

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**ETUDE CINETIQUE
D'IODATION DE L'ACETONE
EN MILIEU ACIDO-BASIQUE**

Proposé par :

VANTCHOURINE

Etudié par :

SOLOFONIAINA Claude H.

Dirigé par :

VANTCHOURINE



PROMOTION: Janvier 84

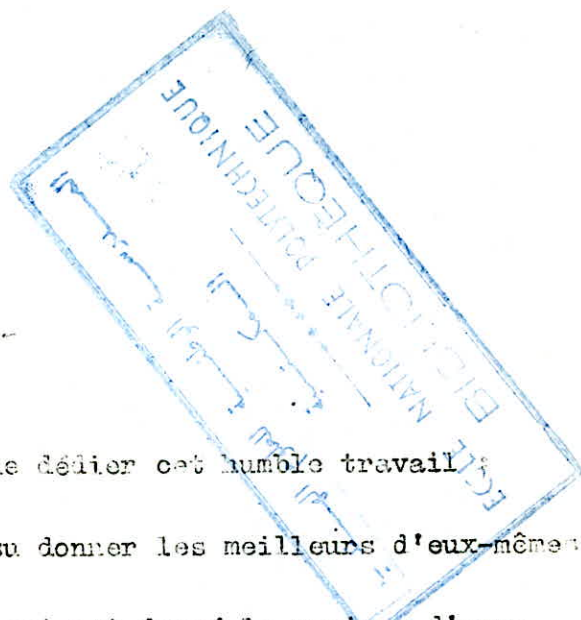
--oo D E D I C A C I O O--

Il m'est difficile d'oublier de dédier cet humble travail :

- à mes parents qui ont su donner les meilleurs d'eux-mêmes
- à mes frères et soeurs qui ont donné le maximum d'eux-mêmes pour des encouragements incessants.
- à mes cousins et cousines qui ont su garder saine la liaison familiale.
- à mes neveux et nièces qui s'interrogent sur leur avenir.
- à mes camarades de classe qui sont toujours compagnons de travail.
- à tous mes enseignants qui ont su donner les nécessaires.
- à tous ceux qui me sont chers.
- et à tous ceux qui se donneront la peine de me lire.

Qu'ils trouvent, à travers ces quelques lignes griffonnées, l'expression de ma profonde sympathie.

SOLOFONIANA Claude H.



- A V A N T - P R O P O S -

Entrant dans le cadre du Projet de Fin d'Etudes en vue d'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique, le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale du Département Génie Chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de M. VANTCHOURINE, Professeur à la même école.

Le Génie Chimique est la branche des Sciences Physiques qui consiste à étudier, à concevoir, à calculer les méthodes et techniques qui régissent les transformations physico-chimiques de la matière et à faire construire et faire fonctionner l'appareillage dans lequel s'effectuent les mêmes transformations à l'échelle industrielle.

Il a essentiellement pour objet l'étude de la théorie des processus fondamentaux de la technologie chimique qui sont appelés opérations unitaires qui, elles-mêmes, se subdivisent en trois grandes parties suivantes:

- opérations dynamiques
- opérations unitaires de transfert de chaleur
- opérations unitaires de transfert de matière.

- MEMBRES DU JURY -

Présidente : M^{lle} K. Alia , Maître de Conférences, Chef du
Département Génie Chimique à l'E.N.P.A .

M^{me} Derriche , Maître Assistante , Adjointe au
Chef du Département des Sciences Fondamentales à
l'E.N.P.A .

M^{me} Haddoum , Maître Assistante à l'E.N.P.A .

M^{me} Mohellebi, Maître Assistante à l'E.N.P.A .

M. Vantchourine , Professeur à l'E.N.P.A .

- R E M E R C I E M E N T S -

Au terme de ce travail, je ne saurais exposer les résultats sans exprimer mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus sincère à Monsieur VANTCHOURINE, Professeur à l'E.N.P.A pour des conseils qu'il m'a prodigués et pour des riches et laborieuses discussions que nous avons entretenues ensemble.

Que M^{lle} K. Alia qui a accepté de présider ce Jury, reçoive mes remerciements les plus anticipés.

