

Étude d'une cinétique rapide

par M. DELUZARCHE et F. ZIMMERLIN,

Professeurs au lycée Kléber, 67082 Strasbourg.

1) POSITION DU PROBLEME.

Faute d'un matériel approprié, une cinétique chimique s'étudie généralement point par point, c'est-à-dire qu'une certaine grandeur est mesurée à intervalles de temps réguliers. L'étude des variations de cette grandeur en fonction du temps permet ensuite d'étudier le mécanisme de la réaction.

Cette méthode n'est cependant applicable que dans certaines limites. La saisie d'une mesure par un expérimentateur demande en effet un certain temps. Il est ainsi difficile d'envisager l'étude de phénomènes où la variation de la grandeur étudiée n'est pas négligeable pendant une durée d'environ 1 s.

Il apparaît donc intéressant, pour l'étude de cinétiques rapides de faire saisir la mesure par un ordinateur. Suivant le langage utilisé, on peut améliorer grandement les résultats. Ceci dépend évidemment de l'ordinateur utilisé, mais le temps séparant 2 saisies est de l'ordre de la fraction de seconde pour du BASIC interprété, à l'ordre de la fraction de milliseconde pour un programme en assembleur.

2) LA CHAÎNE DE MESURE.

Elle se compose :

- de l'appareil de mesure proprement dit ; le capteur qui délivre un signal analogique, c'est-à-dire généralement une tension proportionnelle à la grandeur mesurée ;
- d'un convertisseur qui numérise ce signal ;
- de l'ordinateur qui reçoit l'information numérisée, la stocke et la traite.

Il faut noter qu'un convertisseur fonctionne généralement entre 0 et 5 V. Il faut donc *adapter* le signal sortant du capteur avant de l'injecter dans le convertisseur.

3) LA MANIPULATION.

Elle a été adaptée à partir d'une manipulation de flash-photolyse parue dans le J. Chem. Educ., mai 1974, 354.

On trouvera en annexe les produits utilisés et leur méthode de synthèse. Pour simplifier, notons qu'un produit A irradié en UV se transforme en B. Les solutions de A dans le toluène sont incolores, celles de B sont bleues (absorption à 580 nm). B étant instable tend à redonner A avec une constante de vitesse k . La réaction est d'ordre 1.

On utilise une solution de A : $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dans le toluène.

$$\text{On a : } -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{B}) \Rightarrow \ln(\text{B}) = -kt + \text{cste.}$$

Or, la densité optique du milieu, D, est proportionnelle à la concentration (loi de BEER-LAMBERT), on a donc également :

$$\ln(D) = -kt + \text{cste.}$$

Il suffit donc de mesurer D en fonction du temps pour pouvoir obtenir la valeur de k .

4) LE TRAITEMENT INFORMATIQUE.

Le matériel : un ordinateur Sinclair ZX 81,
une interface 8EA.

Le langage : BASIC.

La carte 8EA est vendue avec un logiciel qu'il faut charger sur l'ordinateur. Huit entrées étant disponibles, il faut spécifier laquelle est utilisée.

Le signal analogique fourni par le spectrocolorimètre est de l'ordre de la dizaine de millivolts ; or l'interface échantillonne les valeurs comprises entre 0 et 5 V. Il est donc nécessaire d'amplifier le signal. Ceci a été réalisé à l'aide d'un ampli op. Signalons enfin qu'il peut paraître judicieux de protéger la carte contre toute fausse manœuvre en incorporant au circuit un limiteur de tension.

On commence par régler le gain de l'ampli op. de telle façon que 4,6 V correspondent à une densité optique nulle (4,6 a été choisi de façon à conserver une marge entre V_{MAX} et 5 V), si IN est le nom de la variable transférée de l'interface sur l'ordinateur, IN a une valeur comprise entre 0 et 255 : 0 correspond à 0 V et 255 à 5 V. Une variation de 1 de IN correspond donc à une variation de $5/256 = 0,0195$ V de la tension d'entrée.

On procède donc de la manière suivante : quand on déclenche la mesure, l'ordinateur saisit les données fournies par l'interface à intervalles de temps réguliers. On fait ainsi 55 mesures. Ceci fait, l'ordinateur calcule les valeurs de D et les affiche. Il trace ensuite la courbe $\ln(D)$ en fonction du temps puis, par une méthode des moindres carrés, calcule la pente de la droite. L'ordinateur ne disposant pas d'horloge, il est nécessaire d'étalonner pour obtenir la constante de vitesse : il suffit de mesurer à l'aide d'un chronomètre le temps mis pour faire les 55 mesures.

