

La cinétique chimique théorique et expérimentale

par C. KAPPENSTEIN,

Laboratoire de Chimie Minérale

Université de Reims, B.P. 347, 51062 Rennes Cedex.

Cet article reprend un exposé et des expériences de cours faites à Reims en décembre 1980 dans le cadre d'une séance de formation continue sur les nouveaux programmes de classes terminales. Une vingtaine d'expériences y sont présentées, certaines avec suffisamment de données expérimentales pour pouvoir être exploitées directement ; aucun matériel sophistiqué n'est requis et elles peuvent être toutes refaites au niveau d'une classe terminale.

SOMMAIRE

1) INTRODUCTION :

- a) réaction rapide, réaction lente ;
- b) équation bilan et mécanisme ;
- c) intérêt de la cinétique ;
- d) cinétique et thermodynamique.

2) VITESSES DES RÉACTIONS CHIMIQUES :

- a) définition ;
- b) mesure de la vitesse des réactions ;
- c) exemples de lois de vitesse.
 - Méthodes physiques ;
 - Méthodes chimiques ;
- d) facteur influençant la vitesse d'une réaction ;
 - concentration des réactifs ;
 - température ;
 - état de surface ;
 - influence de la lumière.

3) MÉCANISME DES RÉACTIONS CHIMIQUES :

- a) ordre d'une réaction ;

- b) processus élémentaire et molécularité ;
- c) confrontation avec l'ordre expérimental ;
- d) cas d'une réaction d'ordre 1.

4) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE :

- a) relation d'Arrhénius, énergie d'activation ;
- b) diagramme énergétique.

5) LES RÉACTIONS EN CHAÎNES :

- a) mécanisme des réactions en chaînes ;
- b) exemples.

6) LES RÉACTIONS PHOTOCIMQUES.

7) LA CATALYSE :

- a) catalyse hétérogène ;
- b) catalyse homogène ;
- c) autocatalyse.

8) CONCLUSION.

1) INTRODUCTION.

a) Réaction rapide, réaction lente.

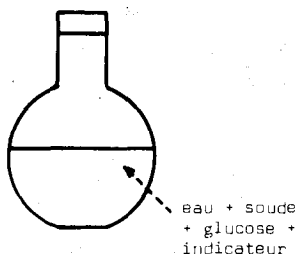
Certaines réactions sont instantanées, comme par exemple la neutralisation d'un acide par une base, alors que d'autres comme l'estérification sont très lentes ; certaines ont une vitesse quasi nulle, par exemple l'action de l'oxygène sur l'hydrogène, et d'autres peuvent démarrer lentement pour s'accélérer. La notion qualitative de vitesse de réaction est donc une notion facile à cerner.

EXPÉRIENCE 1 : *Oxydation du glucose par l'oxygène (spectaculaire)* (voir B.U.P. n° 589, p. 355).

Matériel et produits :

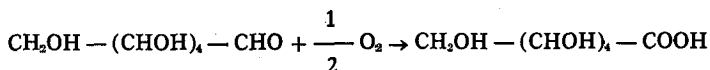
- ballon (1 l) + bouchon,
- écran blanc,
- soude en pastille,
- glucose,
- bleu de méthylène (solution à 0,1 %).

Dans le ballon, mettre 600 cm³ d'eau + 10 g de soude + 15 g de glucose ; dissoudre le tout et ajouter quelques gouttes de bleu de méthylène à la solution pour la colorer en bleu ; boucher le ballon. Lorsque la solution est décolorée, agiter le ballon ; la solution se colore



immédiatement en bleu, puis se décolore lentement L'expérience peut être répétée plusieurs fois sans déboucher le ballon.

Il y a donc une réaction rapide suivie d'une réaction plus lente et le bleu de méthylène sert d'indicateur rédox (potentiel rédox : 0,5 V). Au début, on a un excès de glucose par rapport à l'oxygène dissous ; à l'équilibre, le milieu est réducteur et le bleu de méthylène est incolore. En agitant, l'oxygène de l'air se dissout dans la solution, mais il n'est pas immédiatement réduit par le glucose. La solution devient plus oxydante et l'indicateur passe rapidement de la forme réduite à la forme oxydée (bleue). Puis peu à peu, l'oxygène dissous est réduit, de même que l'indicateur qui revient à sa forme réduite. Quant au glucose, il est oxydé dans un premier temps en acide gluconique (propriétés réductrices du glucose en milieu basique) :

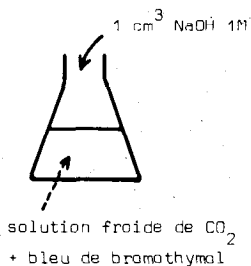


mais d'autres réactions plus lentes interviennent vraisemblablement car, au bout de quelques heures, la solution jaunit.

EXPÉRIENCE 2 : Hydratation du dioxyde de carbone (spectaculaire).

Matériel et produits :

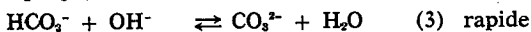
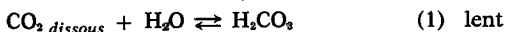
- erlenmeyer 100 cm³,
- écran blanc,
- NaOH 1 M avec compte-gouttes,
- solution de CO₂ saturée à froid (environ 100 cm³),
- bleu de bromothymol.



La solution de dioxyde de carbone saturée à froid peut être obtenue en faisant barboter celui-ci dans de l'eau refroidie par de la glace ou plus simplement en ajoutant à de l'eau froide un peu de carboglace ou encore en utilisant un siphon d'eau de Seltz.

Verser environ 50 cm³ de la solution de dioxyde de carbone dans l'erlenmeyer et ajouter quelques gouttes d'indicateur. Celui-ci est jaune (milieu acide); ajouter alors environ 1 cm³ de la solution de soude et agiter. L'indicateur vire au bleu (milieu basique) puis, après 10 à 20 s, redevient jaune.

Cette réaction fait intervenir l'hydratation du dioxyde de carbone (1) suivie des équilibres acido-basiques (2) et (3).



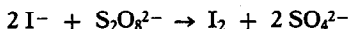
Au départ, la solution saturée de dioxyde de carbone contient surtout du dioxyde de carbone dissous et très peu d'acide carbonique. L'addition de soude provoque la neutralisation immédiate de l'acide carbonique présent au départ [réactions (2) et (3)]; l'équilibre (1) est donc déplacé vers la droite, mais comme la réaction d'hydratation est lente, l'excès de soude ne sera neutralisé qu'au bout de quelques secondes et la solution redeviendra alors acide. En opérant à 0°C, l'expérience est plus spectaculaire qu'à température ordinaire car la réaction (1) est encore ralentie (influence de la température).

En biochimie, cette réaction est importante car les échanges de dioxyde de carbone au niveau du sang doivent être rapides. Pour accélérer la réaction d'hydratation (1), le sang doit contenir un catalyseur qui est l'enzyme anhydrase carbonique.

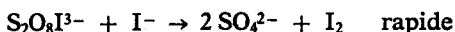
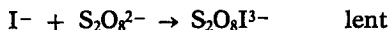
Le but de la *cinétique chimique* est d'étudier l'intervention du facteur « temps » dans les réactions chimiques. Il est donc nécessaire de définir la *vitesse d'une réaction chimique* puis d'étudier les facteurs influant sur cette vitesse.

b) Equation bilan et mécanisme.

L'équation bilan ou équation stoechiométrique ne donne rien en général sur les mécanismes de réaction. Par exemple, dans le cas de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate, l'équation de la réaction :



ne nous renseigne pas sur la manière dont se déroule cette réaction, c'est-à-dire sur le mécanisme de rupture et de formation des liaisons. La cinétique chimique, en étudiant le déroulement de cette réaction, nous permet de connaître son mécanisme :



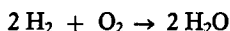
Ici, la transformation réelle résulte de deux réactions partielles et l'équation bilan ne représente pas le mécanisme de cette réaction.

c) Intérêt de la cinétique.

L'étude de la cinétique chimique permet d'une part d'élucider le mécanisme des transformations chimiques, c'est-à-dire la suite des processus élémentaires conduisant des réactifs aux produits, et d'autre part d'améliorer la vitesse des réactions en accélérant certaines réactions et en ralentissant les réactions parasites. Son intérêt est donc considérable au niveau de la chimie industrielle où une amélioration même minime du rendement est toujours un objectif de choix.

d) Cinétique et thermodynamique.

La cinétique chimique n'étudie que des réactions thermodynamiquement possibles, c'est-à-dire des réactions pour lesquelles la variation d'enthalpie libre ΔG est négative. C'est le cas par exemple de la réaction :



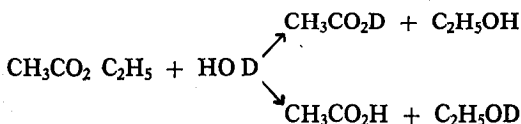
dont la vitesse est pratiquement nulle à température ordinaire. Par contre, la cinétique chimique ne peut pas rendre possible une réaction impossible d'après la thermodynamique ($\Delta G > 0$).

Un autre point important est l'étude des transformations réversibles ; en effet, l'état d'équilibre d'un système ne correspond pas obligatoirement au repos chimique. Par exemple, dans le cas de la réaction d'estérification, si on part d'acide deutéré, on obtient le tableau suivant ($t = 0$ correspond à l'instant initial et $t = \infty$ à l'état d'équilibre) :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2 \text{ D}$	$+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$+ \text{HO D}$
$t = 0$	1 *	1		0	0
$t = \infty$	1/3	1/3		2/3	2/3

Dès que l'équilibre est atteint, le système est au repos, et le deutérium ne devrait se retrouver que dans l'eau HO D et dans l'acide de départ. En réalité, on retrouve le deutérium également dans l'alcool $\text{C}_2\text{H}_5\text{O D}$; ceci montre que l'état d'équilibre correspond en réalité à un *équilibre dynamique* et que la réaction continue mais avec la même vitesse dans chaque sens.

La réaction inverse peut donc se faire de deux manières, l'une conduisant à la formation d'alcool deutéré $\text{C}_2\text{H}_5\text{O D}$:

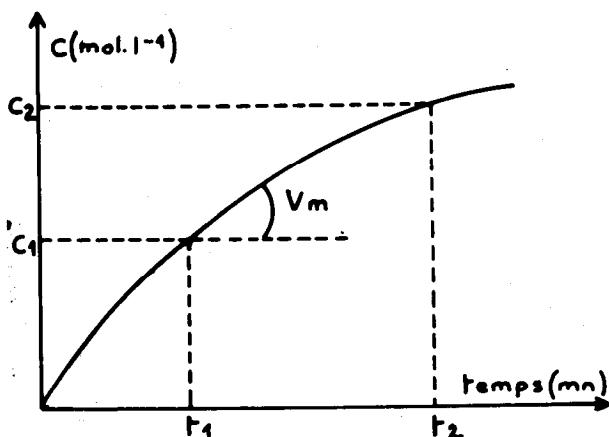


* nombre de moles.

