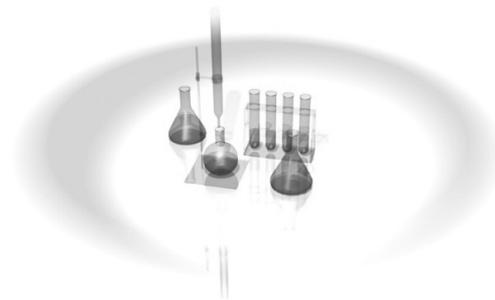


UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Département de Chimie



TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE III



2^{ème} année de Licence Chimie & PC

Semestre 3

« *Cinétique chimique en solution* »

Conception – Organisation :

Tom Boucherle – Rémy Boulesteix



TRAVAUX PRATIQUES

DE CHIMIE

La chimie est initialement une science expérimentale. La connaissance des lois qui la régissent doit donc s'accompagner de la connaissance des techniques qui ont permis de les établir.

Les travaux pratiques ont pour rôle de faire connaître et d'apprendre à utiliser quelques-unes des techniques courantes dans un laboratoire. Mais la technique n'est pas une fin en soi, elle est un moyen de parvenir à un résultat déterminé. Ce résultat n'aura de sens que si l'on parvient à faire le lien entre la mesure et le phénomène physique.

TRAVAUX PRATIQUES CONTENUS DANS CE FASCICULE :

n° 1 - Suivi de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle par conductimétrie

n° 2 - Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide

Introduction à la cinétique

I – Rappels théoriques sur la cinétique

Toute réaction chimique, si elle est faisable, demande un certain temps afin d'être complète. La notion de faisabilité d'une réaction est renseignée par la thermodynamique. En revanche, la thermodynamique n'informe en rien sur les mécanismes réactionnels, ni sur la vitesse de la réaction. C'est la cinétique qui fournit ces informations.

Définition de la vitesse de la réaction

La vitesse v d'une réaction chimique peut se mettre sous la forme :

$$v = \frac{1}{\nu_i \cdot V} \cdot \left(\frac{dn_i}{dt} \right),$$

où : ν_i correspond aux coefficients algébriques (positifs pour les produits de réaction, négatifs pour les réactifs)

V correspond au volume (ex : volume du réacteur)

$\left(\frac{dn_i}{dt} \right)$ correspond à la variation par unité de temps du nombre de moles du constituant i

D'après la définition de l'avancement élémentaire de la réaction ($d\xi$), la vitesse de réaction peut

également s'écrire : $v = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right)$, avec $d\xi = \frac{1}{\nu_i} \cdot dn_i$

Dans le cas où le volume est considéré comme étant constant (cas considéré ici), il est possible de décrire la vitesse de réaction en introduisant la concentration C_i du constituant i . La vitesse de réaction peut alors

s'écrire : $v = \frac{1}{\nu_i \cdot V} \cdot \left(\frac{dn_i}{dt} \right) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{dn_i}{V \cdot dt} \right) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{dC_i}{dt} \right)$

Ainsi, pour une réaction chimique, réalisée à volume constant, et du type :



la vitesse de la réaction s'écrit : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$

Exemple : pour la réaction $2 N_2O_5 \rightarrow 2 N_2O_4 + O_2$, la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[N_2O_4]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{-2} \frac{d[N_2O_5]}{dt}$$

NB : La vitesse de réaction est indépendante du constituant i choisi pour la définir.

La vitesse est homogène à une concentration divisée par un temps. Elle s'exprimera couramment en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ordre d'une réaction en milieu homogène

Soit, par exemple, la réaction : $a A + b B \rightarrow c C$

Si la réaction admet un ordre, on peut écrire :

$$v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

où : v : vitesse de la réaction à un instant t ($\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

k : constante de vitesse de la réaction

α et β : ordres partiels par rapport à A et B (constants pour une réaction donnée)

$[A]$ et $[B]$: concentrations en A et B à tout instant t

La somme $\alpha + \beta$ est appelée ordre global de la réaction.

NB : les ordres partiels α et β n'ont aucune raison d'être égaux aux coefficients stœchiométriques a et b .

Cas particulier d'une réaction possédant une cinétique d'ordre 1 (réactions traitées dans le cadre de ce TP). Ce cas est très fréquent : désintégrations radioactives, décomposition d'un réactif...

On a par exemple la réaction suivante :

	A	→	B + ...	
Nombre de moles à $t = 0$	n_0		0	$[A]_0 = \frac{n_0}{V}$
Nombre de moles à t	$n_0 - \xi$		ξ	$[A]_t = \frac{n_0 - \xi}{V}$

Ainsi, la vitesse v de la réaction s'écrit dans ce cas : $v = \frac{1}{-1} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$

Remarque : L'ordre partiel par rapport à A est 1 (cinétique d'ordre 1).

Ainsi, on obtient donc : $\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$

En intégrant entre 0 et t , on obtient : $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$

Ainsi, si l'on représente $\ln [A]$ en fonction de t , on obtient une droite de pente $-k$. La constante de vitesse est homogène à l'inverse d'un temps (unité : s^{-1}).

Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction correspond au **temps qu'il faut pour atteindre la moitié de l'avancement final**. Dans le cas d'une réaction totale, le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

Dans l'exemple traité précédemment, le temps de demi-réaction est défini par le couple de valeurs :

$$t = t_{1/2} ; [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Et donc, on obtient : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Pour une réaction d'ordre 1, **le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale**.

Facteurs cinétiques - Détermination de l'énergie d'activation

Les facteurs influençant la vitesse d'une réaction en milieu homogène sont :

- la concentration
- la température
- une éventuelle présence de catalyseurs

La concentration

Dans la plupart des cas, plus la concentration en réactif est élevée et plus la vitesse de la réaction est grande.

La température

Il est également possible d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de la réaction. La vitesse de la plupart des réactions chimiques est une fonction croissante de la température. Pour des réactions simples, la constante de vitesse k est donnée avec une bonne approximation par l'équation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

où : A est une constante (terme pré-exponentiel)

E_a représente l'énergie d'activation associée à la réaction chimique

R correspond à la constante des gaz parfaits

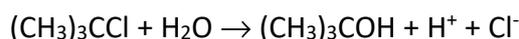
T est la température en degrés Kelvin

Ainsi, si l'on mesure la valeur de la constante de vitesse k pour deux températures T_1 et T_2 , on pourra remonter à la valeur de l'énergie d'activation.

TP N°1 - Suivi de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle par conductimétrie

Au cours de ce TP, vous allez étudier une réaction présentant une cinétique d'ordre 1.

En solution aqueuse, le 2-chloro-2-méthylpropane de formule $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ou chlorure de tertiobutyle subit une réaction d'hydrolyse suivant la réaction :



La réaction d'hydrolyse produit des ions H^+ et Cl^- qui vont augmenter la conductivité du milieu. Le chlorure de tertiobutyle, que dans la suite nous désignerons par R-Cl est hydrophobe et par conséquent insoluble en milieu aqueux : il faut donc tout d'abord le solubiliser dans de l'éthanol.

1) Principe

Soit C la concentration en chlorure de tertiobutyle et x l'avancement normalisé de la réaction tel que $0 < x < 1$. Nous pouvons établir le tableau d'avancement suivant :

	RCl	+	H ₂ O	→	ROH	H ⁺	Cl ⁻
t = 0	C		Excès		0	0	0
0 < t < ∞	C(1-x)		Excès		Cx	Cx	Cx
t → ∞	0		Excès		C	C	C

L'équation cinétique de la réaction du 1^{er} ordre s'écrira donc :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt, \text{ soit : } \ln \frac{C(1-x)}{C} = -kt, \text{ c'est-à-dire finalement : } \ln(1-x) = -kt \quad (1)$$

Il faut donc calculer x. La conductance au temps t, que nous noterons G_t , de la portion de volume de solution comprise entre les électrodes de la cellule de mesure est donnée par la relation :

$$G_t = \frac{S}{l} \chi_t = k \cdot \chi_t, \quad (2)$$

χ_t étant la conductivité au temps t et k la constante de la cellule.

Si on désigne par λ_{H^+} et λ_{Cl^-} les conductivités molaires ioniques et par χ_0 la conductivité initiale, on a :

$$\chi_t = \chi_0 + \lambda_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

D'après le tableau d'avancement, nous voyons qu'au temps t : $C_{H^+} = C_{Cl^-} = Cx$

$$\text{On a donc : } \chi_t = \chi_0 + (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot Cx \quad (5)$$

Dans un mélange d'eau et d'éthanol, les conductivités molaires ioniques ne sont pas connues et x ne peut pas être déterminé à partir de cette seule relation. En fin de réaction pour un temps infini, $x \sim 1$. On a alors pour le mélange la conductivité χ_∞ qui est égale à :

$$\chi_\infty = \chi_0 + (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C \quad (6)$$

En utilisant les relations (1) et (2), on arrive à :

$$\frac{\chi_t - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_0} = \frac{(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot Cx}{(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C}, \text{ d'où : } \frac{\chi_t - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_0} = x \quad (7)$$

χ_∞ et χ_0 étant connues, il est possible d'en déduire l'avancement x à partir de la mesure de la conductance au temps t .

2) Manipulation

- Introduire dans un bécher 75 ml d'eau distillée (mesurés à l'éprouvette).
- Plonger la sonde du conductimètre dans ce bécher.
- Ajouter, tout en déclenchant le chronomètre, 25 ml (mesurés à l'éprouvette) d'une solution de 2-chloro-2-méthylpropane dans de l'éthanol (1 M).
- Dès que le conductimètre indique une valeur (affichée brièvement), relever cette dernière et noter la χ_0 .
- Relever ensuite les valeurs de la conductivité χ_t toutes les 15 secondes au début puis toutes les 30 secondes. Reporter ces valeurs dans le tableau suivant :

t (s)	0	15	30	45	60	75	90	120	150	180	210	240	270	300	∞ (~12 min)
χ_t (mS/cm)															
x															
$\ln(1-x)$															

La valeur de χ_∞ sera obtenue en fin de réaction, soit quand la conductivité n'évolue plus et se stabilise pendant au moins 30 secondes (cet état est atteint au bout d'une douzaine de minutes à température ambiante).

