

Chapitre 2 Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation

II Système chimique

Une transformation chimique a obligatoirement une durée...

... Et pour estimer cette durée, nous réalisons expérimentalement ce que l'on appelle des suivis cinétiques, c'est-à-dire des mesures qui nous permettront de caractériser la durée de la réaction ainsi que sa vitesse.

1) Réactions lentes et rapides, facteurs cinétiques, catalyses

a) Introduction

Une transformation chimique vue du point de vue microscopique suppose obligatoirement une rencontre, un choc entre deux molécules ou ions réactifs. Pour que la réaction (supposée totale dans notre discussion) que nous associons à la transformation observée atteigne son état final, il faut donc obligatoirement que :

- tous les chocs entre réactifs aient donné lieu à des cassures reformatons de liaisons, etc. Cela suppose que tous ces chocs se font efficacement, ce qui est loin d'être évident :
 - o Mauvais angle de rencontre entre les deux entités.
 - o Energie insuffisante.
- Tous ces réactifs, agités au sein d'un milieu donné doivent statistiquement tous se rencontrer...

Tout cela nécessite obligatoirement une certaine durée.

Une transformation chimique ne peut pas être instantanée et le temps mis pour qu'elle se réalise est souvent un paramètre à prendre en considération.

Notons toutefois que cela dépend de la catégorie de réaction chimique considérée, ainsi que de la notion, assez relative, de ce que nous décidons d'appeler « réaction lente » :

- Les réactions acide-base en solution aqueuse, consistant en un échange d'ion H^+ entre une espèce donneuse d' H^+ (l'acide) et une espèce accepteuse d' H^+ (la base), sont très rapides et leur durée sera toujours négligée. Nous considérerons que l'état final d'une réaction acide-base est toujours atteint instantanément.
- Les réactions de la chimie organique sont en général lentes, du fait qu'elles nécessitent souvent que, entre autres paramètres, les réactifs s'approchent les uns des autres de manière très précise, ce qui n'est pas forcément compatible avec une agitation aléatoire (« thermique ») de ces réactifs.
- Les réactions d'oxydo-réduction, donnant lieu à un échange d'électrons entre une espèce donneuse d'électrons (le réducteur) et une espèce accepteuse d'électrons (l'oxydant), peuvent être lentes ou rapides.

b) Les paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction (les facteurs cinétiques)

Il s'agit d'une séance d'expériences présentées par le professeur permettant de mettre en évidence un ensemble de résultats. Les élèves disposent d'une feuille de suivi sur laquelle ils doivent proposer descriptions, équations des réactions, interprétations des observations, commentaires et conclusions.

α – Première série d'expériences

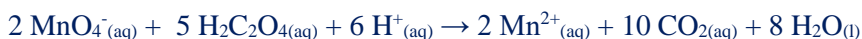
Nous proposons ici quelques expériences mettant en évidence le déroulement lent de certaines transformations chimiques ainsi que les paramètres influençant la vitesse d'une réaction.

Les deux expériences proposées, en plus de mettre en évidence la lenteur des transformations, permettent de dégager deux premiers facteurs cinétiques : la température et la concentration (initiale) des réactifs.

Facteurs cinétiques température et concentration en réactifs (fiche élève) :

1- Influence de la température

Nous considérons l'oxydation de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide :

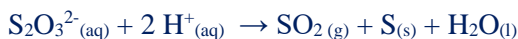


Dans trois béchers, simultanément (à une même date t_0), on mélange les réactifs dans les mêmes proportions et aux mêmes concentrations. Dans le bécher n° 1, la température est d'environ 0°C , dans le bécher n°2, environ 20°C , dans le n°3, environ 50°C .

- Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction des deux couples Ox / Red mis en jeu.
- Observer l'évolution de la transformation dans chaque bécher, commenter, conclure.

2- Influence de la concentration en réactif

Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide.



Dans trois béchers on a réalisé à la même date les mélanges suivants :

- **Bécher n°1** : 50 mL d'une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$ + 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} + 0 mL d'eau déminéralisée.
- **Bécher n°2** : 40 mL d'une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$ + 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} + 10 mL d'eau déminéralisée.
- **Bécher n°3** : 30 mL d'une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$ + 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} + 20 mL d'eau déminéralisée.

- Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction des deux couples Ox / Red mis en jeu.
- Observer l'évolution de la transformation dans chaque bécher, commenter, conclure.

β – Remarque : film (réaction oscillante)

Un film montre bien qu'une évolution chimique peut avoir un caractère temporel mesurable et que, par ailleurs elle peut s'avérer complexe. Ce que l'on observe n'est nullement une transformation faisant des sortes d'aller-retour, il y a évolution en permanence dans le sens de formation des produits, mais selon des chemins qui varient...

Conclusions

Les transformations chimiques ne sont donc pas instantanées (elles ne peuvent pas l'être si on commence à réfléchir un peu...), le système chimique évolue sur une certaine durée avant d'atteindre son état final. La durée d'une transformation peut s'avérer facilement mesurable (si manifestement elle est de l'ordre de quelques secondes ou quelques minutes, ...)

Température et concentration des réactifs sont, en général, des facteurs cinétiques :

Si T augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente (la transformation se réalise plus rapidement)

si $c_{\text{réac}}$ augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente... (en général).

Il existe d'autres facteurs cinétiques, par exemple :

- la surface de contact (voir TP suivi sapo CCM) entre les réactifs
- **l'apport d'un catalyseur.**

γ – Deuxième série d'expériences (catalyse)

définition d'un catalyseur : un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction.

(il participe à la réaction, se fixe aux réactifs pour améliorer l'efficacité des chocs entre espèces, pour fragiliser certaines liaisons, mais il y a forcément une phase de la transformation au cours de laquelle il est restitué tel qu'il était au départ)

Un catalyseur permet donc d'atteindre plus rapidement l'état final de la transformation, mais ne peut aucunement modifier cet état. (l'effet du catalyseur est le même pour la réaction directe et la réaction inverse)

Version 2 : Un catalyseur est un composé qui provoque l'accélération d'un processus réactionnel, qui permet d'augmenter la vitesse de réaction. Grace au catalyseur, on atteint l'état final plus vite, mais on ne modifie pas cet état final. Une catalyse est sans effet sur l'équilibre thermodynamique d'une réaction.

Elle provoque un abaissement de la barrière d'énergie (d'activation) à franchir, l'effet obtenu étant le même dans les deux sens, pour la réaction directe et la réaction inverse. (c'est pourquoi l'état d'équilibre n'est pas modifié)

Cette modification d' E_a s'accompagne donc d'une modification du mécanisme réactionnel (en particulier du nombre d'étapes). Théoriquement, le nouveau processus réactionnel prévoit la restitution du catalyseur qui peut donc être introduit dans le milieu réactionnel en très petite quantité.

La réaction catalysée demande globalement moins d'énergie, le chemin réactionnel (le mécanisme) a été modifié.

Ex : au lieu d'une seule étape difficile sans catalyseur, on a plusieurs étapes, aucune d'entre elles n'étant difficile.

Le catalyseur se fixe sur un des réactifs et modifie la structure de sorte que l'accrochage de l'autre réactif est plus facile (la présence du catalyseur accroché fragilise certaines liaisons, ainsi les chocs sont plus facilement efficaces)... Puis, à la fin, le catalyseur est décroché, souvent au cours de la constitution de la structure finale d'un des produits.

Remarques: -La catalyse est un processus très important dans l'industrie.
-On dit parfois "catalyse positive" (présence d'un catalyseur)
et "catalyse négative" (présence d'un inhibiteur).

