

LC 21 - CINÉTIQUE HOMOGENÈ

11 Décembre 2020

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MPSI

Bibliographie

➤ *Manips chimigéné**,

→

Préquis

- Notion d'équilibre chimique
- Notion de constante d'équilibre
- Vitesse de réaction

Expériences

- ☞ Étude cinétique de la décoloration de la phénol-phtaléine.

Table des matières

1	Modélisation de la loi de vitesse d'une réaction	2
1.1	Constante de vitesse et ordre d'une réaction	2
1.2	Méthodes expérimentales d'analyse cinétique	3
1.3	Effet de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius	3
2	Détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse	4
2.1	Mesures chimiques ou physiques	4
2.2	Suivi cinétique par spectrophotométrie	5
2.3	Méthode différentielle	5
2.4	Méthode intégrale	5
2.5	Méthode des $t_{1/2}$	6
3	Questions et commentaires	6
3.1	Questions	6
3.2	Commentaires	8

Introduction

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions. C'est un domaine complémentaire à la thermodynamique chimique. En effet la détermination de la constante d'équilibre K d'une réaction nous permet de dire si les réactifs vont *a priori* réagir entre eux. En pratique on observe que certaines réactions avec des constantes supérieures à 1 ne se font pas. C'est pour des raisons cinétiques, et c'est ce qu'on va étudier aujourd'hui.

Objectif : approfondir les notions vues au lycée et mettre en oeuvre des méthodes expérimentales pour déterminer la cinétique d'une réaction.

1 Modélisation de la loi de vitesse d'une réaction

1.1 Constante de vitesse et ordre d'une réaction

Au lycée la notion de vitesse de réaction a été introduite. Elle correspond à l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps. Soit la réaction chimique suivante :



On rappelle que si ξ est l'avancement de la réaction, la vitesse de réaction est définie par $v = \frac{d\xi}{dt}$. Dans certains cas, cette vitesse peut se réécrire en fonction des concentrations en réactifs :

$$v = k[A]^{m_a} [B]^{m_b}.$$

Si cette relation est vérifiée :

- La réaction admet des **ordres partiels** m_a et m_b par rapport aux réactifs et un **ordre global** $m = m_a + m_b$.
- k est appelée constante de vitesse de la réaction, elle dépend de la température et des propriétés du milieu

Ces cas particuliers seront les cas que l'on rencontrera le plus souvent en TP ou dans les exercices car ce sont ceux que l'on sait le mieux traiter.

Remarques importantes :

- la dimension de k varie et s'adapte en fonction de l'ordre global de la réaction
- les ordres partiels m_a et m_b sont déterminés expérimentalement et peuvent *a priori* prendre n'importe quelle valeur réelle.

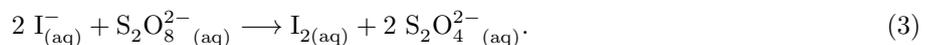
Pour mieux s'habituer à ces notions on va regarder quelques exemples de réactions chimiques réelles :

- La réaction entre le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone :



Dans ce cas là, la loi de vitesse a été déterminée expérimentalement et est de la forme $v = k[\text{NO}_2]^2$ lorsque la température est suffisamment faible. L'ordre partiel par rapport au dioxyde d'azote est 2, celui par rapport au monoxyde de carbone est 0. Par analyse dimensionnelle on a ici k_1 en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

- La réaction entre les ions iodure sur les ions peroxodisulfates :



Dans ce cas là on peut déterminer en TP notamment que la réaction admet des ordres partiels de 1 par rapport à chaque réactif et donc un ordre global de 2. Sa loi de vitesse est donc : $v = k_2[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. k a la même dimension que précédemment.

- **Contre-exemple :** la formation de bromure d'hydrogène à partir de dibrome et de dihydrogène n'admet pas d'ordre global et loi de vitesse a donc une expression compliquée :

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}.$$

Remarques : Certaines réactions sans ordre admettent quand même un ordre pendant un temps fini au début de la réaction. C'est le cas par exemple de la réaction précédente, on dit alors que ces réactions admettent un *ordre initial*.

