

LC n°8 Titre : Cinétique et catalyse

Niveau : Terminale générale - spécialité

Élément imposé : Mise en évidence de l'effet d'un catalyseur

Présentée par : Adrien DANGREMONT DI CRESCENZO

Correctrice : Morgane LEITE

Date : 24-10-2024

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Eléments de cinétique et de catalyse	Bernard Frémaux	1998 2e édition	ChF4 FRE
Introduction à la cinétique chimique Licence - Ecoles d'ingénieurs	DUNOD	1998	ChF4 OG(3)
Physique-Chimie TermS Collection SIRIUS	Nathan	Programme 2020	PhS NAT 2020

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon :</u> Terminale générale spécialité</p> <p><b>Introduction pédagogique</b></p> <p><u>Objectifs :</u></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Caractériser la cinétique d'une réaction d'ordre 1</li><li>• Comprendre l'influence des facteurs cinétiques sur une réaction chimique</li><li>• Reconnaître l'utilisation d'un catalyseur dans un protocole expérimental</li></ul> <p><u>Difficultés :</u></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Confusion avec l'approche thermodynamique Solution : montrer la complémentarité</li><li>• Identifier les facteurs cinétiques dans un protocole expérimental Solution : Exercice sur des protocoles expérimentaux</li><li>• Reconnaître l'utilisation d'un catalyseur dans une réaction Solution : Faire apparaître le catalyseur au-dessus de l'équation-bilan</li></ul>

### Pré-requis :

- Equation différentielle du 1er ordre
- Réaction d'oxydo-réduction
- Tableau d'avancement

### Cours précédent :

TP sur un suivi cinétique d'une réaction par colorimétrie

### Evaluation :

Analyse documentaire de protocoles expérimentaux

## **Introduction**

Comment une réaction chimique évolue au cours du temps ?

La pâte du pain est levée pendant  $\approx 1\text{h}$

La pomme est conservée pendant  $\approx 1$  semaine

Un poteau est rouillé en  $\approx 1$  an

Dans les cours précédents, chaque fois on faisait un bilan entre l'état initial et l'état final sans parler du temps de la réaction. Dans la vie de tous les jours, une réaction prend du temps qui peut être 1h ou 1 an et les 2 ne seront pas abordées de la même façon...

Quel facteur influe la vitesse de la réaction ?

## **I. Cinétique d'une réaction**

### **a. Vitesse volumique :**

Prenons un exemple :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$

Tableau d'avancement est :

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$2\text{I}^-$	$\text{I}_2$	$2\text{SO}_4^{2-}$
$t = 0$	$c_0$	$2c_0$	0	0
$t_{fin}$	$c_0 - x$	$2c_0 - 2x$	$x$	$2x$

$x$  = avancement de la réaction.

Ceci est un bilan de la réaction mais on ne sait pas ce qui s'est passé entre  $t = 0$  et  $t_{fin}$ .

**vitesse de disparition :** correspond à l'opposé de la dérivée temporelle d'un réactif :

$$v_D(t) = - \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$$

Le signe (-) indique que le réactif va diminuer donc qu'il est consommé au cours du temps.

**Le signe (-) est ajouté de façon à avoir une vitesse positive car la dérivée de la concentration au cours du temps est négative.**

De la même façon on définit **la vitesse d'apparition :**

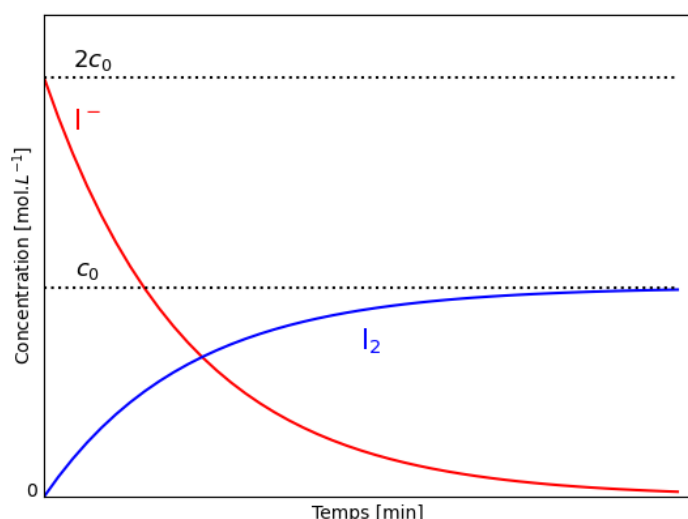
$$v_A(t) = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Ces vitesses sont en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**La durée de la réaction :** est la durée nécessaire pour que l'avancement  $x$  atteigne une valeur définie par l'expérimentateur.

