

LC 21 Titre : Cinétique homogène (CPGE)

Présentée par : Thimothé

Correcteur : Clément Guibert

Date : 12/12/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le chapitre est vaste et couvrir tout le programme en une leçon peut s'avérer trop ambitieux : si nécessaire, il vaut mieux selon moi choisir les notions qu'on va présenter et rendre ainsi la leçon plus personnelle. Le titre suppose qu'on aborde des notions en phase homogène, mais il n'y a pas vraiment autre chose au programme de toute façon. Cela dit, le terme étant dans le titre, il me semble utile d'y faire référence dans l'introduction, pour mentionner aussi le cas de la cinétique hétérogène.

Une ouverture classique en conclusion peut se faire à propos de la catalyse, évidemment. La loi d'Arrhénius peut être proposée en ouverture en TP si vous voulez gagner un peu de temps, mais elle peut également être traitée au cours de cette leçon si vous êtes rapides.

MPSI (*idem* en PTSI)

- Suivi cinétique de transformations chimiques

Suivi en continu d'une grandeur physique.
Rôle de la température.

Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel.
Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

2. Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme	
Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique. Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit, quand cela est possible. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. 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.

Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.	<p>Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.</p> <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents, découvrir la notion de mécanismes réactionnels</p>
---	---

Remarque : nouveaux programmes : cinétique en terminale, spécialité physique-chimie (2020)

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Suivi temporel et modélisation macroscopique</p> <p>Transformations lentes et rapides.</p> <p>Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.</p> <p>Catalyse, catalyseur.</p> <p>Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p> <p>Loi de vitesse d'ordre 1.</p>	<p>Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.</p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.</p> <p>Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.</p> <p><i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i></p> <p>À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.</p> <p><i>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.</i></p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.</p> <p>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.</p>
<p>Modélisation microscopique</p> <p>Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.</p> <p>Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.</p> <p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.</p> <p>Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.</p> <p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>

Radioactivité :

Évolution temporelle d'une population de noyaux radioactifs ; constante radioactive ; loi de décroissance radioactive ; temps de demi-vie ; activité.	Établir l'expression de l'évolution temporelle de la population de noyaux radioactifs. Exploiter la loi et une courbe de décroissance radioactive.
Radioactivité naturelle ; applications à la datation.	Capacité mathématique : Résoudre une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants. Expliquer le principe de la datation à l'aide de noyaux radioactifs et dater un événement. Citer quelques applications de la radioactivité dans le

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan qui reprenait toutes les notions du programme, à part celle de temps de demi-réaction : il est dommage de faire l'impasse sur cette notion alors qu'on peut l'aborder assez facilement au cours de la leçon et même, pédagogiquement, on peut se dire que si on ne l'a pas introduite au cours de cette leçon, il ne reste plus trop d'occasion pour le faire au cours de la séquence. À mon avis, si vous manquez de temps, repousser la loi d'Arrhénius à la prochaine séance est plus facile à défendre.

Le plan et les expériences étaient classiques mais tout à fait pertinents. J'aurais cependant nommé différemment le II pour choisir un titre davantage en lien avec une démarche expérimentale et, au cours de la leçon, j'aurais expliqué qu'il y a des liens forts entre mécanisme à l'échelle microscopique et ordres de réaction.

Attention par ailleurs à bien montrer quelques gestes techniques au cours de cette leçon, par exemple en préparant une des solutions pour l'étude cinétique quantitative par dilution.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les différentes parties de la leçon étaient très bien introduites et présentées, notamment à l'aide de transitions bien menées.

En revanche, il aurait été préférable d'insister davantage sur les dimensions des grandeurs manipulées, notamment dès la présentation de la notion de vitesse, puisque c'est à partir de la dimension de celle-ci qu'on détermine celle de la constante de vitesse selon l'ordre global de la réaction.