On vient de voir les différentes expressions possibles de la loi de vitesse d'une réaction. On va maintenant voir quelles méthodes expérimentales permettent de déterminer les ordres partiels.

1.2 Méthodes expérimentales d'analyse cinétique

Généralement on ne connaît pas l'influence des constituants sur la vitesse d'une réaction. Si on suppose que la réaction admet un ordre global, on peut utiliser des astuces expérimentales permettant de remonter aux ordres partiels. On va voir deux de ces astuces en prenant appui sur l'exemple suivant :



On va donc supposer que la réaction admet un ordre global. Ainsi on va écrire $v = k[\text{H}_2]^\alpha[\text{I}_2]^\beta$. On va maintenant montrer des méthodes permettant de déterminer α ou β ou leur somme.

- **Méthode de la dégénérescence de l'ordre** : Le principe est le suivant : on place un des deux réactifs en large excès par rapport à l'autre. Ainsi la variation relative de sa concentration sera négligeable face à celle de l'autre réactif, on pourra donc considérer sa concentration constante tout au long de la réaction.

Ici, si $[\text{H}_2]_0 \gg [\text{I}_2]_0$ on peut donc supposer $[\text{H}_2] \simeq \text{cste}$ et ainsi réécrire la loi de vitesse sous la forme $v \simeq k_{\text{app}}[\text{I}_2]^\beta$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{H}_2]_0^\alpha$. Ainsi l'ordre global de la réaction est donc maintenant β et on peut donc le déterminer.

Cette méthode permet donc de remonter aux ordres partiels.

- **Méthode du mélange équimolaire** : Initialement on place les deux réactifs en quantité stoechiométrique : on a $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0$. Dans notre cas on comme les coefficients stoechiométriques des réactifs sont égaux on a tout au long de la réaction $[\text{H}_2]_t = [\text{I}_2]_t$. On a donc $v = k[\text{H}_2]^{\alpha+\beta}$. Cette méthode permet donc de déterminer **l'ordre global de la réaction**.

Pour cette réaction on trouve $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$

Remarque : Ici la loi se simplifie grandement car les coefficients stoechiométriques étaient les mêmes. Si ce n'est pas le cas et que les coefficients sont par exemple a et b on aura $v = k\left(\frac{a}{b}\right)^\alpha [\text{B}]^{\alpha+\beta} = k_{\text{app}}[\text{B}]^{\alpha+\beta}$

On vient de voir des méthodes pour déterminer les ordres partiels ou l'ordre global, qu'on peut utiliser pour déterminer également la constante de vitesse k . Avant de les appliquer en pratique on va s'intéresser aux propriétés de cette constante de vitesse

1.3 Effet de la température sur la constante de vitesse : loi d'Arrhénius

En 1889 Arrhénius énonce une loi empirique reliant la constante de vitesse d'une réaction et la température T , c'est la loi d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

En considérant E_A indépendante de T on l'exprime généralement sous la forme :

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

Ici R est la constante des gaz parfaits, E_A est l'énergie d'activation (qu'on exprime en kJ/mol). Cette énergie peut être interprétée par l'énergie qu'on doit fournir au système pour que la réaction se fasse. Plus elle est faible, plus la réaction se fait rapidement.

On remarque également que si $E_A > 0$ (ce qui est quasiment toujours le cas), l'augmentation en température permet l'augmentation de k . On peut donc retenir que **pour améliorer la cinétique d'une réaction, il faut chauffer**.

Remarques :

- Cette équation n'est évidemment applicable que si la réaction admet un ordre global (et donc fait intervenir une unique constante de vitesse).
- La constante A étant inconnue, cette réaction est souvent utilisée pour comparer des constantes de vitesse à des températures différentes : en effet $\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

Ordre de grandeur : on a généralement des énergies d'activation de l'ordre de la dizaine de kJ/mol. Pour $E_A = 50$ kJ/mol, $T_1 = 15^\circ\text{C}$, $T_2 = 25^\circ\text{C}$ on obtient $k(T_2) = 2k(T_1)$. On voit ici la grande importance de la température sur la vitesse d'une réaction !

