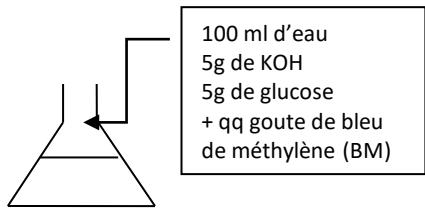


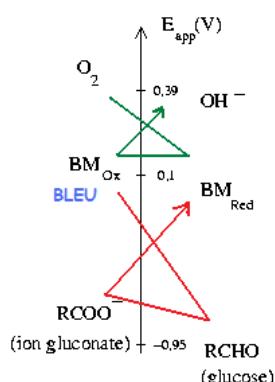
21-M-Cinétique chimique

I) Mise en évidence de la notion de vitesse de réaction

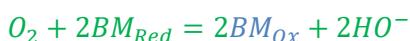
La bouteille Bleue (p180 Sarazin – Oxydoréduction)



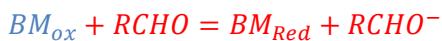
Il s'agit d'une réaction d'oxydation du glucose(RCHO) par le dioxygène dissous, catalysée par les ions hydroxyde OH⁻ et par le bleu de méthylène (BM). Ce dernier est à la fois catalyseur et indicateur d'oxydoréduction qui permet de suivre les propriétés redox du milieu.



Lorsque l'on agite la bouteille (**réaction rapide**) le dioxygène de l'air se dissous et oxyde la forme réduite BM_{Red} jusqu'à épuisement du dioxygène dissout (la bouteille est alors bleu).



Le BM_{Ox} va ensuite oxyder le glucose (**réaction lente**)



Ainsi tant qu'il reste du O₂ dans la bouteille, on peut oxyder le BM_{Red} et donc avoir la couleur bleu.

Tant qu'il y aura du glucose dans la solution, on peut réduire le BM_{Ox} et donc avoir l'incolore.

On peut faire jusqu'à disparition d'un des deux réactifs.

Pour l'oxygène il suffit de reouvrir le bouchon et refermer si la solution ne se colore plus.

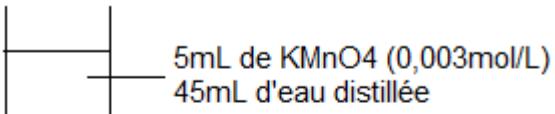
Pour le glucose, il faut en rajouter si la solution ne redevient plus incolore.

Objectif :

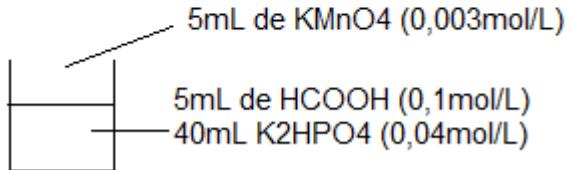
- ✓ Mise en évidence de la dépendance de la vitesse de la réaction avec le type de réaction.
 - ✓ Mise en évidence de l'agitation pour homogénéiser le milieu et dissoudre O₂ dans la solution.
- Dépendance de la vitesse avec la [O₂]

II- Détermination d'une vitesse de réaction

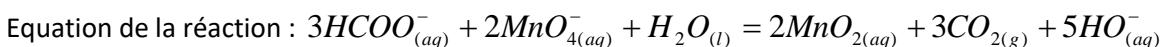
Etude cinétique de l'oxydation de HCOO⁻ par KMnO₄. Suivi spectrophotométrique. (Cachau Ac/B p178)



A₀



Nous allons réaliser le suivi spectrophotométrique de cette réaction. Or, celle-ci commence dès l'ajout de KMnO_4 , alors que l'acquisition seulement au moment où nous cliquons sur le bouton après avoir placé la solution dans le spectrophotomètre. Or, nous avons besoin de la valeur de A₀. On déclenche le chrono dès l'ajout de KMnO_4 dans la solution et on l'éteint au début de l'acquisition. Ce temps sera ajouté sur Régressi pour la modélisation.



Rq : Formation de HCOO^- :

	$\text{HCOOH}_{(aq)}$	$\text{HPO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\text{HCOO}^{-}_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^{-}_{(aq)}$
t ₀	0,01	0,032		
t _{eq}	≈0	0,022	0,01	0,01

La solution contient essentiellement un mélange d'acides (dihydrogénophosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) et de sa base conjuguée (hydrogénophosphate HPO_4^{2-}), d'où son $pH = pK_a + \log \frac{0,022}{0,01} = 7,5$. On introduit ainsi un effet tampon qui permet de considérer que la concentration en HO^- est constante.

