

LC 21 : Cinétique homogène

Géraud Dupuy, Thomas Wojtkowski

Table des matières

1	Préambule	2
2	Introduction	2
3	Plan présenté (foireux, beaucoup trop long et pas adapté au programme de lycée)	2
3.1	Définitions clés	2
3.1.1	Vitesse d'une réaction	2
3.1.2	Ordre d'une réaction	2
3.1.3	Temps de demi-réaction	3
3.2	Détermination expérimentale des grandeurs cinétique	3
3.2.1	suivi cinétique	3
3.2.2	Déterminer l'ordre dans une réaction à un réactif	3
3.2.3	Cas d'une réaction avec plusieurs réactifs	4
3.3	Exemple de facteur cinétique : la température	5
3.3.1	Profil énergétique	5
3.3.2	Relation d'Arrhénius	5
4	Proposition d'améliorations, remarque des correcteurs	5
5	Possibilité de conclusions et d'ouverture	5
6	Objectifs pédagogiques	6
7	Manip	6
8	Démo et exercices à faire	6
9	Bibliographie	6

1 Préambule

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Spectro UV-visible et Beer-Lambert
- Régression linéaire
- EDO et intégration par séparation des variables
- Notions d'abscisses curvilignes

2 Introduction

Il y a nécessité d'introduire le facteur temps dans la chimie. On prends l'exemple d'un médicament contre la fièvre. Au delà de savoir s'il élimine effectivement la fièvre, on veut savoir si il prends effet en 10 minutes, ou bien en 2 mois. On va donc voir comment faire apparaître le facteur temps en chimie, puis comment caractériser expérimentalement la cinétique, et finalement comment agir sur cette cinétique pour la contrôler via notamment la température.

3 Plan présenté (foireux, beaucoup trop long et pas adapté au programme de lycée)

Idee du plan : Comment ça marche, comment on mesure, comment on influence

3.1 Définitions clés

Idee de la partie : partir du formalisme, pour arriver à ce qui est la grandeur clé, le temps de demi réaction

3.1.1 Vitesse d'une réaction

Commencer sur un exemple de réaction simple : Radioactivité β^- du ${}^{60}_{27}\text{Co}$

Faire un tableau d'avancement

Préciser qu'on peut potentiellement connaitre ξ_{final} dans certains cadres, mais qu'on aimerait surtout connaitre $\xi(t)$

Définir la vitesse de réaction

Remarque :

Définir vitesse volumique et expliquer pourquoi on la définit

Reformuler la vitesse avec la concentration dans le cas isochore en solution

3.1.2 Ordre d'une réaction

Prendre l'exemple d'une réaction à deux réactifs :



Poser l'hypothèse d'existence d'un ordre : $v = k[A]^{q_A}[B]^{q_B}$

Définir k , les q_i , $q = q_A + q_B$ Passer un peu de temps à expliquer leur sens et intérêts

Résoudre les équations différentielles et trouver $c(t)$ pour une réaction à un seul réactifs avec les ordres 0, 1 et 2.

3.1.3 Temps de demi-réaction

Définition dans le cas d'une réaction à un réactif

Insister sur le fait que c'est ce que l'opérateur veut le plus souvent connaître

Donner les temps de demis réactions sans les redémontrer en donnant juste l'idée de la démo

Transition : C'est bien joli la théorie, mais l'opérateur aimerait bien avoir accès à ces grandeurs, donc comment les mesurer ?

3.2 Détermination expérimentale des grandeurs cinétique

Idée de la partie : Faire un jeu de piste dont l'objectif de fin est de trouver les q_i, k, τ , on prends en file rouge la manip de décoloration de l'erythrosine B par la javel

3.2.1 suivi cinétique

Objectif : Trouver k, q_i, τ . Proposition pour les trouver : Mesurer $v(t)$. comment faire ? Mesurer $c(t)$ et dériver pour trouver $v(t)$ [En pratique, on aura pas nécessairement de dériver]

Proposition de méthode pour mesurer $c(t)$: Méthode spectroscopique

Faire un rappel sur la loi de Beer Lambert et montrer que la loi de vitesse s'exprime aussi en absorbance

Expliquer les avantages : Méthode non destructive, possible en temps réel.

Et les désavantages : Dépends de la validité de la loi de Beer-Lambert et des espèces.

Point manip : Expliquer la manip et réaliser l'acquisition du suivi cinétique de la décoloration

3.2.2 Déterminer l'ordre dans une réaction à un réactif

Présenter les méthodes intégrale et différentielle.

(On peut les illustrer d'abord sur une courbe de $c(t)$ d'ordre 1 simulée sans erreur)

Méthode intégrale : supposer un ordre, ajuster le profil théorique de la concentration, et conclure en fonction de la qualité de l'ajustement. Si ça marche pas, on teste un autre ordre jusqu'à en avoir un qui marche bien.

Avantages : Facile à mettre en place, ne requiert pas une précision énorme

Désavantages : si ça marche pas, ou si on a un changement de conditions expérimentales, on a du mal à modéliser

(Ça peut-être une bonne idée sur la courbe simulée de se tromper intentionnellement et par exemple commencer par l'ordre 2 puis l'ordre pour montrer la différence)

Méthode différentielle : On a $v = k[A]^q$

Donc : $\ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$ On fait un ajustement linéaire et la pente nous donne l'ordre (et l'ordonnée à l'origine donne $\ln(k)$)

Avantage : Ça donne toutes les infos directement, et on peut voir facilement un changement d'ordre.

Désavantage : Demande une très grande précision

Point manip : Réaliser le traitement de données devant le jury pour mettre en pratique ces méthodes, et montrer qu'on a bien un ordre 1. La méthode différentielle a tendance à être très moche, donc ne pas forcément la montrer.