En ce qui concerne les modifications des lois de vitesse par l'utilisation d'un catalyseur, comme nous en avons discuté, différents cas sont possibles. Cependant, dans tous les cas, la constante cinétique est modifiée (passage par un autre chemin réactionnel). Dans la plupart des cas, la concentration du catalyseur est présente (catalyseur présent dans l'étape cinétiquement déterminante), mais certains cas particuliers peuvent être trouvés (comme le cas des catalyses acido-basiques spécifique ou générale).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : expérience qualitative de comparaison d'apparition de couleurs (acide fort + base forte en présence de BBT vs iodure + peroxydisulfate)

Expérience intéressante qui permet d'introduire pour la première fois la réaction qui sera étudiée par la suite. Cependant, la petite difficulté conceptuelle consiste à avoir un produit de réaction coloré dans un cas et un indicateur dans un autre cas. À mon avis, on peut simplement présenter cette seconde réaction comme étant une réaction acido-basique de l'indicateur, et on observe alors directement la formation du produit.

Attention, en particulier lors d'une expérience qualitative, à ne pas essayer de nier le résultat

expérimental en adoptant une attitude du type « ce que l'on aurait dû voir ... » : il est important d'essayer de trouver une explication au phénomène qui vient (ou non) de se produire, et, ensuite, de dire ce qu'on aurait pu s'attendre à observer.

Expérience 2 : suivi spectrophotométrique de la réaction iodure + peroxydisulfate

Expérience classique et efficace. Il est bien de montrer l'aspect de la cuve en début et en fin de réaction pour montrer la différence visible à l'œil.

Bien présenter la linéarisation, son utilité et l'évaluation de la modélisation par une droite : ici, c'est directement de cet aspect linéaire ou pas qu'on tire la validation de l'ordre, il est donc crucial de montrer comment l'évaluer. Une comparaison aux résultats obtenus pour les autres ordres me paraît également utile.

Si des expériences avec différentes concentrations initiales du réactif en excès ont été réalisées en préparation, il est utile de montrer rapidement les résultats obtenus et de faire les calculs avec les différentes valeurs de k_{app} , incluant celle qui vient d'être déterminée.

Expérience 3 : comparaison qualitative de réactions à différentes températures

Pour faire cette comparaison très efficace de manière rigoureuse, il importe de bien préciser que seule la température change d'un mélange à l'autre et de réaliser les expériences dans des récipients similaires, pour ne pas risquer d'avoir un effet optique qui laisserait paraître plus sombre une solution parce que le chemin optique correspondant est plus grand.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Dans le cadre d'un cours au lycée, vous annoncez que la prochaine séance sera consacrée à un cours d'éducation à la sexualité. À la fin de l'heure, un élève vient vous voir et vous explique qu'il ne viendra pas au prochain cours parce que ses parents considèrent que ce n'est pas à vous de parler de ces choses-là. Comment réagissez-vous ?

Cette question recoupe de nombreux points qui sont bien détaillés dans la fiche 8 du Vademecum de la laïcité. Il me semble approprié d'aborder en particulier plusieurs :

- l'obligation d'assiduité,
- le rôle de l'enseignant,
- le cadre dans lequel ce cours est abordé (scientifique, différence entre théorie et croyance),
- la discussion avec l'élève, l'utilité de discuter également avec les parents.

Un complément sur l'éducation à la sexualité :

<https://www.education.gouv.fr/cid115029/education-a-la-sexualite.html>

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Suivis cinétiques (JFLM, Grüber, Blanchard), horloges chimiques (Mesplède)...

Autre expérience permettant de traiter de nombreux facteurs cinétiques : BUP article n°22675 : *Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique et thermodynamique en CPGE* : expérience visuelle très facile à mettre en place, effet de différents facteurs sur la cinétique d'une réaction suivie par spectro UV-visible (plusieurs références sont disponibles, notamment dans le BUP, celle-ci est l'une des plus complètes et adaptées à des expériences en lycée).