De plus, la quantité de permanganate de potassium ajoutée est très largement inférieure (0,015mmol) à celle des ions HCOO^- introduits (0,5mmol). La concentration en HCOO^- peut donc être considérée comme constante.

Si α et β sont des ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, on peut écrire la loi de vitesse :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k[\text{HCOO}^-]^\alpha [\text{MnO}_4^-]^\beta.$$

Or, dégénérescence de l'ordre par rapport à HCOO^- , donc $v = -\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k'[\text{MnO}_4^-]^\beta$ avec $k' = 2k[\text{HCOO}^-]^\alpha$

$$\beta = 0 : [\text{MnO}_4^-] = -k't + [\text{MnO}_4^-]_0$$

$$\text{Si } \beta = 1 : \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]_0} = -k't$$

$$\beta = 2 : \left(\frac{1}{[\text{MnO}_4^-]} - \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]_0} \right) = -k't$$

Expérimentalement, la concentration en ions permanganate se déduit de la mesure de l'absorbance A.

$$A = (\varepsilon_1 [\text{MnO}_4^-] + \varepsilon_2 [\text{MnO}_2])$$

$$\text{A t=0, } [\text{MnO}_2] = 0 \Rightarrow A_0 = \varepsilon_1 [\text{MnO}_4^-]_0$$

$$\text{A t}_\infty, [\text{MnO}_2] = [\text{MnO}_4^-]_0 \Rightarrow A_\infty = \varepsilon_2 [\text{MnO}_4^-]_0$$

$$\text{La conservation de la matière donne : } [\text{MnO}_4^-]_0 = [\text{MnO}_4^-] + [\text{MnO}_2]$$

$$A = \varepsilon_2 [MnO_4^-]_0 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) [MnO_4^-]$$

$$\text{On déduit } A_0 - A_\infty = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) [MnO_4^-]_0$$

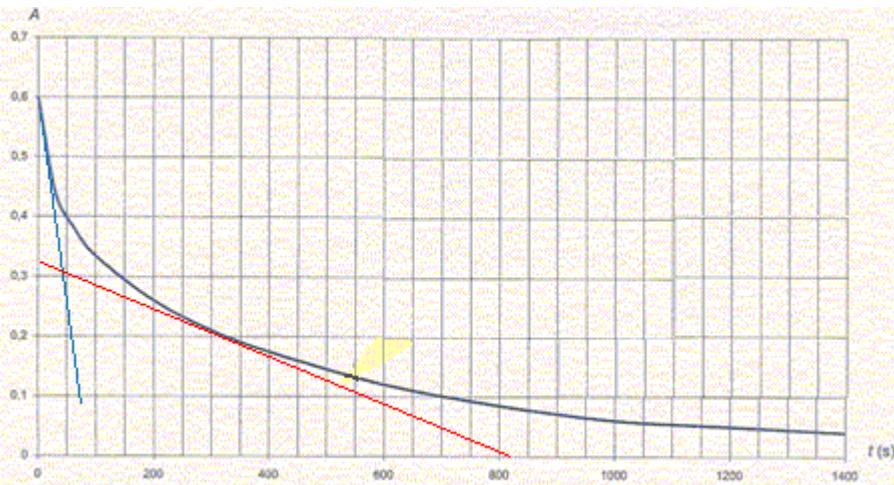
$$A - A_\infty = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) [MnO_4^-]$$

$$\Rightarrow \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^-]_0} = \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$$

Il suffit donc de tracer $\ln\left(\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = f(t)$. Si sa variation est linéaire, $\beta=1$.

Expérimentalement :

- On se place à 550nm (longueur d'onde d'absorption maximum du permanganate)
- Δt (via chrono)=56,19s
- Le logiciel donne :



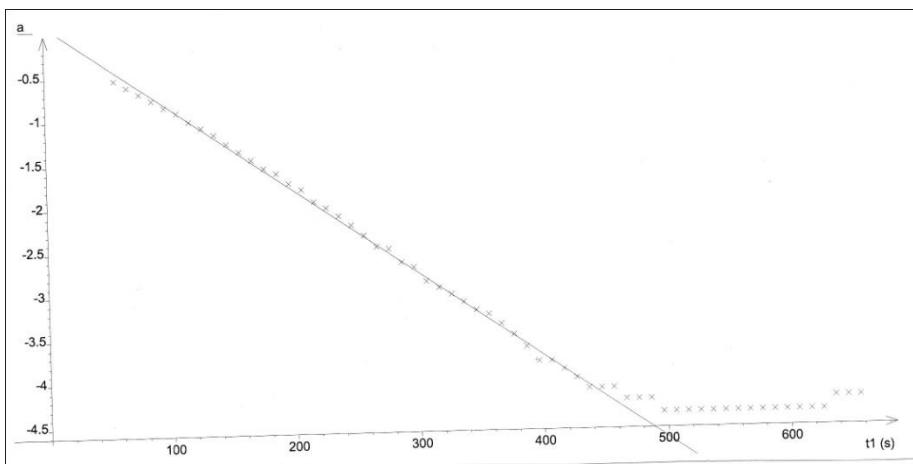
- On transfère sur Régressi :

