

TD MAPLE CHIMIE N°2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

La durée de l'épreuve est de 1 heure 15 minutes.
Le plan devra figurer. On respectera les notations imposées.

Nous nous plaçons dans le cas d'un système monophasé et isochore.

I. Etude de la réaction $A + B \rightarrow C$, du premier ordre par rapport à A et à B.

1. Position du problème.

Dans ce paragraphe, les notations sont celles utilisées en chimie.

Soit ξ_v l'avancement volumique à l'instant t et k la constante de vitesse de réaction.
Partant des concentrations $[A]_0 = a$; $[B]_0 = b$; $[C]_0 = 0$, on a le tableau suivant :

concentration	[A]	[B]	[C]
$t = 0$	a	b	0
t	$a - \xi_v$	$b - \xi_v$	ξ_v

La vitesse volumique est : $v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A] [B]$.

2. Etude à l'aide de Maple.

En Maple, notons $\xi(t)$ (ksi) l'avancement volumique à l'instant t , et A , B , C les concentrations en ces espèces à cet instant t .

- Définir, à l'instant t , les concentrations de chaque espèce en fonction des concentrations initiales a , b , c et de l'avancement volumique.
- Ecrire l'équation différentielle vérifiée par les concentrations en A et B .
- Résoudre cette équation en $\xi(t)$, compte tenu de la condition initiale en ξ .
- Simplifier l'expression obtenue pour obtenir le résultat attendu (toutes les variables sont positives).
- Affecter la solution.

Temps de demi-réaction.

Calculer ce temps, noté τ (tau), dans le cas où A est le réactif limitant.

Dégénérescence de l'ordre.

Si on effectue la réaction précédente avec un très grand excès de B : $a \ll b$, on peut alors négliger la consommation de B par rapport à celle de A .

- Demander à Maple l'expression de la concentration en A .
- Pour $a \ll b$, faire un développement limité (de Taylor) de la concentration précédente, en $a = 0$, à l'ordre 2, et conclure.

II. Etude de deux réactions successives: $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$.

1. Position du problème.

Reprenons dans ce paragraphe les notations utilisées en chimie.

Supposons la première réaction d'ordre 1 par rapport à A , de constante de vitesse k_1 , et la deuxième réaction d'ordre 1 par rapport à B , de constante de vitesse k_2 . Notons $\xi_{v,1}$ et $\xi_{v,2}$ les avancements volumiques respectifs.

Partant des concentrations $[A]_0 = a$; $[B]_0 = 0$; $[C]_0 = 0$, on a le tableau suivant :

concentration	[A]	[B]	[C]
t = 0	a	0	0
t	a - ξ_{v1}	$\xi_{v1} - \xi_{v2}$	ξ_{v2}

On a donc successivement :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$

ξ_{v1} et ξ_{v2} sont définis par deux équations, nous travaillerons avec les deux premières.

2. Etude à l'aide de Maple.

Reprenons les notations Maple.

- Définir, à l'instant t, les concentrations de chaque espèce en fonction de la concentration initiale a et des avancements volumiques respectifs notés $\xi_1(t)$ et $\xi_2(t)$.
- Ecrire les deux équations différentielles vérifiées par les concentrations en A et B (on notera k1 et k2 les constantes respectives).
- Résoudre le système différentiel en $\xi_1(t)$ et $\xi_2(t)$, compte tenu des conditions initiales en ξ_1 et ξ_2 .
- Affecter la solution.

Tracé des graphes.

Tracer sur le même graphe les concentrations de chaque espèce en fonction du temps (les différencier par des couleurs différentes), sur l'intervalle [0 , 10 min], après avoir fixé : a = 1 mol.L⁻¹ ; k1 = 1 min⁻¹ et k2 = 3 min⁻¹.

Cas d'un intermédiaire très réactif : approximation de l'état quasi-stationnaire ou principe de Bodenstein.

Dans le cas précédent, si B est très réactif, alors $k_1 \ll k_2$.

Refaire le tracé précédent pour $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1} \ll k_2$ et conclure.