LC 21 Titre : Cinétique homogène (CPGE)

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Anne-Sophie Bernard

Date : 03/04/20

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le programme de cinétique homogène est vaste en CPGE : il faut donc faire des choix en se concentrant sur les définitions des vitesses et les facteurs cinétiques : concentration (définition et détermination d'ordres : méthodes intégrales et $t_{1/2}$ + validation expérimentale) et température (loi d'Arrhénius). Les autres notions comme la catalyse ou la méthode différentielle peuvent être abordées en conclusion pour la suite du chapitre ou être proposées dans le cadre d'un TD ou TP.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était le suivant :

- I. Réaction chimique et vitesse de réaction : 1. Vitesse de réaction 2. Méthodes de suivi cinétique
- II. Etablissement d'une loi de vitesse : 1. Ordre d'une réaction 2. Réduction à un ordre unique 3. Détermination d'un ordre de réaction
- III. Influence de la température

Ce plan convient pour la leçon, on pourrait renommer le II. pour mettre en parallèle les 2 facteurs : concentration et température.

L'introduction abordait la distinction thermo/cinétique et réaction rapide/lente ainsi que le cadre de l'étude (système homogène, température et volume constants, réacteur fermé), ce qui est tout à fait approprié. La conclusion ouvrait sur la notion de catalyse. On peut également expliquer que les ordres de réactions définis dans ce chapitre seront utiles lors de la description des mécanismes des réactions puisqu'il y aura un lien entre ordres partiels et coefficients stœchiométriques pour les actes élémentaires.

L'expérience choisie ici est bien adaptée : détermination d'ordre pour $I^- + S_2O_8^{2-}$ par la méthode intégrale en spectroscopie + influence qualitative de la concentration et de la température.

L'expérience peut être adaptée pour un suivi en température et ainsi déterminer E_a par linéarisation de la loi d'Arrhenius : en l'absence d'un spectrophotomètre thermostaté, il faudrait faire un relevé à la main dans le temps à partir de prélèvement dans un bécher thermostaté. Ceci demanderait peut-être trop de temps en préparation mais il faut être capable de décrire cette expérience pour l'entretien avec le jury.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- Ne pas oublier de fournir le coefficient de corrélation en plus de l'équation lors de la régression linéaire.
- Attention aux problèmes de signes dans les définitions des vitesses : une vitesse est toujours positive mais dc/dt peut être positif ou négatif selon l'étude de la concentration d'un réactif ou d'un produit
- Avoir en tête les différences de programme entre CPGE et lycée : les notions sont les mêmes (études des facteurs cinétiques c et T) mais seulement d'un point de vue empirique en lycée : en CPGE on cherche à relier un modèle au résultat expérimental.
- Avoir en tête les difficultés des élèves : applications numériques et lien avec les unités, dimensions de k selon l'ordre (utiliser l'analyse dimensionnelle est vivement conseillé), utilisation pertinente des données expérimentales en choisissant correctement le modèle de régression linéaire, distinction cinétique/thermo (notations k/K).
- Attention à bien distinguer chaque paramètre d'étude : concentration constante pour une évolution de T et inversement : à noter clairement sur le ppt ou le tableau.
- Bien préciser les conditions opératoires pour réduire l'étude à un seul ordre (dégénérescence de l'ordre ici, savoir proposer les conditions stoechiométriques).
- Utiliser astucieusement des tableaux récapitulatifs sur le ppt : détailler au tableau la méthode intégrale et $t_{1/2}$ pour l'ordre 1 plus classique et donner les résultats directement dans un tableau sur powerpoint pour les 3 ordres en s'y appuyant lors du traitement des résultats expérimentaux.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience proposée : détermination d'ordre pour $I^- + S_2O_8^{2-}$ par la méthode intégrale en spectroscopie + influence qualitative de la concentration et de la température.

(période de confinement : leçon en ligne : pas d'expériences réalisées)

Lors de la régression linéaire, il serait intéressant de tracer les 3 modèles pour les ordres 0, 1 et 2 et de comparer les coefficients de corrélation pour conclure sur l'ordre retenu.

Pour les expériences qualitatives, on compare une différence d'intensité de couleur : il est donc nécessaire de réaliser cela dans des béchers de même volume/forme pour ne pas biaiser le résultats.