- ✓ On décale l'origine des temps : $t_1 = 56,19 + t$
- ✓ On modélise la courbe par une exponentielle : $a + be^{\frac{-t_1}{\tau}}$
- ✓ On récupère la valeur de A_0 et A_∞

Rq : Avec le curseur tangente, on peut connaître la vitesse instantanée de réaction. En effet :

$$\tan gente = \frac{dA}{dt} = \frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

- On trace $\ln\left(\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = f(t)$



→ On obtient une droite !!
→ Ordre 1 par rapport à $[MnO_4^-]$!!

- En faisant la même manipulation mais en remplaçant l'hydrogénophosphate de potassium par l'hydrogénophtalate de potassium : $H(COO)_2C_6H_4^-$. On passe ainsi d'une solution tampon de pH1=7.5 à une solution tampon de pH2=5.4. On trouve : $k' < k''$ et $pH_1 > pH_2$ donc la réaction est catalysée par les ions hydronium H_3O^+ .

Courbe provenant de Brénon-Audat (chimie organique et générale)

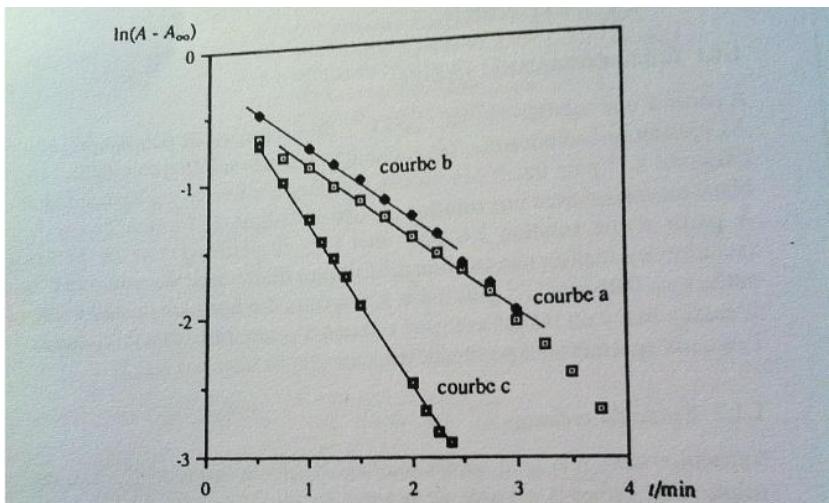


Figure 9. – Étude cinétique de l’oxydation des ions méthanoate par l’ion permanganate

La pente de la droite obtenue semble dépendre du pH mais pas de la concentration en tampon. On peut donc envisager une catalyse acido-basique spécifique mais il faudrait étudier plus de cas pour pouvoir l'affirmer.

La courbe qu'on a tracé nous plus haut correspond à la courbe a, la courbe b corresponds à la même solution tampon (hydrogénophosphate de potassium) mais à une concentration plus importante $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L. On voit bien que la concentration n'a pas d'influence sur la valeur de k' puisque la pente est la même.

La courbe c a été tracé avec une solution tampon de pH = 3.4 (d'après le livre) d'hydrogénophtalate à 0.04 mol/L à la place de l'hydrogénophosphate pH = 6.6 (d'après le livre)

On trouve bien : $k' < k''$ et $pH_1 > pH_2$ donc la réaction est catalysée par les ions hydronium H_3O^+ .

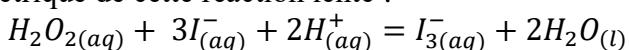
En réalité il faudrait refaire l'expérience avec d'autre réaction tampon pour que ce soit vraiment significatif

Cinétique d'oxydation des ions iodure I⁻ par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. (Cachau Red/ox p 239).

Objectif : déterminer expérimentalement une loi de vitesse.