2) VITESSES DES REACTIONS CHIMIQUES.

a) Définition.

On appelle *réactifs* les molécules initiales, et *produits*, les molécules ou espèces formées au cours de la réaction. La *vitesse moyenne* V_m d'une réaction dans un intervalle de temps donné et à une température déterminée, est égale à la variation de la concentration d'un des réactifs ou d'un des produits par unité de temps. La figure suivante représente le graphe concentration en fonction du temps.



La vitesse moyenne dans l'intervalle de temps $t_1 - t_2$ est donnée par :

$$V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Exemples :

si $t_1 = 5 \text{ mn}$ $C_1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$t_2 = 10 \text{ mn}$ $C_2 = 6 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$V_m = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

La *vitesse instantanée* V est la limite du rapport $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ lorsque Δt tend vers 0 :

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$$

C'est la dérivée de la concentration par rapport au temps. Elle est représentée par la pente de la tangente à la courbe $C = f(t)$ au point considéré. Dans le cas de réactifs, on introduit le signe moins afin de conserver une vitesse positive :

$$V = - \frac{dC_R}{dt} \quad C_R : \text{concentration d'un réactif.}$$



On peut définir une vitesse pour chaque espèce :

$$V_I = - \frac{d[I^-]}{dt} \quad V_{S_2O_8} = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

$$V_{I_2} = \frac{d[I_2]}{dt} \quad V_{SO_4} = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

où $[i]$ représente la concentration de l'espèce i .

Or, il apparaît deux ions sulfate pour une molécule d'iode, on a donc :

$$V_{SO_4} = 2 V_{I_2}$$

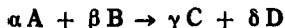
de même :

$$V_I = 2 V_{S_2O_8}$$

La vitesse ainsi définie est donc fonction de l'espèce considérée ; pour s'affranchir de ceci, c'est-à-dire pour que la vitesse soit identique, quel que soit le composé par rapport auquel elle est définie, on fait intervenir les coefficients stoechiométriques :

$$V = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$$

Et dans le cas d'une réaction générale, on a :



$$V = - \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Ainsi, la vitesse est toujours la même, quel que soit le réactif ou le produit servant à la déterminer.

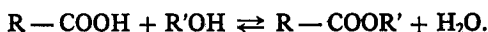
b) Mesure de la vitesse des réactions.

Pour obtenir la courbe $C = f(t)$, on mesure en fonction du temps, la concentration d'un réactif qui disparaît, ou celle d'un produit qui apparaît. Ces mesures se font à température fixée et nécessitent le plus souvent l'utilisation d'un thermostat. Les mani-

pulations les plus simples peuvent être effectuées à température ambiante, dans la glace ou dans l'eau bouillante.

Les méthodes utilisées se classent en deux catégories :

- *Méthodes physiques* : elles ne perturbent pas la réaction étudiée et permettent très souvent de faire un enregistrement de la loi de vitesse ; certaines peuvent suivre des variations de concentration pendant des temps très courts (*ms* et même *μs*) et servent à l'étude des réactions rapides. On peut citer à titre d'exemples :
 - mesure de volume à pression constante (dégagement d'un gaz,
 - mesure de pression,
 - mesure de conductance,
 - variation du pouvoir rotatoire,
 - variation de l'intensité d'absorption lumineuse (spectrophotométrie).
- *Méthodes classiques* : si les réactions sont suffisamment lentes, il est alors possible de prélever à des intervalles de temps déterminés, un échantillon du milieu réactionnel et d'en faire le dosage. Par exemple, dans le cas de la réaction d'estérification :



On peut doser la quantité d'acide restant par la soude. Mais l'échantillon doit être traité au préalable de façon à bloquer la réaction ; ceci peut se faire par :

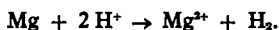
- refroidissement brutal (trempe chimique),
- dilution,
- addition d'un réactif bloquant la réaction.

c) Exemples de la Loi de Vitesse.

METHODES PHYSIQUES.

EXPÉRIENCE 3 : Mesure d'une variation de volume.

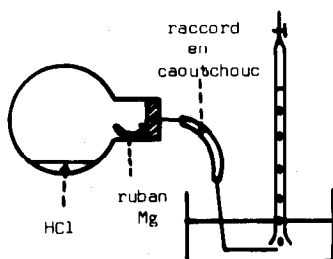
Attaque du magnésium par l'acide chlorhydrique :



Matériel et produits :

- ballon (100 ou 250 cm³ + bouchon),
- burette 50 cm³,
- cristalliseur,
- tube à dégagement et raccord en caoutchouc,

- statif + pinces et noix,
- HCl 1 M,
- Mg en ruban.



Peser avec précision une grande longueur de ruban de magnésium (par exemple 5 m) et ensuite le débiter en mesurant la longueur des bouts (5 cm correspondant à ~ 50 mg pour le magnésium utilisé). Deux expériences peuvent être faites : l'une avec un excès de magnésium (10 cm) et 4 cm³ d'acide chlorhydrique 1 M additionnée de 20 cm³ (ceci donne donc 2 mmol d'hydrogène soit environ 48 cm³) ; l'autre avec un excès d'acide (10 cm³ HCl 1 M + 20 cm³ d'eau) et 3 à 4 cm de magnésium. Le ruban de magnésium est placé dans le col du ballon, à l'instant initial on retourne le ballon.

La fig. 1 présente les résultats obtenus, et on observe deux cinétiques différentes :

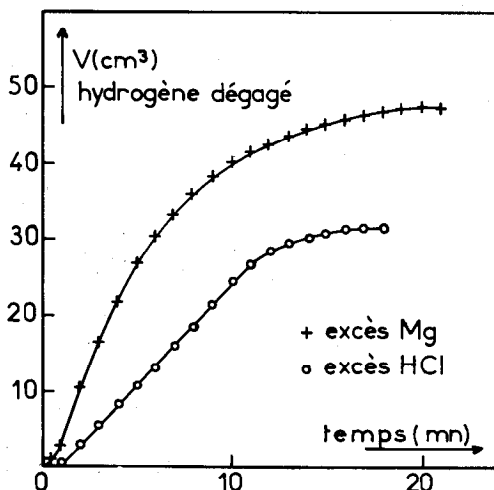


Fig. 1. — Cinétique d'attaque du magnésium par l'acide chlorhydrique. Mesure d'une variation de volume.

Dans le cas d'un excès d'acide, la cinétique est linéaire jusqu'à ce que le magnésium soit presque entièrement consommé; le facteur limitatif de cette réaction est la surface du magnésium et celle-ci reste pratiquement constante pendant la plus grande partie de la réaction. Ce type de cinétique se retrouve lors de l'étude de la corrosion des métaux.

Par contre, dans le cas d'un excès de métal, on retrouve une courbe plus « classique » puisque c'est la concentration en acide qui intervient. On peut également noter un temps de latence au démarrage de la réaction, temps nécessaire pour que les premières bulles d'hydrogène se dégagent dans la burette.

Avantages :

- dispositif simple,
- système fermé avant le début de la réaction,
- réaction relativement rapide pour une séance de T.P. (20 mn).

Inconvénients :

- corrections de pression (discuter leur importance),
- lecture d'une burette à l'envers,
- éviter les bulles trop grosses.

Valeurs obtenues :

Excès Mg				Excès HCl			
t(mn)	V(cm ³)	t	V	t(mn)	V(cm ³)	t	V
0	0	11	41,2	0	0	11	26,8
1	3	12	42,5	1	0	12	28,5
2	10,5	13	43,5	2	2,9	13	29,5
3	16,7	14	44,4	3	5,5	14	30,1
4	21,7	15	45,1	4	8,2	15	31,0
5	26,7	16	45,7	5	10,9	16	31,6
6	30,3	17	46,3	6	13	17	31,6
7	33,3	18	46,8	7	15,9	18	31,6
8	36	19	47,2	8	18,5		
9	38	20	47,5	9	21,5		
10	40	21	47,5	10	24,6		

EXPÉRIENCE 4 : Variation de conductance.

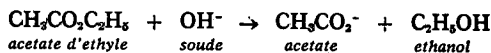
Réaction de saponification de l'acétate d'éthyle.

Produits :

- NaOH 0,05 M,
- acétate d'éthyle 0,05 M (4,4 g ou 4,9 cm³ pour un litre),
- CH₃CO₂Na 0,05 M (3,40 g dans 500 cm³).

Matériel :

- éprouvettes 100 cm³,
- bécher 150 cm³,
- conductimètre plus cellule :



(M = 88,11 g, d = 0,9 g/cm³)

On prépare une solution équimolaire en soude et en  c tate d'éthyle, et on suit la conductibilité de cette solution en fonction du temps.

60 cm³ soude 0,05 M + au temps $t = 0$ + 60 cm³ d' c tate d'éthyle 0,05 M ; on plonge la cellule de mesure et on note la conductibilité de la solution (fig. 2). Pour avoir la conductibilité à l'instant $t = 0$, on prend 60 cm³ NaOH 0,05 M + 60 cm³ d'eau et l'instant $t = \infty$ (réaction terminée), 60 cm³ CH₃CO₂Na 0,05 M + 60 cm³ d'eau. Au cours de cette réaction, on remplace les ions OH⁻ par des ions  c tate de mobilité plus faible. La conductibilité de la solution diminue donc en fonction du temps.

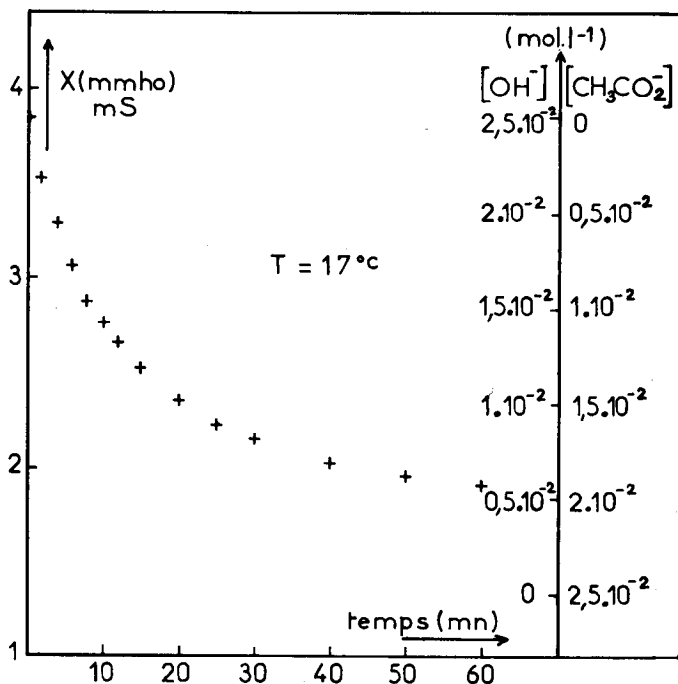


Fig. 2. — Saponification de l' c tate d'éthyle. Mesure d'une variation de conductance.