Afin d'effectuer suffisamment de gestes expérimentaux devant le jury, il est conseillé de réaliser un pipetage, le lancement du suivi spectro et la manipulation du logiciel de traitement des résultats devant le jury (en aillant bien sûr un résultat propre et prêt issu des 4h de préparation en cas de soucis).

Il faut être capable de proposer d'autres suivis cinétiques comme la conductimétrie ou la polarimétrie ainsi que les lois associées pour relier le paramètre expérimental à la concentration et donc au temps. Pour chaque technique, il faut se demander sur quoi on doit attirer l'attention des élèves : pour quel type d'espèce ? quel longueur d'onde, blanc, cuve choisir ? faut-il étalonner ? attention aux bulles etc...

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Comment motiver un élève pour la chimie même si il estime que les sciences ne lui serviront pas pour son futur métier ?

Discussions autour de :

- intérêt de la chimie au quotidien : couleur, cuisine, médicaments...
- intérêt pour mieux comprendre les sujets de société : exemple de la recherche de médicament pour le coronavirus : quelle molécule ? quel test ? reproductibilité, nécessité des groupes contrôles, toxicité des médicaments en cas de surdosage, etc ... + moyen de protection : comment mettre et enlever des gants, intérêt du masque et différents types, etc...
- intérêt pour développer un esprit critique, une rigueur de raisonnement, une prise de recul qui permettent de lutter contre les théories du complot et les « fake news ».

=> importance d'une éducation variée pour obtenir une culture générale afin de mieux appréhender les grands enjeux de notre société

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Plusieurs expériences peuvent convenir : à voir dans Mesplède, Le Maréchal, Grüber, Cachau ...

Exemples :

- soude + éthanoate d'éthyle : suivi conductimétrique
- $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ + HCl : suivi spectro

LC 21 Titre : Cinétique homogène

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Anne-Sophie Bernard

date : 03/04/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie tout-en-un PCSI	Fosset, Baudin, Lahitète	Dunod 4 ^{ème} édition	
Chimie tout-en-un PCSI/MPSI	Schott	De Boeck	
Cours d'Aurélien			
100 manipulations de chimie générale et analytique	Mesplède, Randon	Bréal, 2004	
Épreuve orale de chimie	Porteu de Buchère	Dunod 3 ^{ème} édition	

Plan détaillé

LC 21 Cinétique homogène.

①

niveau : CPGE

pré requis : - Oxydoréduction
- spectrophotométrie UV-visible
- avancement d'une réaction

plan : I) Réaction chimique et vitesse de réaction

I. 1) Vitesse de réaction

I. 2) Méthode de suivi cinétique

II) Etablissement d'une loi de vitesse

II. 1) Ordre d'une réaction

II. 2) Réduction à un ordre unique

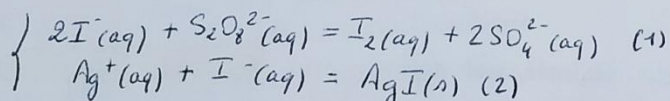
II. 3) Détermination d'un ordre de réaction.

III) Influence de la température

Introduction

Diapo : Manipulation introductive.

Thermodynamique → permet de voir si une réaction est favorable ou non.
Considérons les deux réactions suivantes :



Ces réactions sont thermodynamiquement favorables, mais on ne sait pas à quelle vitesse se déroule la réaction.

Expérience : comparaison des vitesses de réaction

Bilan : (1) → réaction lente
(2) → réaction rapide.

Définition : La cinétique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique.

Diapo: Exemples de cinétique dans la nature et au quotidien.

- le carbone : il existe sous deux formes : le diamant et le graphite
Thermo : le graphite doit être stable à P et T ambiante
Cinétique : la forme diamant existe.
⇒ la réaction dans le sens direct a bien lieu, mais elle est très lente
- l'eau oxygénée : Thermo : elle se décompose en dioxygène et en eau.
Cinétique : réaction très lente.
- une explosion : réaction très rapide (quasi instantanée).