Pas nécessaire de le définir vu que ce n'est pas dans le BO et que tu ne t'en es pas resservi après.

On trace l'évolution de  $I^-$  et  $I_2$  au cours du temps. On remarque que l'avancement  $x$  n'est pas le même au cours du temps. Comment évoluent les concentrations ? Pourquoi les courbes ont-elles une forme d'exponentielle décroissante ?



Ici ça peut valoir le coup de tracer ces courbes devant le jury sur python à l'aide d'un tableau de données pour valider la compétence numérique de cette partie.

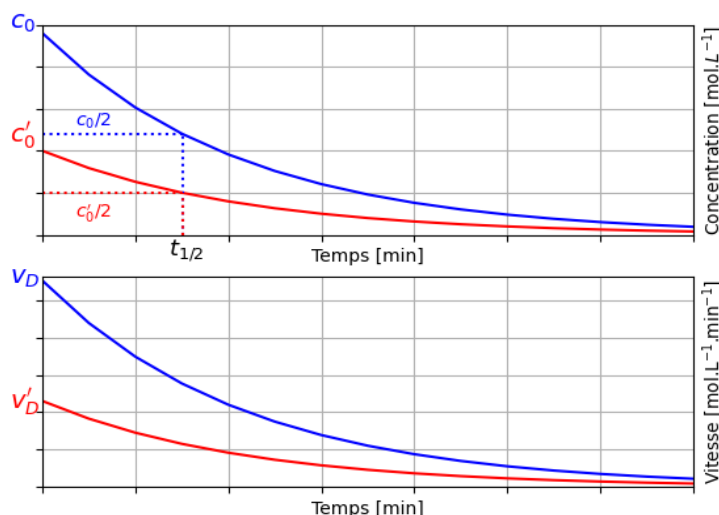
### **b. Vitesse d'ordre 1 :**

Supposons une Réaction du type :  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

La vitesse de disparition du réactif A est  $v_D(t) = k[A]$  donc  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

La solution de cette équation différentielle est :  $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$

C'est une loi de vitesse d'ordre 1. Si on trace cette relation 2  $[A]_0$  différents, on obtient 2 courbes en exponentielle décroissante.



Idem ici le tracer de façon explicite avec python

**Temps de demi-réaction** : est le temps de transformation pour laquelle l'avancement  $x$  vaut la moitié de l'avancement maximal.

On remarque dans la figure que ce temps de demi-réaction est le même pour les 2 concentrations, donc il ne dépend pas de la concentration initiale. C'est une propriété des réactions d'ordre 1. Par

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} \text{ on trouve } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

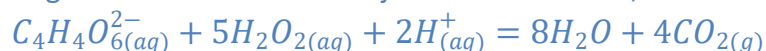
Il y a donc d'autres facteurs qui influent la cinétique de la réaction.

## II. Influence de facteurs cinétiques

**Les facteurs cinétiques** sont les paramètres contrôlables susceptible de modifier la durée de la réaction.

### Expérience :

2 erlenmeyers chacun contient 20mL d'eau + 1g de tartrate du potassium sodium  $KNaC_4H_4O_6$ . Les 2 sont sur 2 agitateurs chauffants. On ajoute dans les deux, 10mL d'eau oxygénée.



Donc on doit voir un dégagement de gaz  $CO_2$  sauf qu'il n'y a aucune bulle. Donc la réaction est peut être très lente.

### a. Concentrations des réactifs :

On voit bien par la relation  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] = k[A]_0 e^{-kt_{1/2}}$  que la vitesse de la réaction dépend de la concentration initiale.

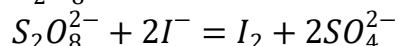
### b. Température :

Quand la température augmente, la vitesse de la réaction augmente aussi. Par exemple, un élément hors frigo va pourrir plus rapidement que s'il était dans le frigo à basse température.

Pour notre expérience, il faut donc chauffer pour accélérer. Mais on ne peut pas chauffer beaucoup car il y a de l'eau qui s'évapore à 100°C donc on est limité au niveau de la température. De plus, dans la vie courante, augmenter la température coûte plus d'argent. Donc on utilise un catalyseur.