On admet que la conductibilité est proportionnelle à la concentration des ions en solution, chaque espèce ayant sa propre constante de proportionnalité.

Pour $t = 0$ $\chi = \chi_0$ et $[\text{OH}^-]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$
concentration initiale

Pour $t = \infty$ $\chi = \chi_\infty$ la réaction est terminée $[\text{OH}^-] = 0$.

Ces deux points permettent alors de tracer l'échelle des concentrations en ions OH^- en ordonnée. La relation liant $[\text{OH}^-]$ et χ est :

$$[\text{OH}^-] = \frac{\chi - \chi_\infty}{\chi_0 - \chi_\infty} [\text{OH}^-]_0.$$

REMARQUE : On peut éventuellement utiliser comme conductimètre celui décrit dans B.U.P. n° 606, p. 1309.

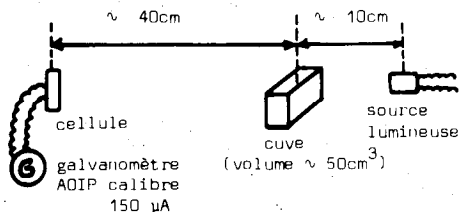
Valeurs obtenues :

t (mn)	χ (mS)	t	χ
0	3,86	20	2,36
2	3,53	25	2,23
4	3,29	30	2,15
6	3,07	40	2,02
8	2,89	50	1,96
10	2,77	60	1,91
12	2,66	∞	1,33
15	2,53		

EXPÉRIENCE 5 : Variation d'absorption lumineuse.

Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate (d'après B.U.P. n° 589, p. 357).

Matériel et produits :

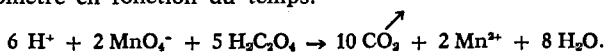


La cellule est complètement couverte par le faisceau lumineux

— 2 éprouvettes graduées (25 cm^3),

- 1 bécher (100 cm³),
- KMnO₄ 0,1 M,
- H₂C₂O₄ 0,25 M,
- H₂SO₄ concentré.

Verser 20 cm³ d'acide oxalique dans le bécher et ajouter ~ 0,5 cm³ H₂SO₄ concentré. Agiter et au temps $t = 0$, ajouter 20 cm³ de KMnO₄ 0,1 M. Agiter et remplir la cuve. Noter les indications du galvanomètre en fonction du temps.



Ici, on a une cinétique complexe due à une autocatalyse (fig. 3).

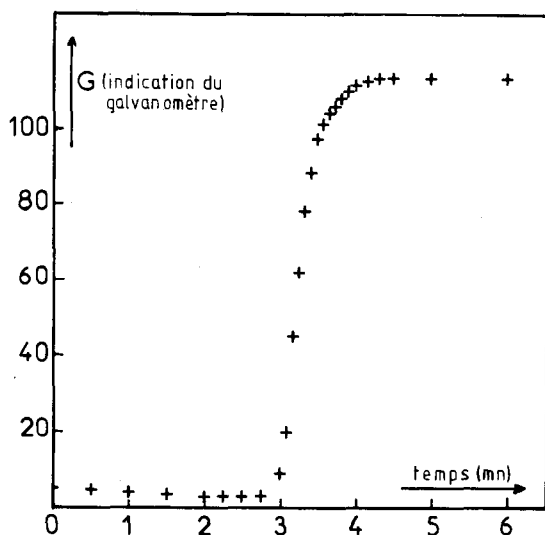


Fig. 3. — Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate. Variation d'absorption lumineuse.

Données expérimentales :

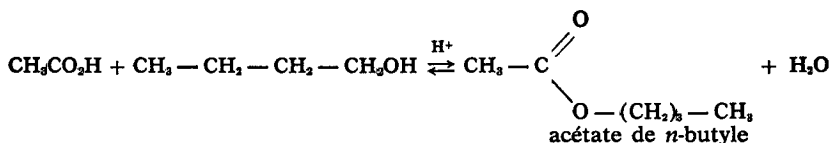
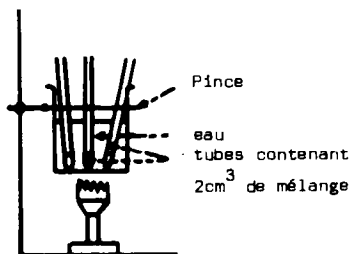
t(s)	G(cal. 150μA)	t	G	t	G
30	5	190	45	235	110
60	4	195	62	240	111
90	3,5	200	78	250	112
120	3	205	88	260	113
135	3	210	97	270	113
150	3	215	101	300	113
165	3	220	104	360	113
180	9	225	106		
185	20	230	108		

METHODES CHIMIQUES.

EXPÉRIENCE 6 : Estérification du butanol-1 par l'acide acétique.

Matériel et produits :

- chronomètre,
- tubes à essais (de 20 cm³ environ, petit modèle, une vingtaine),
- erlenmeyers (de 100 cm³), une dizaine, les premiers pouvant être réutilisés,
- béccher (~ 500 cm³),
- trépied, noix, pince béccher,
- bec bunsen (ou plaque chauffante),
- 2 burettes 25 cm³ (ou bien 1 pipette 2 cm³),
- agitateur magnétique (non indispensable),
- éprouvettes graduées (25 ou 50 cm³),
- butanol-1,
- acide acétique pur,
- NaOH 1 M,
- acide sulfurique concentré et compte-gouttes,
- phénolphthaléine.



acide acétique

butanol-1

M = 60,05 g

M = 74,12 g

d = 1,05 g/cm³d = 0,8 g/cm³.

Préparer un mélange équimolaire de butanol-1 et d'acide acétique (30,9 cm³ de butanol + 19,1 cm³ d'acide). Prélever 2 fois 2 cm³ dans 2 tubes à essais, puis ajouter 4 gouttes d'H₂SO₄ concentré. Verser 2 cm³ du mélange dans chaque tube à essais (~ 15). A l'instant *t* = 0, plonger les tubes sauf 1 dans un béccher d'eau bouillante placé sur un

bec bunsen ou une plaque chauffante. Sortir les tubes un à un, en fonction du temps, verser le contenu dans un erlenmeyer contenant de l'eau et rincer le tube (la dilution et l'abaissement de température bloque la réaction); ajouter l'eau de rinçage au contenu de l'erlenmeyer (le rinçage est à faire trois fois). Puis doser l'acide restant par la soude 1 M (indicateur : phénolphthaléine). La fig. 4 présente les résultats obtenus.

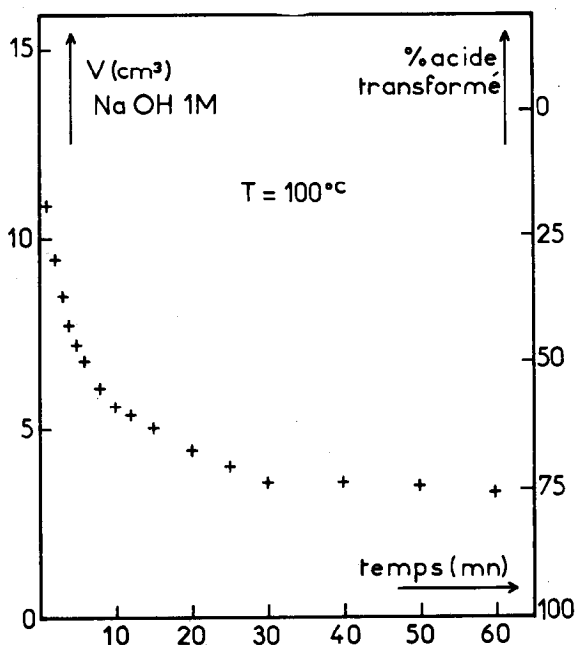


Fig. 4. — Estérification du butanol-1 par l'acide acétique.

REMARQUES.

— Les 4 gouttes d'acide sulfurique ajouté comme catalyseur, sont neutralisées par 2,4 cm³ de NaOH 1 M, ce qui correspond pour chaque tube à 0,1 cm³ de soude qu'il faudrait retrancher en toute rigueur.

— Concentration initiale en acide acétique.

On a 19,1 cm³ d'acide pur (1/3 mol) qui sont dilués à 50 cm³ par le butanol.

Pour un prélèvement de 2 cm³, ceci correspond à :

$$\frac{1}{3} \times \frac{2}{50} = \frac{1}{75} \text{ mol.}$$

Volume de soude 1 M nécessaire pour neutraliser cette quantité d'acide : 13,3 cm³.

Expérimentalement, on trouve 13,4 cm³.

— La réaction est à effectuer, si possible, sous une hotte.

— L'intérêt du butanol-1 vient de sa température d'ébullition supérieure à 100°C.

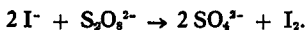
Résultats : (T = 100°C ; V = volume de soude 1 M).

t (mn)	V (cm ³)	t	V	t	V
0	13,4 ^a	8	6,1	40	3,6
1	10,9	10	5,6	50	3,5
2	9,5	12	5,4	60	3,3
3	8,5	15	5,0	60	11,6 ^a
4	7,7	20	4,4	60	11,2 ^b
5	7,2	25	4,0		
6	6,8	30	3,6		

a) fraction sans H⁺,

b) tube gardé à température ambiante, mais avec H⁺.

EXPÉRIENCE 7 : Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate.



La cinétique est étudiée à température ambiante sur un mélange de solutions des deux réactifs dont on prélève des prises d'essais en fonction du temps. L'évolution de la réaction est suivie par dosage volumétrique de l'iode formé.

Matériel et produits :

- 2 éprouvettes graduées 100 cm³,
- 1 erlenmeyer ou bécher 500 cm³,
- pipette 10 cm³
- burette 25 cm³,
- 1 bécher 500 cm³ ou 1 l contenant eau glacée,
- fioles (200 cm³, 500 cm³ et 1 l) et flacons pour les solutions,
- erlenmeyer ~ 200 cm³ pour le dosage,
- Na₂S₂O₈ 0,01 M (2,48 g pour 1 l),
- K₂S₂O₈ 0,05 M (2,70 g pour 200 cm³),
- KI 0,1 M (8,4 g pour 500 cm³),
- empois d'amidon (solution à 1 %),
- glace.

Préparer 1 l d'eau glacée. Verser 100 cm³ de K₂S₂O₈ 0,05 M dans l'erlenmeyer de 500 cm³. Au temps $t = 0$, ajouter 100 cm³ de KI 0,1 M et agiter pour avoir une solution homogène. La solution brunit progressivement. Prise d'essais de 10 cm³, ajouter 100 cm³ d'eau glacée

(blocage de la réaction par dilution et abaissement de la température) et dosage de l'iode formé par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M (avec empois d'amidon comme indicateur).