Après avoir vu ces considérations théoriques sur la constante de vitesse, les ordres partiels et l'ordre global d'une vitesse de réaction, il est temps de voir comment on détermine ces valeurs expérimentalement.

2 Détermination expérimentale des propriétés d'une loi de vitesse

2.1 Mesures chimiques ou physiques

Les paramètres principaux d'une loi de vitesse sont les concentrations des réactifs. Ainsi la détermination précise des concentrations est la clef d'un suivi cinétique. Pour déterminer des concentrations on a le choix entre deux grands types de méthodes : les mesures chimiques ou les mesures physiques.

Mesures chimiques : Elles reposent sur la détermination d'une concentration par un dosage. Les méthodes de dosage sont bien connues et ne nécessitent que du matériel simple. Néanmoins elles présentent beaucoup de défaut dans le cadre d'un suivi cinétique :

- Méthode destructive : on doit prélever de la solution à plusieurs moments lors de la réaction et c'est une source d'erreur.
- Il faut que les espèces dont on veut déterminer la concentration puissent être dosées.
- La mesure prend du temps ! Or justement on veut connaître la concentration à des temps bien précis. Il faut donc effectuer un trempage (dans un bain d'eau glacé) ce qui diminue énormément la vitesse de la réaction et permet ainsi de considérer la réaction arrêtée.

Tous ces inconvénients rendent les mesures chimiques peu adaptées au suivi cinétique. On va donc souvent y préférer des mesures physiques.

Mesures physiques : On se base sur la mesure de propriétés physiques qui sont liées de manières connues aux concentrations des espèces. Ces grandeurs physiques doivent être rapides à mesurer pour pouvoir en déduire la concentration à un temps précis. Les mesures les plus courantes sont :

- les mesures de pression pour les réactions entre gaz
- les mesures électriques : conductimétrie et potentiométrie
- les mesures optiques : spectrophotométrie, réfractométrie

Ces méthodes sont rapides et ne perturbent pas le système chimique, elles sont donc adaptées à un suivi cinétique. Cependant, elles possèdent quelques limites :

- on mesure la concentration indirectement et on a donc besoin d'un étalonnage
- la plupart de ces méthodes reposent sur des hypothèses sur le milieu réactionnel. La variation de la quantité physique doit être suffisamment importante pour être détectée. Les lois utilisées comme la loi de Kohlrausch ou de Beer-Lambert ne sont valables que dans des milieux suffisamment dilués.

2.2 Suivi cinétique par spectrophotométrie

On va donc maintenant suivre la réaction de décoloration de la phénolphtaléine grâce à une mesure d'absorbance tout au long de la réaction. En notant P la forme initiale de la phénolphtaléine, le bilan de la réaction est le suivant :



On va supposer que la réaction admet un ordre ainsi on écrira $v = k[P]^\alpha [HO^-]^\beta$. On va utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre pour déterminer l'ordre partiel par rapport à la phénolphtaléine. Ainsi on a $[HO^-]_0 \gg [P]_0$ et on va ainsi considérer $[HO^-]_t \simeq \text{cste}$. D'où l'expression simplifiée $v = k_{app}[P]^\alpha$. Notre but est ici de trouver α et k_{app} . Pour cela, on a besoin de connaître [P] au cours de la réaction. On utilise un spectrophotomètre qui nous donne l'absorbance de la solution au cours du temps. En effet la forme initiale de la phénolphtaléine est rose fuchsia alors que le produit formé est incolore, l'absorbance va donc diminuer au cours du temps.

Pour relier l'absorbance à la concentration de phénolphtaléine on va utiliser la loi de Beer-Lambert qui s'exprime généralement par :

$$A = l \sum_i \varepsilon_{\lambda,i} c_i$$

Ici l est la longueur de la cuve en cm, $\varepsilon_{\lambda,i}$ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i et s'exprime en $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, enfin c_i est la concentration de l'espèce i . Ainsi lorsqu'une seule espèce absorbe dans un domaine de longueur d'onde, l'absorbance à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce. C'est notre cas ici, la forme initiale de la phénolphtaléine est la seule qui absorbe. Comme on le voit sur ce spectre, cette molécule absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$.