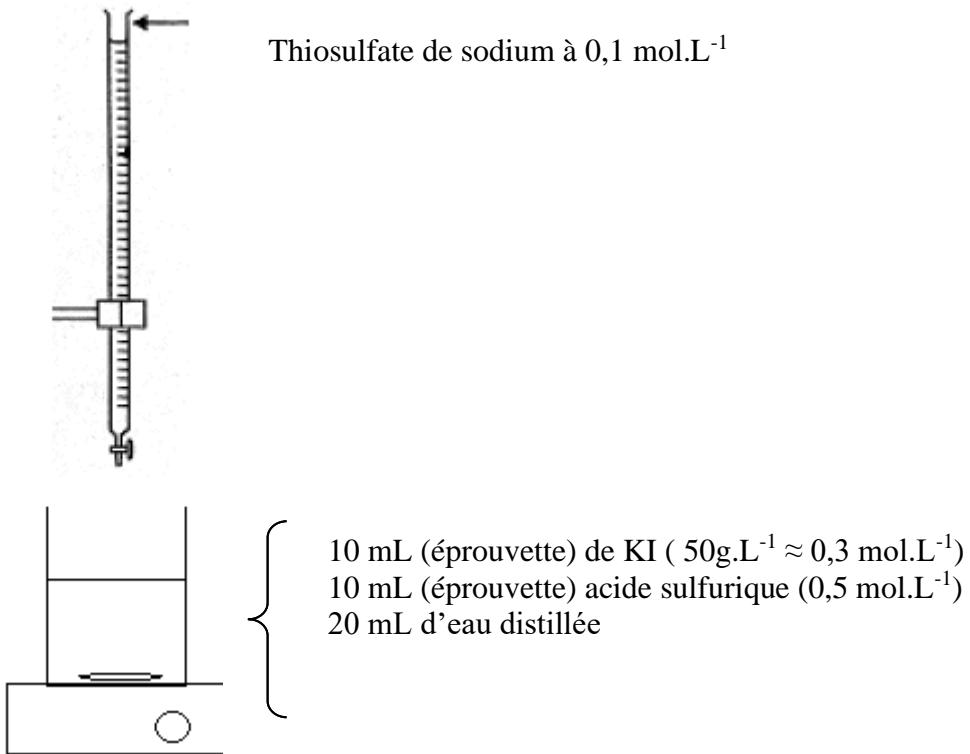
Principe :

On considère la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide. Nous écrivons l'équation stœchiométrique de cette réaction lente :



On relève les intervalles de temps nécessaires à la formation d'une quantité d'ions triiodure correspondant à la quantité de thiosulfate de sodium pouvant réagir dans ces laps de temps.

Attention, il peut être utile en préambule d'étalonner les solutions de H₂O₂ ou de thiosulfate de sodium si elles ne sont pas fraîches.



Protocole :

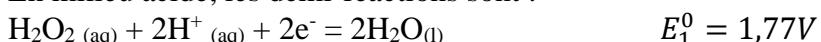
Après avoir rempli le bécher de ce qui est indiqué plus haut, ajouter 1mL de solution de thiosulfate de sodium.

Puis, ajouter (pipette jaugée), 10,0mL de solution à 0,05 mol.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène et déclencher le chronomètre.

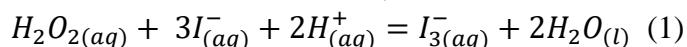
Lorsque la solution devient brune, relever le temps t_1 et ajouter à nouveau 1mL de thiosulfate de sodium, la solution se décolore. Effectuez la même procédure à chaque apparition d'une coloration jaune de la solution. 5 à 6 additions de thiosulfate devraient suffire.

Théorie :

En milieu acide, les demi-réactions sont :



D'où :



L'expérience montre que cette réaction est lente. La vitesse s'écrit de façon générale :

$$v = k[H_2O_2]^\alpha[I^-]^\beta[H^+]^\gamma$$

Pour que l'ordre par rapport au réactif considéré soit aussi celui l'ordre de la réaction, il faut que les concentrations des autres réactifs soient maintenues constantes ou quasi constantes. L'iodure de potassium et l'acide sulfurique sont pris en gros excès par rapport à H_2O_2 : seule la concentration de l'oxydant intervient alors dans la cinétique : $v = k'[H_2O_2]^\alpha$. Avec $k' = k[I^-]^\beta[H^+]^\gamma$

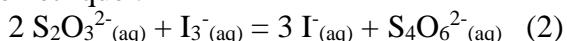
La cinétique est suivie en dosant l'iode formé, ou plus exactement en notant les temps nécessaires à la formation d'une quantité déterminée de diiode.

A cet effet, on ajoute au mélange initial, 1,0mL d'une solution à 0,05 mol/L de thiosulfate de sodium qui réagit avec les ions triiodure au fur et à mesure de leur formation.