Intérêt de faire une étude de la cinétique d'une réaction ?

- intérêt industriel (ex: synthèse de l'ammoniac $T=400^{\circ}\text{C}$ et $P=200\text{bar}$)
- intérêt théorique : mécanisme réactionnel.

Diapo: Cadre d'étude

Dans un premier temps nous allons définir plus précisément la vitesse de réaction.

I) Réaction chimique et vitesse de réaction

Diapo: Vitesse volumique de réaction

→ tableau d'avancement de la réaction vue en intro.
(oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate).

I.1) Vitesse de réaction

la vitesse de formation du diiode est définie par $v_{f,I_2}(t) = \frac{d[I_2]}{dt} > 0$

la vitesse de disparition des ions iodures est définie par : $v_{d,I^-}(t) = -\frac{d[I^-]}{dt} < 0$

L'évolution du système est décrit par la vitesse volumique de réaction :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Rq : v_{f,I_2} et v_{d,I^-} sont reliés à la vitesse volumique de réaction par les coefficients stoechiométriques :

$$\begin{cases} v_{d,I^-}(t) = -2v(t) \\ v_{f,I_2}(t) = v(t) \end{cases}$$

②

Plus largement :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

Définition : temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.
ex : datation carbone 14.

En introduction, nous avons lancé deux réactions chimiques, comment suivre expérimentalement la cinétique de ces réactions ?

I.2) Méthode de suivi cinétique

Diapo : Suivi cinétique de la réaction fil rouge.

Expérience : lancement du suivi par spectrophotométrie UV-visible
→ méthode adaptée car coloration de la solution.

Diapo : Méthodes de suivi cinétique

Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction ?

II) Etablissement d'une loi de vitesse

II.1) Ordre d'une réaction

Diapo : Influence de la concentration

Expérience : dans des tubes à essai d'ions iodure et peroxydisulfate à différentes concentrations.

Bilan : on montre que les réactions n'ont pas la même vitesse.

la loi de vitesse : $v(t) = k [I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^q$

→ on dit que la réaction admet un ordre.

- k : constante de vitesse
son unité dépend des valeurs de p et q .
- p et q sont respectivement les ordres partiels à I^- et $S_2O_8^{2-}$.
- l'ordre global est la somme des ordres partiels.

ex : Réaction d'ordre 1 : les désintégrations radioactives

Comment déterminer les ordres partiels p et q ?

II.2) Réduction à un ordre unique.

$v(t) = k[I]^p[S_2O_8^{2-}]^q$ → dans ce cas, il est impossible de déterminer les ordres partiels simultanément.

En choisissant des conditions expérimentales judicieuses, il est possible de se ramener au cas où la vitesse volumique de réaction ne dépend plus que d'une seule concentration. Pour cela, on utilise une des méthodes ci-dessous :

• méthode de la dégénérescence de l'ordre :

→ un des réactifs est introduit en très large excès.

Ici, on a introduit les ions iodures en très large excès :

$$n_0(I^-) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg n_0(S_2O_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

On peut donc considérer qu'à chaque instant on a :

$$[I^-]_t \approx [I^-]_0$$

La loi de vitesse devient : $v(t) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q$ avec $k_{app} = k[I^-]^p$

On parle de dégénérescence de l'ordre de I^- .

• méthode de l'utilisation d'un mélange stœchiométrique :

→ non développée ici

Maintenant qu'on a simplifié le problème, il nous reste à obtenir l'ordre. On sait le faire car on a une équation différentielle avec un seul paramètre.

II.3) Détermination d'un ordre de réaction

ici : on souhaite déterminer l'ordre de la réaction en peroxydisulfate : q

Expérience : exploitation des résultats du suivi cinétique par absorbance.

D'après les deux dif de la vitesse on a :

$$\begin{cases} v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \\ v(t) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q \end{cases}$$

On obtient l'éq^e diff suivante : $-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q$

On cherche à avoir accès à $[S_2O_8^{2-}]$ au cours du tps via l'absorbance mesurée.