Généralement la valeur de α est de 0, 1, ou 2. Regardons l'expression que prend la concentration en fonction du temps pour ces différentes valeurs de α .

- Si $\alpha = 0$: on a donc $v = -\frac{d[P]}{dt} = k_{app}[P]^0 = k_{app} \implies [P] = [P]_0 - k_{app}t$
- Si $\alpha = 1$: on a donc $v = -\frac{d[P]}{dt} = k_{app}[P] \implies [P] = [P]_0 e^{-k_{app}t}$
- Si $\alpha = 2$: on a donc $v = -\frac{d[P]}{dt} = k_{app}[P]^2 \implies \frac{1}{[P]} - \frac{1}{[P]_0} = k_{app}t$

Or on a vu précédemment que $A(t) = l\varepsilon[P]_t$. En remplaçant les concentrations par A dans les expressions précédentes et en notant $k'_{app} = k_{app}(\varepsilon l)^{1-\alpha}$ on obtient :

- Si $\alpha = 0$: on a donc $A = A_0 - k'_{app}t$
- Si $\alpha = 1$: on a donc $A = A_0 e^{-k'_{app}t}$
- Si $\alpha = 2$: on a donc $\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k'_{app}t$

On peut noter que dans le cas d'un ordre 1 k_{app} et k'_{app} sont égaux. À partir de ces expressions on peut développer plusieurs méthodes pour déterminer α et k_{app} .

2.3 Méthode différentielle

Cette méthode est très pratique car on n'a pas à faire d'hypothèse sur α . En effet on a $v = k_{app}[P]^\alpha \implies \ln(v) = \ln(k_{app}) + \alpha \ln([P])$. Ainsi en traçant $\ln(v)$ en fonction de $\ln([P])$ on obtient une droite de pente α . Ici $v = -\frac{d[P]}{dt}$ ainsi on a $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \ln(k_{app}) + \alpha \ln(A)$.

On effectue donc une régression linéaire avec $Y = \ln\left(-\frac{dA}{dt}\right)$ et $X = \ln(A)$, la pente est α et l'ordonnée à l'origine est $\ln(k_{app})$.

On trouve que la pente est d'environ 1, ainsi l'ordre partiel par rapport à la phénolphtaléine est 1 ! La détermination de k_{app} à partir de cette technique est peu précise.

2.4 Méthode intégrale

Cette méthode repose sur l'utilisation des expressions de l'absorbance en fonction du temps déterminées précédemment. En effet on remarque que :

- Pour une réaction d'ordre 0 le tracé de l'absorbance en fonction du temps est une droite.
- Pour une réaction d'ordre 1 le tracé du logarithme de l'absorbance en fonction du temps est une droite.

- Pour une réaction d'ordre 2 le tracé de l'inverse de l'absorbance en fonction du temps est une droite.

On réalise donc ces trois tracés sur Regressi : seul $\ln(A) = f(t)$ est une droite. Nos méthodes concordent bien, la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à la phénolphtaléine. La lecture de la pente nous donne accès à k_{app} (k_{app} est égal à l'opposé de la pente). La mesure de k_{app} est du même ordre de grandeur que précédemment mais est plus précise ici.

2.5 Méthode des $t_{1/2}$

Cette méthode repose sur l'exploitation des temps de demi-réaction. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est défini comme le temps qu'il faut à partir d'un instant t pour que la concentration du réactif soit divisée par deux. En faisant les calculs on trouve que :

- Pour une réaction d'ordre 0 : $t_{1/2}(t) = \frac{A(t)}{2k'_{\text{app}}}$
- Pour une réaction d'ordre 1 : $t_{1/2}(t) = \frac{\ln(2)}{k'_{\text{app}}} \implies t_{1/2}$ indépendant du temps !
- Pour une réaction d'ordre 2 : $t_{1/2} = \frac{1}{k'_{\text{app}}A(t)}$

Cette méthode est notamment pratique pour repérer des réactions d'ordre 1 car le temps de demi-réaction est alors indépendant du temps.