Nous allons présenter les trois grandes familles de catalyses:

- La catalyse homogène;*
- la catalyse hétérogène;*
- la catalyse enzymatique.*

Catalyse homogène

Le catalyseur, les réactifs, les produits constituent une seule phase. Tout ce qui est extérieur à cette phase (par exemple les parois du réacteur) est sans influence sur la réaction. Nous citerons trois exemples :

- Réaction en phase gazeuse
ex : $2 O_3(g) \rightarrow 3 O_2(g)$ catalysée par $Cl_2(g)$
- Catalyse acide-base (phase liquide)
ex: hydrolyse d'ester, mutarotation du glucose, ...
- Catalyse rédox (*le potentiel rédox du couple du catalyseur est intermédiaire entre les potentiels rédox des couples des espèces de la réaction, voir AP*)

Expérience : décomposition du tartrate double de Na et K par H_2O_2 catalysée par les ions Co^{2+} (roses). *L'expérience est réussie si on voit réapparaître le rose de Co^{2+} en fin d'expérience (restitution du catalyseur). Réussite avec H_2O_2 12 vol, petite spatulée de tartrate et T ambiante.*

Catalyse hétérogène

Le catalyseur et les réactifs constituent des phases différentes. Le cas le plus courant est celui de réactions entre gaz catalysées par un solide ou un liquide. La réaction se fera à la frontière entre les deux phases, à l'interface (gaz-solide, gaz-liquide).

Expérience : SEA chloroforme sur toluène catalysée par $AlCl_3$ solide : Les deux réactifs sont à l'état liquide et sont chauffés modérément dans un erlenmeyer sécurisé (sous sorbonne ventilée). C'est lorsque l'on ajoute quelques grains de chlorure d'aluminium solide que l'on observe la transformation se déclencher à la surface des grains sous la forme de traînées rouges qui se redécolorent rapidement (le produit final est incolore).

Catalyse enzymatique

Des réactions chimiques (dans les systèmes vivants en particulier) sont catalysées par des enzymes. Les enzymes sont des macromolécules qui possèdent un point particulier : le site actif.

Sur ce site actif le substrat vient se fixer puis se transformer (soit directement, soit par réaction avec une autre substance). le mécanisme est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. On peut en faire la représentation suivante:

Caractéristique d'une telle catalyse:

- spécificité importante ;
- effet cinétique considérable (vitesse de réaction multipliée par 10^{11} à 10^{12})

Le substrat est maintenu à la surface de l'enzyme et la molécule S ainsi fixée est activée (réagit mieux). Il y a activation mais aussi orientation (selon la façon dont la molécule de substrat se fixe)

Expérience : décomposition de H_2O_2 par la catalase (enzyme présent dans le navet)

2) Suivis cinétiques, vitesses de réaction, temps de demi-réaction

a. Introduction

« Suivi cinétique » : Obtenir un courbe $x = f(t)$ afin de préciser la durée de la réaction, de modéliser l'évolution temporelle, de pouvoir calculer une grandeur qui s'appellerait « vitesse de réaction », etc.

Techniques de suivi possibles qui nous viennent aisément à l'esprit :

Par conductimétrie (voir TP, $x(t)$ proportionnel à $\sigma(t)$, seuls les produits de la réaction sont des ions.)...

Par spectrophotométrie (voir TP éventuel, dans certains cas, $A(t)$ proportionnelle à la concentration d'un réactif, d'où une expression $x = f(A)$ un peu plus lourde.)...

b. Suivi cinétique par conductimétrie : TP

Pistes et Données pour réaliser avec succès le suivi cinétique par conductimétrie de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle (appelé aussi 2-chloro-2-méthylpropane)

Principe

La réaction : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Notons que les réactifs sont électriquement neutres et qu'il y a des ions (électriquement chargés) parmi les produits formés. Nous en déduisons que le milieu réactionnel, initialement isolant électrique, conduira de mieux en mieux le courant au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (voir formule de Kohlrausch correspondante ci-dessous).

Nous envisageons donc de suivre cet avancement de la réaction en mesurant la conductivité du milieu au cours du temps.

Quelles informations nous donnent la valeur de la conductivité (mesurée) et la formule de Kohlrausch ?

Ici, nous aurons : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]$ (1)

Attention toutefois à l'homogénéité des unités :

- λ est en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, la dimension spatiale associée est le mètre (m).
- La concentration en mol.L^{-1} , la dimension spatiale associée est le dm ($1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$)
- La conductivité σ peut être donnée en mS.cm^{-1} , la dimension spatiale associée est donc le cm.

Avant de procéder aux calculs, il faut tout ramener aux m :

λ en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, c en mol.m^3 , σ en mS.m^{-1} .

Ici, les deux ions sont en permanence présent en même quantité et cette quantité est x l'avancement de la réaction :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{x}{V_{\text{sol}}}$$

L'expression (1) devient : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times \frac{x}{V_{\text{sol}}} + \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{x}{V_{\text{sol}}} = \frac{x}{V_{\text{sol}}} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$

L'avancement de la réaction $x(t)$ est donc ici proportionnel à la conductivité $\sigma(t)$ du milieu. Nous pouvons même nous contenter d'écrire $\sigma(t) = k x(t)$

La courbe qui présente l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps aura donc la même allure que celle présentant l'évolution de la conductivité au cours du temps.

La courbe $\sigma = f(t)$ est donc parfaitement adaptée pour décrire la cinétique de la réaction étudiée.

Mise en œuvre

Les réactifs sont donc l'eau H₂O (75 mL apportés) et le chlorure de tertio-butyle (CH₃)₃CCl (1,0 mL apporté). On rajoute un peu d'éthanol pour obtenir un mélange homogène, ((CH₃)₃CCl n'est pas soluble dans l'eau et la réaction serait par conséquent trop lente si on se contentait d'agiter un simple mélange H₂O/(CH₃)₃CCl)

(Par ailleurs, on choisit d'ajouter 24 mL d'éthanol afin de considérer un volume de mélange réactionnel à peu près égal à 100 mL, ce qui permet de simplifier les calculs lors des passages des concentrations aux quantités de matière ou l'inverse)

Attention : le fait de travailler en milieu non aqueux (il y a en gros un quart d'éthanol dans le solvant) implique que nous ne connaissons pas à l'avance les valeurs des conductivités molaires λ_i (il n'y a pas de tables adaptées)

Nous disposons par ailleurs d'un conductimètre et d'un chronomètre.

Il s'agit donc mélanger les deux réactifs à une date notée $t = 0$ et de suivre l'évolution de cette réaction d'**hydrolyse** (Coupure d'une liaison avec de l'eau ou une structure voisine, ici HO⁻) grâce à des mesures de la conductivité du mélange au cours du temps. Les données sont ensuite entrées sous la forme d'un fichier Regressi afin de tracer la courbe $\sigma(t)$.

Nous pourrions alors judicieusement créer des grandeurs afin d'obtenir la courbe d'avancement $x(t)$.

Les questions qu'il faut se poser

- Avec quelle verrerie dois-je prélever les volumes de réactifs ?
- A quel moment dois-je déclencher le chronomètre ?

Aide

- Le conductimètre est sur le calibre 0,2 mS.cm⁻¹.
- Je pense à **convertir les volumes apportés en quantités de matière apportées** afin de prévoir la valeur de x_{\max} (la réaction est considérée comme totale).
- Lire encore plus attentivement ce qui suit : connaissant maintenant la valeur de x_{\max} et ayant déterminé la valeur finale σ_{\max} de σ mesurée, (la réaction étant connue pour être *totale*), on peut trouver k , le coefficient de proportionnalité reliant $x(t)$ et $\sigma(t)$, l'utiliser pour créer la grandeur x avec Regressi, puis tracer la courbes $x = f(t)$.
- Remarque : dans la mesure où la relation entre σ et x est une simple relation de proportionnalité, la courbe $\sigma = f(t)$ est tout à fait adaptée pour étudier l'évolution de notre système chimique au cours du temps.

Données : Eau : $m_1 = 1000 \text{ g.L}^{-1}$ (CH₃)₃CCl : $d = 0,85$ pureté 99% M : 92,5 g.mol⁻¹

Compte rendu (à rendre seulement après avoir assimilé l'exploitation des résultats réalisée à la suite de la séance et probablement continuée à la séance suivante)

- Présenter le mode opératoire ;
- Présenter la courbe $x = f(t)$. Sur celle-ci doivent clairement apparaître les valeurs des grandeurs suivantes : x_{final} , $t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ est le **temps de demi-réaction**, voir plus loin pour la définition) ainsi que des droites (tangentes) tracées permettant de déterminer la **vitesse volumique de réaction** (voir plus loin pour la définition) aux dates suivantes : $t = 0 \text{ min}$, $t = 3 \text{ min}$, $t = 20 \text{ min}$.
- Expliquer pourquoi il n'était pas vraiment nécessaire aujourd'hui de tracer et d'exploiter la courbe $x = f(t)$ afin de déterminer $t_{1/2}$.
- En observant des courbes de suivis cinétiques (attention, ce sont des courbes $x = f(t)$) de la même réaction (Mêmes quantités de matières apportées) réalisés respectivement à 4°C et à 54 °C, répondre à la question :

La température est-elle un **facteur cinétique** ?