3.2.3 Cas d'une réaction avec plusieurs réactifs

On révèle la supercherie comme quoi on est pas dans un cas à un seul réactif mais avec deux réactifs.

On explique la méthode de dégénérescence de l'ordre, on se place dans le cas :



Si $[B](t=0) \gg \frac{\beta}{\alpha}[A](t=0)$, alors on a $[B] \approx [B]_0 = \text{cte}$

On peut alors reformuler la loi de vitesse en : $v(t) = k[A]^{q_A}(t)[B]^{q_B}(t) \approx k_{app}[A]^{q_A}(t)$

avec $k_{app} = k[B]^{q_B}$

En traçant k_{app} pour différentes concentrations de B (la javel dans la manip), on peut obtenir k par régression.

Point Manip : Montrer les rapports de concentrations, et faire le traitement de donnée pour calculer k

Transition : On a vu comment "mesurer la cinétique", maintenant pour des applications on aimerait bien voir comment influencer dessus

3.3 Exemple de facteur cinétique : la température

Idee de la partie : Passer d'une description microscopique à l'influence de la température sur la cinétique

3.3.1 Profil énergétique

Exemple de réaction :



Expliquer que H coupe d'abord sa liaison avec I, s'écarte de I, puis se rapproche de Cl, avant de former avec lui une liaison.

Définir les distances d_{HCl} et d_{HI} , puis expliquer que pour chaque valeur de ces distances, on calcule l'énergie du système pour faire une nappe (montrable sur diapo)

(On peut également utiliser une animation pour montrer cela)

Expliquer que H suit le chemin qui passe par la bosse la plus petite en énergie entre les deux états.

En traçant l'énergie potentielle en fonction de l'abscisse curviligne de ce chemin (coordonnées réactionnelles), on obtient le profil réactionnel (plutôt dessiner sur le tableau, pour idéalement montrer la nappe et le profil en même temps)

Définir alors état de transition, complexe activé, et énergie d'activation.

3.3.2 Relation d'Arrhénius

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

Expliquer que c'est une loi empirique, que A est le facteur préexponentiel.

Montrer que si T augmente, k augmente, et inversement. Faire de même avec E_a et observer l'effet inverse.

Montrer qu'en mesurant k pour différentes températures on peut trouver E_a et remonter à un paramètre microscopique.

Préciser conditions de validité de la loi d'Arrhénius (marche tant que E_a ne dépend pas de T, ce qui est généralement vrai jusqu'à quelques centaines de °C)

4 Proposition d'améliorations, remarque des correcteurs

- Pour mieux coller au programme de lycée, tourner toute la première partie comme un rappel sur diapo, sauf pour les calculs d'ordre 0 et 2, ça permet de dégager plus de temps pour la suite
- Plus travailler sur des exemples et moins que réaction du type A + B donne C
- En fonction du temps dégagé, parler d'un autre facteur comme la catalyse.
- Être moins formel

5 Possibilité de conclusions et d'ouverture

Reprendre toutes les hypothèses formulées successivement jusqu'ici plus ou moins implicitement, liste non exhaustives :

- Milieu homogène
- Système fermé
- Transformation isochore
- Espèces en solution
- Réactions admettant un ordre, et facile à traiter mathématiquement

En faisant sauter quelques une de ces hypothèses, on peut ouvrir la porte à de nouvelles possibilités. Par exemple on peut étudier de la cinétique en système ouvert, ou bien en étudiant des réactions un peu plus compliquées à traiter mathématiquement, on peut étudier les réactions oscillantes types Belousov-Zhabotinsky, qui dans le cas non homogène dans une boîte de pétri donne de très jolies vidéos pour conclure !

6 Objectifs pédagogiques

- Essayer de donner du sens aux équations différentielles pour les rendre digestes.
- Bien expliquer à chaque fois ce que font chaque paramètre pour pas se retrouver avec 36 symboles imitables
- Bien faire le traitement de données et la partie expérimentale pas à pas en rappelant les motivations de chaque étape pour pas se perdre.
- Choisir une manipulation de décoloration car c'est très visuel pour voir l'évolution dans le temps

7 Manip

On fait la décoloration de l'erythrosine B. Le mode opératoire est celui du TP chimie général numéro 1 et est sur le drive.

On dose d'abord la javel (si possible neuve) pour connaître sa concentration. On espère trouver une concentration de l'ordre du mol/L. Puis on prépare une solution d'Erythrosine B à $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. (Attention, même si c'est un colorant alimentaire, ça tache beaucoup, donc bien mettre des gants)

On prépare quatre solutions en versant 3, 6, 9 et 12 mL de Javel et en complétant avec de l'eau distillée pour arriver à 20 mL, puis on verse 10 mL de la solution d'Erythrosine B diluée.

On fait le spectre (avec blanc à l'eau distillée) de l'Erythrosine B, et on se place au maximum d'absorption.

Dès la première goutte, on lance un chronomètre, puis on met dans une cuve et dans le spectro pour faire un suivi. On fait un suivi par solution de Javel préparée

On exporte puis on traite les données sous regressi.

8 Démo et exercices à faire

- Intégrer les lois de vitesses pour les ordres 0, 1 et 2
- Retrouver les temps de demi-réactions
- Catalyse enzymatique : hypothèses du pré-équilibre rapide
- Déterminer une énergie de réaction à partir de k à 2 températures

9 Bibliographie

- Programme de lycée et de prépa MPSI-PTSI

- Chimie 1ère année, PCSI, de boeck (Surtout pour la première partie sur les définitions, et sur la loi d'Arrhenius)
- H-Prépa Tout-en-un chimie, 1ère année PCSI (surtout pour les suivis cinétiques et les méthodes différentielles et intégrales)