Ici si on voulait chauffer plus, il aurait fallu mettre un réfrigérant en haut du ballon (et donc plus un erlenmeyer) pour éviter le problème d'évaporation de l'eau.

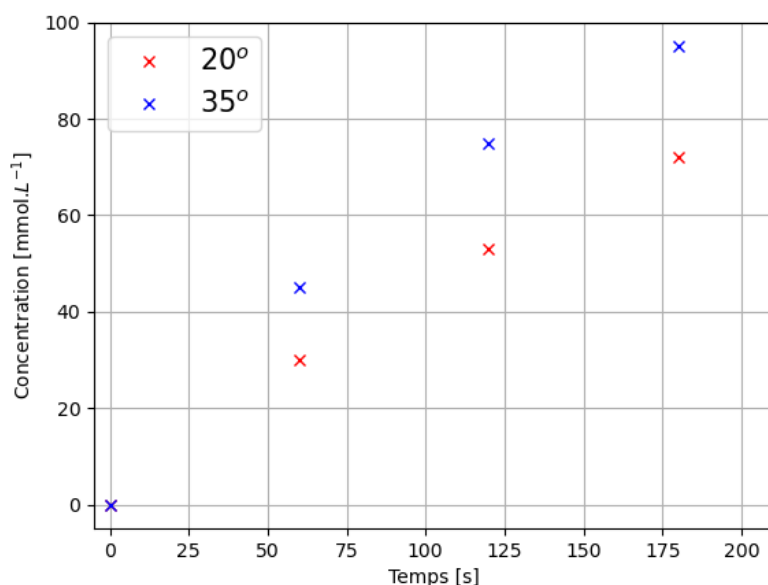
La réaction des ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  avec les ions iodures  $I^-$  a pour équation :



On réalise deux expériences avec un mélange initial identique. La 1ère expérience est réalisée à 20°C tandis que la 2ème est réalisée à 35°C.

La concentration en  $I_2$  est suivi au cours du temps et les mesures sont reportées dans le tableau suivant :

Temps [s]	0	60	120	180
$C(I_2)$ [mmol.L <sup>-1</sup> ] à 20°C	0	30	53	62
$C(I_2)$ [mmol.L <sup>-1</sup> ] à 35°C	0	45	75	95



Avec ces données il faut ajouter un commentaire en mentionnant qu'en augmentant la température, la concentration en diiode augmente plus rapidement donc que la température est bien un facteur cinétique.

### c. Catalyseur

**Catalyseur** : c'est une espèce chimique qui diminue la durée de réaction.

Propriétés du catalyseur :

- Il n'apparaît pas dans l'équation de réaction. On le place au-dessus du signe (=).
- On conserve la quantité du catalyseur entre l'état initial et l'état final. On le retrouve dans les réactifs car il est utilisé par eux mais il est régénéré donc on le retrouve aussi dans les produits.

Expérience : on ajoute le catalyseur  $Co^{2+}$  par l'ajout du  $CoCl_2$  dans un des 2 erlenmeyers. La solution devient rose. On voit des bulles de gaz donc la réaction a lieu et il y a dégagement du  $CO_2$ . Alors que dans l'autre erlenmeyer (sans catalyseur) il n'y a toujours pas de  $CO_2$ .

Ici il fallait lancer la réaction beaucoup plus tôt ou ajouter plus de catalyseur.

Types de catalyseurs :

- Homogène : même phase que la solution
- Hétérogène : pas dans la même phase
- Enzymatique : catalyseur est une enzyme

Pour ma part, je ne mentionnerai pas la catalyse enzymatique (cf def IUPAC disponible à ce lien : <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876>), et si une question est posée dessus je débattrai sur où on la met.

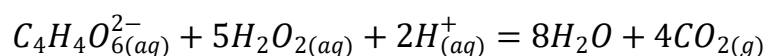
## Conclusion

On a vu comment évolue la concentration au cours du temps et on a vu les facteurs qui influent la vitesse de cette évolution. Au prochain cours, on verra comment on fait pour mesurer la cinétique d'une réaction expérimentalement.

