

Programme de colles de physique-chimie BCPST1B

Semaine 22 du 23/03 au 28/03

Chapitre 0 : Analyse dimensionnelle

Constitution et transformations de la matière

Chapitre 21 - Description d'un système siège d'une transformation chimique

- Vitesse et vitesse volumique de formation d'un produit et de consommation d'un produit. Vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement et lien avec les vitesses de formation/consommation. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.
- Facteurs cinétiques. Loi de vitesse, ordres partiels et global de réaction.
- Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction sous la forme $v = k[A]^p$.
 - Méthode différentielle.
 - Méthode intégrale. Hypothèse pour un ordre partiel 0, 1 ou 2 par rapport à un réactif. Évolution temporelle de la concentration et expression du temps de demi-réaction associé.
 - Méthode du temps de demi-réaction.
- Cas où interviennent plusieurs réactifs : simplification des lois de vitesse.
 - Méthode de la dégénérescence de l'ordre
 - Méthode des mélanges stœchiométriques
- Dépendance de la température : Loi d'Arrhenius. Détermination expérimentale des paramètres d'Arrhenius.

Chapitre 22 - Cinétique chimique microscopique : Mécanismes réactionnels

- Acte élémentaire. Molécularité.
- Aspect énergétique d'un acte élémentaire : Profil réactionnel. Coordonnée de réaction. État de transition et complexe activé. Principe de réversibilité microscopique.
- Aspect cinétique d'un acte élémentaire : loi de Van't Hoff.
- Réaction avec pré-équilibre rapide
 - Cas de deux actes élémentaires opposés : équilibre chimique.
 - Cas de plusieurs actes élémentaires successifs : étape cinétiquement déterminante
 - Réaction avec pré-équilibre rapide. Approximation du pré-équilibre rapide.
 - Méthode d'Euler de résolution d'une équation différentielle.

Chapitre 23 - Catalyse et catalyseurs

En question de cours uniquement, le TD n'ayant pas été traité.

- Principe de la catalyse. Mode d'action du catalyseur. Types de catalyse. Étapes du mécanisme de la catalyse hétérogène.
- Catalyse enzymatique. Mode d'action et spécificité d'une enzyme.
- Modèle de Michaelis et Menten. Hypothèse, mécanisme. Établissement de l'expression de la loi de vitesse. Constante K_M de Michaelis-Menten (signification). Graphe de la vitesse de réaction initiale en fonction de $[S]_0$ concentration initiale en substrat. Vitesse initiale maximale. Influence de K_M sur le graphe et détermination graphique.
- Aspect cinétique d'un acte élémentaire : loi de Van't Hoff.
- Inhibition compétitive et non compétitive (*les mécanismes ne sont pas à connaître*)

Exemples de questions de cours possibles

- Différence entre la méthode différentielle et la méthode intégrale pour déterminer un ordre de réaction.
- Pour un ordre 0, 1 ou 2 : Détermination par la méthode intégrale de l'expression temporelle de la concentration et du temps de demi-réaction.
- Principe de la méthode de dégénérescence de l'ordre et/ou des mélanges stœchiométriques pour déterminer un ordre (partiel ou global respectivement) de réaction.
- Influence de la température : loi empirique d'Arrhenius. Détermination expérimentale des paramètres d'Arrhenius.
- Approximation de l'étape cinétiquement déterminante. A partir d'un exemple ($A \xrightarrow{k_1} I_R \xrightarrow{k_2} B$), expliquer comment simplifier l'étude du mécanisme réactionnel selon les valeurs des constantes de vitesse.
- Équilibre chimique $A=B$. Établir les équations différentielles des concentrations $[A](t)$ et $[B](t)$ (**la résolution n'est pas attendue**). Relation entre K° et les constantes de vitesse.
- Principe de la méthode d'Euler pour résoudre une équation différentielle.
- Catalyseur : définition, quantité utilisée et mode d'action microscopique.
- Types de catalyse. Mécanisme de la catalyse hétérogène en prenant l'exemple de la dihydrogénation des alcènes.