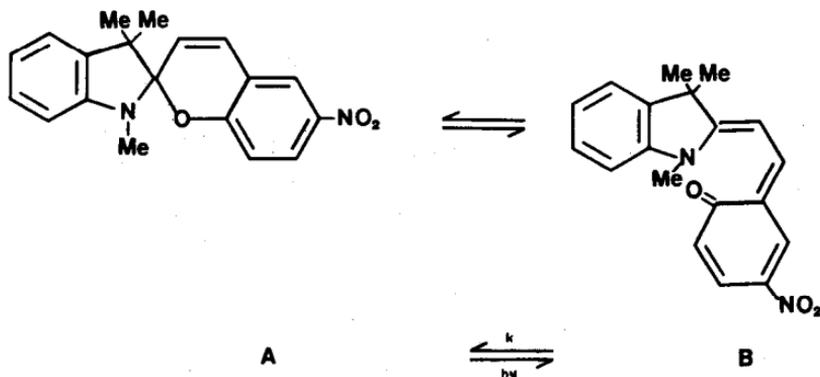
ANNEXES

1) SYNTHESE DE A.

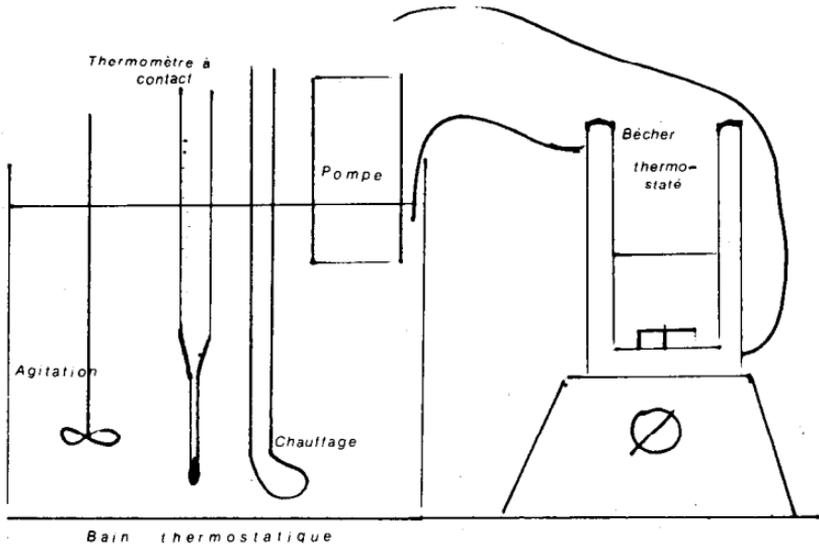
A : triméthyl-1,3,3 indolino nitro 6' benzopyrane.

Synthèse : Ajouter 1,7 g de méthylène-2 triméthyl-1,3,3 indoline à une solution de 1,8 g de nitro-5 aldéhyde salicylique dans 25 ml d'éthanol pur. Chauffer à reflux pendant 5 heures.

Refroidir au bain de glace, filtrer, laver avec de l'éthanol froid, recristalliser à partir d'éthanol absolu (environ 175 ml).



2) LE MONTAGE.