Chaque fois que la couleur réapparaît, c'est qu'il ne reste plus de thiosulfate et on note le temps écoulé. L'addition d'une nouvelle fraction de 1,0mL de thiosulfate qui réagit au fur et à mesure de la production de

I_3^- permet de connaître le temps de formation de la même quantité d'ions triiodure ; les temps de réaction, très brefs au départ s'allongent progressivement.

La réaction totale et quasi instantanée entre les ions I_3^- formées et les ions thiosulfates présents dans la solution a pour équation stoechiométrique :



Cette réaction régénère autant d'ions I^- que ce que la réaction (1) en consomme. De ce fait, leur concentration est constante.

La loi de vitesse s'écrit donc : $v = k'[H_2O_2]^\alpha$. Avec $k' = k[I^-]^\beta[H^+]^\gamma$

$$\text{Sachant que } v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

$$\text{On a : } -\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]^\alpha} = k'dt$$

Selon la valeur de α , l'intégration de l'équation donne :

$$\alpha = 0 : [H_2O_2] = -k't + [H_2O_2]_0$$

$$\alpha = 1 : \ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -k't$$

$$\alpha = 2 : \left(\frac{1}{[H_2O_2]} - \frac{1}{[H_2O_2]_0} \right) = -k't$$

Le tracé de $C=f(t)$, $\ln(C/C_0)=f(t)$ et enfin de $1/C=f(t)$ permet de déterminer lorsqu'on obtiendra une droite quelle est la relation vérifiée et donc quel est l'ordre de la réaction.

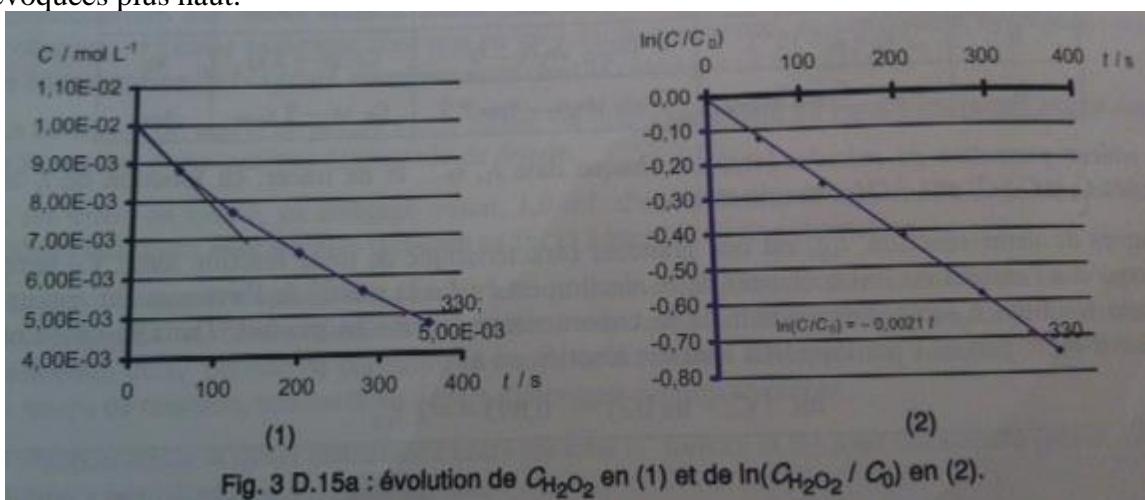
A l'équivalence de la réaction (1) : $n_{H_2O_2} = \frac{nI^-}{3} = \xi_{1,eq}$

A l'équivalence de la réaction (2) : $\xi_{2,eq} = \frac{nS_2O_3^{2-}}{2} = \xi_{1,eq}$

$$\text{D'où } n_{H_2O_2} = n_{H_2O_2}^0 - \frac{nS_2O_3^{2-}}{2}$$

$$\text{Et ainsi : } [H_2O_2] = \frac{C_0 V_0 - \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{aj}}{2}}{V_{tot}}$$

On peut donc calculer la concentration d'eau oxygénée à chaque date t_1, t_2, \dots et tracer, en fonction de t , les courbes évoquées plus haut.



La cinétique de la réaction est d'ordre 1.

La pente de la droite est $-k'$ avec k' appelé coefficient de vitesse. k' a la dimension de l'inverse d'un temps. k' est fonction de la température. Dans les conditions de l'expérience (celles du livre), soit à 20,4°C, $k' = -0,0021 \text{ s}^{-1}$.