- En comparant les valeurs de vitesse obtenues par calculs à partir de votre courbe, Expliquer pourquoi vous n'êtes pas surpris de voir la vitesse de réaction diminuer au cours du temps (un facteur cinétique classique est mis en évidence).

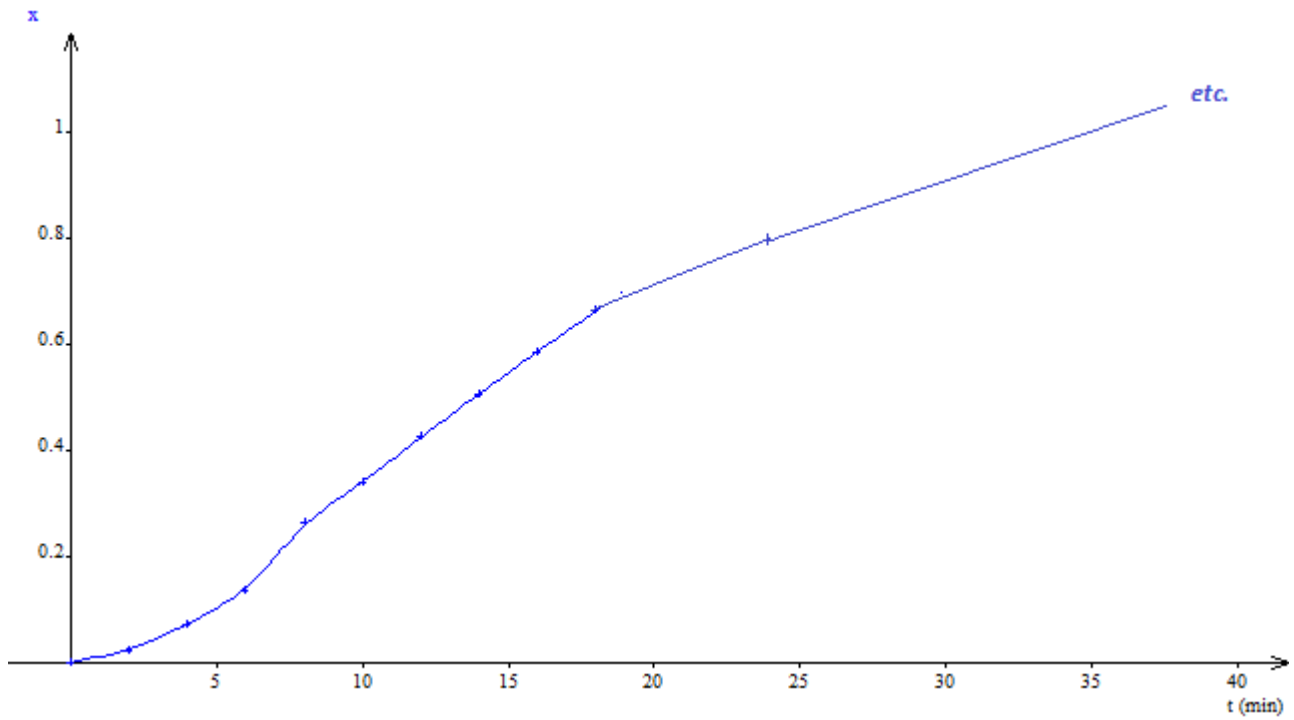
- Pourquoi la réaction serait-elle plus lente sans éthanol ajouté dans le milieu ?

x_{final} : valeur finale de l'avancement, obtenue lorsque x ne varie plus, lorsque x est devenu constant.

Résultats du suivi à deux autres températures :

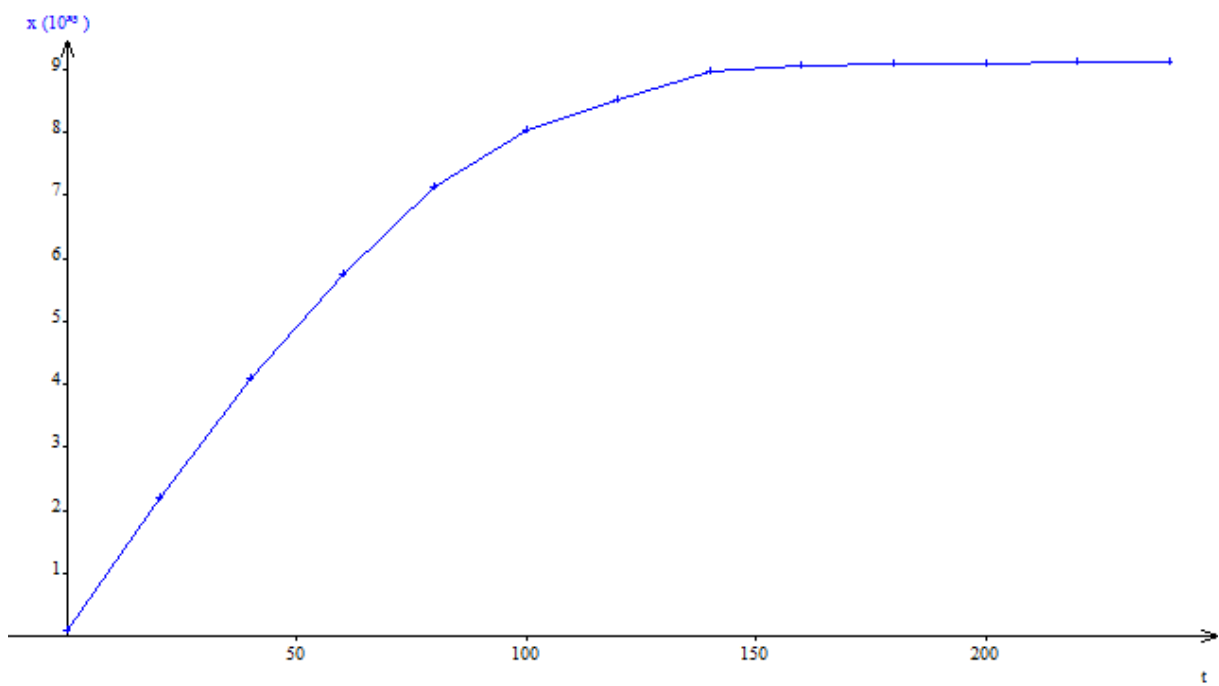
A 4°C :

(en ordonnée $\times 10^{-3}$)



A 54 °C :

(en ordonnée $\times 10^{-3}$)



(s)

c. Définitions

i. Temps de demi-réaction

Définition : le temps de 1/2 réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Intérêt : la connaissance de $t_{1/2}$ permet d'avoir une idée claire de la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation étudiée.

En effet, certaines évolutions de l'avancement de la réaction montrent que, lorsque l'on approche de x_{\max} , la réaction devient souvent très lente et que l'on peut attendre longtemps pour passer, par exemple, de $x = 0,99 \cdot x_{\max}$ à $x = x_{\max}$.

Voir par exemple le graphe $x = f(t)$ à 0°C de notre premier suivi cinétique : l'état final de la transformation n'a jamais été atteint, mais $t_{1/2}$ était manifestement accessible.

Proposer une valeur du « temps de réaction » n'est donc pas forcément très significatif.

Indiquer la valeur de $t_{1/2}$ est beaucoup plus clair.

- méthodes de détermination de $t_{1/2}$: Exploitation à partir des courbes expérimentales tracées en TP (selon le TP réalisé) où de l'allure de courbes quelconques.

- choix d'une méthode de suivi d'une transformation selon la valeur de $t_{1/2}$: suivant la valeur de $t_{1/2}$, il faut choisir une méthode de mesure (des concentrations des espèces formées ou consommées par exemple) qui soit rapide par rapport à la transformation étudiée, il faut que le temps de réponse de la méthode de mesure soit très inférieur à $t_{1/2}$. *Discussion*

(voir l'annexe 2 : « suivi des réactions rapides »)

$$\text{à } t = t_{1/2}, \text{ on a } x = \frac{x_f}{2}$$

ii. Vitesses

1. Preliminaire

Examinons les courbes expérimentales obtenues (présentation à l'aide du diaporama « cinétique chimique »)

Si nous traçons des tangentes à ces courbes en différents points, nous obtenons des droites de pentes (ou coefficients directeurs) différentes qui traduisent des évolutions différentes de x au cours du temps.