- Tracer le graphe $\chi_t = f(t)$.
- En déduire la valeur de x pour chacune des colonnes du tableau en utilisant la relation (7).
- Tracer le graphe $\ln(1-x) = f(t)$, quelle est l'allure de la courbe obtenue ? conclure vis-à-vis de l'ordre de réaction.
- En déduire la constante de vitesse k ainsi que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

TP N°2 – Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide

Le but de cette partie est d'étudier l'influence de deux facteurs cinétiques (la température et la concentration) sur la vitesse de la réaction.

L'acidification d'une solution de thiosulfate de sodium provoque l'apparition lente d'un précipité colloïdal de soufre. On peut mettre à profit la lenteur du phénomène pour mesurer le temps nécessaire pour que ce précipité cache une croix dessinée sous le bécher.

La réaction de dismutation est la suivante : $S_2O_3^{2-} + 2 H_3O^+ \rightarrow S_{(s)} + SO_2 (aq) + 3 H_2O$

1) Influence de la concentration

Mode opératoire :

Placer dans le bécher un mélange de concentrations initiales connues en ion thiosulfate et en acide chlorhydrique. Ce bécher est placé au préalable au-dessus d'une feuille de papier sur laquelle on a dessiné au crayon feutre une croix. Au moment où l'on verse l'acide chlorhydrique, on met en marche le chronomètre tout en agitant légèrement la solution pour l'homogénéiser.

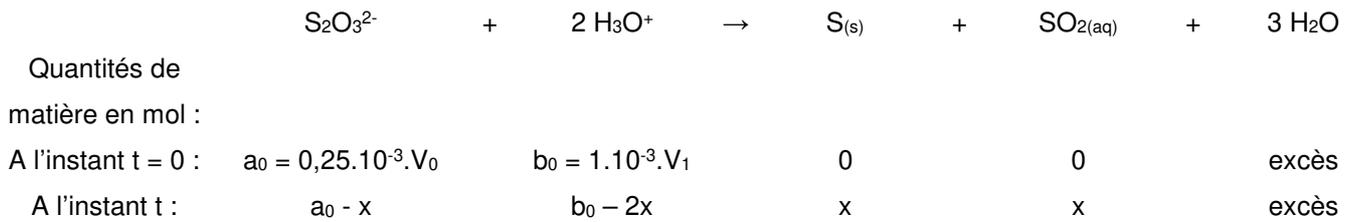
On arrête le chronomètre à l'instant où la croix disparaît. On obtient ainsi le même avancement de la réaction pour tous les mélanges étudiés, ce qui permet de comparer la vitesse moyenne de la réaction de formation du soufre colloïdal.

Différents mélanges sont préparés en utilisant une solution à $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ de $Na_2S_2O_3$, de l'eau et la solution molaire d'acide chlorhydrique. La température du mélange est également mesurée.

Vous reporterez vos mesures à température ambiante dans le tableau suivant :

Essais à T° ambiante	1	2	3	4	5
Volume V_0 de thiosulfate (ml)	10	20	30	40	50
Volume V_1 d'acide chlorhydrique (ml)	5	5	5	5	5
Volume V_2 d'eau (ml)	40	30	20	10	0
Temps nécessaire (s)					

Interprétation des résultats : ordre partiel par rapport aux ions thiosulfate



Postulons un ordre partiel égal à 1 par rapport aux ions thiosulfate et aux ions oxonium.

La vitesse de réaction s'écrit : $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_S}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} (a_0 - x)(b_0 - 2x)$, avec V le volume total de la

solution, **maintenu constant**.

L'intégration de cette équation fournit : $\frac{1}{b_0 - 2a_0} \ln \left(\frac{b_0 - 2x}{b_0} \cdot \frac{a_0}{a_0 - x} \right) = \frac{k}{V} t$

A faible avancement de la réaction et en faisant un développement limité du terme dans le logarithme, on obtient au bout du temps nécessaire t_f (ce qui est réalisé dans la manipulation), la relation simplifiée :

$$\frac{1}{a_0 b_0} = \frac{k}{V x_f} t_f$$

En portant $\frac{1}{a_0 b_0}$ en fonction du temps, on est sensé obtenir une droite si la réaction est bien du **premier**

ordre par rapport aux ions thiosulfate et du premier ordre par rapport aux ions oxonium.

Tracer la courbe $\frac{1}{a_0 b_0}$ en fonction du temps et conclure vis-à-vis de l'ordre de réaction.

2) Influence de la température

L'essai 1 est repris à trois températures différentes obtenues en plaçant momentanément le mélange réactionnel dans un bain-marie et en notant la température du milieu réactionnel, repérée par une lecture thermométrique.

Vous reporterez vos mesures aux diverses températures dans le tableau suivant :

Essai	Froid	Température ambiante	Chaud 1	Chaud 2
Température (°C)				
Temps nécessaire (s)				

On peut ainsi accéder à une valeur de l'énergie d'activation de la réaction. La calculer en supposant une constante de vitesse k régie par une loi de type Arrhénius (démonstration et graphique à faire).