**Expérience 1 - Titre :** Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

**Référence complète :** DUNOD - La chimie expérimentale : chimie générale

Équation chimique et but de la manip :



Le but est de comparer la vitesse d'une même réaction sans et avec un catalyseur.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Au lieu de mettre à ébullition l'eau seule, on chauffe à 40-50°C les 2 réactifs ensemble

On utilise du catalyseur  $CoCl_2$  liquide et pas solide

Commentaire éventuel :

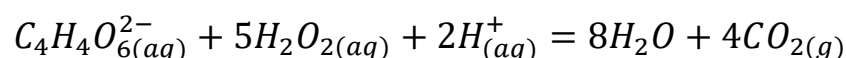
Phase présentée au jury : Exprimée en bleu dans les pages précédentes

Durée de la manip :

**Expérience 1 - Titre :** Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

**Référence complète :** DUNOD - La chimie expérimentale : chimie générale

Équation chimique et but de la manip :



Le but est de comparer la vitesse d'une même réaction sans et avec un catalyseur.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Au lieu de mettre à ébullition l'eau seule, on chauffe à 40-50°C les 2 réactifs ensemble

On utilise du catalyseur  $CoCl_2$  liquide en solution et pas solide

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Exprimée en bleu dans les pages précédentes

Durée de la manip :

### Questions posées et réponses proposées

Q1 : Pédagogique : exemple de TP suivi par colorimétrie

R1 : [Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B \(Martinand-Lurin\)](#)

Q2 : Possible de faire le suivi cinétique sur dismutation par l'eau oxygénée ?

R2 :  $2H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$  et  $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$  donc réaction de dismutation est  $2H_2O_2 = 2H_2O + O_{2(g)}$

On peut mesurer le volume du gaz  $O_2$  produit par burette inversée. On se place dans le cadre des gaz parfaits.

Q3 : Introduction : corrosion Fer met du temps à se réaliser. Comment thermodynamiquement ?

R3 : Réaction redox. L'eau ou le dioxygène vont oxyder le Fer.

Q4 : Autre cas standard plus visuel ?

R4 : diagramme E-pH

Q5 : Tableau d'avancement : quelle différence entre  $\xi$  et  $x$

R5 :  $x$  est l'avancement volumique (pour les concentrations) et  $\xi$  pour les quantités de mouvement.

Q6 :  $v_D$  et  $v_A$ , un est positif et l'autre est négatif ?

R6 : non les 2 sont toujours positif

Q7 : Résoudre l'équation différentielle pour un élève en supérieur

R7 :  $d\ln[A] = -kdt$

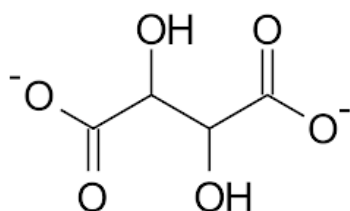
[Ici faites bien attention à utiliser les intégrales et à préciser les bornes](#)

Q8 : Est-ce que la définition du  $t_{1/2}$  est toujours valable ?

R8 : oui

Q9 : Représente tartrate sodium en formule topologique

R9 :



Q10 : Représente : acide 2,3-dihydroxybutanoïque

R10 : On trouve que c'est l'acide associé au tartrate sodium donc on déduit la représentation du tartrate de sodium en enlevant 2H du groupe carboxylique

Q11 : Couple oxydo-réducteur de la réaction de l'expérience.

R11 :  $H_2O_2/H_2O$  et  $C_4H_4O_6^{2-}/CO_{2(g)}$

Q : Tjr vrai qu'augmenter la concentration augmente la vitesse ?

R : Non car ça dépend de l'ordre. Ordre 0 n'a pas d'impact et Ordre 2 va ralentir la réaction

Q : C'est quoi une réaction d'ordre 2

R :  $v = k[A]^2$

Q : Comment déterminer si c'est ordre 2 si on a aucune idée sur l'ordre global.

R : on prend  $A = B$  et  $v = k[A]^\alpha$  et par suivi cinétique on détermine  $\alpha$  et on détermine  $t_{1/2}$  et selon la dépendance en concentration on détermine l'ordre.

Q : Comment déterminer expérimentalement avec une autre méthode ?

R : regression .. avec la méthode différentielle quand on a aucune idée de l'ordre (on tracer  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln([A])$ )

Q : Comment on détermine si le gaz dégagé est  $CO_2$

R : Utilisation de l'eau de chaux qui se trouble en présence de  $CO_2$

Q : Qu'est-ce qui prouve que les 2 erlenmeyers sont à la même température ?

R : par mesure → mettre un thermomètre dans les erlenmeyers

Q : Est-ce qu'on peut avoir un ordre négatif ?

