

LC.5 Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

Tim

| **Élément imposé** – Utilisation de la théorie du complexe activé

Niveau : L1

Pré-requis :

- Cinétique formelle (vitesse de réaction/ vitesse volumique/vitesse globale/ ordre partiel /ordre global) (L1)
- Notion d'énergie potentielle (Terminale)
- Mécanismes SN1/SN2 (L1)
- Notion d'abscisse curviligne (L1)
- Thermochimie (Enthalpie/Entropie) (L1)

Difficultés :

- Résolution d'équation différentielle
- Distinguer les différents modèles microscopiques mis en jeu

Activité :

- Etude par spectrométrie UV-vis de la décoloration de l'erythrosine par l'eau de Javel

Biblio :

- Manip Daumarie p61
- Diagramme énergétique : Porteu
- Isosurface : H Prépa PCSI
- Formulaire de chimie
- Mostafavi

Plan proposé

1	Description macroscopique d'une réaction chimique	2
1.1	Hypothèses du modèle	2
1.2	Méthode de mesure	2
1.3	Mesure expérimentale de la vitesse de réaction	2
2	Description microscopique	3
2.1	Loi d'Arrhénius	3
2.2	Aspects énergétiques et mécanismes réactionnels	3
3	Autres modèles microscopiques	3
3.1	Théorie du complexe activé (Théorie d'Eyring)	3

Intro pédagogique

Comprendre les limites et les domaines de validité

Leçon

Intro

Dans le cours précédent, interpréter une réaction sous forme d'une **collision** Ici chlorure de tertio-butyle + H₂O = Alcool + Cl⁻ + H⁺

1 Description macroscopique d'une réaction chimique

1.1 Hypothèses du modèle

Acte élémentaire : Réaction chimique qui s'effectue en une seule étape et dont l'équation produit "exactement" la réalité microscopique.

Hypothèses :

— Possède un ordre

— Possède un ordre simple : loi cinétique de Vant'Hoff

Pour notre exemple, $v = k[\text{halogénoalcane}]^\alpha[\text{HO}^-]^\beta$ avec $\alpha = 1$ ($\beta = 0$ car Sn1)

1.2 Méthode de mesure

Spectrométrie UV-vis, avec loi de Beer-Lambert. Disparition/Apparition des pics des espèces qui nous intéressent

Colorimétrie, donne le temps de réaction, donc k

Conductimétrie : Loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ (λ_i conductivité molaire ionique)

1.3 Mesure expérimentale de la vitesse de réaction

On mesure par conductimétrie, avec 2 ions : H₃O⁺ et Cl⁻

[Manip : Dans un mélange eau/acétone (eau en large excès) en situation de dégénérescence de l'ordre, donc on vérifie par rapport au chlorure de tertio-butyle]

Tableau d'avancement

On teste les différents ordres, on trouve un ordre 1 (ordre 1 linéaire)

$\alpha = 1$, $k_{app} = 2.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

2 Description microscopique

2.1 Loi d'Arrhénius

Purement empirique, proposé par Arrhénius : $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, A facteur préexponentiel ; E_a énergie d'activation

2.2 Aspects énergétiques et mécanismes réactionnels

[Mécanisme SN1] Etape 1 cinétiquement déterminante ($k_1 \ll k_2$)

[Chemin réactionnel]

Manip en fonction de la température : on trouve l'énergie d'activation avec Arrhénius

3 Autres modèles microscopiques

3.1 Théorie du complexe activé (Théorie d'Eyring)

Théorie d'Eyring : permet de trouver enthalpie et entropie d'activation
Publié de 1972 dans le journal canadien de chimie, on a les valeurs tabulées des enthalpies d'activation

Conclusion

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Suivi colorimétrique</i>	lode avec couples soufrés
<i>Hypothèses théorie d'Eyring</i>	Un seul sens + 50% de chance d'aller dans un sens + Boltzmann + pas d'effet tunnel
<i>Modèle collisionnel</i>	
<i>Réaction d'ordre 0</i>	
<i>Manip pour des élèves ?</i>	Juste inflammable
<i>Sur la main d'un étudiant ?</i>	Forme de l'acide chlorydrique
<i>Agitateur allumé ou éteint ?</i>	Allumé pour réaction

Debrief

Faire la manip à différentes concentrations pour trouver que $\beta = 0$: justification de SN1

L2 : enseignement d'ouverture (approche doc nouveau Fosset)