

MPSI – Physique/Chimie Programme de colle semaine 8

Introduction à la chimie : la matière et ses transformations, loi de l'équilibre chimique :

Même chose que la semaine dernière.

Cinétique chimique :

- Vitesse de formation d'une espèce A : $v_f = \frac{d[A]}{dt}$, de disparition d'une espèce B : $v_d = -\frac{d[B]}{dt}$

- Vitesse de réaction : $v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ où x est l'avancement volumique, A_i est un réactif ou produit quelconque et ν_i est son coefficient stœchiométrique algébrique.

- Influence de la concentration : notion d'ordre de réaction quand la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme $v = k \prod_{\text{réactifs}} [A_i]^{q_i}$ (les q_i sont les ordres partiels et la somme des q_i est l'ordre global).

Cas particulier des réactions d'ordre simple (loi cinétique de Van't Hoff) : les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques. (Attention : ce n'est pas le cas pour la plupart des réactions).

- Cas particuliers des réactions d'ordre 0, 1 ou 2 (dans le cours, on s'est limité à des réactions totales et n'ayant qu'un seul réactif) : établissement de l'équation différentielle satisfaite par la concentration du réactif, résolution de l'équation différentielle (par séparation des variables puis intégration), tracé de la concentration en fonction du temps, calcul du temps de demi-réaction.

Remarque : pour l'ordre 1, on a aussi évoqué les désintégrations radioactives, qui sont des réactions nucléaires d'ordre 1, et on a vu une application : la datation au carbone 14.

Savoir que les réactions d'ordre 1 sont les seules pour lesquelles le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale.

- Influence de la température : savoir par cœur la loi d'Arrhenius $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ où k est la constante de vitesse, E_A l'énergie d'activation de la réaction et T la température en Kelvin. Être capable d'interpréter qualitativement cette loi (E_A est la barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits et RT est l'énergie d'agitation thermique qui permet aux réactifs de franchir cette barrière). Savoir retrouver l'expression différentielle de la loi d'Arrhénius : $\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$.

- Méthodes expérimentales pour déterminer la cinétique d'une réaction :

- Méthode chimique : trempes + dosages

- Méthodes physiques : manométrie (mesure de pression) lorsque certains réactifs ou produits sont en phase gazeuse, conductimétrie (mesure de conductivité) si certains réactifs ou produits sont des ions, spectrophotométrie (mesure d'absorbance) : principe de la mesure et loi de Beer-Lambert. Savoir expliquer (dans les grandes lignes) le fonctionnement d'un conductimètre et d'un spectrophotomètre.

- Méthode « différentielle », méthode « intégrale » et « méthode des temps de demi-réaction » pour exploiter les résultats expérimentaux.

- Méthode de la « dégénérescence de l'ordre » pour déterminer les ordres partiels.