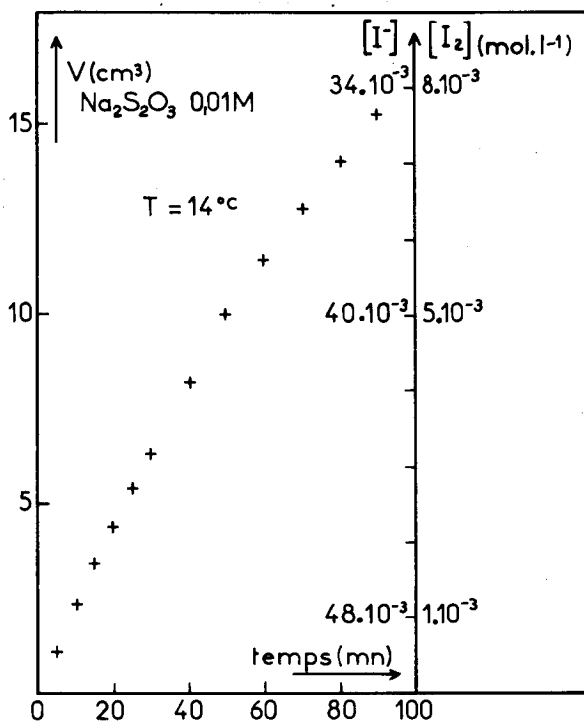


Fig. 5. — Cinétique d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Mesure de la quantité d'iode formé.

Exploitation du graphe :

Concentration initiale :

$$[\text{I}^-] = 0,05 \text{ mol.l}^{-1} \quad [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Dosage de l'iode :



Un volume de $X \text{ cm}^3$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M correspond à une concen-

tration de $\frac{X}{2} \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en iode. La concentration en ions iodure

restants est donc : $(50 - X) \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Calcul de la vitesse instantanée initiale :

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -2,4 \times 10^{-4} \text{ mole. l}^{-1} \text{ mn}^{-1} \quad \frac{d[I_2]}{dt} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

d'où, d'après la définition de la vitesse :

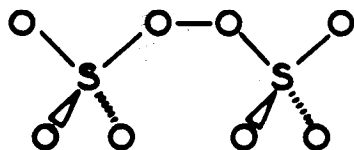
$$v = \frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1} \text{ mn}^{-1}.$$

Un calcul identique peut être fait partant de $S_2O_8^{2-}$ ou de SO_4^{2-} .

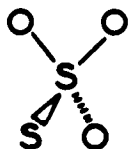
REMARQUES.

La concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ peut être obtenue en prélevant 10 cm³ au mélange, en ajoutant une spatulée (0,5 à 1 g) de KI et en chauffant à ~ 60°C pendant 1/4 h. De cette façon, on réduit quantitativement tout le persulfate et on dose l'iode libéré par $S_2O_8^{2-}$; volume mesuré : 49 cm³ de $S_2O_8^{2-}$ d'où une concentration initiale en persulfate de $2,45 \times 10^{-2}$ mol. l⁻¹ en accord avec la valeur précédente.

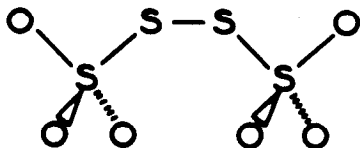
Structure géométrique de ces ions.



peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$



thiosulfate $S_2O_3^{2-}$



tétrathionate $S_4O_6^{2-}$

Valeurs obtenues : ($t = 14^\circ\text{C}$; $V =$ volume de $Na_2S_2O_3$ 0,01 M).

t (mn)	V	t	V
0	0	40	8,15
5	1,1	50	10,00
10	2,35	60	11,45
15	3,45	70	12,80
20	4,40	80	14,05
25	5,40	90	15,30
30	6,35		

Il est également possible de suivre cette réaction par colorimétrie (voir expérience 5).

On mélange au temps $t = 0$, 20 cm³ de KI 0,1 M et 20 cm³ de K₂S₂O₈ 0,05 M et on mesure l'augmentation de coloration de la solution.

t(mn)	G (galvanomètre)	t	G	t	G
0	121 (eau)	7	88	30	52
0,5	116	8	85	35	49
1	112	9	82	40	47,5
1,5	109,5	10	79,5	45	46,5
2	107	12	73,5	50	43
3	103	14	70	55	39,5
4	99	16	67,5	60	38
5	95	20	62,5		
6	91,5	25	57		

L'indication du galvanomètre n'est pas une fonction simple de la concentration en iode. Il n'est donc pas possible de déterminer d'après le graphe, la vitesse de cette réaction.

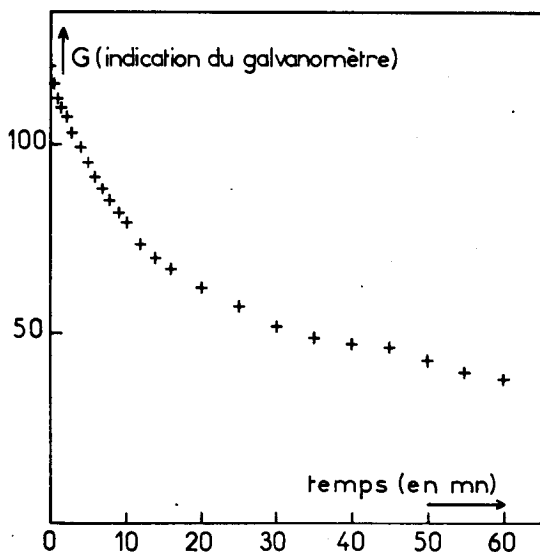


Fig. 6. — Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate.
Variation d'absorption lumineuse.

Si la solution est chauffée à 60°C avec un excès d'iodure de potassium, on réduit tout le persulfate, et on mesure alors $G = 13,5$.

EXPÉRIENCE 8 : Décomposition de l'eau oxygénée.

Matériel et produits :

- 1 burette 25 cm³,
- 1 pipette 10 cm³, 1 pipette 20 cm³,
- 1 erlenmeyer 500 cm³,
- 1 erlenmeyer 250 cm³,
- éprouvettes graduées (10 cm³, 25 cm³, 250 cm³),
- agitateur magnétique (facultatif),
- H₂O₂ ~ 0,25 M (5 cm³ H₂O₂ commercial à 110 volumes sont dilués à 200 cm³),
- KMnO₄ 0,01 M,
- FeCl₃ à 1 %,
- H₂SO₄ concentré.

La décomposition de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est catalysée entre autres par les ions Fe³⁺. La réaction peut être suivie en faisant des prélèvements en fonction du temps, et en dosant H₂O₂ restant par KMnO₄.

Dans l'erlenmeyer de 500 cm³, verser 10 cm³ FeCl₃ à 1 % puis 170 cm³ d'eau (épipettes graduées). Au temps $t = 0$, on ajoute 20 cm³ H₂O₂ 0,25 M (épipette graduée, ou mieux pipette); puis on prélève des prises de 10 cm³ (erlenmeyer de 250 cm³), on ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique concentré (ce qui bloque la réaction de décomposition) et on dose par KMnO₄ 0,01 M. La solution initiale de H₂O₂ est donc diluée 10 fois (20 cm³ diluée à 200 cm³).

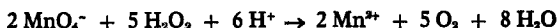
Dosage de l'eau oxygénée au départ ($t = 0$).

La solution de H₂O₂ 0,25 M est diluée 10 fois (10 cm³ diluée à 100 cm³); on prélève alors 10 cm³ que l'on dose par KMnO₄.

La réaction peut être suivie à température ambiante, dans la glace, ou à température plus élevée en utilisant un bain-marie pour y mettre le mélange réactionnel.

Résultats :

Lors du dosage, l'eau oxygénée est oxydée en oxygène par le permanganate suivant l'équation :



X cm³ de KMnO₄ 0,01 M versé lors du dosage correspondent donc à une concentration de $2,5 \times X \times 10^{-3}$ mol.l⁻¹ d'eau oxygénée.

Ceci permet de porter sur le graphe une deuxième échelle des ordonnées en fonction de la concentration de H₂O₂ : [H₂O₂] en mol.l⁻¹.

Calcul de la vitesse de la réaction :

$$v = - \frac{d [\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

vitesse instantanée à l'origine : donnée par la pente de la courbe à l'origine :

$$v_{t=0} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

vitesse moyenne entre les instants $t = 0$ et $t = 60 \text{ mn}$:

$$v_{\text{moyenne}} = 0,32 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}.$$

REMARQUE.

Dans le cas de la décomposition de l'eau oxygénée, on a une réaction d'ordre 1, ce qui signifie :

$$v = - \frac{d [\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Si $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ représente la concentration pour $t = 0$, on a :

$$-d [\text{H}_2\text{O}_2] = k [\text{H}_2\text{O}_2] dt$$

soit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \exp (-kt)$$

relation analogue à la loi de décroissance d'un nucléide radioactif.

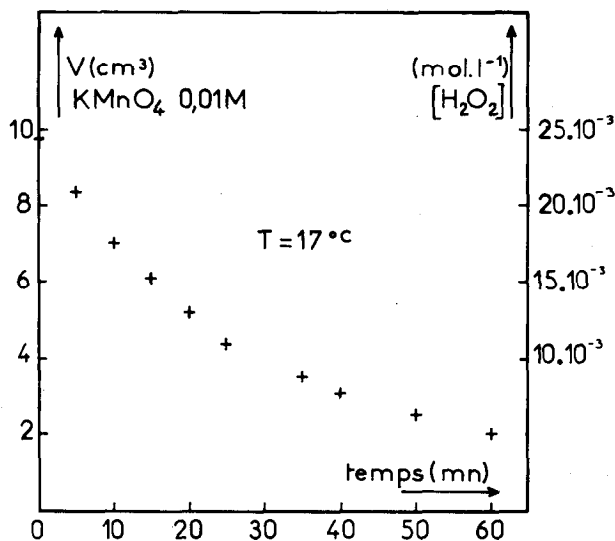


Fig. 7. — Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée. Dosage de l'eau oxygénée restante.

Valeurs obtenues : ($t = 17^\circ\text{C}$; $V =$ volume de KMnO_4 0,01 M).

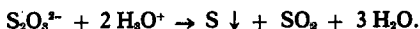
$t(\text{mn})$	$V(\text{cm}^3)$	t	V
0	9,75	25	4,35
5	8,30	35	3,50
10	7,05	40	3,05
15	6,05	50	2,50
20	5,15	60	2,00

d) Facteurs influençant la vitesse d'une réaction.

