

LC5 : Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

Thimothée

Element imposé

Utilisation de la théorie du complexe activée

Introduction pédagogique

Niveau L1

Prérequis :

- Cinétique formelle (vitesse de réaction/vitesse volumique/vitesse globale/ordre partiel/ordre global)
- Notion d'énergie potentielle (terminale)
- Chimie organique mécanisme SN1/SN2 (L1)
- Notion d'abscisse curviligne (L1)
- Thermochimie (enthalpie/entropie) (L1)

Difficultés :

- Résolution d'équation différentielle
- Distinguer les différents modèle microscopique mis en jeu

Biblio :

- Daumarie P61 (Manip)
- Porteu (Diagramme énergétique)
- HPrépa PCSI (isosurface)
- Formulaire de chimie
- Mostafavi

Activités liées

- TP : étude par spectrométrie UV-vis de la décoloration de l'erythrosine par l'eau de Javel

Introduction

Réaction étudiée :

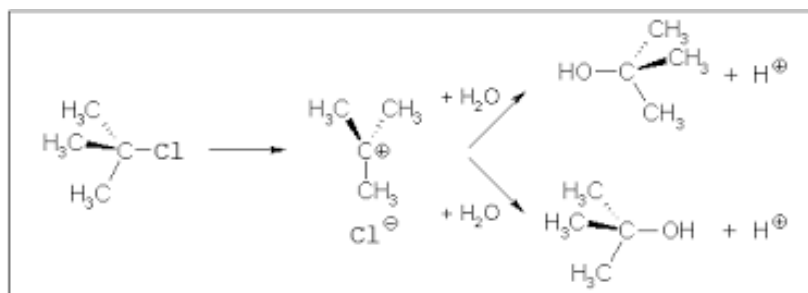


FIGURE 1 – réaction

1 Description macroscopique d'une réaction chimique

1.1 Hypothèses du modèle

Acte élémentaire : réaction chimique qui s'effectue en 1 seule étape et dont l'équation produit "exactement" la réalité microscopique.

Hypothèses : Possède un ordre simple (loi cinétique de Van't Hoff)

$$v = k[\text{chlorure de tert-butyle}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta \text{ avec } \alpha = \beta = 1$$

1.2 Méthodes de mesure

Spectrométrie UV-visible : loi de Beer-Lambert ($A=$) Calorimétrie : temps de réaction : vitesse de réaction
Conductimétrie : Loi de Kohlraush : $\sigma =$

1.3 Mesure expérimentale de la vitesse de réaction

Schema du montage avec eau en large excès Définition de la situation de dégénérescence d'Ostwald.

2 Description microscopique

2.1 Loi d'Arrhénius

Empirique Donne la loi et le nom des termes de l'équation (et unité) Pourquoi on a obtenu un ordre partiel de 1 ? Peut on valider ça par la théorie ?

2.2 Aspect énergétique et mécanisme réactionnel

Etape 1 : cinétiquement déterminante

On trace $\ln(k)=f(1/T)$ d'où avec la pente : $Ea = 6.910^4 J/mol$

3 Autres modèles microscopique

Théorie du complexe activé (théorie d'Eyring) Projeté la formule mais pas besoin de la connaître

Projection étude canadienne : trouve un $\Delta H = 95 kJ/mol$

Même ordre de grandeur

4 Conclusion

Ici il faudrait aussi mettre en évidence le carbocation

5 Question

- Exemple de suivi colorimétrique ? Décoloration du diiode avec $S_2O_3^{2-}$
- Pas d'eau dans l'équation bilan mais eau en grand excès provoque la dégenescence de l'ordre, revenez là dessus. Autoprotolyse de l'eau
- Autre façon d'écrire la réaction ? Même chose avec H_2O
- Role de l'acetone ? Autre solvant, permet de changer la concentration en eau pour etudier l'ordre partiel en eau
- On a pas déterminer β donc qu'est ce qui nous permet de dire que c'est une SN_1 ?
- Si la formation du carbocation est cinétiquement déterminante, l'eau intervient pas dans cette etape, quel est l'ordre ?
- Hypothèse théorie du complexe activée ?
- Hypothèse pour assimiler le facteur pré-exponentielle à A de Arrhénius ? ΔH ne dépend pas trop de T. On peut écrire une constante d'équilibre.
- Exemples de réaction d'ordre 0 ? Saturation d'un ordre 1 limité par exemple par une interface
- Qu'est ce que c'est la réalité microscopique ? Collision
- Fiche de sécurité du chlorure de tertiobutyl ? Inflammable
- Faisable par des élèves ? Oui mais attention parce que si ils s'en mettent dessus forme de l'acide
- conductimétrie agitateur allumé ou éteind ? Allumé
- Qu'est ce que ça fait varier ? la migration des espèces
- Différence conductance et conductivité ? Conductance en S et conductivité en $S\ m^{-1}$

6 Retour

Voir Fosset pour les activités documentaires théorie du complexe activé de maintenant. (P599) L1 trop tôt. Manip sur le Logan (P87)