R : Oui par exemple dans la réaction  $Br_2 + H_2 = 2 HBr$ , la vitesse s'écrit comme :

$$v = k \cdot \frac{[H_2] \cdot [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + m \cdot \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Ici le produit apparait dans la vitesse de réaction et au dénominateur donc on a bien un ordre négatif. Rq : ici on dit que HBr est un inhibiteur car il ralentit la vitesse de réaction.

Q : Simplifier par acte élémentaire ? Formule de qui ?

R : On peut dire que le coefficient stœchiométrique vaut l'ordre partiel dans le cas des actes élémentaires. Il s'agit de la loi de Van't Hoff

Q : Pourquoi le catalyseur type enzymatique est une catégorie à part ?

R : pas même mécanisme réactionnel et utilisé en biologie donc à part.

Avec la définition de IUPAC, il n'y a que deux types de catalyse : homogène et hétérogène (cf site : <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876>)

Q : Exemple de catalyse homogène

R : hydrolyse saccharose et catalyseur est  $H^+$

Q : Exemple de catalyse hétérogène

R : Catalyse avec du palladium (couplage de Heck, Suzuki par ex)

Q : différence entre  $v_A$  et  $v_D$  et vitesse de la réaction

R : Vitesse de la réaction est vitesse d'apparition ou de disparition mais en division par le coefficient stœchiométrique



## **Remarques :**

### **Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :**

Bonne introduction.

Beaucoup d'exemples du quotidien donc très bien

### **Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :**

Pourquoi pas faire une courbe en LIVE ?

### **Remarques sur les manipulations :**

Montrer expérience catalyseur par YouTube

Pour la plaque chauffante il faut un support élévateur

Pas de gants quand il y a une plaque chauffante

Ne pas oublier de fermer la bouteille du catalyseur après utilisation

Vérifier si le cobalt est CMR car dans ce cas il faut le faire sous la haute

Dans ce cas vaut mieux faire l'expérience  $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$  car pas de cobalt et moins dangereuse

Vaut mieux lancer l'expérience dès le début pour qu'elle ait le temps de réagir

Faut faire une manip quantitative en parallèle (récupérer le gaz par exemple)

### **Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :**

Ne pas parler de colorimétrie sans avoir des exemples

Problématique ?

## **Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée :** Elève refuse de respecter la minute de silence

**Réponse proposée :** continuer avec les autres puis conséquence après .. voir avec la direction et la vie scolaire .. voir avec l'élève si c'est pas quelque chose de profond et pas juste un rebel

### **Commentaires du correcteur :**

Au moment même de la minute de silence, essayer de faire un contact visuel avec l'élève en question où aller le voir à côté pour lui faire comprendre qu'il faut respecter le silence.

Prendre ensuite le temps de discuter avec l'élève.

Informé le chef d'établissement qui pourra faire un signalement et pourra prendre des sanctions si nécessaire.

Si il y a à nouveau une minute de silence, il peut être possible de prévenir ces comportements en discutant de la minute de silence en amont, pourquoi on va la faire, et rassurer les élèves (qui seraient effrayés à l'idée de se rassembler, risque autre attentat ?)

### Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

#### Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Le plan proposé ici fonctionne tout à fait. On aurait également pu inverser le I et le II de sorte à traiter l'élément imposé dès le début. Ce plan a permis de traiter deux points du BO :

- Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
- Mettre en évidence l'effet d'un catalyseur.

Un troisième du BO a été prévu mais oublié lors de la présentation :

- Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.

Enfin il manquait une manipulation quantitative. En l'ajoutant, un quatrième point du BO aurait pu être traité ainsi que la capacité numérique de la partie :

- 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.
- **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.

#### Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique était approprié. Les liens fait avec les objets du quotidien sont très appréciés, ils permettent de se raccrocher à quelque chose de concret.

Très bien de NE PAS avoir parler de vitesse de réaction qui n'est explicitement pas au programme.

Pour les catégories de **catalyse**, l'IUPAC (<https://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876>) définit uniquement deux catégories :

- Catalyse hétérogène
- Catalyse homogène

Je laisserai la catalyse enzymatique de côté sans en parler dans la leçon en vous basant sur IUPAC. De façon générale, quand vous vous interrogez sur une définition en chimie, vous pouvez chercher dans le gold book de IUPAC.

Pour les questions de niveau supérieur, bien connaître les différentes méthodes de détermination d'un ordre :

- **Méthode différentielle** : on n'a pas d'hypothèse sur l'ordre et on trace  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln([A])$ .
- **Méthode intégrale** : on suppose un ordre et on trace la variation de la concentration en fonction du temps.