Qu'il me soit permis de remercier M^{me} Derriche qui nous a donné les matériels nécessaires pour le bon déroulement des expériences et pour l'intérêt qu'elle nous a montré sur ce sujet et qui m'a fait plaisir de se faire partie des membres de mon Jury.

Qu'il me soit également permis de remercier M^{me} Haddoun et M^{me} Mohellebi d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon Jury. Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail; en particulier Mr RAKOTOMANANA Juditch, trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance.

- S O M M A I R E -

P a g e s

Résumé	01
I Introduction	02
II Etude théorique	05
II.1 Généralités	05
II.1.1 Thermodynamique	05
II.1.2 Différentes parties de l'étude cinétique	05
II.1.2.1 Mode d'activation	06
II.1.2.2 Nature des formes actives intermédiaires	06
II.1.2.3 Cinétique formelle	06
II.1.2.4 Mécanisme réactionnel	07
II.2 Cinétique en phase liquide homogène	07
II.2.1 Loi de vitesse réactionnelle	07
II.2.2 Méthodes de détermination des ordres de réaction	08
II.2.2.1 Méthodes par intégration	08
II.2.2.2 Méthode différentielle de Van't Hoff	09
II.2.2.3 Méthodes basées sur la dégénérescence	09
II.2.3 Différentes variables pouvant influencer sur k	10
II.2.3.1 Effets de sels	10
II.2.3.2 Effets du solvant	11
II.2.4 Cinétique catalytique	12
II.2.5 Grandeurs thermodynamiques d'activation	13
II.2.5.1 Détermination de l'énergie d'activation	13
II.2.5.2 Détermination de G^{\ddagger} , H^{\ddagger} , S^{\ddagger}	14
II.3 Mécanismes réactionnels	15
II.3.a En milieu acide	16
II.3.b En milieu basique	17
III Etude expérimentale	19
III.1 Méthodes expérimentales de mesure des vitesses de réaction	19
III.1.1 Méthodes chimiques	19
III.1.2 Méthodes physiques	19
III.1.3 Méthode utilisée: Iodométrie	19

III.2 Réalisation des expériences	20
III.2.1 Appareillage utilisé	20
III.2.2 Produits chimiques utilisés	20
III.2.3 Préparation des solutions pour la mise en expérience	22
III.2.4 Mode opératoire	22
III.3 Résultats expérimentaux	23
III.3.A En milieu acide	24
III.3.A.1 Loi de vitesse réactionnelle	24
III.3.A.2 Energie d'activation	31
III.3.A.3 Influence de la température	31
III.3.A.4 Détermination de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger	37
III.3.B En milieu basique	40
III.3.B.1 Loi de vitesse réactionnelle	40
III.3.B.1.1 Ordre de la réaction	40
III.3.B.1.2 Constante de vitesse k	47
III.3.B.2 Energie d'activation	54
III.3.B.3 Influence de la température	54
III.3.B.4 Détermination de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger	54
III.4 Estimation d'erreurs sur la détermination de k ..	59
III.5 Interprétations des résultats et mécanismes réactionnels	64
III.5.1 En milieu acide : réaction autocata- lytique	64
III.5.2 En milieu basique	65
III.6 Etude comparative de l'activité catalytique dans les deux milieux	67
IV Conclusion	69
Propositions éventuelles.....	71
Références bibliographiques	
Annexe ₁	
Annexe ₂	