Concentration des réactifs :

D'après les graphes précédents, on constate que la vitesse diminue avec la concentration des réactifs ; la vitesse est dans le cas général une fonction monotone croissante des concentrations. L'expérience suivante illustre ce point.

EXPÉRIENCE 9 : Décomposition des ions thiosulfate en milieu acide (voir B.U.P. N° 589, p. 353 et N° 629, p. 343).



Matériel et produits :

- 6 béchers 100 cm^3 ,
- pipette 5 cm^3 ,
- éprouvette 100 cm^3 ,
- éventuellement rétroprojecteur,
- HCl 1 M,
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M (24,8 g/l),
- feuille de papier où sont dessinées trois croix en noir.

Préparer les solutions suivant le tableau :

	HCl 1 M	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M	H_2O
A	5 cm^3	50	0
B	5	40	10
C	5	30	20

Les mélanges sont faits en même temps, puis les béchers sont placés sur les croix et on observe la disparition de ces signes. On peut projeter l'expérience à l'aide d'un rétroprojecteur.

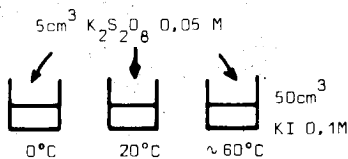
Température :

Une élévation de température provoque une augmentation de la vitesse des réactions chimiques, c'est pourquoi pour beaucoup de réactions, notamment en chimie organique, on doit chauffer les réactifs pour accélérer la vitesse de ces réactions. Une loi empirique avait été établie au siècle dernier : si la température augmente de 10°C, la vitesse double ; ce qui signifie qu'une réaction s'effectuant en 1 heure à 100°C mettrait 3,6 s à 200°C et 40 jours à 0°C. Plusieurs expériences sont possibles, on peut reprendre par exemple les expériences 1,3 à deux températures différentes.

EXPÉRIENCE 10 : *Oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate* (voir B.U.P. N° 589, p. 361 et N° 629, p. 346).

*Matériel et produits :*

- éprouvettes graduées (50 et 10 cm³),
- 6 béchers 100 cm³,
- écran blanc,
- KI 0,1 M,
- K₂S₂O₈ 0,05 M,
- glace,
- bain-marie (~ 60°).

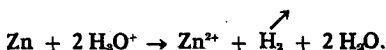


3 béchers contenant 50 cm³ de la solution d'iodure de potassium 0,1 M sont placés à trois températures différentes (0°C, température ordinaire, bain-marie 50 à 60°). Une fois la température atteinte, les 3 béchers sont placés devant l'écran, et on ajoute en même temps 5 cm³ de la solution de persulfate 0,05 M. Apparition successive de la coloration due à l'iode libérée. On peut éventuellement ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon.

Etat de surface.

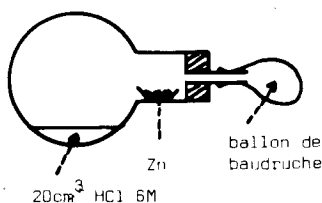
L'état de surface est un facteur important dans le cas de réactions faisant intervenir un solide, et on peut citer à titre d'exemple les réactions de catalyse hétérogène où le catalyseur doit présenter la plus grande surface possible aux réactifs.

EXPÉRIENCE 11 : *Oxydation du zinc par l'acide sulfurique.*



Matériel et produits :

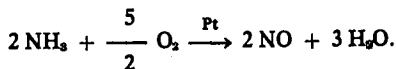
- statif + 2 pinces + 2 noix,
- 2 ballons 100 ou 250 cm³,
- 2 bouchons à 1 trou,
- 2 ballons de baudruche identiques,
- éprouvette graduée (25 cm³),
- zinc en poudre,
- zinc en grenaille,
- HCl ~ 6 M.



Peser 1,5 g de zinc en poudre (utiliser une petite nacelle) et 1,5 g de zinc en grenaille, et préparer deux ballons suivant le schéma précédent. Redresser en même temps les deux ballons ; les baudruches se gonflent à des vitesses différentes, la réaction la plus rapide correspond au zinc en poudre. Au bout d'une dizaine de minutes, lorsque le zinc a été attaqué, on constate que les deux baudruches ont des volumes à peu près identiques.

Catalyseur.

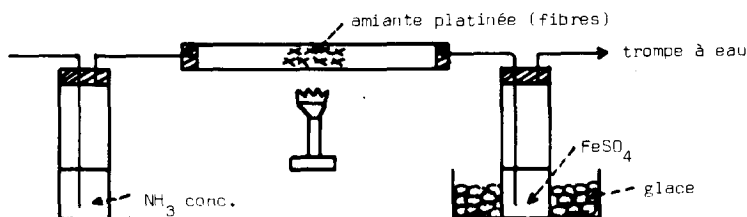
Certains composés peuvent modifier la vitesse d'une réaction sans se retrouver dans l'équation bilan ; ce sont des catalyseurs, s'ils augmentent la vitesse, et des inhibiteurs s'ils diminuent celle-ci.

EXPÉRIENCE 12 : *Oxydation catalytique de l'ammoniac.*

Matériel et produits :

- 2 flacons laveurs,
- tube à réaction,
- bec bunsen,
- cristalliseur,
- trompe à eau,
- ammoniac concentré,
- solution FeSO₄ acidifiée 0,1 M,
- amiante platinée,
- glace.

Réaliser le montage suivant :



En aspirant à l'aide de la trompe à eau, on a un courant d'air qui se charge d'ammoniac gazeux avant d'arriver sur le catalyseur. Celui-ci est alors chauffé à l'incandescence et on constate que le catalyseur reste incandescent même si on éteint le gaz. Ceci met en évidence une réaction exothermique ; le monoxyde d'azote formé est alors piégé par les ions Fe^{2+} à froid et il se forme le complexe brun $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{NO}]^{2+}$.

Précaution : bien régler le débit de la trompe à eau de façon à entretenir la réaction ; le catalyseur doit remplir toute la section du tube pour avoir un bon taux de conversion. Pour observer la coloration brune, attendre quelques minutes. En utilisant comme catalyseur de la tournure de cuivre, on n'observe pas de coloration brune car le produit principal de la réaction est l'azote (influence de la nature du catalyseur pour orienter une réaction).

Influence de la lumière.

La lumière, en apportant de l'énergie sous forme de photon peut intervenir dans des réactions chimiques ; une expérience simple qui ne sera pas décrite est l'addition de chlore sur le benzène.

3) MECANISME DES REACTIONS CHIMIQUES.

a) Ordre d'une réaction.

La détermination quantitative de la relation entre la vitesse d'une réaction et les concentrations est importante dans l'étude cinétique d'une réaction ; en général, on constate que la vitesse diminue lorsque la concentration des réactifs diminue. Cette relation peut être déterminée en utilisant un excès de l'un des réactifs et en mesurant la vitesse de disparition de l'autre réactif. Par exemple, dans le cas de l'oxydation des ions iodure, on constate, en utilisant un excès de persulfate, que la vitesse est proportionnelle à la concentration en ions iodure.

$$v = k_1 [\text{I}^-].$$

Dans ce cas, on dit que l'ordre partiel de la réaction est de un par rapport aux ions iodure. De même, en utilisant un excès d'ions iodure, on peut montrer que :

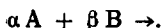
$$v = k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

L'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions persulfate est également un. On peut donc écrire :

$$v = k [\text{I}^-] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

L'ordre global de la réaction est deux. C'est la somme des ordres partiels par rapport aux différents réactifs.

Dans le cas général de la réaction :



Si on trouve expérimentalement une relation de la forme,

$$V = k [\text{A}]^p [\text{B}]^q.$$

l'ordre global de la réaction est $p + q$; p et q sont les ordres partiels par rapport aux réactifs A et B ; ils peuvent ne pas coïncider avec les coefficients α et β (c'est le cas dans l'exemple précédent où on a $\alpha = 2$ et $p = 1$).

b) Processus élémentaire et molécularité.

Certaines réactions se déroulent en une seule étape ; on a une réaction simple qu'on appelle aussi un *processus élémentaire*. Par contre, d'autres réactions nécessitent plusieurs étapes : ce sont des *processus complexes*.

Dans le cas d'un processus élémentaire, les réactifs se rencontrent en un point de l'espace et après le choc, donnent les produits de la réaction. La *molécularité* d'un processus élémentaire est le nombre de réactifs intervenant dans ce processus.

- | | | |
|-----------|-----------|-----------------------------|
| 1 espèce | A | → réaction monomoléculaire, |
| 2 espèces | A + B | → réaction bimoléculaire, |
| 3 espèces | A + B + C | → réaction trimoléculaire. |

La molécularité implique donc une connaissance du mécanisme de la réaction. Par exemple, pour une réaction simple bimoléculaire, A et B doivent se rencontrer ; la condition de choc s'écrit (théorie cinétique des gaz) :

$$v = K [\text{A}] [\text{B}].$$

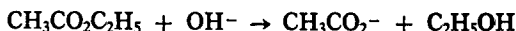
Mais si on calcule le nombre de chocs entre A et B, on constate que la vitesse calculée est très supérieure à la vitesse expérimentale. Beaucoup de chocs ne sont pas suivis de réactions et sont donc inefficaces (chocs élastiques). Pour qu'un choc soit efficace, il faut que A et B aient une énergie suffisante : c'est l'*énergie d'activation* qui est principalement d'origine cinétique

ou vibrationnelle. Il faut aussi des positions géométriques favorables (conditions stériques); ces deux facteurs limitent donc le nombre de chocs efficaces et la constante K de la condition de choc contient l'énergie d'activation et le facteur stérique.

c) Confrontation avec l'ordre expérimental.

L'ordre expérimental est une donnée contraignante et l'hypothèse que l'on fait sur le mécanisme de la réaction étudiée doit être en accord avec cette donnée. Si l'ordre expérimental correspond à la moléularité de l'équation bilan, l'hypothèse la plus simple est que la réaction se fasse en une seule étape et que l'équation bilan traduise le mécanisme de la réaction.

Exemple 1 :



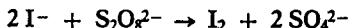
- hypothèse : mécanisme en une seule étape suivant une réaction simple bimoléculaire, ce qui entraîne :

$$v = K [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-];$$

- expérience : ordre global 2, ordres partiels 1 par rapport à l'ester et 1 par rapport à l'ion OH^- .

L'hypothèse est en accord avec les données expérimentales, mais ceci ne constitue pas une preuve irréfutable car on peut imaginer d'autres mécanismes qui soient aussi en accord.