#### Remarques sur les manipulations :

Il faut **absolument faire une manipulation quantitative**. La manipulation présentée aurait pu être quantitative en ajoutant un système permettant de suivre le volume de gaz libéré en fonction du

temps. Il aurait bien sur fallu s'assurer que l'un des réactifs était en excès afin d'avoir une réaction de vitesse ne dépend que d'une concentration.

La manipulation d'un point de vue qualitatif permet de répondre à l'élément imposé et est très intéressante car elle permet de voir l'évolution du catalyseur au cours du temps et donc de voir qu'il est régénéré. Cependant le catalyseur à cette concentration reste **toxique** (Aquatic Chronic 2 - Carc. 1B - Repr. 1B – donc reprotoxique et cancérigène pour une solution à 0,1 M et une solution à 0,5 M a été utilisée, <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/sigma/15862>). Il aurait donc été nécessaire de faire la **manipulation sous hotte**. Si ce n'est pas cet élément imposé que vous avez, vous pouvez filmer la manipulation et présentée la manipulation pour ne pas avoir à manipuler un produit toxique.

De plus, ici la réaction mise en jeu ici n'a pas été à son terme, il aurait peut-être fallu ajouter plus de catalyseur afin d'accélérer la cinétique.

Lorsqu'il y a un système de chauffage, il faut mettre **un support élévateur afin de pouvoir baisser le chauffage si la réaction s'emballe**. De même, il ne faut pas porter de gants proche d'une plaque chauffante. Il aurait été plus judicieux de réaliser le pipetage avec erlenmeyer à température ambiante que l'on met ensuite à chauffer.

Une autre manipulation qui peut rentrer dans ce thème est la **dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions iodures** (*Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !*, Girard, page 200-210). Elle permet de libérer du dioxygène qui est visible car il bulle. De plus, elle peut être quantitative en récupérant le volume de dioxygène produit au cours du temps.

#### Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'introduction pédagogique a été bien menée. Attention toutefois à bien faire le lien entre les objectifs que vous souhaitez traiter au cours de la leçon et les notions du programme.

L'introduction de la leçon faisant le lien avec des objets du quotidien permet de bien comprendre l'intérêt de la leçon.

Le plan proposé permet de répondre à la leçon. Si vous voulez vous assurez de ne pas avoir de problème au niveau du temps pour traiter l'élément imposé, il est possible d'inverser le I et le II.

Il est recommandé d'**énoncer clairement une problématique** au début de la leçon et d'y répondre au cours de celle-ci. **Je vous conseille de l'écrire sur slide ou au tableau.**

#### Autres traitements possibles :

Problématique : Comment impacter et étudier les caractéristiques cinétiques d'une réaction ?

Le plan proposé ici fonctionne. C'est possible d'inverser le I et le II. Il faut ajouter une manip quantitative dans la partie Ib (par exemple dismutation de l'eau oxygénée).

#### Proposition de bibliographie supplémentaire :

- Pour trouver des informations sur la sécurité d'un produit :

<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals> (base de données gérée par l'union européenne)

<https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr> (site d'un fournisseur, utile pour les solutions diluées ou solutions préparées à partir d'un solide)

LC n°20 Titre : Cinétique en réacteur fermé, composition uniforme

Niveau : MPSI

Élément imposé : Déterminer expérimentalement l'énergie d'activation

Présentée par : Aurélie BERGEM

Correcteur.ice : Lucie MARPAUX

Date : 16/05/2025

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie générale		DUNOD 2016	
<i>Supprimez les lignes inutiles</i>			

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : MPSI</p> <p><b>Introduction pédagogique</b></p> <p>Objectifs :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Relier la vitesse de réaction à la vitesse de consommation d'un réactif</li><li>- Utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre pour se ramener au cas d'un unique réactif</li><li>- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique</li></ul> <p>Difficultés :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Distinguer les différentes vitesses : notation <math>v</math> et <math>r</math></li><li>- Distinguer ordres partiels et coefficients stœchiométriques : notation différentes et contre exemple</li></ul> <p><b>Introduction</b></p> <p>Quelle est l'influence de la température sur la cinétique de la réaction ?</p>

