

TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE :**Transformations Mat 1****SYSTEMES PHYSICO-CHIMIQUES***EN TD UNIQUEMENT.*

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1.1. Description d'un système et de son évolution vers un état final	
Système physico-chimique Espèces physico-chimiques.	Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.
Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Composition d'un système physico-chimique Variables intensives et extensives.	Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
Transformation chimique d'un système Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.	Identifier le caractère extensif ou intensif d'une variable. Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.

Transformations Mat 2 TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET EQUILIBRES*EN COURS ET TD.*

Notions et contenus	Capacités exigibles
Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.	Déterminer une constante d'équilibre.
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.	Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Exprimer le quotient réactionnel. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. <u>Capacité numérique</u> : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.1.2. Évolution temporelle d'un système chimique	
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesse 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.	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.
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.	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. 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. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
Loi d'Arrhenius ; énergie d'activation.	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.

Questions de cours à choisir parmi les suivantes :

- ✓ ***Q1 : Savoir définir un quotient de réaction et une constante d'équilibre en fonction de l'état physique des espèces mises en jeu (expressions des activités) (§ II.1, II.2).***
- ✓ ***Q2 : Exercice d'application dans le cas d'une phase gazeuse (§ II.3.a).***
- ✓ ***Q3 : Exercice d'application dans le cas d'une solution aqueuse (§ II.3.b).***
- ✓ ***Q4 : Critère d'évolution spontané et prévision du sens d'une réaction (§ III).***
- ✓ ***Q5 : Simplification de l'expression de la vitesse de réaction par méthode de dégénérescence de l'ordre et cas de conditions initiales stœchiométriques (§ III.1.d. & III.1.e).***
- ✓ ***Q6 : Méthode intégrale et temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 0 (§ IV.3.a).***
- ✓ ***Q7 : Méthode intégrale et temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 1 (§ IV.3.b).***
- ✓ ***Q8 : Méthode intégrale et temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 2 (§ IV.3.c).***
- ✓ ***Q9 : Exploitation de la loi d'Arrhenius par la méthode analytique et/ou graphique (§ VI.1 & IV.2).***
- ✓ ***Q10 : Début de l'exercice d'application : Cinétique d'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfates (§ VII).***

Modification : Le groupe 1 passera en colle le jeudi 30 novembre de 16h à 17h en L 107 avec Mme MAGIORANI.

TOURNER SVP !!

Exercice d'application de Q2 :

On synthétise l'ammoniac à une température telle que $K^{\circ}(T) = 1$, sous une pression de 500 bar, en partant d'un mélange stœchiométrique de $(N_2 + 3 H_2)$. Déterminer l'état d'équilibre, en exprimant puis calculant le taux de conversion à l'équilibre.

Exercice d'application de Q3 :

On mélange à l'état initial à 25 °C et sous 1 bar :

- De l'acide éthanóïque : $[CH_3COOH]_0 = a$;
- De l'acide fluorhydrique : $[HF]_0 = b$;
- De l'éthanoate de sodium : $[Na^+]_0 = [CH_3COO^-]_0 = c$;
- Du fluorure de potassium : $[K^+]_0 = [F^-]_0 = d$.

Le système évolue selon l'équation bilan : $CH_3COOH + F^- = CH_3COO^- + HF$, toutes les espèces étant en solution aqueuse.

On donne sa constante d'équilibre à 298 K : $K^{\circ} = 10^{-1,60} = 2,51 \cdot 10^{-2}$.

Déterminer l'avancement volumique à l'équilibre, pour $a = d = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $b = c = 0$.

Exercice d'application de Q10 : Cinétique d'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfates : (D'après CCP MP).

Dans un bécher thermostaté à une température de 28,8°C, un expérimentateur mélange une solution de peroxydisulfate de sodium avec une solution d'iodure de potassium tout en déclenchant le chronomètre. Il se produit une réaction d'oxydation totale conduisant à la formation de I_3^- dont l'équation bilan est donnée ci-contre : $3 I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_3^- + 2 SO_4^{2-}$.

Pour cette première expérience, la concentration initiale en iodure est $[I^-]_0 = 200 \text{ mmol.L}^{-1}$ et la concentration initiale en peroxydisulfate C_0 est égale à $2,24 \text{ mmol.L}^{-1}$. L'expérimentateur effectue des prélèvements afin de suivre la concentration $x = [I_3^-]_t$, exprimée en mmol.L^{-1} , au cours du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1, et regroupés dans le tableau de valeurs ci-dessous :

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
x (mmol/L)	0,00	1,02	1,60	1,90	2,06	2,12	2,19	2,21	2,22	2,23	2,235

I. Modélisation de la vitesse de la réaction :

I-1. En appelant α l'ordre par rapport à l'iodure, β l'ordre par rapport au peroxydisulfate et k la constante de vitesse, donner l'expression de la vitesse de la réaction.

I-2. Compte tenu des conditions initiales, donner une expression simplifiée de cette vitesse de réaction. On notera k_1 la constante de vitesse apparente de cette première expérience.

I-3. Dédurre de l'équation précédente l'équation différentielle à laquelle satisfait la fonction $x = f(t)$. On gardera β dans cette question.

II. Identification des paramètres du modèle :

II-1. En utilisant les différents documents fournis, identifier l'ordre partiel β (nombre entier pouvant être égal soit à 0 soit à 1 soit à 2) puis calculer la valeur de la constante de vitesse k_1 (constante apparente de l'expression simplifiée relative à l'essai n°1) en précisant son unité. Expliquer votre raisonnement.

II-2. L'expérimentateur effectue 2 autres manipulations (avec une concentration initiale en peroxydisulfate toujours égale à $2,24 \text{ mmol.L}^{-1}$). Ses résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Essai n°	température (°C)	$[I^-]_0$ (mmol/L)	k_1 (min ⁻¹)
2	28,8	400	0,249
3	37,1	200	0,180

II-2-a. Déterminer la valeur numérique de l'ordre partiel α .

II-2-b. En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k pour les essais n°2 et n°3.

II-2-c. Déterminer, à partir des résultats de la question précédente, la valeur numérique de l'énergie d'activation de la réaction. On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