Exemple 2 :

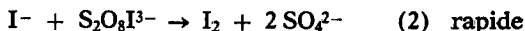


- hypothèse : réaction simple trimoléculaire, donc :

$$v = K [\text{I}^-]^2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}];$$

- ordre expérimental : ordre global 2, ordres partiels 1 par rapport à I^- et 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Ici, la moléularité déduite de l'hypothèse n'est pas en accord avec l'ordre expérimental. On n'a pas un processus élémentaire, mais un processus complexe. On fait alors une autre hypothèse en deux étapes, chaque réaction élémentaire étant bimoléculaire :



Comme la première étape est la plus lente, elle impose sa vitesse à tout le processus et on doit avoir une loi de vitesse du type :

$$v = K [\text{I}^-] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

ce qu'on observe effectivement.

De façon générale, si une réaction se fait en une seule étape, l'ordre est égal à la molécularité; par contre si la réaction se fait en plusieurs étapes, l'ordre est donné par la vitesse du processus élémentaire le plus lent et traduit donc la molécularité de l'étape déterminante.

d) Cas d'une réaction d'ordre 1.



Exemple :



La loi de vitesse s'écrit :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A].$$

Cette relation différentielle peut être intégrée :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

$$\ln [A] = -kt + c^te.$$

La constante d'intégration dépend des conditions initiales :

$$t=0 \quad [A] = [A_0] \quad c^te = -\ln [A_0]$$

d'où la loi exponentielle :

$$[A] = [A_0] \exp(-kt)$$

qui est analogue à celle des réactions de désintégration nucléaire (elles constituent aussi des réactions d'ordre 1).

Temps de demi-réaction (= période des réactions de désintégration) :

$$t_{1/2} \text{ correspond à } [A] = \frac{[A_0]}{2}$$

d'où :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k}.$$

Ce temps de demi-réaction est une constante et ne dépend pas de la concentration du réactif A; ceci n'est valable que pour les réactions d'ordre 1.

4) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

a) Relation d'Arrhénius, énergie d'activation.

L'étude de la vitesse d'une réaction en fonction de la température montre que la constante de vitesse suit souvent une loi exponentielle du type :

$$k = a \exp \left(-\frac{b}{T} \right) \quad (\text{ARRHÉNIUS, 1889})$$

a et b étant des constantes pour une réaction déterminée. Le modèle rendant compte de cette loi expérimentale est le suivant :

Pour que la réaction ait lieu, les chocs entre les molécules de réactifs doivent être efficaces. Un choc sera efficace, s'il a lieu entre des molécules possédant assez d'énergie ; il y a alors formation d'un « *agrégat* » dont l'évolution ultérieure va donner les produits de la réaction : c'est le *complexe activé*.



Or, le nombre de chocs efficaces est petit par rapport au nombre de chocs réels. Le nombre de molécules n^* ayant acquis l'énergie nécessaire E_a , pour qu'un choc soit efficace, est donné par la loi de distribution de BOLTZMANN : (théorie cinétique des gaz) :

$$n^* = n \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad \begin{array}{l} R : \text{c}^{\text{te}} \text{ des gaz parfaits} \\ T : \text{température} \end{array}$$

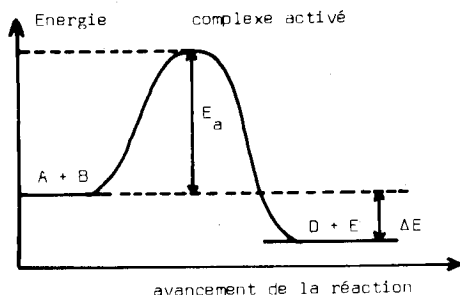
la constante de vitesse sera donc proportionnelle à ce facteur exponentiel :

$$k = a \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

E_a représente l'énergie d'activation et a un facteur de fréquence incluant éventuellement l'aspect stérique de la réaction (conditions géométriques). Cette relation est bien en accord avec la loi expérimentale, mais ceci ne représente qu'un modèle simple, et il y a des modèles plus élaborés rendant mieux compte des données expérimentales.

b) Diagramme énergétique.

La réaction $A + B \rightarrow C + D$ peut être représentée schématiquement sur le diagramme énergétique suivant :



ΔE représente le bilan énergétique de la réaction, tel qu'il peut être déduit d'une étude thermodynamique (variation d'éner-

gie ou d'enthalpie suivant les cas); ici on a le cas d'une réaction exothermique. Par contre, E_a représente la différence d'énergie entre le niveau moyen des molécules de réactifs et celui du complexe activé; c'est l'énergie d'activation de la réaction. Pour que la réaction puisse se faire, il faut pouvoir franchir cette barrière énergétique; ceci peut être fait soit en apportant de l'énergie (le plus souvent sous forme thermique), soit en prenant un chemin réactionnel différent nécessitant une énergie d'activation moins élevée (utilisation de catalyseur). Dans ce cas, le complexe activé ne représente pas un intermédiaire que l'on pourrait éventuellement mettre en évidence, mais un arrangement d'atomes dont l'énergie est maximale.

Une étude cinétique faite à plusieurs températures permet la détermination de l'énergie d'activation. Si on porte $\log K$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-E_a/2,3 R$. Des mesures faites seulement à deux températures T_1 et T_2 conduisent aux relations :

$$k_1 = A \exp (-E_a/RT_1)$$

$$k_2 = A \exp (-E_a/RT_2)$$

d'où :

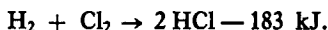
$$E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln (k_1/k_2).$$

Par exemple, dans le cas où la vitesse double en passant de 25°C à 35°C, on obtient $E_a = 53$ kJ.

5) LES REACTIONS EN CHAINES.

a) Mécanisme des réactions en chaînes.

Un mélange équimolaire d'hydrogène et de chlore peut exploser à la flamme ou bien sous l'action d'une lumière vive; il se produit une réaction en chaîne dont le bilan est :



Le mécanisme de cette réaction se fait en trois étapes :

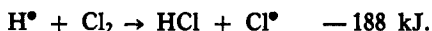
— *Initiation* :



Au cours de l'étape d'initiation, on a formation de radicaux libres, c'est-à-dire d'atomes dus à une rupture homolytique. Dans le cas de cette réaction, l'initiation peut être thermique ou photochimique.

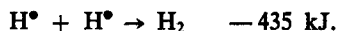
— *Propagation* :

Les radicaux réagissent avec les molécules présentes pour former de nouveaux radicaux :



— *Rupture de chaînes :*

Les radicaux se combinent entre eux. Ces réactions se font généralement en présence d'une troisième espèce ou bien au niveau des parois du récipient, ce qui permet d'absorber l'énergie libérée au moment de la recombinaison des radicaux :



b) **Exemples.**

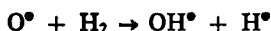
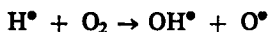
Un autre exemple classique consiste à faire exploser le mélange hydrogène - oxygène.



Dans le cas de cette réaction, l'initiation peut être thermique ou catalytique.



— *Propagation :*



— *Rupture de chaînes :*



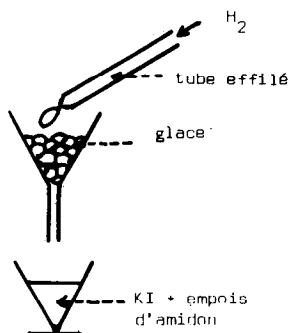
Il est possible de mettre en évidence la formation des radicaux $\text{OH}^\bullet$ en les piégeant.

EXPÉRIENCE 13 : *Mise en évidence des radicaux $\text{OH}^\bullet$ au cours de la synthèse de l'eau.*

Matériel et produits :

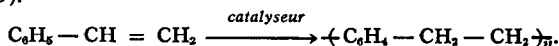
- grand entonnoir,
- statif,
- verre à pied,
- écran blanc,
- glace,
- iodure de potassium (solution fraîche),

- empois d'amidon,
- source d'hydrogène (par exemple Kipp).



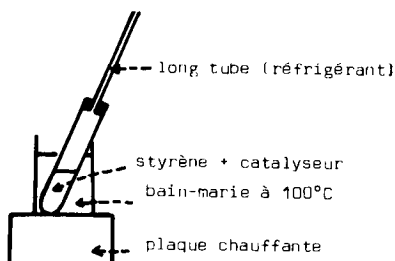
Enflammer l'hydrogène au bout du tube effilé (vérifier la purge auparavant) et refroidir la flamme sur la glace contenue dans l'entonnoir. L'eau s'écoule dans le verre à pied contenant l'iodure de potassium. Au bout de quelques instants (5 à 10 min), l'empois d'amidon se teinte en bleu. Les ions iodure ont été oxydés en iode par de l'eau oxygénée; celle-ci s'est formée par piégeage et recombinaison des radicaux OH sur la glace. Néanmoins, la quantité d'eau oxygénée formée reste très faible par rapport au produit principal de la réaction.

EXPÉRIENCE 14 : *Polymérisation du styrène* (adapté du B.U.P. N° 589, p. 399).



Matériel et produits :

- grand tube à essai,
- bouchon + tube long,
- bécher avec eau froide,
- bain-marie à 100°C,
- plaque chauffante ou bec bunsen,
- styrène,
- catalyseur C 50 (peroxyde de benzoyle).

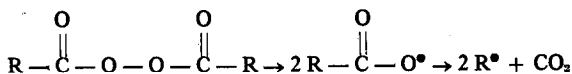


Mélanger 20 cm³ de styrène avec une spatulée du catalyseur C 50 et verser le mélange dans le tube à essai. Porter au bain-marie à 100°C ; au bout de 5 à 10 minutes, on observe une ébullition dans le tube à essai ; si la réaction s'emballe, plonger rapidement le tube à essai dans le bécher d'eau froide pour ralentir la réaction. Faire constater la formation d'un produit sirupeux. L'ébullition du styrène (Teb. 145°C) montre que la réaction de polymérisation est exothermique ; si on sort le tube du bain-marie, la réaction a tendance à s'accélérer et se ralentit si on replonge le tube dans le bain-marie, celui-ci sert donc paradoxalement à ralentir la réaction une fois que celle-ci a démarré.

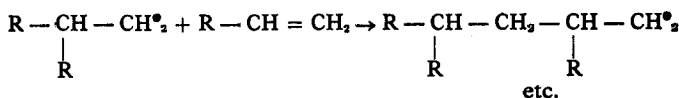
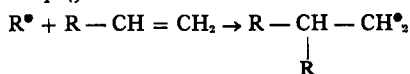
— Précautions à prendre concernant le catalyseur : voir article de référence.

— Mécanisme de cette polymérisation : R symbolise le groupe phényl.

— *Initiation* (thermique) :



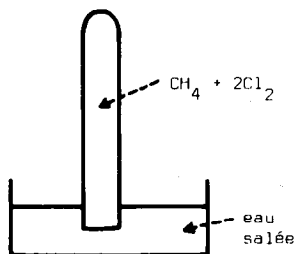
— *Propagation* :



— *Rupture de chaînes* :

Recombinaison de deux radicaux.

EXPÉRIENCE 15 : Destruction du méthane par le chlore.