- CLASSIFICATION DES TABLEAUX -

Pages

Table .	Produits chimiques utilisés	20
A. EN MILIEU ACIDE.		
Tab: A _I	Variation de x à 26°C	25
Tab: A _{II}	Variation de x à 30°C	26
Tab: A _{III}	Variation de x à 35°C	27
Tab: A _{IV}	Variation de x à 39°C	28
Tab: A _V	Variation de x à 44,5°C	29
Tab: A _{VI}	Détermination de l'énergie d'activation	32
Tab: A _{VII}	Détermination d'enthalpie d'activation	38
Tab: A _{III}	Détermination d'enthalpie libre d'activation et d'entropie d'activation	39
Tab: A _{IX}	Etat d'équilibre réactionnel	66
B. EN MILIEU BASIQUE.		
Tab: B _I	Détermination de l'ordre partiel n_1 par rapport à l'acétone à 35°C	41
Tab: B _{III}	Détermination de l'ordre partiel initial par rapport à l'acétone, n_{10} à 35°C	43
Tab: B _{II}	Détermination de l'ordre partiel n_2 par rapport à la base à 35°C	44
Tab: B _{IV}	Détermination de l'ordre partiel initial par rapport à la base, n_{20} , à 35°C	46
Tab: B _V	Variation de x à 26°C	48
Tab: B _{VI}	Variation de x à 30°C	49
Tab: B _{VII}	Variation de x à 35°C	50
Tab: B _{III}	Variation de x à 40°C	51
Tab: B _{IX}	Variation de x à 45°C	52
Tab: B _X	Détermination de l'énergie d'activation	55
Tab: B _{XI}	Détermination d'enthalpie d'activation	60
Tab: B _{XII}	Détermination de l'énergie libre d'activation et d'entropie d'activation	61
<u>Calcul d'erreurs sur l'évaluation de k.</u>		
Tab: A _X	En milieu acide	62
Tab: B _{XIII}	milieu basique	62

- CLASSIFICATION DES FIGURES -

	Pages
Fig: n°1	Influence de la force ionique sur k11
Fig: n°2	Influence du pH sur k en cinétique catalytique13
Fig: n°3	Appareillage utilisé21
	A . EN MILIEU ACIDE .
Fig: n°4	Influence de la température:loi de vitesse réactionnelle avant établissement de l'équilibre30
Fig: n°5	Influence de la température sur k Détermination de l'énergie d'activation33
Fig: n°6	Variation de la concentration instantanée de l'acétone.Influence de la température34
Fig: n°7	Loi de vitesse réactionnelle avec état d'équili- bre réactionnel35
Fig: n°8	Influence de la température sur k36
	B . EN MILIEU BASIQUE .
Fig: n°9	Détermination de l'ordre partiel n_1 par rapport à l'acétone à 35°C.Méthode des concentrations initiales partielles constantes42
Fig: n°10	Détermination de l'ordre partiel n_2 par rapport à la base à 35°C.Méthode des concentrations initiales partielles constantes45
Fig: n°11	Vérification de la loi de vitesse réactionnelle53
Fig: n°12	Influence de la température sur k Détermination de l'énergie d'activation56
Fig: n°13	Variation de la concentration instantanée de l'acétone.Influence de la température57
Fig: n°14	Influence de la température sur k58

oooo NOTATIONS UTILISEES oooo

- a : concentration initiale de l'acétone
 a' : concentration initiale de l'acide (HCl)
 a_i : activité du composé i
 A : facteur préexponentiel d'Arrhénius
 b : concentration initiale de la base (NaOH)
 C_i : concentration molaire du composé i
 d_{AB} : rayon du complexe activé assimilé à une sphère
 ΔG : variation d'énergie libre
 ΔG^\ddagger : énergie libre d'activation
 ΔH : variation d'enthalpie
 ΔH^\ddagger : enthalpie d'activation
 ΔS : variation d'entropie
 ΔS^\ddagger : entropie d'activation
 e : charge élémentaire de l'électron = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
 ϵ_0 : permittivité du vide
 ϵ_r : constante diélectrique
 h : constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s
 I : force ionique
 k : constante de vitesse de réaction catalysée
 k_0 : constante de vitesse de réaction non catalysée
 k_B : constante de Boltzmann = $R/N = 1,38 \cdot 10^{-6}$ erg.molécule $^{-1}$.K $^{-1}$
 k_{rel} : constante de vitesse relative à une solution infiniment diluée
 K_e : produit ionique de l'eau
 K_0 : constante d'équilibre entre les niveaux d'énergie correspondant à l'état initial et l'état final.
 K : constante d'équilibre relative aux concentrations entre les substances initiales et le complexe activé.
 M : $k_B/h = 2,083 \cdot 10^{10}$ molécule $^{-1}$ K $^{-1}$ s $^{-1}$
 n : ordre global de la réaction
 n_i : ordre partiel par rapport au réactif i
 N : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ molécule
 N_i : nombre de mole du constituant i
 N_{oi} : normalité de la solution i