Par exemple, dans la réaction que nous avons étudiée, nous pouvons dans un premier temps constater que l'avancement augmente de moins en moins « vite » au fur et à mesure qu'il augmente.

Il est temps pour nous de préciser les choses et de définir une grandeur que nous appellerons « vitesse de réaction ».

2. Vitesse de réaction, vitesse volumique de réaction

Retour sur la notion générale de vitesse : taux de variation temporel d'une grandeur (notée x) :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (1)$$

Application à la transformation chimique : la grandeur dont on suit l'évolution (la variation) dans le temps doit être liée aux quantités de matières de réactifs et de produits. La plus commode est manifestement l'avancement (noté justement x, unité : mol). Les vitesses associées aux transformations chimiques, les vitesses de réaction vont se définir à partir de de l'expression $\frac{\Delta x}{\Delta t}$. (ou $\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$)

$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ est toutefois une valeur moyenne, nous le constatons aisément en mesurant quelques vitesses moyennes entre différents points de notre première courbe expérimentale $x = f(t)$ obtenue en TP.

Comment alors définir des vitesses instantanées Comment répondre rigoureusement à la question : « Que vaut la vitesse de la réaction à la date $t = 0$ min, à la date $t = 3$ min, à la date $t = 20$ min ?

La réponse est obtenue en considérant l'expression entre deux dates très proches, infiniment proches même... C'est à dire en nous plaçant à la limite ($\Delta t \rightarrow 0$, en considérant que $t_2 = t_1 + \Delta t$).

Ainsi la vitesse moyenne entre les dates t_1 et $t_1 + \Delta t$ devient une vitesse instantanée à la date t_1 , notée $v(t_1)$.

$$v(t_1) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} (t_1)$$

Nous détaillons en travaillant sur notre courbe $x = f(t)$: le fait de faire tendre t_2 vers t_1 (ou Δt vers 0) nous amène à construire une droite tangente à la courbe à la date (t_1) considérée. Le coefficient directeur de cette droite se calcule classiquement et nous donne la valeur de la vitesse à la date t_1 .

Nous reconnaissons ici l'approche qui mène à la définition d'une fonction dérivée en mathématiques !

La fonction c'est l'avancement, la variable c'est le temps et la vitesse est la dérivée par rapport au temps de l'avancement.

Cette dérivée qui en physique se réfère toujours à une variable qui est elle-même une grandeur physique, ne peut pas se noter simplement x' (puisque la fonction c'est l'avancement x).

Elle se note $\frac{dx}{dt}$ (2)

L'expression (2) ci-dessus ne doit pas être vue comme un quotient, elle signifie bien :

dérivée de x / **d**ans le **t**emps ».

On peut aussi dire que nous appliquons l'opérateur « dérivée par rapport au temps noté $\frac{d}{dt}$ à la grandeur x. Nous pouvons même préciser que nous appliquons cette opération de dérivée à la date t_1 et tout cela est noté : $\frac{dx}{dt}(t_1)$.

$\frac{dx}{dt}(t)$ est bien une vitesse de réaction (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) mais on utilise volontiers la notion suivante :

la vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

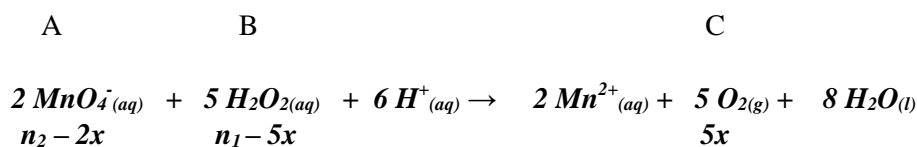
(V étant le volume du milieu réactionnel)

(“volumique” : par unité de volume. v s'exprime donc en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

On note aussi qu'avec Regressi, il sera aisé, à l'aide des grandeurs x et t disponibles, de créer la grandeur v .

3. Vitesse d'apparition d'un produit, vitesse de disparition d'un réactif

Considérons la réaction suivante et dressons un tableau d'avancement (partiel, car nous ne nous intéresserons (pour simplifier) qu'à 3 espèces, l'ion permanganate noté A, le peroxyde d'hydrogène noté B et le dioxygène noté C).



Lorsque l'avancement vaut x la vitesse volumique de réaction s'exprime, on le rappelle, par : $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

Nous remarquons qu'à tout instant, la quantité de matière de C est égale $5x$: $n_{\text{O}_2}(t) = 5x(t)$

Nous pouvons donc écrire : $\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt}(t) = 5 \times \frac{dx}{dt}(t)$

Puis : $\frac{1}{V} \times \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt}(t) = 5 \times \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}(t)$

Soit : $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}(t) = 5 \times v(t)$

$\frac{d[\text{O}_2]}{dt}(t)$ est appelée vitesse (volumique) d'apparition du produit O_2

Nous acceptons donc la formule générale suivante :

$$v_{\text{apparition produit}} = \frac{d[\text{produit}]}{dt} = a \times v$$

a étant le nombre stœchiométrique associé au produit dans l'équation de réaction

v étant la vitesse volumique de réaction

Qu'en est-il pour un réactif dont si nous souhaitons définir la vitesse (volumique) de disparition ?

Considérons l'ion permanganate MnO_4^- .

La vitesse volumique de disparition du permanganate est définie par l'expression : $-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt}$

Pourquoi un signe négatif ?

Parce que la fonction décrivant l'évolution de la concentration d'un réactif au cours du temps sera obligatoirement décroissante et la fonction dérivée (par rapport au temps) associée obligatoirement négative.

Nous souhaitons toutefois désigner cette nouvelle grandeur de réaction par une valeur positive (pour pouvoir dire par exemple : il disparaît 0.1 mol d'ion MnO_4^- par min et par litre de solution....)

Partons du tableau d'avancement : à la date t , $n_{\text{MnO}_4^-}(t) = n_2 - 2x(t)$

Nous avons donc $[MnO_4^-] = \frac{n_2 - 2x}{V_{sol}}$ (nous enlevons le « (t) » à partir de maintenant pour afin d'alléger les notations pendant le déroulement du calcul

Dérivons par rapport au temps (nous détaillons afin de rappeler quelques propriétés simples des fonctions dérivées) :

$$\begin{aligned} \frac{d[MnO_4^-]}{dt} &= \frac{d\left(\frac{n_2 - 2x}{V_{sol}}\right)}{dt} = \frac{1}{V_{sol}} \times \frac{d(n_2 - 2x)}{dt} \\ &= \frac{1}{V_{sol}} \times \left(\frac{dn_2}{dt} - 2 \frac{dx}{dt}\right) = \frac{1}{V_{sol}} \times \left(0 - 2 \frac{dx}{dt}\right) \\ &= -2 \times \frac{1}{V_{sol}} \times \frac{dx}{dt} = -2 \times v_{réaction} \end{aligned}$$

La vitesse de disparition de MnO_4^- (aq) est donc : $-\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = 2 \times v_{réaction}$

Généralisons :

$$v_{\text{disparition réactif}} = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt} = a \times v$$

(signe « - »)

a étant le nombre stœchiométrique associé au produit dans l'équation de réaction
v étant la vitesse volumique de réaction

3) Modélisation de l'évolution x(t) observée en TP : réaction d'ordre 1

a. Réaction d'ordre 1

Si nous pensons à la transformation chimique en termes de chocs entre réactifs, de ruptures et formation de liaisons chimiques, nous allons vite classer les réactions en différentes catégories :

Considérons une réaction chimique entre deux réactifs A et B : $A + B \rightarrow C$ (Nous considérons volontairement des nombres stœchiométriques tous égaux à 1 pour, dans un premier temps, avancer dans le cas le plus simple)

- Si la réaction démarre juste parce que des molécules d'un seul des deux réactifs, par exemple **A**, se cassent, toutes seules, parce qu'une des liaisons qui constituent **A** est fragile et que les morceaux obtenus ne sont pas trop instables, nous devons comprendre que la vitesse de la réaction augmentera essentiellement si la concentration de **A** augmente.