Matériel et produits :

- cristalliseur,
- tubes à essai,
- statif, pinces, noix,
- générateur chlore (par exemple $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$),
- générateur méthane,
- magnésium en ruban.

Remplir le tube à essai aux 2/3 par du chlore puis compléter par du méthane. Boucher le tube et bien mélanger les deux gaz (utiliser des gants), puis replacer le tube débouché dans le cristalliseur et brûler à proximité un ruban de magnésium ; réaction brutale dans le tube avec formation de carbone et montée rapide du niveau de l'eau ; mettre en évidence l'acidité de l'eau dans le tube. Cette réaction de destruction est à comparer à la réaction de substitution plus classique, effectuée en lumière diffuse.

REMARQUE : nous avons utilisé comme source de méthane, simplement le gaz de ville qui à Reims est constitué en majorité de méthane (gaz de Hollande).

6) LES REACTIONS PHOTOCIMIQUES.

Dans le cas des réactions photochimiques, c'est la lumière qui apporte de l'énergie au milieu, mais seules les radiations absorbées par le système peuvent provoquer des réactions. Le rendement quantique q est défini par :

$$q = \frac{\text{nombre de molécules transformées}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Sa valeur peut être très variable ; dans le cas des processus photographiques, le rendement quantique est d'environ 1. Par contre, pour la réaction explosive $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, il est supérieur à 10^5 ; quelle est, dans ce cas, la longueur d'onde du photon capable de casser une molécule de chlore :

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 &\rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet & \Delta E &= 242 \text{ kJ} \\ \Delta E &= h \nu N_A & h &= 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \\ & & N_A &= 6.02 \times 10^{23} \\ & & c &= 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}. \end{aligned}$$

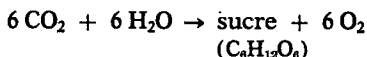
d'où :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 495 \text{ nm} \simeq 500 \text{ nm}$$

c'est-à-dire dans le domaine visible.

L'intérêt de la photochimie est de permettre une sélection des réactions à activer par le choix de la longueur d'onde, alors que l'activation thermique (élévation de température) augmente la cinétique de toutes les réactions possibles.

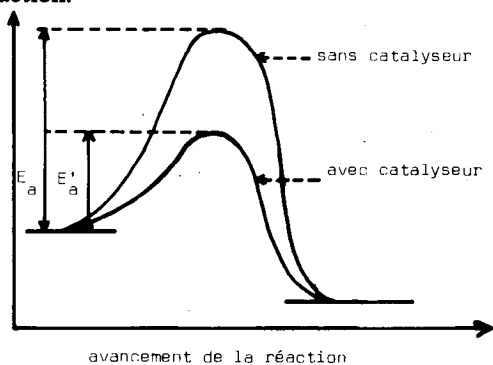
Un autre exemple de réaction photochimique est la synthèse chlorophyllienne des sucres :



La lumière apporte l'énergie nécessaire à cette réaction endothermique avec un rendement quantique de 1/4.

7) LA CATALYSE.

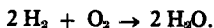
Un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans participer au bilan de la réaction ; il diminue l'énergie d'activation de la réaction.



a) Catalyse hétérogène.

On a plusieurs phases dans le milieu, et la réaction se produit à la surface du catalyseur (qui est le plus souvent solide), d'où l'importance de l'état de cette surface et en premier lieu de son aire. Comme exemple, on peut citer la lampe sans flamme, l'oxydation catalytique de l'ammoniac (expérience 12), l'oxydation catalytique du dioxyde de soufre, etc.

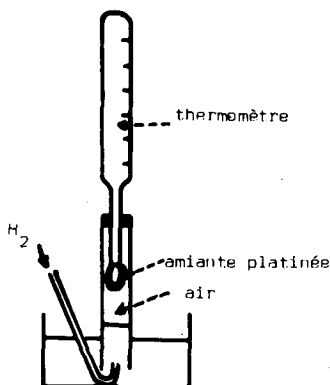
EXPÉRIENCE 16 : Synthèse catalytique de l'eau.



Matériel et produits :

- thermomètre de démonstration,
- amiante platinée,
- tube, bouchon,
- cristalliseur,
- source d'hydrogène.

Réaliser le montage suivant, en ayant soin d'emprisonner de l'air dans le tube, puis faire arriver un peu d'hydrogène ; on constate au bout d'un court instant que la température s'élève, que le niveau monte et qu'il se forme de la buée dans le tube au niveau du catalyseur.

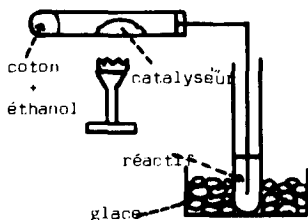


Précaution à prendre pour éviter que la réaction ne s'emballe (explosion) : introduire un volume d'hydrogène faible pour ne pas s'approcher des proportions stoechiométriques ($2/5^e$ du volume d'air initial). En introduisant au maximum $1/5^e$ du volume d'air initial, l'expérience a été faite plusieurs fois sans problème ; par contre, en se plaçant dans les proportions stoechiométriques, une explosion faible s'est produite, mais sans bris du tube ou du thermomètre. L'amiante platinée est maintenue par du fil de fer autour du réservoir du thermomètre.

EXPÉRIENCE 17 : Importance de la nature du catalyseur.

Matériel et produits :

- tubes à essai,
- tubes + bouchons,
- 2 cristallisoirs,
- bec bunsen,
- statifs,
- éthanol,
- cuivre en tournure,
- réactif de Schiff,
- alumine (en grain de préférence),
- Br_2 dans CCl_4 .

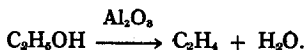


Chauffer le catalyseur puis le coton imbibé d'alcool.

a) En utilisant comme catalyseur de la tournure de cuivre, il se forme de l'éthanol (réaction de déshydrogénation, mis en évidence par le réactif de Schiff).

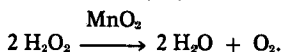


b) En utilisant comme catalyseur de l'alumine, on a déshydratation de l'alcool avec formation d'éthylène. Celui-ci est mis en évidence par la décoloration du brome dissous dans CCl_4 :



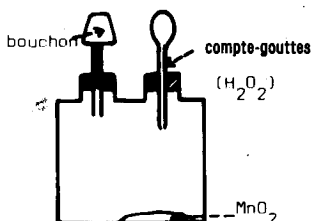
Précautions à prendre : éviter tout retour dans le tube à essai ; en utilisant deux becs bunsen, l'un pour chauffer le catalyseur et l'autre pour vaporiser l'alcool (ne pas chauffer trop fort), l'expérience est plus facile à conduire. Il est bon de refroidir les réactifs car le réactif de Schiff se colore en rose par chauffage.

EXPÉRIENCE 18 : *Décomposition catalytique de l'eau oxygénée.*



Matériel et produits :

- ballon ou flacon bicol,
- compte-gouttes, tube,
- bouchon avec allumette,
- eau oxygénée (110 volumes),
- MnO_2 .



Réaliser le montage précédent en prenant des précautions pour remplir le compte-gouttes d'eau oxygénée (mettre des gants). Puis faire tomber quelques gouttes d'eau oxygénée sur le bioxyde de manganèse ; la décomposition immédiate de l'eau oxygénée provoque une surpression et le bouchon muni d'une allumette part comme une fusée.

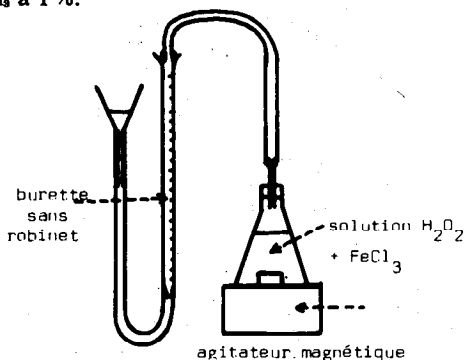
b) Catalyse homogène.

Les réactions de catalyse homogène ne font intervenir qu'une seule phase au niveau des réactifs ; en général, ces réactions se font en phase liquide.

EXPÉRIENCE 19 : Décomposition de l'eau oxygénée. Mesure d'une énergie d'activation.

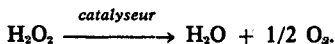
Matériel et produits :

- gazomètre (voir schéma),
- erlenmeyer 250 cm³,
- éprouvettes graduées (250, 25, 10 cm³),
- agitateur magnétique,
- H₂O₂ 0,25 M,
- FeCl₃ à 1 %.



Ce système permet de faire des mesures de volume à la pression atmosphérique. Il peut être adapté à tout système produisant un gaz.

La décomposition de l'eau oxygénée est suivie par mesure du volume d'oxygène dégagé.



Au temps $t = 0$, on ajoute le catalyseur, et on suit l'évolution du gaz en ayant soin d'ajuster les niveaux avant la lecture du volume.

Si on utilise une burette de 50 cm³, ceci correspond à un peu plus de 2 mmol d'oxygène, on prendra donc au départ 5 mmol d'eau oxygénée, soit 20 cm³ d'H₂O₂ 0,25 M.

Exemple d'utilisation.

20 cm³ H₂O₂ 0,25 M + 170 cm³ H₂O + au temps $t = 0$ 10 cm³ de FeCl₃ à 1 %.

Température extérieure : 18°C.

Volume d'une mole de gaz parfait dans les conditions de l'expérience :

$$\frac{22,4 \times 291}{273} = 23,9 \text{ l.}$$

(En toute rigueur, il faut tenir compte de la pression atmosphérique au moment de l'expérience et retrancher la tension de vapeur de l'eau pour la température indiquée).

Si x représente le volume d'oxygène dégagé en fonction du temps, on a alors :

$$\text{nombre de moles d'oxygène dégagé} : \frac{x}{23,9} \times 10^{-3} \text{ mol (x en cm}^3\text{)},$$

$$\text{nombre de moles d'eau oxygénée au départ} : 5 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$\text{nombre de moles d'eau oxygénée restant à l'instant } t :$$

$$\left(5 - \frac{2x}{23,9} \right) \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le volume total de la solution étant de 200 cm³, on en déduit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1}{200} \left(5 - \frac{2x}{23,9} \right) \text{ mol.l}^{-1}.$$

ce qui permet de construire une nouvelle échelle des ordonnées en fonction de la concentration en eau oxygénée restant dans la solution :

$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$x \text{ (cm}^3\text{)}$
$2,5 \times 10^{-2}$	0
1×10^{-2}	35,8

REMARQUE : au début, on a un petit temps de latence jusqu'à ce que les premières bulles se forment (les mesures sont effectuées avec une agitation continue ; celle-ci n'est peut-être pas indispensable).

Calcul de l'énergie d'activation.