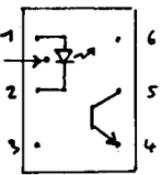
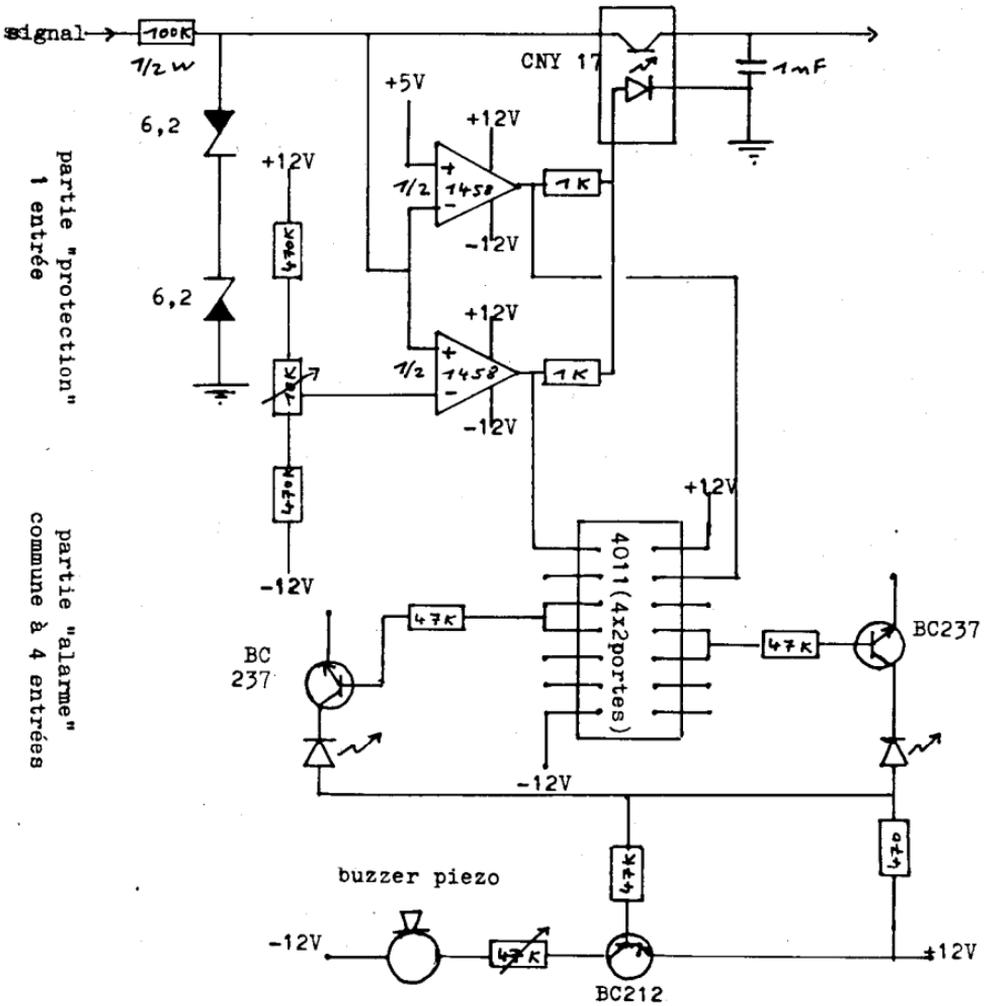


3) PROTECTION D'UNE INTERFACE A 8 ENTRES ANALOGIQUES POUR MICRO-ORDINATEUR.

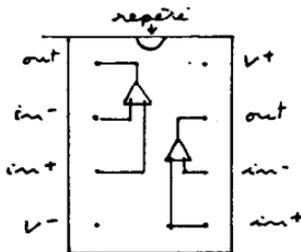
Les interfaces entrées-analogiques pour micro-ordinateur utilisent des circuits électroniques TTL qui ne supportent que des tensions comprises entre $-0,2$ V et $5,2$ V. Il nous a paru opportun, d'une part, de protéger 4 des 8 entrées de notre circuit, d'autre part, d'avertir l'utilisateur en cas de tension non compatible appliquée à l'une des entrées.

La première solution envisagée : 1 diode silicium en série suivie d'une diode Zener $4,6$ V en parallèle ne convient pas à cause de la tension de seuil de la diode silicium et du coude trop arrondi de la diode Zener.

La solution retenue utilise 2 ampli op. fonctionnant en comparateur (l'un détectant les tensions supérieures à $+5,0$ V, l'autre les tensions négatives) commandant un photocoupleur jouant le rôle de commutateur électronique. Le phototransistor du coupleur conduit quand la tension appliquée à l'entrée se trouve dans la fourchette $-0,1$ V - $5,0$ V. En dehors, il est bloqué. Le signal de sortie suit parfaitement le signal d'entrée jusqu'à des fréquences de plusieurs kHz. Il est cependant affaibli pour des tensions inférieures à $+0,1$ V. La capacité de 1 nF à la sortie est destinée à shunter d'éventuels parasites HF.