La quantité de **B** a peu d'influence sur la vitesse globale de la réaction (**B** vient après, s'accrocher sur un des fragments issus de la cassure d'une liaison de **A**).

La vitesse (vitesse volumique) de notre réaction est proportionnelle à la concentration d'une seule espèce.

$$v = k \times [A]$$

La réaction est dite d'ordre 1 (vitesse proportionnelle à une concentration à la puissance 1)

- *A titre de comparaison, une réaction qui ne peut démarrer que s'il y a un choc entre A et B sera caractérisée par une vitesse à la fois proportionnelle à la concentration de A et à la concentration de B :*

$$v = k \times [A] \times [B]$$

Réaction d'ordre 2 (globalement, v est proportionnelle à de la concentration puissance 2)

- **k (en minuscule) est appelée constante de vitesse de la réaction.**

Pour une réaction d'ordre 1, k s'exprime en s⁻¹.

b. Précisons l'expression de la vitesse de disparition de A

Nous considérons une réaction d'ordre 1 : $v = k \times [A]$

Nous pouvons aussi mettre en relation v et la vitesse de disparition de A : $v = - \frac{d[A]}{dt}$

Nous avons donc : $-\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$ ou : $\frac{d[A]}{dt} = -k \times [A]$

Plus précisément (retour de « (t) ») : $\frac{d[A]}{dt}(t) = -k \times [A](t)$

Ce type d'équation, qui met en relation directe, une fonction et sa dérivée appartient à la catégorie des équations différentielles.

Nous pouvons donc considérer la concentration en A au cours du temps, [A](t), comme une fonction telle que sa dérivée est proportionnelle à la fonction elle-même

(en mathématique et en général nous aurions écrit : $f'(x) = -k \times f(x)$)

Cette fonction mathématique est très connue, c'est la fonction exponentielle.

c. La fonction exponentielle

i. En mathématiques

C'est une fonction mathématique de type puissance, notée $f(x) = e^x$ dont la principale propriété est qu'elle est égale à sa dérivée : $(e^x)' = e^x$

Avec des subtilités si cela se corse un peu : $(e^u)' = u' \times e^u$ (si u est une fonction de x)

Exemple : $f(x) = A(1 - e^{-bx}) \dots f'(x) = b \times e^{-bx}$

Cette fonction possède par ailleurs les mêmes propriétés que n'importe quelle fonction de type « puissance », par exemple : $e^{(a+b)} = e^a \times e^b$

La fonction inverse de l'exponentielle est le logarithme népérien noté ln (de même que le logarithme décimal log est la fonction inverse de la fonction « dix puissance ») :

si $y = e^x$, alors $x = \ln(y)$, soit $\ln(e^x) = x$ et $e^{\ln(y)} = y$

La fonction « ln » a des propriétés « complémentaires » de celles de la fonction exponentielle, par exemple :

$\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$ alors que $e^{(a+b)} = e^a \times e^b$

ii. En cinétique chimique

Nous étions arrivés à : $\frac{d[A]}{dt}(t) = -k \times [A](t)$ (1)

La concentration initiale en A sera notée $[A]_0$ et la quantité de matière initiale de A sera notée n_0
(avec $[A]_0 = \frac{n_0}{V_{sol}}$)

La solution proposée pour l'équation différentielle (1) est : $[A](t) = [A]_0 \times e^{-kt}$

Nous dérivons $[A](t)$ afin de constater que nous retrouvons l'équation différentielle (1)...

Franchissons un pas supplémentaire : en remplaçant $[A]_0$ par $\frac{n_0}{V_{sol}}$ et $[A](t)$ par $\frac{n_0 - x(t)}{V_{sol}}$, nous pouvons obtenir une équation différentielle en fonction de $x(t)$:

$$\frac{dx}{dt}(t) = -k \times x(t) \quad (2)$$

Mais avec pour valeur initiale de x (à la date $t = 0$) : $x = 0$ mol.

La solution de l'équation différentielle (2) est : $x(t) = x_{final} \times (1 - e^{-kt})$ (3)

Nous remarquons donc que la solution d'une équation différentielle dépend ici des conditions initiales

iii. Et notre hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane ?

Revenons à notre suivi temporel expérimental.

- Nous avons pu graphiquement déterminer $t_{1/2}$
- Nous pouvons demander une modélisation exponentielle :
 - o elle est validée !
 - o Notre réaction est une réaction d'ordre 1
 - o Noter la valeur de k proposée par le modèle

Le fait de constater expérimentalement que notre réaction est d'ordre 1 va nous aider à comprendre comment se développe la transformation, selon quel mécanisme.

iv. Pour les courageux

Vérifier que $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Démontrer cette relation à partir de l'expression de x modélisée (expression (3)) et de la définition de $t_{1/2}$.

4) Modélisation microscopique

à plus tard... après les épreuves écrites

5) Annexe (lecture facultative) : diversité des méthodes de suivi des réactions chimiques

Il nous a semblé évident que pour suivre le déroulement au cours du temps d'une transformation chimique, il fallait procéder à une série de dosages directs d'un produit ou d'un réactif de la réaction et d'exploiter les résultats obtenus (tracé de courbes de quantités de matières en fonction du temps, par exemple).

En fait si l'objectif est toujours d'accéder à des valeurs de concentrations de réactifs ou de produits sans perturber le déroulement de la réaction, les méthodes de détermination sont très variées.

- méthode directe: prélever à intervalles de temps réguliers un volume négligeable du milieu réactionnel et en effectuer un titrage instantané. Ceci convient pour des réactions lentes. on peut éventuellement tremper le système avant de procéder au dosage.

- méthode indirecte: mesurer à des instants donnés dans le milieu réactionnel une grandeur directement reliée à la concentration de réactifs ou de produits.

- pouvoir rotatoire de la solution ;
- absorbance (à longueur d'onde choisie) ;
- pH ;
- pression totale d'un mélange gazeux ;
- indice de réfraction ;
- conductivité électrique ;
- absorbance ;

Suivi de réactions rapides

Une réaction rapide est une réaction se faisant en moins d'une seconde, et ça peut aller jusqu'à des durées très courtes (10^{-9} s). Ce sont par exemple les réactions faisant intervenir des espèces transitoires, des intermédiaires réactionnels (radicaux, carbocations,...). On comprend aisément que les méthodes classiques d'accès aux valeurs de concentrations ne sont plus utilisables. Il existe donc des techniques spécifiques aux mesures de concentrations au cours de réactions rapides.

Avant les mesures, on essaie d'augmenter le temps de réaction, on diminue la température. Ce choix n'est toutefois pas toujours possible, en particulier dans le cas de réaction biologiques (et c'est justement dans ce domaine que les études cinétiques sont les plus intéressantes).

techniques	$t_{1/2}$ (s)
conventionnelle	$10^3 \rightarrow 1$
écoulement continu ou stoppé	$1 \rightarrow 10^{-3}$
radiolyse flash ou pulsée	$1 \rightarrow 10^{-6}$
RMN	$1 \rightarrow 10^{-5}$
RPE	$10^{-4} \rightarrow 10^{-9}$
saut de pression	$1 \rightarrow 10^{-5}$
saut de température	$1 \rightarrow 10^{-6}$
fluorescence	$10^{-6} \rightarrow 10^{-9}$

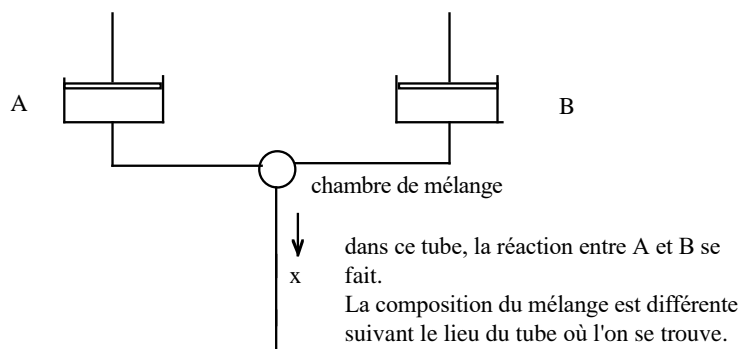
Parmi ces méthodes, il y a :

- 1) les méthodes de perturbations;
- 2) les méthodes de compétitions.

