

Table des matières

1	Proposition de plan	1
1.1	Qu'est-ce que la cinétique chimique ?	1
1.2	Influence de la concentration des réactifs	1
1.3	Influence de la température	1
2	Expériences illustratives et exploitation pédagogique	1
3	Questions posées à l'issue de la présentation	2
4	Remarques	3

1 Proposition de plan

1.1 Qu'est-ce que la cinétique chimique ?

- Cadre de l'étude
- Méthodes de suivi
- Vitesse de réaction

1.2 Influence de la concentration des réactifs

- Notion d'ordre d'une réaction
- Temps de demi-réaction
- Détermination d'un ordre global : méthode des proportions stœchiométriques
- Détermination d'un ordre partiel : dégénérescence de l'ordre

1.3 Influence de la température

- Loi d'Arrhénius
- Détermination d'une énergie d'activation

2 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

Élément imposé : **déterminer une énergie d'activation.**

- ▷ Suivi par conductimétrie de la cinétique de l'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle (saponification), méthode des proportions stœchiométriques pour déterminer l'ordre global et dégénérescence de l'ordre (excès d'ester) pour déterminer un ordre partiel ;
- ▷ suivi cinétique à différentes températures (il existe apparemment des béchers thermostatés, ce serait plus simple qu'avec le bain thermostaté) ;

Problématique de l'agitation : En théorie il ne faut pas agiter lorsque l'on mesure une conductivité, cependant cela s'oppose à l'une des hypothèses préliminaires selon laquelle les réactifs sont parfaitement mélangés et la solution est homogène. Expérimentalement, ne pas agiter conduit à de gros soucis pour les résultats (cf figure 1). L'examineur propose donc le compromis suivant : agiter modérément et loin de la cellule conductimétrique.

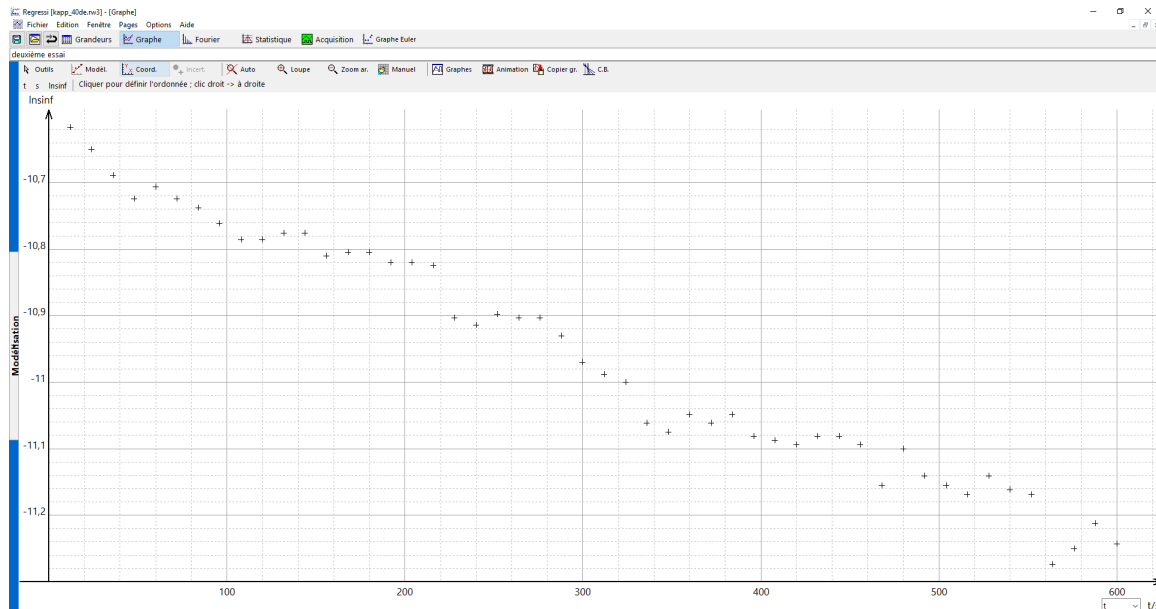


Fig. 1 – Courbe obtenue en préparation sans agitation : $\ln(\sigma - \sigma_\infty)$ en fonction du temps