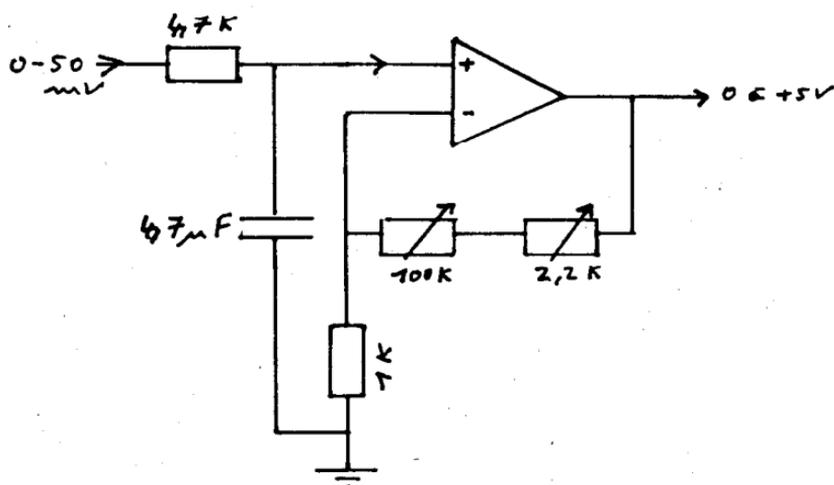


CNY 17

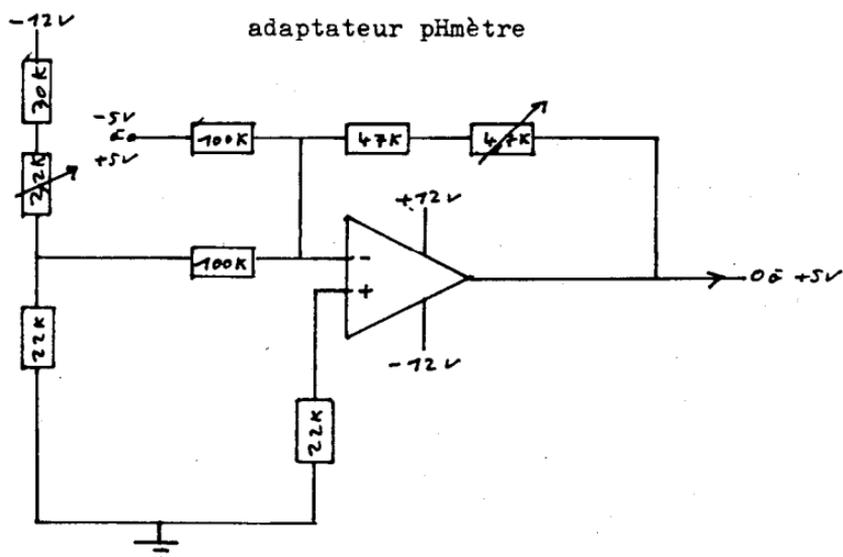


ampli op double 1458

adaptateur spectrocolorimètre



adaptateur pHmètre



Les ampli op. doivent être alimentés en ± 12 V. Nous avons réalisé l'alimentation d'après l'article de M. SAILLARD et M. LOUBARD paru dans le B.U.P. n° 651. La tension de référence +5 V est prélevée sur l'interface. La tension -0,1 V est obtenue par un pont diviseur.

Ce système a ses limites. Le phototransistor devient conducteur pour des tensions négatives inférieures à $-8,5$ V. Les amplis op. claquent si la tension d'entrée dépasse leur tension d'alimentation. Il faut donc protéger le montage en le faisant précéder d'une résistance élevée en série, suivie de 2 diodes Zener $6,2$ V, tête-bêche, en parallèle. La protection est alors assurée jusqu'à 220 V alternatifs.

La carte de protection réalisée contient 4 fois ce montage. Il nous a paru utile de le compléter par un dispositif signalant à l'expérimentateur la présence d'un défaut.

Les sorties des 8 comparateurs (2×4) sont normalement à $+10$ V. Dès l'apparition d'un défaut, l'une d'elles bascule à -10 V. Un circuit logique CMOS 4011 (4 portes NAND à 2 entrées), dont les sorties sont reliées permettrait de commander un transistor alimentant un buzzer piézoélectrique. On améliore un peu « l'avertissement » en regroupant les sorties des 4 comparateurs jouant le même rôle sur 2 portes aux sorties reliées. On dispose alors de 2 signaux pouvant commander une led, indiquant ainsi la nature du défaut (une led s'allume si le signal dépasse $5,0$ V, l'autre si le signal est négatif). Les 2 signaux sont ensuite repris pour commander le buzzer.

Remarque :

En l'absence de circuit extérieur branché sur une entrée, il faut relier celle-ci à la masse.

Sur la même carte, nous avons placé l'adaptateur pour un spectrocolorimètre et pour un pHmètre.

Notre spectrocolorimètre donne en sortie une tension positive de 0 à 50 mV, très parasitée. Il faut donc filtrer le signal et l'amplifier environ $100 \times$. Notre pHmètre délivre en sortie une tension de -5 V et $+5$ V ; pH 14 correspondant à -5 V. Il faut donc un gain de $-0,5$ et ajouter une tension de décalage pour placer pH 7 à $+2,5$ V.
