

LC5-Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

Leçon par Tim

Élément imposé : Utilisation de la théorie du complexe activé, échange de ligands

Niveau : L1

Prérequis :

- Cinétique formelle (vitesse de réaction, vitesse volumique, vitesse globale, ordre partiel, ordre global) (L1)
- Notion d'énergie potentielle (Terminale)
- Chimie organique Mécanisme SN1, SN2
- Abcisse curviligne
- Thermochimie (Enthalpie, Entropie)

Difficultés :

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

Séquence pédagogique

- Tétude par spectrométrie UV-vis de la décoloration de l'érythrosine par l'eau de Javel

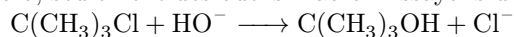
Sources : Manip : Daumarie p61 Diagramme énergétique : Porteu Isosurface : HPrépa PCSI Formulaire de chimie Mostafavi

Contents

1 Description macroscopique d'une réaction chimique	2
1.1 Hypothèses du modèle	2
1.2 Méthodes de mesures	2
1.3 Mesure expérimentale de la vitesse de réaction	2
2 Description microscopique	2
2.1 Loi d'Arrhénius	2
2.2 Aspect énergétique et mécanisme réactionnel	2
3 Autres modèles microscopique	2

Introduction

Ajd on continue le cours de cinétique et on traite le lien entre les résultats expérimentaux et le mécanisme réactionnel. On a vu qu'on pouvait traiter le problème d'un point de vue collisionnel mais on n'a pas de vision micro, seulement des outils macro. Essayons de décrire la réaction entre le chlorure de tertibutyle et l'hydroxyde.



1 Description macroscopique d'une réaction chimique

1.1 Hypothèses du modèle

Commençons par les définitions : **Acte élémentaire** Réaction chimique qui s'effectue en un seul stade et dont l'équation produit "exactement" la réalité microscopique.

On essaye ici d'appliquer une vision macro à une réalité micro.

Hypothèses : La réaction possède un ordre. Et cet ordre est simple (Loi cinétique de Van t'Hoff du dernier cours).

Appelons k la constante de vitesse de la réaction. La première hypothèse donne : $v = k[C(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]^\alpha[\text{HO}^-]^\beta$ et que $\alpha = \beta = 1$

1.2 Méthodes de mesures

On va pouvoir utiliser la spectrométrie UV-vis grâce à la Loi de Beer-Lambert $A = \epsilon lc$.

On peut aussi utiliser la colorimétrie pour remonter au temps de réaction donc à k la constante de vitesse de la réaction.

Ici, on prendra la conductimétrie pour relier la conductivité de la solution à la concentration en espèces conductrices via la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ avec λ_i la conductivité molaire ionique de l'espèce i .

1.3 Mesure expérimentale de la vitesse de réaction

Dans le bécher on a un mélange eau/acétone avec un large excès d'eau on est donc en situation de dégénérescence de l'ordre. on a $v = k_{app}[C(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]^\beta$ avec $k_{app} = k[\text{OH}^-]_0^\beta$

On a alors $\sigma \propto G \propto [\text{HO}^-] + [\text{Cl}^-] \propto E_{A0}(V)$

Si on trace un tableau d'avancement, on peut revenir aux contributions des ions et donc aux ordres.

On trace alors sur le diagramme la conductivité en fonction du temps pour les ordres 0, 1 et 2.

On compare aux courbes et on obtient $\beta = 1$ ce qui correspond donc bien à un ordre simple.

On peut alors linéariser la courbe pour l'ordre 1, la pente nous donne $k_{app} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2 Description microscopique

Parlons de la loi d'Arrhénius:

2.1 Loi d'Arrhénius

Cette loi est purement empirique, proposée en 1889.

$$k = A \exp -\frac{E_A}{RT}$$

A étant un facteur préexponentiel et $E_A (\text{J mol}^{-1})$ l'énergie d'activation.

Essayons de comprendre pourquoi on a un ordre 1.

2.2 Aspect énergétique et mécanisme réactionnel

Dans l'hypothèse d'une SN_1 , on fait l'hypothèse que $k_1 \ll k_2$ i.e. que l'étape 1 est cinétiquement déterminante. Cette hypothèse nous donne alors un ordre 1 en chlorure de tertibutyle. *profil énergétique pour justifier.*

3 Autres modèles microscopique

On s'intéresse ici à la théorie du complexe activé (Théorie d'Eyring).

Ici on a besoin de ce modèle car on a du mal à décrire l'encombrement stérique et son effet sur l'énergie d'activation.

On a alors fait une étude de constante de vitesse en fonction de la température.

En traçant $\ln k_{app} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ce qui nous donne en coefficient linéaire $-\frac{E_A}{R}$. On obtient $8,3 \times 10^3$ et donc $E_A = 6,9 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$.

La théorie d'Eyring relie le facteur de vitesse à une enthalpie d'activation et une entropie d'activation. Le complexe activé étant la géométrie du système au niveau de l'état de transition. On peut alors revenir à ΔH^\ddagger et le comparer à sa valeur tabulée : 94 kJ mol^{-1} .

Conclusion

On a vu comment exploiter des données exp et mettre en place une démarche scientifique pour valider les hypothèses. On pourra dans la prochaine séance confronter nos résultats à d'autres méthodes.

Question :

- Pourquoi large excès d'eau dans le mélange eau/acétone donne dégénérescence de l'ordre alors que dans l'équation bilan il n'y a pas d'eau ? On a l'équation d'autoprotolyse de l'eau. L'acétone est juste un autre solvant et permet de modifier la concentration en eau.
- Suivi colorimétrique : exemple ? Réaction du diode avec le peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- Comment affirmer que $\beta = 1$?
- $\Delta H^\ddagger = E_A$? Hypothèse de la théorie du complexe activé ?
- Intérêt du modèle collisionnel ? Explique les ordres 5, 0, 1 ou 2. Ordre 0 exemple ? Régime de saturation d'un ordre 1 limité par la surface. Ex décomposition d'un solide dans un liquide.
- Utilisation du mot réalité ? Plutôt cohérent
- Chlorure de tertio-butyl, fiche de sécurité ? Quels risques en cas d'accident ? Réagit avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique.
- Conductimétrie, agitateur allumé ou éteint ? Allumé, modifie les régimes de diffusion. Capacité à migrer des ions. Ici, besoin d'homogénéiser.
- Différence entre la conductance et la conductivité ?

Retour

- Contourné la difficulté. En L1 difficile le complexe activé. Possible en L2 car dans les enseignements d'approche documentaires.