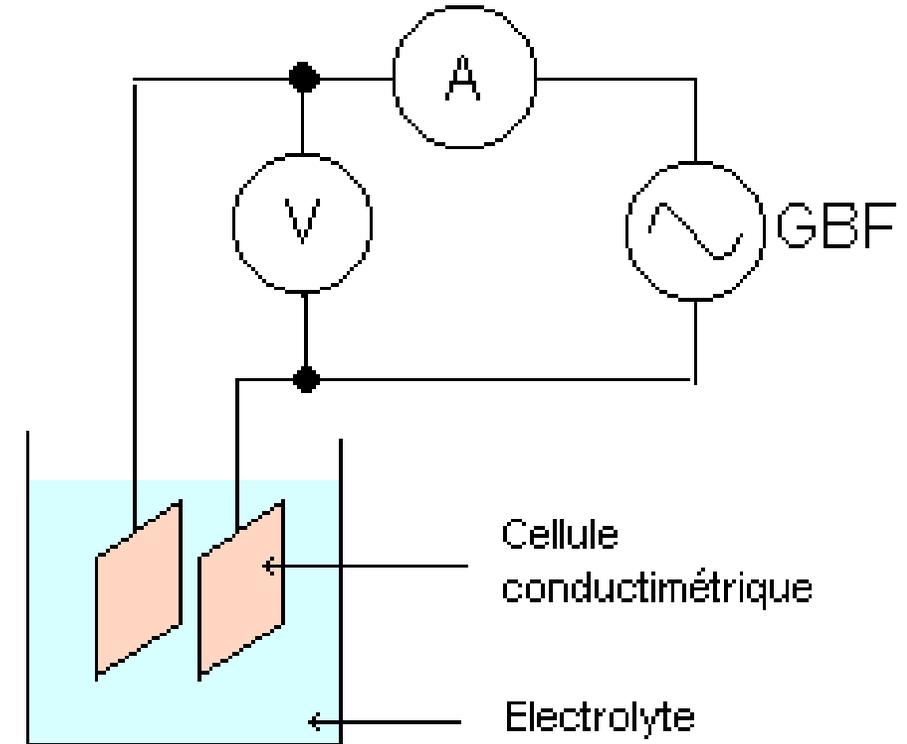
Suivi conductimétrique de l'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle



Méthode des proportions stœchiométriques

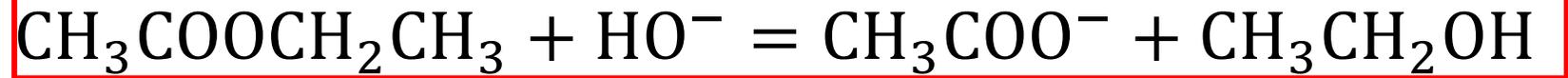
$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right) = (\alpha + \beta) \ln(\sigma(t) - \sigma_\infty) + \ln\left(k \left(\frac{c_0}{\sigma_0 - \sigma_\infty}\right)^{\alpha + \beta - 1}\right)$$

Suivi conductimétrique de l'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle



Méthode de dégénérescence de l'ordre

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

En supposant $\beta = 1$:

$$\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty) = -k_{app}t + \ln(\sigma_0 - \sigma_\infty)$$