Diapo: Exploitation des résultats

(3)

Loi de Beer Lambert :

$$A_t = \varepsilon(\lambda) l [I_2]_t = \varepsilon(\lambda) l x$$

$$A_{tf} = \varepsilon(\lambda) l [I_2]_{tf} = \varepsilon(\lambda) l C_0' = \varepsilon(\lambda) l [S_2O_8^{2-}]_0$$

$$\text{D'où } \frac{A_t}{A_{\infty}} = \frac{x}{C_0'} \Rightarrow x = \frac{A_t}{A_{\infty}} C_0'$$

$$\text{On a donc } [S_2O_8^{2-}] = \left(1 - \frac{A_t}{A_{\infty}}\right) [S_2O_8^{2-}]_0 = f(t).$$

• Méthode différentielle : (Rappel $v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q$)

On trace $\log(v)$ en fonction de $\log([S_2O_8^{2-}])$. La pente vaut alors q .

inconvénient : cela nécessite de calculer la dérivée numérique de $[S_2O_8^{2-}]$ pour accéder à la vitesse.

• Méthode intégrale : Diapo: Méthode intégrale

→ on suppose l'ordre 1 :

$$\text{on a donc } v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]$$

$$\text{En intégrant, on a } \ln[S_2O_8^{2-}] = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k_{app} t$$

→ on fait de même les ordres 0 et 2.

Expérience :

$$\text{On trace les courbes : } \begin{cases} [S_2O_8^{2-}] = f(t) \\ \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]} = f(t) \\ \ln[S_2O_8^{2-}] = f(t) \end{cases}$$

Bilan : vérification de l'ordre 1, le coefficient directeur donne k_{app} en s^{-1} .

On peut déterminer le temps de 1/2 - réaction.

$$\text{Il s'agit du temps tel que } [S_2O_8^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_{app} t_{1/2}$$

$$\text{d'où } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \rightarrow \text{on peut donner la valeur avec le } k_{app} \text{ obtenu expérimentalement}$$

On a vu que la vitesse dépendait de la concentration en réactifs, ça nous a permis de décrire la cinétique d'une réaction. Quels autres paramètres jouent sur la cinétique ?

III) Influence de la température

Diapo : Influence de la température

~~La température influence la vitesse de réaction. Ex : décomposition d'un aliment à l'air libre et à l'intérieur d'un réfrigérateur.~~

Expérience : Réaction à plusieurs températures dans des tubes à essai

Bilan : on constate que la réaction est plus rapide à chaud.

La température influence la cinétique de réaction.
Au quotidien : on refroidit la nourriture pour la conserver.

En 1889, Arrhenius a proposé une loi empirique :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- k : la constante de vitesse à la température T
- E_a : l'énergie d'activation en J mol^{-1}
- A : facteur pré-exponentiel, qui a la même dimension que k .

\Rightarrow on remarque que toutes les réactions ont une cinétique améliorée avec la température.

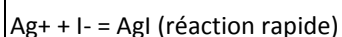
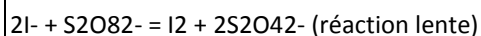
Conclusion :

(4)

- l'étude cinétique d'une réaction complète l'étude thermodynamique.
- autre facteur influençant la cinétique : les catalyseurs.

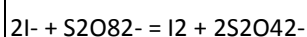
Expérience 1 - Titre : Comparaison des vitesses de réaction

Équation chimique et but de la manip :



Expérience 2 - Titre : Influence de la concentration sur la vitesse de réaction

Équation chimique et but de la manip :



$$[\text{I}^-] = 1 \text{ mol/L}$$

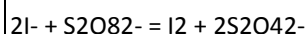
$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Expérience 3 - Titre : Acquisition de $A=f(t)$

Référence complète : 100 manipulations de chimie générale et analytique, Jacques MESPLEDE et Jérôme RANDON, Bréal, 2004

Équation chimique et but de la manip :



Questions posées

Question 1 : sur la première partie, tu nous as parlé de réactions favorables thermodynamiquement. Comment ça se vérifie avec les données que tu nous montres ?