On détermine quelques temps de demi-réaction sur notre courbe $A = f(t)$. Ces temps sont tous très proches donc constants : la réaction est bel et bien d'ordre 1. En prenant la moyenne de ces temps on estime le temps de demi-réaction et on peut remonter à $k'_{\text{app}} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$.

Conclusion

On vient de voir une méthode expérimentale de suivi cinétique permettant de déterminer des constantes de la réaction. Dans une séance de TP nous aurions pu continuer cette étude afin de déterminer l'ordre partiel par rapport à la soude et la constante de vitesse.

Plus généralement les principes de la cinétique sont à comprendre pour maîtriser la suite du programme, elle nous sera notamment utile en chimie organique.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

- Dans les prérequis, tu as mis la vitesse de réaction. Qu'attends-tu des élèves de connaître ?

Dans le programme de Tle générale y'a la loi de vitesse d'ordre 1, j'attends qu'ils connaissent la notion de vitesse de réaction qu'ils soient au clair sur les tableaux d'avancement pour embrayer vite.

- Ils doivent connaître une expression de la vitesse ? Oui parce que dans le prgm y'a la loi de vitesse d'ordre 1. On connaît l'équa diff et on intègre en exponentielle.
- Dans l'intro t'as dit l'ordre 1 est vu au lycée. Tu parles de la cinétique qui est différente de la thermo ? Quel est l'intérêt de faire de la cinétique ?

C'est complémentaire à la thermo. Une réaction de grande constante de réaction peut être bloquée cinétiquement, c'est deux choses complémentaires et c'est notamment important en contrôle cinétique en chimie organique.

- Dans la conclusion tu présentes un tableau de ce qu'il faut retenir. Qu'est-ce qu'il faut savoir derrière cette liste de mots ?

La définition d'ordre partiel et d'ordre global, bien comprendre que c'est une hypothèse.

- Définition de vitesse de réaction, tu dis que $v = \text{dérivée de } \xi$. Comment on peut l'amener de façon contextualisée ?

Pour la présenter de manière douce, on part du tableau d'avancement dans une réaction avec des coefficients stoechiométriques différents. Disons $a+2b \rightarrow c$. À tout instant $c_0 - \xi$, $c_0 - 2\xi$. Cette définition de la vitesse ne dépend pas des coefficients stoechiométriques elle est propre à la réaction.