On peut aussi en déduire $t_{1/2}$, qui est une grandeur caractéristique de toute réaction lente. Ce temps correspond à l'instant où l'avancement de la réaction est égal à la moitié de l'avancement maximal de cette

réaction. $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en produit. Dans le cas d'une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à l'un des réactifs, on a : $\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -k't_{1/2}$. On trouve expérimentalement, $t_{1/2}=330\text{s}$

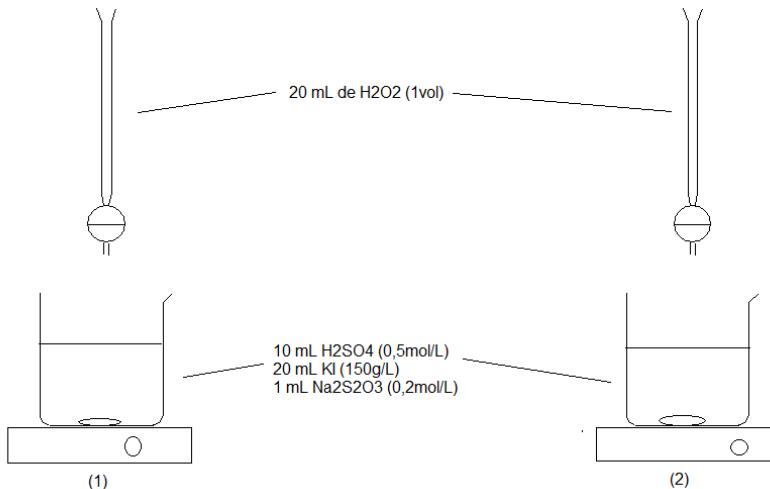
Remarque :

Attention à une erreur de langage souvent rencontrée où on dit que I_2 dissous dans l'eau est de couleur jaune/brun. En réalité, I_2 est apolaire donc pas soluble dans l'eau. Il est dissous dans KI. Ainsi, on obtient : $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$, et c'est donc l'ion triiodure, soluble dans l'eau, qui est jaune/brun.

III/ Facteurs cinétiques. Température. Energie d'activation.

Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée. (Cachau red-ox p 243)

Chronomètre



La réaction (1) est réalisée à température ambiante alors que la (2) est réalisée à une température plus froide. On doit verser le même volume d'eau oxygénée (ici 20 mL, à la burette ou au bêcher). Il est très important de le verser en même temps dans les deux bêchers.

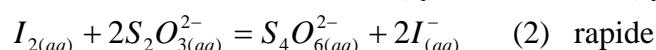
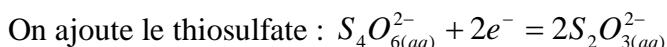
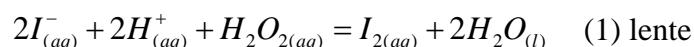
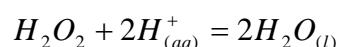
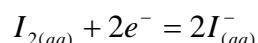
On relève :

$T_1=20,5^\circ\text{C}=293,5\text{K}$	$T_2=10,7^\circ\text{C}=283,7\text{K}$
$t_1=49\text{ s}$	$t_2=103\text{s}$

avec t_1 et t_2 , les temps d'apparition de la coloration jaune.

On remarque la coloration apparaît plus rapidement dans le bêcher (1).

Etude de la réaction :



Tout le diiode formé par la réaction (1) est consommé par la (2). Lorsqu'il n'y a plus de thiosulfate \rightarrow formation de diiode.

Ainsi, tout au long de la réaction, $[I^-]=\text{cste}$ et $[H^+]=\text{cste}$ car introduit en excès \rightarrow dégénérescence de l'ordre.

$$\text{Loi d'Arrhenius : } k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{Pour une réaction d'ordre 1 : } [H_2O_2] = [H_2O_2]_0 e^{-kt} \text{ et } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_i}$$

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT_1}}$$

$$k_2 = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1} = e^{-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \rightarrow \ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{Ea = \ln \frac{t_2}{t_1} \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} = 52479 \text{ J.mol}^{-1}}$$

Nous n'avons pas pu trouver de valeur tabulée pour l'énergie d'activation de cette réaction mais les valeurs sont généralement comprises entre 20 et 200 kJ/mol.

L'énergie d'activation est l'énergie maximale à fournir au système pour passer des réactifs aux produits, c'est-à-dire pour amorcer la réaction.

Nous avons ici mis en évidence le fait que la température était un facteur cinétique, mais il en existe d'autres tels que la concentration ou les catalyseurs.