## I- Vitesse de réaction : plusieurs réactifs

### A) Rappels

Soit :  $aA + bB = cC + dD$

$\sum v_i X_i = 0$  avec  $v$  le coefficient stœchiométrique algébrique

$v_i = -a ; -b ; c ; d$

$$r = \frac{1}{V} \frac{1}{v} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$$

$$= k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$\alpha, \beta$  les ordres partiels  $\neq a, b$

ex :  $4O_2 + 2PH_3 = P_2O_5 + 3H_2O$

$$r = k [PH_3] [O_2]^{1/2}$$

→ Hydrolyse du bromure de tertio butyle

${}^t\text{BuBr} + H_2O = {}^t\text{BuOH} + H^+ + Br^-$  d'ordre 1 sur le  ${}^t\text{BuBr}$

$$r = k[{}^t\text{BuBr}] [H_2O]^\beta$$

### B) Méthode de dégénérescence de l'ordre

On veut se ramener au cas d'un seul réactif

→ Introduire un des réactifs en excès

$$[H_2O] = [H_2O]_0$$

$$r = k_{app} [{}^t\text{BuBr}] \quad \text{avec } k_{app} \text{ la constante de vitesse apparente } k_{app} = k [H_2O]_0$$

Solvant : mélange eau/acétone (3:2)

## II – Détermination expérimentale de la constante de vitesse

### A) Suivi conductimétrique

Tableau d'avancement

	${}^t\text{BuBr}$	$H_2O$	${}^t\text{BuOH}$	$H^+$	$Br^-$
$t = 0$	$c_0$	excès	0	0	0
$t$	$C_0 - x$	excès	$x$	$x$	$x$
$t_{final}$	$\epsilon$	excès	$c_0$	$c_0$	$c_0$

Loi de Kohlrausch :

$$\rho = \sum \lambda_i C_i = (\lambda_H + \lambda_{Br})x$$

### B) Méthode intégrale

$$r = k_{app} [{}^t\text{BuBr}] = - \frac{d[{}^t\text{BuBr}]}{dt}$$

$$- k_{app} t = \ln([{}^t\text{BuBr}]/[{}^t\text{BuBr}]_0) = \ln((c_0 - x)/c_0) = \ln((\rho_{inf} - \rho)/\rho_{inf})$$

$$\rho_{inf} - \rho = \rho_{inf} \exp(-k_{app}t)$$

$$\rho = \rho_{inf}(1 - \exp(-k_{app}t))$$

### III – Influence de la température

#### A) Loi d'Arrhenius

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Avec :

- A, le facteur pré exponentiel (indépendant de T, même unité que k)
- $E_a$ , l'énergie d'activation (J/mol, indépendante de la température)
- R, la constante des gaz parfaits

$$k_1/k_2 = \exp(-E_a/RT_1)/\exp(-E_a/RT_2)$$

$$\ln(k_1/k_2) = -E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$E_a = R \ln(k_1/k_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

#### Conclusion

Redite de ce qui a été fait.

**Expérience 1 - Titre :** Hydrolyse du Bromure de tertio butyle

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip : Suivi cinétique de l'hydrolyse

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Aucun

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Lancement de la réaction

Durée de la manip :

#### Questions posées et réponses proposées

**Question posée :** Tu n'as pas encadré : déterminer un ordre de demi réaction par la méthode différentielle ?

**Réponse proposée :** Le but était de partir du principe qu'ils ont déjà vu les temps de demi réaction et la méthode diff. Ici on a vu d'autre type de méthode.

**Question posée :** En TP quel réaction ? La même ?

**Réponse proposée :** Non plutôt avec du Chlorure de tertio butyle pour changer et car moins chère.

**Question posée :** C'est quoi un réacteur fermé ?

**Réponse proposée :** Réacteur qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.

**Question posée :** Comment vérifier que l'ordre est bien de 1 ?

**Réponse proposée :** Tracer  $\ln([BuBr]) = f(t)$ , si c'est une droite alors l'ordre est de 1

**Question posée : Si c'est un ordre 2 ?**

**Réponse proposée : On trace  $1/[\text{BuBr}] = f(t)$  et même méthode.**

**Question posée : Et l'ordre 0 ?**

**Réponse proposée :  $[\text{BuBr}] = f(t)$ .**

**Question posée : Acétone, polaire ou apolaire ?**

**Réponse proposée : Polaire.**

**Question posée : Quand on-t-il vu la conductimétrie ?**

**Réponse proposée : Au moins en terminale pour sur.**

**Question posée : Pourquoi un 0 sur  $\lambda_0$  ?**

**Réponse proposée : Infiniment dilué.**

**Question posée : Ça veut dire quoi ?**

**Réponse proposée : Concentration  $< 10^{-2}$  M. Limite quand la concentration tend vers 0 de  $\lambda_0$ .**

**Question posée : Comment utilise-t-on une micropipette ?**

**Réponse proposée : Plonger la pipette, appuyer jusqu'au premier cran et relâcher. Ensuite on vient vider en appuyant jusqu'au cran maximal.**