- Tu parles de la loi d'Arrhénius et de l'énergie d'activation. Tu dis que c'est déjà vu en thermo. Comment t'organises dans l'année de prépa ces différents thèmes de façon à arriver à la cinétique.
C'est présomptueux de supposer que ça a été vu avant, on voit plutôt la cinétique assez tôt. Si je devais faire un programme avec la thermo avant la cinétique je parlerai de la thermo, de la constante de réaction, de la coordonnée réactionnel avec un col et dans ce chapitre de thermo je finirai avec ce diagramme de thermo et je continuerai avec la cinétique.
- Ce diagramme serait traité en lien avec la thermo ?
Oui même si on voit qu'elle a un lien avec la cinétique alors qu'elle a pas de lien mathématiques avec la constante d'équilibre.
- Quel est le lien entre l'énergie d'activation et la thermodynamique ?
L'énergie d'activation c'est de la cinétique plutôt que de la thermo.
- On commence avec la définition de la vitesse et ensuite dans la partie 2 je vois $\frac{d[P]}{dt} = v$. C'est la dérivée de l'avancement ou de la concentration ?
Par manque de temps je suis passé vite. On fait un tableau d'avancement on relie la vitesse de réaction aux vitesses d'apparition et de disparition. Ici $\frac{d[P]}{dt} = -v$.
- Pourquoi y'a les réactifs A et B, pourquoi y'a pas C et D ?
Dans cette leçon je considère que les sens directs, pourquoi la concentration du produit n'influe pas, me demande un élève ? Le produit n'intervient pas car seuls les réactifs réagissent entre eux dans le sens direct. On exprime la vitesse avec des exposants m_a et m_b parce que ça colle expérimentalement et que c'est simple analytiquement.
- Dans la réaction directe qui donne HBr y'a HBr dans l'expression de la vitesse ?
Le potentiel réactionnel des réactifs est influencé par la concentration en produits.
- Méthode de dégénérescence de l'ordre et la méthode des mélanges équimolaire. Équimolaire et stoechiométrique c'est la même chose ?
On met pas en stoechiométrique on met en équimolaire.
- Comment on passe des concentrations initiales égales à concentration à tout instant t égales ?
J'ai du me tromper, ça doit pas être en proportion équimolaire.
- On peut pas aboutir avec une mélange équimolaire, il faut les proportions stoechiométriques.
- Il faut chauffer pour accélérer une réaction me dis tu. Comment on voit qu'en chauffant on accélère une réaction sans Arrhénius, de façon phénoménologique ?
S'ils connaissent les diagrammes énergétiques avec les diagrammes d'activation on justifie Arrhénius avec les mains en reprenant le profil réactionnel. Pour que la réaction se fasse il faut passer une barrière énergétique E_a et plus on chauffe plus on augmente la probabilité de la réaction.
- Comment on peut s'en convaincre au quotidien ?
La cuisson des pâtes c'est l'accélération de l'hydratation.
- L'eau oxygénée se dismute en H_2 et O_2 . Il faut ajouter un catalyseur sinon la réaction se fait pas ?
La réaction se fait très lentement sans catalyseur, on le met pour rendre l'ebullition visible à l'œil nu.
- Comment on stocke l'eau oxygénée ?
Pour des temps courts petit bidon tout simple. Il faut déplacer l'équilibre dans le sens indirect, la stocker sous haute pression peut être ?
- Haute pression c'est pas pratique t'as une autre idée ? Sous basse pression ? Ah non ça marche pas.
- Quelle concentration dans ton expérience et quelles précautions ?
J'ai pas mis les lunettes j'aurais du, et il faut mettre des gants.
- Le dosage est peu adapté à un suivi cinétique tu dis, c'est quoi un dosage ?
C'est une manière de déterminer la concentration d'une espèce de solution. Un dosage ça peut se faire par échelle de teinte. Un titrage c'est inclus dans un dosage.

- Donc les dosages c'est pas forcément chimique. Mesures physiques t'en présentes quelques unes possible. "On mesure pas directement c donc ça rajoute des incertitudes".

En plus de l'incertitude de la mesure, on a celle de l'appareil alors que pour un titrage c'est les incertitudes de l'expérimentateur et de la verrerie.

- Précautions avec la phénolphtaléine ?

J'aurais du mettre mes lunettes, d'autant plus que y'avait de la soude. La phénolphtaléine dans l'éthanol ça va mais solide c'est CMR.

- Pourquoi pour l'ordre 2 tu écris $\frac{1}{[P]} = f(t)$ alors que les autres t'écris $[P](t)$.

J'ai fait un truc différent à chaque fois

- Au tableau t'as écrits comme ça Pourquoi ?

C'est comme ça qu'on intègre l'équation différentielle. Et on comprend bien comment on obtient une droite sous régressi.

- Méthode des $t_{1/2}$ Pourquoi est ce que ça dépend du temps dans ton tableau ?

C'est pas "le" temps de demi-réaction initial mais un temps de demi-réaction au cours du temps. C'est l'intervalle de temps tel que

$$[P](t + t_{1/2}) = \frac{[P](t)}{2} \quad (6)$$

- Dans l'exploitation tu fais la méthode différentielle rapidement pour voir l'ordre attendu. La droite est pas belle mais on veut la pente tu dégages ça. On peut faire ça pour n'importe quelle exploitation ?

Ici c'est un cas particulier, les points viennent d'une dérivée discrète. Même si on a une sacrée incertitude sur la pente on cherche un entier. À la fin du tracé on ne sait pas si la réaction admet un ordre. C'est pour ça qu'on complète ça avec une autre méthode. La courbe n'est pas une droite à cause de la dérivée discrète. La courbe seule ne suffit pas.

- QVR : Tu as une élève qui vient te voir à la fin d'un cours et qui te dit qu'elle se fait harceler à la fin de la classe et vient vers toi malgré sa peur de ses représailles.