I. **SN1 : Hydrolyse du chlorure (et iodure) de tertiobutyle (Mesure de la force d'un nucléofuge)
(Daumarie Florilège p71)**

III.1.3 Traitement des résultats expérimentaux

III.1.3.1 DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE LA CONDUCTIVITÉ LIMITÉE σ_∞

Toutes les courbes donnant σ en fonction du temps tendent vers une limite σ_∞ . Les quantités de réactifs et de produits évoluent comme suit :

	$^t\text{Bu} - \text{Cl}$	+	H_2O	\rightarrow	$^t\text{Bu} - \text{OH}$	+	Cl^-	+	H^+
$t = 0$	a		excès		0		0		0
t	$a-x$		excès		x		x		x
t_∞	ϵ		excès		a		a		a

et donc :

$$t = 0 \quad \sigma = \sigma_0$$

$$t \quad \sigma = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \cdot x + \sigma_0$$

$$t = \infty \quad \sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \cdot a + \sigma_0$$

Dans le cas d'une hypothèse d'ordre 1 par rapport au $^t\text{BuCl}$:

$$\begin{aligned} v_{\text{réaction}} &= v_1 = -d[^t\text{BuCl}]/dt = k_1[^t\text{BuCl}] = k_1(a-x) \\ \Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} &= k_1 t = kt \end{aligned} \quad (1)$$

L'équation (1) se transforme en :

$$\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_t} = k_1 t = kt$$

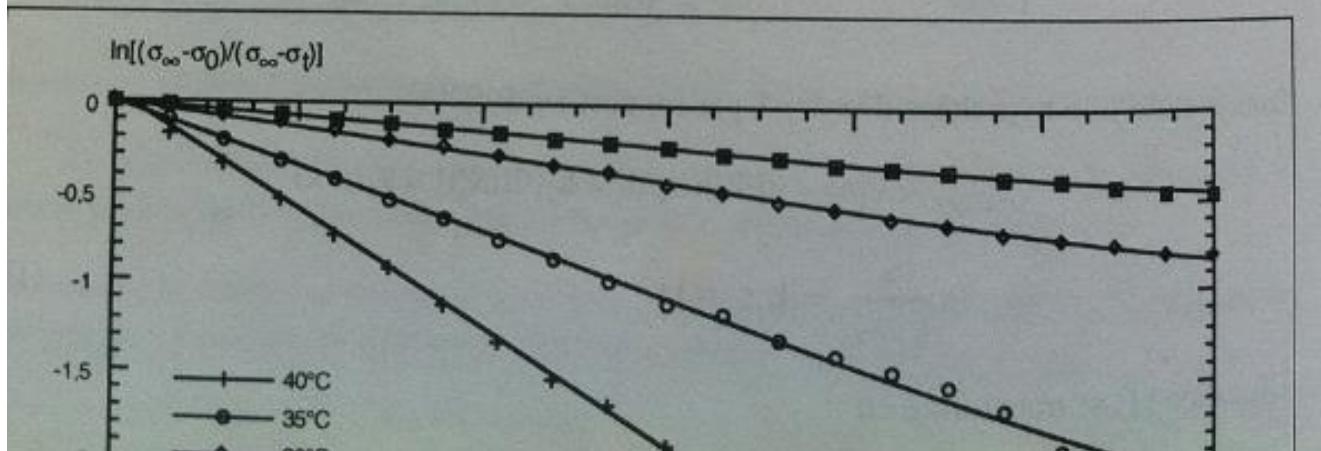
σ_∞ est supposée identique pour deux expériences (mélanges A et B) à même température et à quantité de $^t\text{BuCl}$ égale (en toute rigueur, elle dépend des conditions de solvant, mais les mélanges A et B étant de composition assez proche, on pourra faire cette approximation). Cette valeur est plus rapidement atteinte si le solvant est polaire : on la détermine donc dans ces conditions.

Dans le cas du mélange A, le palier σ_∞ est atteint dans la durée de l'expérience (20 min) aux deux plus hautes températures. On pourra déterminer σ_∞ en supposant que σ_∞ varie de manière linéaire en fonction de la température dans l'intervalle considéré (25 à 40 °C). Le tableau III.1-2 donne les valeurs de σ_∞ aux différentes températures pour le mélange A. Ces valeurs seront prises également pour le mélange B.

III.1.3.2 VÉRIFICATION DE L'ORDRE DE LA RÉACTION

À l'aide du logiciel REGRESSI®, tracer la courbe $\ln \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_t}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} = f(t)$. Les résultats obtenus pour le mélange A et pour le mélange B sont présentés sur les graphes III.1-2 et III.1-3.