**Question posée : Risques dans ce que vous utilisez ?**

**Réponse proposée : Tertio butyle inflammable.**

**Question posée : Comment marche une cellule de conductimètre ?**

**Réponse proposée : Potentiel entre les deux plaques et mesure de la tension et du courant.**

**Question posée : Courant ?**

**Réponse proposée : Alternatif.**

**Question posée : Pourquoi ?**

**Réponse proposée : Car sinon il y aurait accumulation d'espèces sur chaque électrode.**

**Question posée : Ça correspond à quoi  $\tau$  ?**

**Réponse proposée :  $\tau = 1/k$  (question de modèle déjà implémenter dans regressi)**

**Question posée : Critique à faire sur le DUNOD utilisé ?**

**Réponse proposée : Beaucoup de surplus sans vraiment intérêt. Beaucoup d'écart au programme ou de parties non traité.**

**Question posée : Est ce que la loi d'Arrhenius est valable tout le temps ?**

**Réponse proposée : Non c'est une loi empirique.**

**Question posée : Méthode intégrale ou différentielle ?**

**Réponse proposée : Intégrale si on a une hypothèse sur l'ordre. Différentielle permet d'obtenir les ordres non entier.**

**Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée : Un élève dit qu'une évaluation par QCM est injuste, il remet en cause vos méthode, que faites vous ?**

**Réponse proposée : Expliquer les intérêts d'une telle méthode d'évaluation. Expliquer que ce n'est pas la seule méthode d'évaluation qui est mis en place au cours de l'année.**

**Commentaires du correcteur : Bien**



**Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)**

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

La leçon est globalement bien menée. Le temps pourrait être mieux géré, par exemple en écrivant le titre etc avant le début de la leçon. De plus, il serait bien d'avoir plus de contexte et de mise en situation pour capter dès le départ l'attention des élèves.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est globalement maîtrisé malgré des petites maladresses : ne pas dire apolaire pour organique, il y a des composés organiques polaires (acétone), dire que l'acétone n'est pas très volatile...

Remarques sur les manipulations :

L'explication de la manipulation est très bien menée. Cependant pour pouvoir l'exploiter correctement et ne pas perdre de temps il faudrait la lancer dès le début de la leçon.

Attention à l'utilisation de la propipette : toujours utiliser un capuchon propre. Régler le volume de la micropipette avant de mettre le tips. Mettre le tips dans le liquide au moment d'injecter.

Attention également car l'acétone très volatile. Pour une leçon de 40 min, il vaut mieux être sous hotte. De plus, contrairement à ce qui a été dit, le bromure de tertio-butyl n'est pas seulement inflammable mais aussi « H315 - Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H335 - Peut irriter les voies respiratoires ». Pour l'acétone la fiche de sécurité donne « H225 Highly flammable liquid and vapour H319 Causes serious eye irritation H336 May cause drowsiness or dizziness » et pour le tert-butanol « H225 - Liquide et vapeurs très inflammables H332 - Nocif par inhalation H319 - Provoque une sévère irritation des yeux H335 - Peut irriter les voies respiratoires H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges ». Donc c'est mieux de faire cette manipulation sous hotte selon moi.

Les données de la manipulation présentée devant le jury n'ont pas pu être exploitées quantitativement ce qui est dommage.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Il y a une bonne vision des difficultés et une bonne remédiation mais tu vas parfois un peu vite dans les calculs. Pour la partie rappel ça se comprends mais pour la partie II.B c'est mieux de noter comment tu passe de  $c$  à  $\sigma$ .

Prends le temps de bien reprendre ta leçon à la fin pour déterminer les pré-requis nécessaires : ici il faut mettre la loi de Kohlrausch et tableau d'avancement.

Autres traitements possibles :

Pour la partie I, faire les deux méthodes de simplification plutôt que de faire le rappel. Remontrer

que c'est un ordre 1 plutôt que de le supposer (tout est déjà dans ta leçon pour le faire).

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Cinétique et dynamique des réactions chimiques, Mostafavi