Je lui dirais qu'elle a bien fait de m'en parler parce que c'est grave et pas normal. J'ai du temps parce que c'est la fin d'un cours. J'en discute pour voir quelle ampleur ça a pris. J'agirais en conséquence de ce que je connais d'eux. Si elle est harcelée par un grand groupe d'élève je ne les confronterais pas le lendemain pour éviter les mauvaises conséquences. J'en discuterai avec les parents et la CPE, pour que ça ne se reproduise plus et qu'elle ne soit pas inquiétée par des représailles.

- La solution est-elle uniquement dans la punition des élèves harceleurs ?

C'est pas la meilleure méthode pour faire passer un message. Je voudrais savoir pourquoi ils font ça en discutant avec eux. Je sais que c'est un phénomène de groupe et je verrais qui est leader qui est suiveur et je leur expliquerai qu'ils mettent en danger la santé mentale d'une élève.

3.2 Commentaires

- Bravo pour la présentation pour la réponse QVR. Il faut absolument qu'il y ait des histoires de discussion, d'implication du personnel qui n'est pas enseignant (notamment CPE). Les inspecteurs espèrent des choses plus du style, séance citoyenneté en classe avec les élèves. Les effets de groupe c'est effectivement très important. Je sais pas si c'est très délicat de classer les élèves, ça plaira pas trop aux inspecteurs. C'est bien d'évoquer les dynamiques de groupe.
- Globalement y'a les bonnes expériences, le sujet est maîtrisé mais y'a deux trucs gênant. Il manque de contexte. L'intro fait une vingtaine de secondes, elle doit faire au moins deux minutes. Ça doit être central au début de toute leçon, pourquoi on étudie la cinétique ? Réaction qui se font pas, plus lent ça peut être gênant, plus rapide ça peut être gênant. Le mot réaction d'ordre 1 vu au lycée, attention. C'est les mots du BO mais ils ont probablement pas vu ces mots là au lycée.
- C'est important de faire le lien entre vitesse de réaction et vitesse de formation et de disparition. Ça fait le lien.
- Il faut parler des facteurs qui influent sur la vitesse de la réaction (concentration, température, catalyseur) pour introduire. C'est pas évident pour les élèves.

- Il faudrait parler plus tôt de l'évolution des concentrations en fonction du temps. Refaire la démonstration pour un ordre 2 ou 1. Comme ça on a une base pour dire que la concentration évolue pas toujours de la même façon. Tu peux afficher des courbes de concentration au cours du temps au projo. La première partie est trop rapide. On peut gagner du temps sur autre chose. Typiquement sur les exploitations d'expérience et la loi d'Arrhénius.
- Dégénérescence de l'ordre et mélange stoechiométrique il faut pas y passer trop de temps c'était bien. Pour Arrhénius on remet en contexte, les pâtes, gâteau, dissoudre sel dans l'eau, etc. Revenir au quotidien c'est bien. Tu peux balancer directement $k(T)$. Les profils réactionnels pas possible qu'ils l'ai déjà vu parce que c'est purement cinétique. C'est vu dans les mécanismes réactionnels. D'un côté il faut un choc efficace et de l'autre une température suffisamment grande.
- Il faut expliciter un peu l'usage du catalyseur mais rapidement.
- L'eau oxygénée est gardée au froid. C'est pas un bidon nul, c'est un bidon en plastique pour éviter qu'il explose parce que la réaction se fait lentement. L'eau oxygénée ça se dégrade au cours du temps.
- LES LUNETTES POUR L'EAU OXYGÉNÉE À 30% C'EST HYPER IMPORTANT.
- Les histoires de mesures chimiques et physiques faut aller vite. Mettre une slide par exemple. La méthode chimique c'est le titrage pas le dosage.
- Y'a une manip dans le Martino Gruber avec un truc moins toxique. Ce serait top un spectro relié à l'ordi qui rentre automatiquement les données. T'as passé 5 minutes à faire des allers-retours en expliquant des trucs c'était bien. Y'avait un côté j'arrive à faire deux trucs en même temps. Ça te ferait gagner du temps. Pour la loi de Beer-Lambert c'est pas important de tout redéfinir mais c'est important en prérequis. Ça fait perdre du temps sur un truc qui est pas en lien avec la cinétique.
- Tu perds du temps si tu fais les concentration en fonction du temps et ensuite l'absorbance en fonction du temps. Le plus simple c'est de mettre que les concentration. Dans l'ordi faire une nouvelle colonne concentration. Ça sera plus clair et fera gagner du temps.
- Le temps de demi-réaction pris n'importe où c'est bien mais c'est pas forcément clair en MPSI.
- Tu gagnes du temps pour ta conclusion à faire une expérience avec suivi auto.
- *Question de Corentin* J'ai pas bien compris le changement de couleur de la phénolphtaléine? Elle est incolore, on la met dans la soude elle devient violette et à la fin elle se décolore.
- *Remarque de Sylvio* Utiliser une cuve témoin ou la fiole en témoin pour voir ce qu'il se passe dans le spectro.