Pour 1), on a un système en équilibre, on le perturbe et on étudie comment il retourne à l'équilibre (il relaxe).

Pour 2), Il y a un phénomène physique qui va faire évoluer le système suivant un mécanisme qui va entrer en compétition avec le mécanisme chimique. On fait des comparaisons,... On peut remonter à la constante d'équilibre.

Méthodes d'écoulement (flow methods, 1923)



$$-\frac{d[A]}{dx} = \frac{-d[A]}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} \quad \left(\frac{dx}{dt} \text{ est la vitesse du flux en m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ par exemple} \right)$$

On a:

$$\frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ s}$$

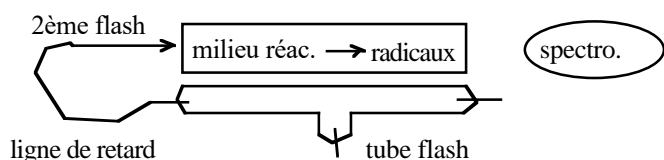
Si on fait une observation à 1 cm de la chambre, cette observation équivaut à un temps de réaction de 10⁻³ s. On peut utiliser un écoulement continu ou stoppé (avec un barrage quelque part).

Limites de la méthode:

- turbulences, écoulement non continu, viscosité variable,...Problèmes!
- En phase gazeuse, impossible d'obtenir un écoulement rapide à basse pression.
- On est obligé de disposer de quantités importantes de réactifs.

Flash photolyse et radiolyse pulsée

Flash photolyse (Worrish et Porter années 50-60): c'est une technique d'analyse des radicaux libres formés grâce à un flash UV. L'analyse se fait par absorption (spectro.).



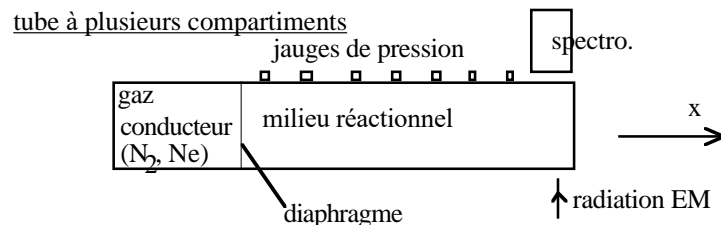
Il faut déclencher le 2^{ème} flash quand le taux de radicaux est assez important et à différents instants après le premier flash. La durée d'un flash est d'environ 100^m s.

Radiolyse pulsée: on remplace le flash UV par une radiation ionisante (ex: source de rayons X).

RPE-RMN

Ces techniques permettent de mesurer rapidement des vitesses d'échanges de protons.

Tubes à onde de choc



On fait augmenter la pression et à un moment, le gaz va être projeté à très grande vitesse dans le milieu réactionnel ($v > v_{son}$). Il se produit une compression adiabatique, la température peut augmenter de 5000 K en une microseconde. On mesure alors P en différents points du tube, on en déduit T et on peut ainsi connaître le profil thermique en fonction de la position, on peut remonter à la cinétique... (c'est une technique bien adaptée pour des réactions du genre auto oxydation, décompositions en phases gazeuse).

Technique des faisceaux moléculaires

Deux faisceaux moléculaires issus de deux fours se rencontrent au niveau d'un détecteur. On étudie les collisions (chocs élastiques, inélastiques entre réactifs), la réaction est vraiment bimoléculaire, cette technique est très propre, très pure. Evidemment on travaille à pression très faible.

Techniques de relaxation chimique

Le système évolue vers l'équilibre et est perturbé par une intervention soudaine (augmentation de P, de T, chocs, ...), il est donc placé hors de l'équilibre. Alors il relaxe, revient vers un nouvel état d'équilibre. On étudie cette relaxation (on trace une courbe de relaxation). A partir de la mesure de τ , le temps de relaxation, on déduit k la constante de vitesse de la réaction.

II Système siège d'une transformation nucléaire

I - Décroissance radioactive

1) Stabilité et instabilité des noyaux

a) Le noyau atomique, présentation

- Dimension : de l'ordre de 10^{-15} m (femtomètre fm)
 - Composition : Z protons et N neutrons, le nombre total de nucléons est noté A ($A = N+Z$)
(Z est appelé nombre de charge ou numéro atomique)
 - Caractéristiques (masse et charge électrique) des protons et neutrons : p 90 du livre
(cohésion assurée par l'interaction forte)
- Au passage unité de masse atomique : 1 u représente un douzième de la masse d'un atome de ^{12}C :

$$1\text{u} = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot N_A} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{kg}$$

- Notation : ${}^A_Z\text{X}$

- X est le symbole chimique de l'élément correspondant et ce qui caractérise un élément chimique : Z (et son nom ou son symbole X).

Notons bien qu'on ne va s'intéresser qu'aux noyaux et à leurs transformations, on ne s'occupe pas ici de l'environnement électronique de ces noyaux.

b) Isotopes - abondance naturelle

Deux noyaux sont isotopes s'ils possèdent le même nombre de protons mais différent par leur nombre de neutrons.

Des noyaux isotopes caractérisent donc le même élément chimique (même Z, même symbole)

ex : isotopes de l'hydrogène ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$
isotopes du carbone ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$

Dans la nature, on trouve 90 éléments différents, mais la plupart existent sous différentes formes isotopiques (on trouve en fait 350 noyaux différents à l'état naturel).

On définit l'**abondance naturelle** d'un isotope comme le % en masse de cet isotope dans le mélange naturel de l'élément correspondant. (*on donne quelques exemples*) Cette grandeur est indépendante de l'origine géographique de l'échantillon. (au sens large, dans tout l'Univers !!)

remarque : on connaît désormais 112 éléments, alors ?

Alors, certains sont artificiels, en particuliers créés par l'homme lors de collisions à grande vitesse dans des accélérateurs de particules (LHC, etc.)

c) Noyaux instables : radioactivité

Certains noyaux sont instables et se décomposent (se désintègrent) spontanément pour donner un noyau différent accompagné d'une petite particule ou d'un rayonnement.

Ces noyaux sont dits radioactifs

Avant même de détailler la nature des différents types de radioactivité, d'expliquer ce qui se produit lors de la désintégration d'un noyau, nous pouvons détecter et enregistrer des désintégrations.

La désintégration d'un noyau est un phénomène purement aléatoire, mais en étudiant le phénomène de façon répétée sur des populations importantes de noyaux, on peut mettre en évidence des grandeurs caractéristiques qui seront toujours les mêmes pour un noyau donné quelles que soient les conditions de l'expérience (le nombre de désintégrations par seconde dans une population donnée de noyaux, par exemple).

Nous disposons d'une source radioactive (césium 137) et d'un détecteur de radioactivité a et b associé à un dispositif de comptage (l'appareil est appelé CRAB).

L'objectif est de réaliser un grand nombre de mesures du nombre n de désintégrations de la source radioactive pendant une durée fixe Δt (évidemment on pourra réaliser plusieurs séries de mesures correspondant à différentes valeurs de Δt), puis de commenter les résultats obtenus.

Un logiciel ("ALÉACRAB") est directement lié au compteur et permet de faire une acquisition : entrée dans l'ordinateur d'une tension électrique directement liée au phénomène étudié, le nombre de désintégrations détectée pour une durée donnée.

Cette acquisition est ensuite numérisée ("informatisée" puis présentée sur l'écran) : on voit apparaître sur l'écran un graphe sur lequel sont présentés les comptages réalisés.

Si, par exemple on réalise 500 comptages successifs de 5 s, le résultat de chaque comptage est un nombre n (nombre de désintégrations pendant une plage donnée de 5 s). Le graphe obtenu à l'issue de l'acquisition se présente sous la forme de batons plus ou moins grands associés chacun à une valeur de n et dont la hauteur représente le nombre de fois (dans le cadre des 500 comptages) où on a compté la valeur n correspondante.