Si les mesures sont faites à deux températures différentes, on peut alors estimer l'énergie d'activation de la réaction. La fig. 8 présente des mesures faites à 18°C et à 10°C ; la vitesse instantanée lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ vaut :

$$T = 18^\circ\text{C} = 291 \text{ K} \quad V_1 = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$T = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \quad V_2 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

d'où :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{3,7 \times 10^{-4}}{1,4 \times 10^{-4}}$$

et :

$$E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \text{Ln} \frac{k_1}{k_2} \quad R = 8,32 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

d'où :

$$E_a = 83 \text{ kJ.}$$

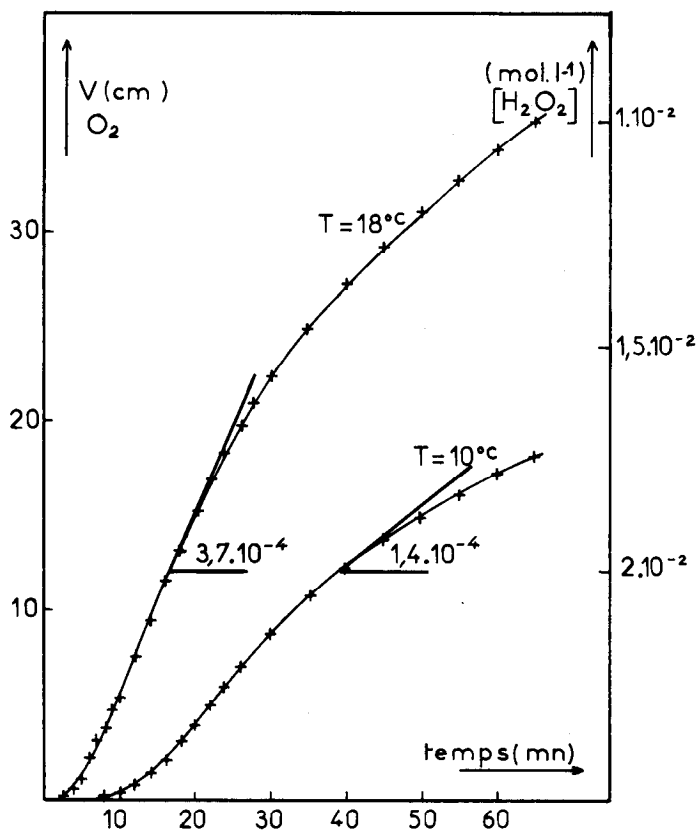


Fig. 8. — Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée. Mesure du volume d'oxygène dégagé (les pentes sont en $\text{mol.l}^{-1} \text{mn}^{-1}$).

Données expérimentales : x : volume d'oxygène dégagé.

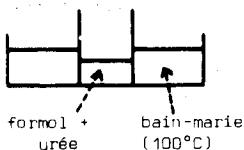
$T = 18^{\circ}\text{C}$			
$t(\text{mn})$	$x(\text{cm}^3)$	t	x
0	0	20	15,3
1	0,1	22	17,1
2	0,1	24	18,4
3	0,2	26	19,7
4	0,7		
5	1,2	28	21,1
6	2,2	30	22,4
7	3,2	35	25
8	3,8	40	27,4
9	4,7	45	29,5
10	5,5	50	31,4
12	7,6	55	32,8
14	9,4	60	34,5
16	11,4	65	35,8
18	13,2		

$T = 10^{\circ}\text{C}$			
$t(\text{mn})$	$x(\text{cm}^3)$	t	x
0	0	28	8
8	0,2	30	8,7
10	0,4	35	10,6
12	0,8	40	12,2
14	1,4	45	13,9
16	2,2	50	14,9
18	3,1	55	16,1
20	4	60	17,4
22	5	65	18,2
24	6		
26	7,1		

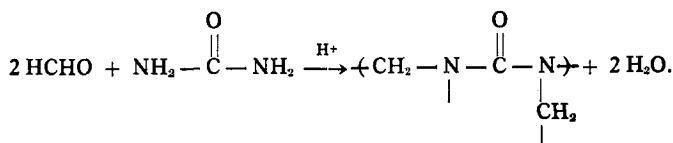
EXPÉRIENCE 20 : Polycondensation urée-formol (voir B.U.P. N° 589, p. 409).

Matériel et produits :

- cristalliseur (bain-marie à 100°C),
- béccher 100 cm^3 ,
- formaldéhyde (solution à 30 %),
- urée,
- HCl 3 M.



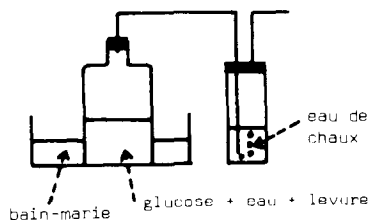
Mettre dans le béccher 20 cm^3 de formaldéhyde et 5 bonnes spatulées d'urée ; agiter et porter le béccher au bain-marie. Lorsque la solution est bien chaude, ajouter alors 1 goutte d'acide chlorhydrique 3 M ; il y a réaction immédiate et formation d'un polymère blanc thermodurcissable tridimensionnel (aminoplaste) :



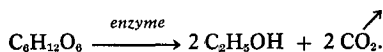
EXPÉRIENCE 21 : *Catalyse enzymatique : fermentation alcoolique.*

Matériel et produits :

- flacon (500 cm³) + bouchon 1 trou,
- flacon laveur,
- raccords et tube,
- cristalliseur,
- glucose,
- eau de chaux,
- levure de bière (fraîche).



Préparer une solution de glucose (25 g de glucose dans 200 cm³ d'eau), ajouter la levure de bière (~ 5 g) et mettre au bain-marie à environ 40°C suivant le montage ci-dessus. Au bout de 10 à 20 minutes, on observe la formation d'un précipité blanc dans le flacon laveur.



En réalité, cette réaction se fait en plusieurs étapes avec la participation de plusieurs enzymes.

c) **Autocatalyse.**

Il y a autocatalyse lorsque l'un des produits de la réaction est lui-même un catalyseur de la réaction ; au fur et à mesure que la réaction s'effectue, la concentration en catalyseur augmente et on a une accélération de la réaction ; c'est le cas de l'expérience où les ions Mn^{2+} catalysent la réduction des ions MnO_4^- . Ceci peut être simplement montré de la façon suivante ; une solution d'acide oxalique contenant des ions Mn^{2+} décolore plus vite une solution de KMnO_4 qu'une solution d'acide oxalique sans ions Mn^{2+} .

8) CONCLUSION.

Voici deux expériences « spectaculaires » pouvant conclure ce sujet.

EXPÉRIENCE 22 : *Réduction des ions iodate par les ions hydrogénosulfite. Réaction de Landolt* (d'après une démonstration faite par M.-Y. NOEL, Université de Caen).

Matériel et produits :

- 2 béchers de 250 cm³,
- 3 éprouvettes graduées (10, 25 et 100 cm³),
- KIO₃ 0,1 M (2,14 g pour 100 cm³),
- Na₂SO₃ 0,1 M (1,26 g pour 100 cm³),
- H₂SO₄ 0,1 M,
- amidon à 0,5 %,
- écran blanc.

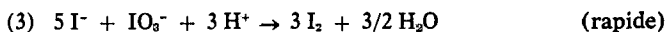
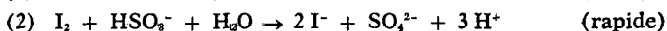
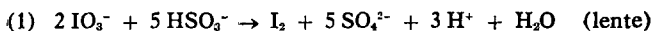
Mode opératoire :

Eprouvette 10 cm³ : 4 cm³ solution iodate de potassium,

Eprouvette 25 cm³ : 10 cm³ H₂SO₄ 0,1 M + 10 cm³ Na₂SO₃ 0,1 M + 2 cm³ amidon,

Eprouvette 100 cm³ : 50 à 100 cm³ d'eau.

Verser, en même temps, le contenu des trois éprouvettes dans un bécher, puis verser dans l'autre bécher ; ceci a pour but d'homogénéiser la solution. Au bout de quelques instants (10 s à 1 m suivant le volume d'eau ajouté), on a apparition brutale d'une coloration bleue ; on peut ajuster le temps d'apparition de cette coloration en jouant sur le volume d'eau, et le régler entre 15 et 30 s (influence de la concentration). Cette réaction a été découverte en 1886 par le Chimiste Suisse LANDOLT. On a les réactions suivantes :



L'équation (1) représente le bilan de la réaction. Mais si on utilise un excès de sulfite, on réduit alors tout l'iodate en iodure (2) et il ne se produit pas de coloration bleue. Cette réaction est intéressante non seulement au point de vue cinétique, mais comme application de la stoechiométrie.

EXPÉRIENCE 23 : *Réaction oscillante* [voir B.U.P. N° 629, p. 372 et J. Chem. Ed. (1973), 50, 496].

Matériel et produits :

- 3 éprouvettes (100 cm³),
- bécher 250 cm³,

- agitateur magnétique,
- écran blanc,
- KIO_3 ,
- HClO_4 commercial,
- H_2O_2 à 110 volumes,
- acide malonique $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$,
- sulfate de manganèse,
- amidon à 1 %.

Préparer les trois solutions suivantes :

- (A) KIO_3 0,201 M (8,5 g
 HClO_4 0,159 M (2,8 cm³ } pour 200 cm³)
- (B) H_2O_2 3,6 M (74 cm³ pour 200 cm³)
- (C) acide malonique 0,15 M (3,12 g
 MnSO_4 0,0201 M (0,68 g } pour 200 cm³.
 amidon 0,03 % (6 cm³)

Mélanger dans le bécher des volumes égaux des trois solutions et agiter lentement ; on a une succession de coloration et de décoloration de la solution sans apport extérieur de réactif. Les changements de coloration sont dus à des fluctuations de la concentration en iode et on constate en même temps un dégagement de l'eau oxygénée. Au sujet de ce type de réaction, je conseille de voir le film « Loin de l'Equilibre », de A. PACAULT.

Je tiens à remercier Madame DONNIO et les étudiants préparant le C.A.P.E.S. et l'Agrégation à Reims pour l'aide matérielle apportée à cette séance.

BIBLIOGRAPHIE

- G. AVOND. — *La réaction chimique, ses aspects cinétique et thermodynamique*. B.U.P. N° 606, p. 1321.
- J.-L. BRISSET. — *Systèmes chimiques oscillants*. B.U.P. N° 629, p. 371. *Testeds Demonstrations* (J. Chem. Educ.).
- A. JENETTE et R. FRANIK. — *Chemie 1 et 2*. Bayerischer Schulbuch Verlag 1976.
- M. BRAUN et F. KRIEGER. — *Anorganische Chemie, Organische Chemie*. BLV Verlagsgesellschaft München (1976).
- M. JUST et A. HRADETZKY. — *Chemische Schul-experimente*. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/M (1977-1979).
- (5 volumes consacrés uniquement aux expériences de cours et de travaux pratiques pour les lycées, mais en allemand).