L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est confirmée (on obtient des coefficients de régression linéaire allant de 0,996 à 0,999 pour les mélanges A et B).



La pente de la courbe nous donne k (en s^{-1})

Pour ce montage on peut s'arrêter là et comparer $k(\text{chlorure de tertiobutyle}) > k(\text{iodure de tertiobutyle})$

(e- délocalisé : Plus un anion est volumineux, plus ses électrons externes seront mobiles, plus sa nucléophilie sera grande (resp : meilleur nucléofuge). Cela est attribué à la polarisabilité du doublet électronique. Plus ce doublet est éloigné du noyau atomique, plus la nucléophilie du nucléophile sera grande). Remarque l' le meilleur nucléophile et le meilleur nucléofuge qui est souvent utilisé comme catalyser dans les réactions de substitution

La constante de vitesse d'ordre 1 ne suffit pas à dire qu'on a une SN1. En effet l'eau étant le solvant en large excès pour une SN2 on va avoir un ordre apparent et là aussi on va retrouver une constante de vitesse d'ordre un avec une constante apparente.

Pour Montrer qu'on a bien une SN1 et non une SN2 : il faut montrer l'influence du solvant.

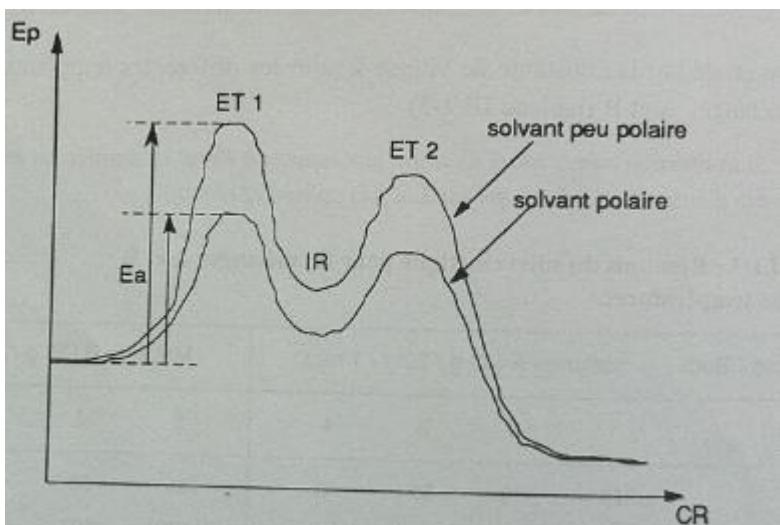
Donc faire la réaction avec un mélange eau-acétone différent. Si on a bien présence d'un carbocation la condition exprimée plus haut sera vérifiée.

• Influence de la constante diélectrique du milieu réactionnel

Recommencer la même manipulation en utilisant 40 mL d'eau et 20 mL d'acétone. Déterminer expérimentalement la nouvelle constante de vitesse, comparer avec la valeur précédente.

Le carbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ étant plus stable lorsque le milieu est plus riche en eau, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le milieu est riche en eau.

On peut discuter de la réaction faite avec différents solvant pour montrer qu'on a bien une SN1 : en dessinant cette courbe au tableau (pour le montage cinétique)



I-1 : Profil de l'énergie potentielle E_p en fonction des coordonnées de r

Influence du solvant (polaire) : Les produits de l'étape cinétiquement déterminante sont ionique (carbocation+ anion), ils sont d'autant mieux stabilisé que le solvant est polaire. D'après le postulat de Hammond, il stabilise aussi l'état de transition (ET1) et baisse l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante.

Pour une réaction se déroulant selon un mécanisme SN1, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante est plus basse dans un solvant polaire protique, la réaction est donc accélérée

Remarque : On exerce un contrôle cinétique mais aucun changement au niveau thermodynamique

donc l'énergie des réactifs et des produits de la réaction bilan seront toujours au même niveau

Remarque : Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme SN1, en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C—X et faciliter sa rupture, ce qui favorise la formation du carbocation

III.1.4.2 DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION. LOI D'ARRHÉNIUS

$$\text{la loi d'Arrhénius : } k = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

Une constante de vitesse de réaction obéit à la loi empirique d'Arrhénius :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Les courbes $\ln(k) = f(1/T)$ sont présentées pour les deux mélanges A et B sur le graphique III.1-4. Les pentes de ces courbes ($-E_a/R$) permettent de déterminer l'énergie d'activation pour les deux mélanges :

- mélange A : $E_a = 111 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- mélange B : $E_a = 126 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'énergie d'activation de la réaction en milieu polaire est plus petite ; la réaction est donc accélérée en milieu polaire.