Agrégation de physique : fiche de correction de leçon 2020-2021

Nom : Valentin Dorel (binôme 5)

Correcteur.trice.s : Nathan WYBO

Numéro et titre de la LC : LC21 – Cinétique homogène (CPGE)

Structure de la leçon (juge la forme)	++/+/--	Commentaires
Gestion du temps (<i>durée visée 40 min</i>)	-	Dernière partie un peu écourtée et conclusion rapide. Dans les 2 dernières minutes
Qualité de l'introduction/conclusion ? (<i>présentes, de qualité ?</i>)		Introduction trop rapide (30s). Il faut ajouter du contexte à la leçon, pourquoi on étudie la cinétique ? Quel lien avec le quotidien.
Le plan de la leçon apparaît-il clairement ? (<i>la structure de la leçon apparaît-elle?</i>)	++	TB
Gestion du tableau (<i>écriture, orthographe, présentation</i>)	++	TB
Diversité des supports de communication	+	Tout utilisé. La vidéoproj peut être mise à profit pour présenter des graphes issus des démonstrations d'évolution des concentrations en fonction du temps
Attitude (<i>communication verbale, dynamisme, interaction avec les correcteur.trice.s ...</i>)	++	TB

Cohérence de la leçon (juge le fond)	++/+/--	Commentaires
Est-elle dans le sujet ?	++	
Son contenu est-il suffisant ?	++	
Le vocabulaire utilisé est-il correct ?	++	
Son articulation est-elle bonne ?	-	A réorganiser pour avoir les facteurs cinétiques en premier puis l'influence des concentrations sur la cinétique et leur évolution dans le temps avant de passer à Arrhénius et les expériences.
Est-elle contextualisée ?	--	Peu/pas de contexte
Pertinence des choix didactiques ? (<i>choix des exemples, des calculs à faire ou non</i>)	+	Evolution des concentrations en fonction du temps à ajouter sous forme de graphe par exemple. Utilisation de l'absorbance directement dans le graphe rend plus difficile l'analyse de l'expérience.

Approche expérimentale	++/+/--	Commentaires
Choix de l'expérience	++	Expériences adaptées. Phénolphtaléine toxique, peut être remplacé par expérience plus longue (Martinaud-Grüber)
Durée de l'approche expérimentale	+	Un peu trop long sur l'expérience de A(t). Faire plutôt un suivi automatique de l'absorbance.
Réalisation de la mesure en direct (<i>gestes expcorrects, sécurité respectée</i>)	--	SECURITE : lunettes obligatoires.
Analyse et traitement des résultats	++	OK
Discussion des sources d'erreur et des incertitudes	++	OK

Questions	++/+/--	Commentaires
Réponses aux questions pédagogiques	+	Choix d'organisation et prérequis pas toujours très clairs.
Réponses aux questions scientifiques	++	Sujet maîtrisé. Attention confusion méthode stoechiométrique.
Discussion Valeurs de la République	++	Bonne réactivité. Attention à bien penser à évoquer des solutions autres que la punition -> Bienveillance.

Note générale : C

Points à améliorer :

Plus de contexte

Evolution des concentrations au début

Sécurité au labo !