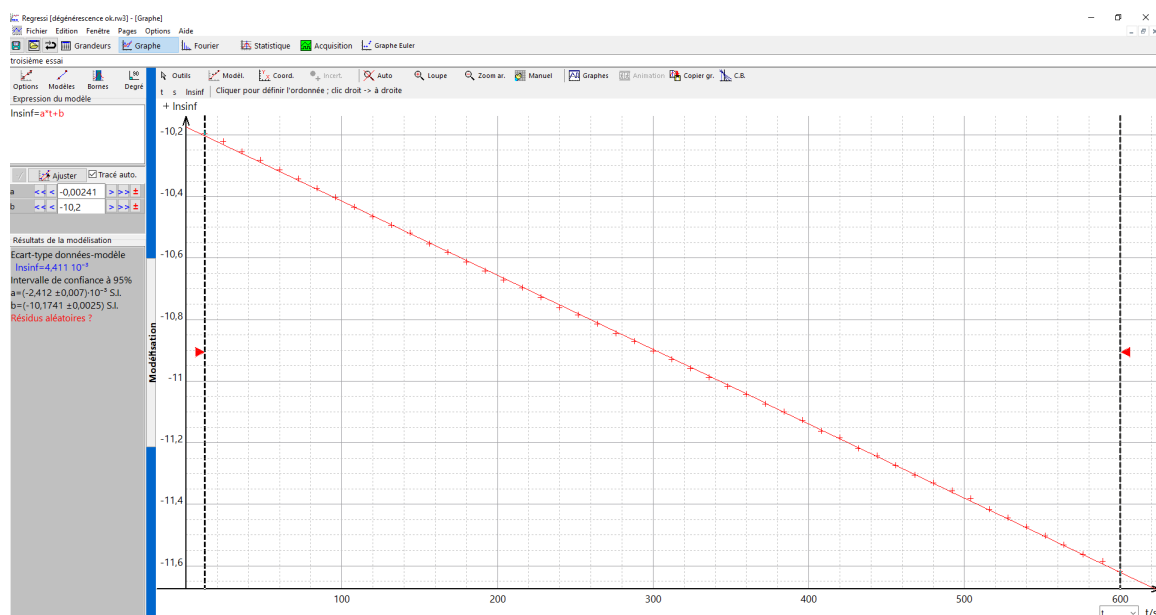


Fig. 2 – Courbe obtenue en préparation avec agitation : $\ln(\sigma - \sigma_\infty)$ en fonction du temps

3 Questions posées à l'issue de la présentation

- ▷ Pourrait-on définir une vitesse de disparition d'un produit ? *Mathématiquement, oui : c'est l'opposée de la vitesse d'apparition, mais cela n'a pas vraiment d'intérêt.*
- ▷ Quels coefficients stœchiométriques autres qu'algébriques existent ? *Les coefficients arithmétiques utilisés pour écrire une équation de réaction à un niveau lycée.*
- ▷ Lien entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques ? *Il n'y en a pas a priori mais dans le cas d'un acte élémentaire, on peut appliquer la loi de Van't Hoff.*
- ▷ Comment expliquer la notion d'acte élémentaire à une classe de MPSI ? *Ils ne voient pas les diagrammes énergétiques donc on peut raisonner en termes de création et rupture de liaisons, ou bien avec la molarité.*
- ▷ Est-il possible de réaliser un suivi cinétique pour une réaction de combustion ? *Difficile puisque la réaction est très rapide.*

tion est très exothermique, on privilégie des réactions telles que $\Delta_r H^\circ$ soit quasi-nul.

- ▷ Hypothèses du gaz parfait ? Cas 'un gaz réel ? *Particules ponctuelles et sans interaction, on peut proposer une équation d'état type van der Waals pour prendre en compte le covolume et les interactions.*
- ▷ Comment réalise-t-on une trempe ? *Trempe physique : bain de glace pour rendre la cinétique très lente et faire des mesures ; trempe chimique en faisant réagir totalement un des constituants par exemple.*
- ▷ Diagramme énergétique d'une S_N1 ? Qu'est-ce que la coordonnée réactionnelle ? Quelles espèces peut-on récupérer lors d'une trempe ?
- ▷ Pourquoi peut-on parler de concentration molaire de gaz pour le suivi cinétique ? *Volume constant.*
- ▷ Montrer le lien entre la vitesse de réaction définie par $v = \frac{dx}{dt}$ et l'écriture avec $\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$.
- ▷ Qu'est-ce que la méthode des tps de demi-réaction , la méthode des vitesses initiales ?
- ▷ Quelle approximation peut-on faire pour simplifier les lois de vitesses dans les mécanismes à plusieurs étapes ? Quelles sont les hypothèses ? *AEQS*
- ▷ Qu'est-ce que l'étape cinétiquement déterminante ?
- ▷ Comment fonctionne une cellule conductimétrique ? Qu'est-ce que la constante de cellule ?
- ▷ Quels types de mécanismes existent ? *Séquence ouverte, ou séquence fermée si un IR est reformé au cours de l'une des étapes.*
- ▷ Quelles valeurs peut prendre un ordre partiel ? *Entier ou demi-entier*

4 Remarques

- ▷ Bien montrer que la loi de vitesse, lorsque l'on définit l'ordre d'une réaction, fait intervenir les concentrations des **réactifs** seulement ;
- ▷ insister sur l'absence de lien entre les ordres partiels et les coefficients stoechiométriques ;
- ▷ problématique de l'agitation (voir section 2) ;
- ▷ revoir le plan pour expliquer la dépendance en température dans la 2e partie et avoir le temps de réaliser l'élément imposé.

- BONNE PRÉPARATION -