$K^\circ \gg 10^3 \rightarrow$ Sens direct de manière quantitative.

Question 2 : Si on avait des constantes de l'ordre de 10^3 , faudrait-il prendre en compte un autre paramètre ?

Question 2 bis : Si on a un K° de l'ordre de 10^3 , est-on sûr qu'elle est favorable thermodynamiquement ?

C'est ok pour des concentrations usuelles. Si c'est très dilué ou très concentré ça ne va pas forcément marcher. La limite 10^3 stipule qu'il faille vérifier la gamme de concentration.

Sinon on calcule l'avancement.

Question 3 : Tu nous as donné des exemples de réactions rapides et lentes. Dans le cas de H_2O_2 tu as mis un égal et une flèche. Que voulais-tu signifier par là ?

Question 3 bis : Les informations avec les flèches ou les égales donnent une information thermodynamique et cinétique ?

Question 3 ter : Quand on met un égal, ça signifie quoi alors ?

La flèche donne des informations thermodynamiques.

Le signe égal est utilisé pour les réactions équilibrées.

Question 4 : Tu nous as parlé de vitesse de formation et de disparition qui sont d'une part positive et d'autre part négative. C'est possible, ça, d'avoir une vitesse négative comme tu la définis ? Attention, on définit les vitesses positives !

Question 4 bis : Où est donc l'erreur ? Que faut-il bien remarquer dans l'expression de la vitesse de disparition ?

Question 4 ter : Si on voulait avoir une représentation graphique de la vitesse, que faudrait-il faire ?

Les vitesses (de formation ou de disparition) sont toujours positives.

Si on trace la concentration du réactif en fonction du temps, on a une courbe de pente négative.

D'où le moins dans l'expression de la vitesse de disparition.

Question 5 : Es-tu donc sûre que la vitesse de disparition va être $-2v$?

Non, il faut prendre la valeur absolue des nombres stœchiométriques.

Question 6 : Tu nous as parlé de méthodes chimiques pour faire un suivi cinétique. Tu nous as parlé de trempe. C'est quoi une trempe ?

Question 6bis : Pourquoi c'est intéressant de refroidir le milieu réactionnel ?

Question 6 ter : Il y a une autre solution pour diminuer la vitesse de réaction. Laquelle ?

Une trempe = arrêt de la réaction par dilution ou par refroidissement. (car la vitesse de réaction dépend de la température et de la concentration).

Question 7 : A propos des méthodes physiques, tu pourrais nous donner les lois qui permettent de relier les concentrations et les paramètres physiques ? (Absorbance, Polarimétrie, Conductimétrie)

Question 7 bis : On a donc un lien de proportionnalité entre une concentration et la grandeur mesurée. Est-ce la même chose lorsqu'on mesure le pH ?

Loi de Beer Lambert, loi de Kohlrausch et loi de Biot, pour ces lois on a une relation de proportionnalité entre la concentration et le paramètre physique mesuré.

Ce n'est pas le cas pour le pH, $pH = -\log([H_3O^+])$

Question 8 : Sur le tableau d'avancement, il y a une petite erreur ...

Attention aux nombres stœchiométriques.

Question 9 : Tu nous as montré que selon l'ordre, on trouvait via l'équation différentielle différentes solutions. Peux tu nous réexpliquer ce à quoi ça sert et comment ça marche ?

Question 10 : Si on avait des mesures de $t_{1/2}$, que faudrait-il tracer pour vérifier qu'on a un ordre 0, 1 ou 2 ?

On aurait tracé $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale. Si c'est proportionnel avec c'est ordre 0, si c'est indépendant alors c'est ordre 1, si c'est inversement proportionnel c'est ordre 2.

Question 11 : Tu as dit que l'unité de k_{app} peut varier selon l'ordre. A l'ordre 1 tu nous as dit que k_{app} s'exprimait en s^{-1} . Quelle serait l'unité pour les ordres 0 ou 2 ?