On réalise les mesures selon deux approches :

- procéder à des nombres de comptages différents sur une même durée ;
- procéder au même nombre de comptages sur des durées différentes ;

(si on a le temps, on peut répéter plusieurs fois la même mesure)

Afin d'être guidé pour les conclusions, répondre aux questions 1-, 2-, 3- et 4- de la partie **2.** du protocole expérimental présenté à la page 102 du livre.

conclusions du TP

il s'agira finalement de :

- comprendre que les seules grandeurs fiables liées aux désintégrations radioactives sont des grandeurs moyennes (dont on pourra discuter la qualité suivant le nombre de comptages)

- dégager des résultats expérimentaux les grandeurs statistiques que sont la valeur moyenne et l'écart type : pour proposer un nombre de désintégrations associé à une durée, il faut travailler sur la valeur moyenne obtenue à l'issue d'un grand nombre de mesures. Pour affirmer que cette valeur moyenne est

précisément connue il faut connaître l'écart type associé à l'ensemble des résultats. Plus le rapport $\frac{S_n}{\bar{n}}$ est petit, plus la valeur de \bar{n} est donnée avec précision.

Une autre façon d'utiliser l'écart type et la moyenne : le nombre de désintégrations a 95 % de chances de

prendre une valeur comprise dans l'intervalle $\left[\bar{n} - 2S_n, \bar{n} + 2S_n \right]$ (99 % pour l'intervalle $\left[\bar{n} - 3S_n, \bar{n} + 3S_n \right]$)

2) Loi de décroissance radioactive

Nous travaillons sur une **population** de noyaux radioactifs.

$N(t)$: nombre de noyaux présents à la date t

$$N(t + \Delta t) - N(t) = \Delta N = -\bar{n} \Delta t$$

A, l'activité : le nombre moyen de désintégrations par secondes, $A = \frac{\bar{n}}{\Delta t} = -\frac{dN}{dt}$

Si l'on fait tendre l'intervalle de temps Δt vers zéro, $A = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{N(t) - N(t + \Delta t)}{\Delta t}$, opposé de la dérivée par rapport au temps du nombre de noyaux présents à la date t (autre notation : $-\frac{dN}{dt}(t)$)

A en becquerel (Bq), 1 Bq = 1 désintégration par seconde.

A peut être vue comme une vitesse moyenne de disparition des noyaux.

A décroît au cours du temps : **plus on avance dans le temps, moins il reste de noyaux radioactifs présents, moins il se produit (en moyenne) de désintégrations.**

La demi-vie, notée $t_{1/2}$, d'un noyau radioactif : durée au bout de laquelle son activité est divisée par deux .

On se rappelle la notion de temps de demi réaction en chimie ; c'est similaire, mais ce n'est pas tout à fait la même chose : ici c'est la durée au bout de laquelle la "vitesse de désintégration (moyenne)" est divisée par deux... Pour l'instant, cela semble différent

(en chimie $t_{1/2}$ représente la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale et, lorsque la réaction est totale, $t_{1/2}$ représente la durée au bout de laquelle la quantité de matière de réactif limitant est divisée par deux)

Dans la mesure où, ici, le phénomène est purement aléatoire, il faut comprendre que si A est divisé par deux, N l'est aussi.

Maintenant un point crucial :

Pour un noyau donné, la demi-vie a toujours la même valeur, quelle que soit l'origine des temps choisie, quelle que soit la valeur initiale de A, (notée A_0) quelles que soient les conditions de l'expérience (pour les conditions de l'expérience, on se doutait un peu qu'elles n'avaient aucune influence sur ce qui se passe au niveau des noyaux)

On peut donc tracer l'allure d'une courbe $A = f(t)$ (ou $N = f(t)$) et on commente, on présente les grandeurs ... (transparent)

- Décroissance radioactive
- demi-vie : la même qqs le point de départ choisi
- constante de temps

On le fait en direct avec regressi projeté

On peut mesurer le coefficient directeur $\frac{dN}{dt}$ (t) sur la courbe $N=f(t)$ et constater qu'il est proportionnel à $N(t)$, autrement dit :

$$\frac{\frac{dN}{dt}}{N} = \text{constante} = -\lambda \quad (\text{idem : regressi})$$

Il y a décroissance à taux constant : même durée pour consommer 50 % d'une population, qqs l'état de la population.

La fonction mathématique caractéristique de ces propriétés est appelée fonction exponentielle.

On la note $f(x) = e^x$ avec $e = 2,718$ (on reconnaît une fonction croissante car $e > 1$)

Ici nous décrivons la décroissance d'une population de noyaux, donc nous écrivons :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

(On discute, on retrouve N_0 , on définit la constante de temps T , à la verticale de T on est à $N = N_0/e$, ...)

En conclusion, n'importe quelle population N de noyaux radioactifs évolue dans le cadre d'une loi de décroissance radioactive telle que l'on vient de la caractériser :

$$DN = \lambda N dt \quad N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{constante de temps } t = \frac{1}{\lambda} \quad \text{demie vie } t_{1/2} = t \ln 2$$

et ce quel que soit le type de radioactivité des noyaux (à condition toutefois qu'il n'y ait qu'un seul mode de désintégration radioactive à la fois)

Remarque : ces raisonnements et expressions faits avec $N(t)$ sont aussi valables avec $A(t)$.

si on considère que $A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$, alors $A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t}$, avec $A_0 = \lambda N_0$

Application pratique : observation de la décroissance radioactive pour un population de noyaux de radons (réalisation de l'enregistrement, exportation vers régressi, modélisation sous la forme d'une exponentielle)

3) Les différents types de radioactivité

a) présentation : radioactivités α , β^+ , β^- , émission γ

lors d'une désintégration, le noyau (le noyau père) donne naissance :

- à un noyau différent de rang inférieur (le noyau fils) accompagné de l'émission d'une petite particule :

- α (noyau ${}^4_2\text{He}$ de charge +2)
- β^- (électron ${}^0_{-1}\text{e}$)
- β^+ (positon ${}^0_1\text{e}$, antiparticule de l'électron - même masse, charge opposée)

- Parfois le noyau fils est formé dans un état instable (excité) et se stabilise en émettant un rayonnement électromagnétique de très courte longueur d'onde (haute fréquence, haute énergie, danger) appelé rayonnement γ (désexcitation γ).

Toutes ces émissions ne produisent pas le même effet :

- les particules α , émises à des vitesses de l'ordre de 20000 km.s^{-1} , sont facilement arrêtées (feuille de papier);

- les particules β^- , beaucoup plus rapides (280000 km.s^{-1}) sont un peu plus pénétrantes (arrêtées par quelques mm d'aluminium) ;

- le rayonnement γ , n'est arrêté que par une forte épaisseur de plomb (ou de tout matériau dense).

b) Modélisation de la désintégration : écriture d'équations de réactions de désintégration, lois de conservation (charge électrique et nombre de nucléons)

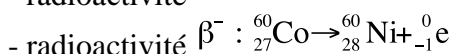
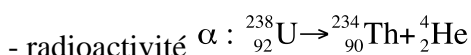
On peut modéliser la désintégration d'un noyau par une équation dans laquelle doivent être conservées deux grandeurs entre l'état initial (le noyau père) et l'état final (le noyau fils + la particule émise) : - la charge électrique totale ;

- le nombre total de nucléons.

On peut renvoyer aux définitions du livre p 94.

(il y a d'autres règles de conservation, qui n'ont pas à être évoquées en TS)

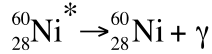
Exemples (ceux du livre)



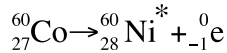
- radioactivité β^+ : ${}_{10}^{19}\text{Ne} \rightarrow {}_9^{19}\text{F} + {}_1^0\text{e}$

on commente.

en ce qui concerne la désexcitation γ , elle est présentée de la façon suivante :



à condition d'avoir présenté la réaction de formation du noyau de nickel excité :



c) Tableau N/Z

Il s'agit d'un tableau présentant tous les noyaux connus dans un graphe $Z = f(N)$.

Qu'observe-t-on ?

Une zone de stabilité (la "vallée de la stabilité") (droite $N=Z$ pour $Z < 20$)

au dessus une zone de radioactivité β^+ (on explique pourquoi) et parfois α (pour des noyaux massifs)

au dessous une de radioactivité β^- (on explique pourquoi)

4) Une application célèbre : la datation

un exo (pourquoi pas l'exercice corrigé du livre ?) qu'on insère officiellement dans le cours après une présentation.

