

TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE :

Transformations Mat 3

EVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

EN COURS ET TD.

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.

ELECTRICITE (LE RETOUR) :

Electricité 6 OSCILLATEURS SOUMIS A UNE EXCITATION SINUSOÏDALE

EN COURS & TD (cf ci-dessous).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Impédances complexes.	Établir et connaître l'impédance d'une résistance, d'un condensateur, d'une bobine.
Association de deux impédances.	Remplacer une association série ou parallèle de deux impédances par une impédance équivalente.
Oscillateur électrique ou mécanique soumis à une excitation sinusoïdale. Résonance.	Utiliser la représentation complexe pour étudier le régime forcé. Relier l'acuité d'une résonance au facteur de qualité. Déterminer la pulsation propre et le facteur de qualité à partir de graphes expérimentaux d'amplitude et de phase. Mettre en œuvre un dispositif expérimental visant à caractériser un phénomène de résonance.

Avis aux colleurs : Restrictions : Cette semaine, pas d'ex sur les résonances électriques. Par contre, il est possible de poser des ex sur les réseaux en régime sinusoïdal forcé et sur les résonances mécaniques.

Questions de cours à choisir parmi les suivantes :

- ✓ Q 1 : 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).
- ✓ Q 2 : Méthode intégrale et temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 0 (démonstration attendue) (§ IV.3.a).
- ✓ Q 3 : Méthode intégrale et temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 1 (démonstration attendue) (§ IV.3.b).
- ✓ Q 4 : Méthode intégrale et temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 2 (démonstration attendue) (§ IV.3.c).
- ✓ Q5 : Connaître la loi d'Arrhenius et savoir l'exploiter par méthode analytique et/ou graphique (§ VI.1 & IV.2).
- ✓ Q6 : Début de l'exercice d'application : Cinétique de l'hydrolyse d'un complexe du fer (§ VII).
- ✓ Q 7 : Impédances complexes des dipôles passifs usuels : R, L et/ou C (formules, démonstrations et comportements BF et HF) (§ III.2. a, b & c).
- ✓ Q 8 : Lois d'associations des impédances en série et parallèle (énoncés et démonstrations) ; Exemple simple au choix du colleur (§ III.3).
- ✓ Q 9 : Énoncés des théorèmes généraux et conditions d'utilisation en régime sinusoïdal forcé (§ IV).
- ✓ Q10 : Etude de la résonance d'intensité pour le circuit RLC série en régime sinusoïdal forcé (§ V.2 & 3) : Établir et tracer l'allure de $I(x)$ en introduisant le facteur de qualité et la pulsation réduite x .
- ✓ Q 11 : En partant de $\underline{I}(jx) = \frac{E}{R[1 + jQ(x - \frac{1}{x})]}$, établir les expressions des x_{lim} de la bande passante et en déduire la largeur de la bande passante Δx_{lim} en fonction du facteur de qualité.
- ✓ Q12 : Etude de la résonance en élongation pour l'oscillateur mécanique horizontal en régime sinusoïdal forcé (§ VI.1 & 2) : Établir $X(u)$, u étant la pulsation réduite, tracer l'allure de $X(u)$ et préciser la condition de résonance.

TOURNER SVP !!

Exercice d'application de Q6 : Cinétique de l'hydrolyse d'un complexe du fer (D'après e3a PC 2023)

On s'intéresse à la réaction d'hydrolyse de l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ (**figure 1**), c'est-à-dire à la substitution totale des constituants phen par des constituants aqua (H_2O) en solution aqueuse d'acide fort (H^+ ; Cl^-) de concentration $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon la réaction : $[Fe(phen)_3]^{2+}_{(aq)} + 6 H_2O_{(l)} = [Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 3 phen_{(aq)}$

L'ion initial $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ de couleur orange caractéristique présente une forte bande d'absorption dans le visible (**figure 2**).

En fin de réaction, l'ion $Fe(II)$ hydrolysé $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ présente dans le visible des bandes mille fois moins intenses que celles du complexe de départ. On considérera donc que seul l'ion de départ $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ absorbe dans le visible.

La cinétique de dégradation de l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en solution aqueuse de (H^+ ; Cl^-) est suivie par spectroscopie d'absorption, en mesurant au cours du temps l'absorbance d'une solution initiale de $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ à une concentration de $2,6\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans une cuve de longueur $l = 1,0 \text{ cm}$ de longueur.

On admet que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'étude, donc que l'absorbance A est proportionnelle à [espèce colorée], ainsi : $A = \epsilon(\lambda) l [\text{espèce colorée}]$, où $\epsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire. Ce dernier dépend de la longueur d'onde et de la nature de l'espèce absorbante et l est la longueur de la cuve.

Q1. À quelle longueur d'onde est-il judicieux d'enregistrer l'absorbance de la solution ? Justifier.

On suppose que la vitesse volumique de cette réaction de substitution s'écrit : $v = k \cdot [H_2O]^\alpha \cdot [H^+]^\beta \cdot [[Fe(Phen)_3]^{2+}]^\gamma$ (1)

Q2. En absence d'acide fort (H^+ ; Cl^-), la réaction est cinétiquement bloquée. Quel est donc le rôle de l'acide introduit ? Justifier.

Q3. En tenant compte des conditions expérimentales, simplifier la loi de vitesse (1) en faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} , dont on précisera l'expression.

Q4. Établir l'équation donnant la concentration en ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en fonction du temps, en supposant un ordre apparent de réaction de 1.

Après expérimentation, on obtient le **tableau 3** ci-dessous, décrivant l'évolution de l'absorbance de la solution en fonction du temps :

$t(\text{min})$	3	6	9	12	15	18	21	24
Absorbance A	0,93	0,80	0,72	0,65	0,58	0,51	0,46	0,41

TABLEAU 3 - Données de suivi spectrophotométrique de la cinétique de décomposition de l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en solution aqueuse acide à 40°C .

Q5. En exploitant une régression linéaire que vous préciserez, vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$. En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente.

On donne, dans le **tableau 4** ci-dessous, les constantes de vitesse apparentes déterminées pour des milieux réactionnels thermostatés à 25°C , 30°C et 35°C . On rappelle $T(K) = 273 + T(^{\circ}\text{C})$.

$T(^{\circ}\text{C})$	25	30	35	40
$k_{app}(s^{-1})$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Q5

TABLEAU 4 - Constantes de vitesse apparentes déterminées pour la réaction d'hydrolyse de l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ à 25°C , 30°C et 35°C .

Q6. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse de l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en milieu acide, grâce à une régression linéaire que vous expliquerez. Donner la valeur numérique de l'énergie d'activation.

Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

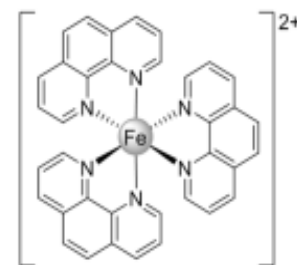


FIGURE 1 Ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$

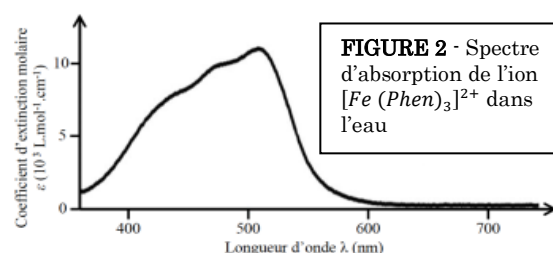


FIGURE 2 - Spectre d'absorption de l'ion $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ dans l'eau