Il faut faire une analyse dimensionnelle.

Ordre 0 : $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Ordre 2 : $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Question 12 : Dans la loi d'Arrhenius, R c'est quoi ? Ca vaut quoi ?

C'est la constante des gaz parfaits, $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Question 13 : Comment pourrions nous trouver une expérience quantitative pour voir l'influence de la température sur la vitesse de réaction ?

Question 13 bis : En admettant qu'on refasse l'expérience en spectrophotométrie, quelle jeu de données obtiendrions nous et comment les exploiterions nous ?

Question 13 ter : Comment avec ces données obtenir la valeur de l'énergie d'activation ?

On pourrait mesurer k_{app} pour différentes températures. Puis on trace k_{app} en fonction de $1/T$ et la pente permet de remonter à l'énergie d'activation.

Question 14 : Imaginons que des élèves tracent ça dans un exo, quels autres paramètres pourraient-ils obtenir via la pente et l'ordonnée à l'origine ?

Question 15 : Si on voulait faire une étude cinétique en phase gazeuse, au lieu de la concentration on s'intéresserait à quoi ?

Question 16 : De façon générale, peut-on définir différents types d'ordre ? Peut-il dépendre du temps ?

Il y a les ordres courants, et les ordres initiaux.

Question 17 : Quelle difficulté peux tu prévoir pour les élèves ? Et sur quels points va t il falloir bien insister ? De manière générale sur la leçon.

Sur les expressions des vitesses de réaction (notamment sur la présence des signes moins)

Sur les unités des k , faire attention en particulier sur l'unité du temps (s, min...)

Question 18 : vous avez la même leçon quasiment au niveau lycée. Quelle différence entre cette leçon et celle de niveau lycée ?

Question 18 bis : qu'est ce qui est commun ?

Au lycée, cette leçon est abordée de manière empirique, on étudie l'influence de la concentration et de la température, mais on ne propose pas de modèle. Le modèle est vu en CPGE.

Question 19 : Cette leçon pourrait très bien être menée en parallèle d'un TP. Sur quoi insisterons-nous sur le suivi photométrique d'un point de vue expérimental ? Quels types de cuves ? Choix de la longueur d'onde / Choix de la cuve

Question 19 bis : Quelle longueur d'onde vont-ils être amené à choisir pour faire le suivi ?

Question 19 ter : quelle étape préalable y a t-il avant de faire le suivi ?

Ici on travaille avec des solutions aqueuses, on utilise une cuve en plastique, et on travaille dans le domaine du visible.

On mesure l'absorbance à λ_{max} pour limiter les incertitudes.

Avant de faire les mesures, il faut faire le blanc.

Question Agir : En raison du confinement, le ministère demande une continuité pédagogique. Qu'est-ce que c'est ? Quelles difficultés sont à prévoir, en particulier vis à vis des élèves ? A part les questions d'inégalités matérielles, quelles difficultés va-t-on rencontrer ? Et vis à vis de la psychologie, quelles problématiques va-t-on rencontrer ? Quels sont les armes mis à la disposition des élèves et des professeurs pour réaliser la continuité pédagogique ? Et comment les exploiter ? Ça correspond à quoi les classes inversées ? Le prof intervient à quel moment dans la classe inversée ?

Continuité pédagogique : c'est de permettre aux élèves de poursuivre ses apprentissages.

Difficultés matérielles : tous les élèves n'ont pas accès à un ordinateur, ou internet.

Autre difficulté : on ne peut pas faire d'expériences. Or l'expérience est un outil d'assimilation et de compréhension du cours.

Les élèves doivent être autonomes : se mettre d'eux-mêmes au travail.

Psychologie : être disponible pour répondre aux questions, les motiver...

On peut mettre en place une classe inversée : les élèves voient leur cours (qui prend différentes formes : texte, vidéo) chez eux, et en classe ils appliquent leur cours à travers des exercices.

Commentaires

Le plan est bien.

Pour les TP : avoir en tête les points importants qui peuvent poser problème pour les élèves.