Il existe trois isotopes du carbone (${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{C}$) :

- le carbone 12 est largement majoritaire (masse molaire atomique du C naturel :

$12,0111 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

- le carbone 13 peut être considéré en quantité négligeable ;

- le carbone 14 est radioactif (demi-vie 5568 ans) mais toutefois, il ne disparaît pas de la nature car il est en permanence produit dans la haute atmosphère (rayonnement cosmique + noyaux d'azote = noyaux de ${}^{14}\text{C}$, plus précisément : $\text{N} + \text{n} = \text{C} + \text{H}$), puis transmis aux organismes vivants. la proportion de ${}^{14}\text{C}$ dans ces organismes est donc maintenue à peu près constante.

Par contre, dès qu'un organisme meurt, il ne renouvelle plus rien... les noyaux de ${}^{14}\text{C}$ se désintègrent et ne sont pas remplacés : **la population de noyaux radioactifs décroît, l'activité radioactive de l'échantillon diminue, des mesures de l'activité permettent de déterminer la date de la mort de l'organisme (datation)**

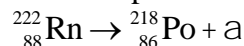
On enchaîne sur l'exercice corrigé p100

puis on renvoie ... au cours de SVT.

5) Remarques (familles radioactives, radioactivité du radon, ...)

a) Les problèmes de sécurité liés au rayonnement radioactif, exemple du radon 222

Classé deuxième cause d'exposition après les expositions médicales (rayons X, radiothérapie), le radon est la première source naturelle de radioactivité et la seule sur laquelle il est possible d'agir, en employant un moyen simple et efficace : l'aération et la ventilation des locaux d'habitation. Le radon provient de la désintégration d'isotopes de l'uranium présent dans les roches. Il est gazeux et lui même radioactif



Un taux record de radon a été détecté dans une vieille ferme de la Creuse, située non loin d'une mine d'uranium désaffectée. Certaines pièces affichaient l'activité impressionnante de $40000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$!

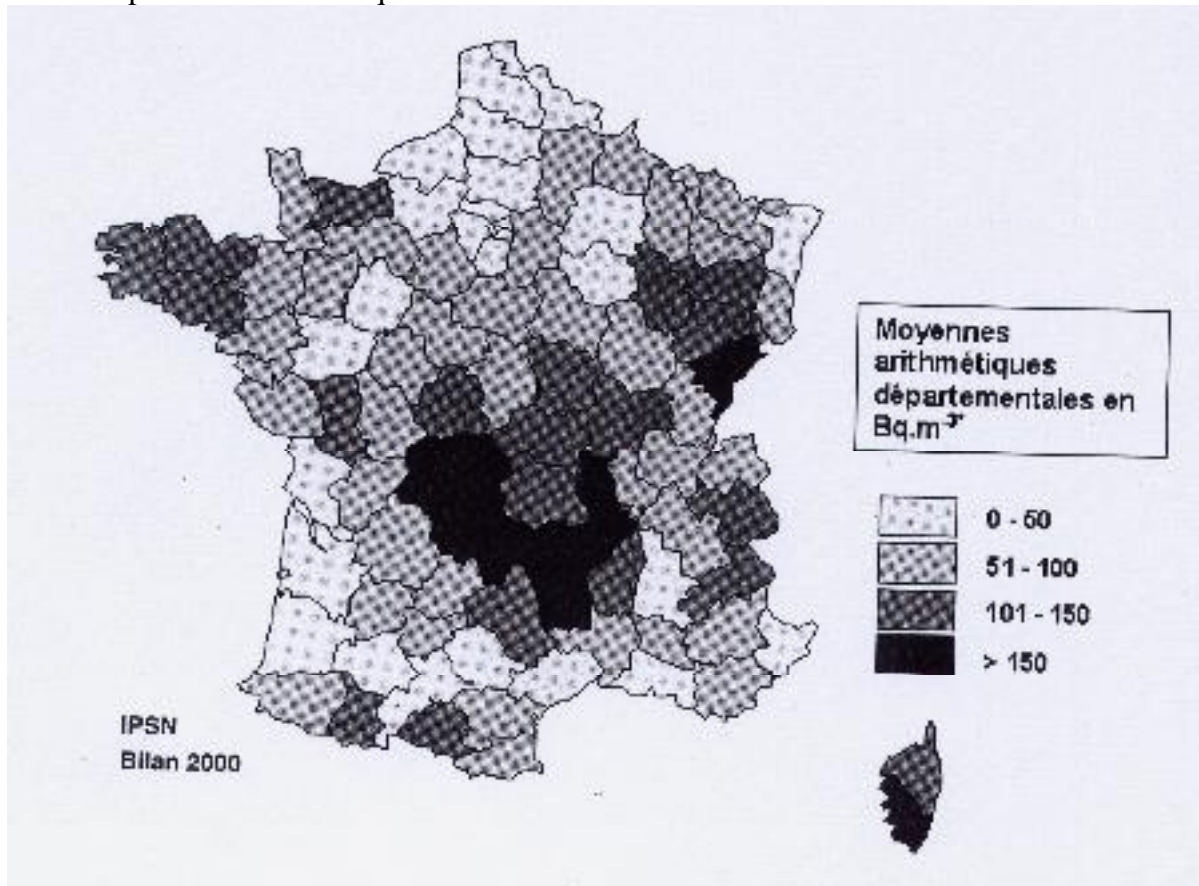
Comme les propriétaires n'entendaient pas déménager, des mesures de ventilations ont été prises, permettant de faire descendre l'activité à $400 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$.

Bien que chimiquement inerte, le radon, à cause de sa radioactivité naturelle α , est un gaz qu'il faut éviter de respirer en trop grande quantité.

L'exposition externe n'est pas dangereuse car les rayonnements α sont très facilement arrêtés. Par contre, l'exposition interne, ou contamination, peut induire des ionisations au niveau des cellules pulmonaires.

Celles-ci peuvent entraîner des lésions irréversibles.

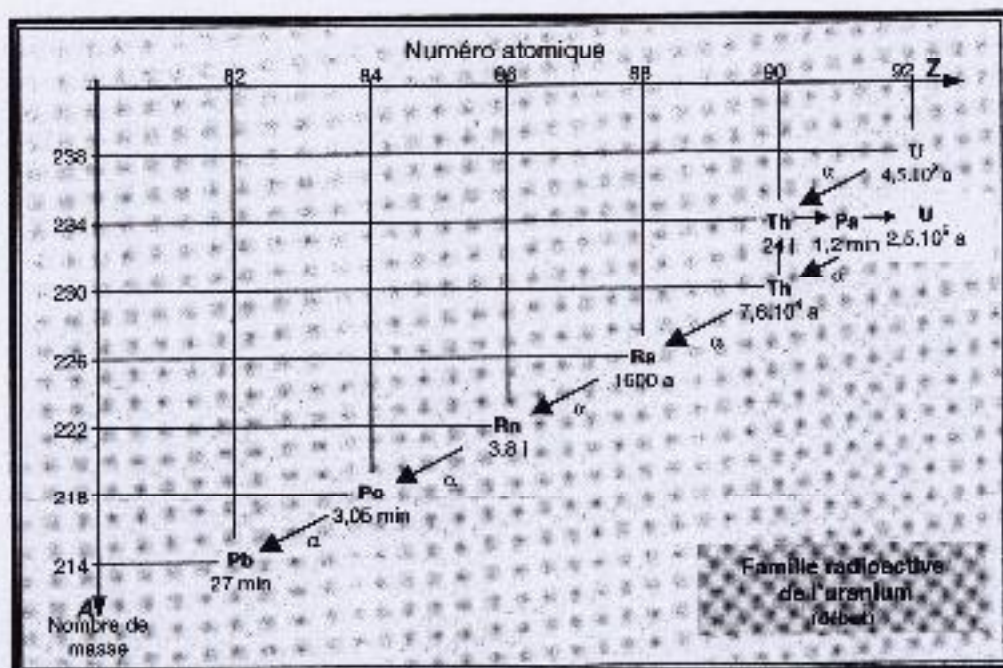
les recommandations actuelles fixent à 1000 Bq.m^{-3} la dose de radon à ne pas dépasser : on constate que les moyennes départementales sont très en dessous de ce seuil (sur 12640 mesures réalisées, seules 0,5 % étaient supérieures à 1000 Bq.m^{-3}).



b) Familles radioactives

2. Diagrammes de désintégration

Famille radioactive de l'uranium



Famille radioactive du thorium