- r : vitesse réactionnelle
 r_0 : vitesse initiale
 R : constante des gaz parfaits = 1,987 cal mole⁻¹ K⁻¹
 t : temps
 T : température absolue
 V : volume de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage de chaque prise d'essai du mélange réactionnel
 V_i : volume de la solution i
 x : quantité de l'acétone transformée au cours de la réaction
 x_e : quantité de l'acétone transformée en équilibre réactionnel
 Z_i : valeur algébrique de la charge d'ion i
 $()$: numérotation des références bibliographiques
 $()_0$: numérotation des relations citées.
 E_a : énergie d'activation

N.B : Les unités de ces variables sont données dans la partie concernée .

R E S U M E

R é s u m é

Dans le domaine de températures allant de 26 à 45°C, l'évolution de la réaction d'iodation de l'acétone en milieu acido-basique a été suivie pour des concentrations $[H^+] = 0,1 \text{ mole.l}^{-1}$ et $[OH^-] = 5.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$. On a déterminé la loi de vitesse réactionnelle, les valeurs de l'énergie d'activation, de l'enthalpie libre d'activation, de l'enthalpie et de l'entropie d'activation. L'établissement du mécanisme compétible avec les résultats expérimentaux montre que la formation de l'iodacétone, produit désiré, se fait par l'intermédiaire de l'alcool α -méthylvinyle en milieu acide et de l'ion énolate en milieu basique.

S u m m a r y

The evolution of the reaction of acetone with iodine in acidic and alkaline medium has been followed for concentrations of $[H^+] = 0,1 \text{ mole.l}^{-1}$ and $[OH^-] = 5.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ in the interval of temperatures ranging from 26 to 45°C. The rate of reaction and values of energy of activation, free energy of activation, enthalpy and entropy of activation have been determined. The mechanism of reaction that has been established in accordance with the experimental results shows that the formation of the desired product, iodo-acetone, is done through α -methylvinyl alcohol in acidic medium and through the enolate ion in alkaline medium.

I INTRODUCTION

I.1 FONDEMENTS DE LA CINÉTIQUE

En 1777, c'est par ses travaux sur la corrosion des métaux par les acides que Wenzel a eu l'idée d'une relation entre le poids qu'il s'en dissolvait par unité de temps et la concentration de l'acide. Mais il faut attendre jusqu'en 1850 pour que Wilhemy mette en évidence, dans l'inversion du sucre de canne par les acides, la proportionnalité des vitesses de réaction et des concentrations des réactifs. Il en donne une vérification expérimentale en même temps que l'indication du rôle important joué par la température. De cette constatation date le premier fait cinétique expérimental.

En 1862, Berthelot et Péan de Saint-Gilles, lors de leurs recherches sur l'estérification, retrouvent la proportionnalité de la vitesse aux concentrations de l'alcool et de l'acide. Avec Van't Hoff, en 1884, ces doctrines atteignent leur point culminant dans son ouvrage classique: "Etude de dynamique chimique." Ses travaux expérimentaux et ceux qu'il suscite conduisent cependant peu à peu à une retouche profonde de ses idées premières parce que l'expérience n'en vérifie pas toutes les conséquences et que le développement de la connaissance des molécules et des atomes suscite l'idée de mécanismes incompatibles avec la simple idée de choc. (1) et (4).

I.2 OBJETS DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

La cinétique chimique est l'introduction du facteur temps dans la chimie. En effet, elle constitue l'une des branches de la chimie qui traite des vitesses de réaction.

Le facteur "vitesse" échappe à la thermodynamique qui, celle-ci s'était développée bien avant la cinétique chimique, nous indique si une réaction peut ou non se produire dans telles ou telles conditions de température et de pression. C'est une lacune que se propose de combler la cinétique chimique qui s'intéresse donc tout d'abord à la vitesse des transformations chimiques et qui étudie systématiquement les différents facteurs qui influent sur cette vitesse. Mais la loi de vitesse d'une réaction est une conséquence de son mécanisme. Il en résulte que l'étude de la vitesse est, en fait, intimement liée à l'analyse du mécanisme réactionnel, de sorte

que la cinétique chimique désigne la discipline physico-chimique moderne qui étudie à la fois, la vitesse et le mécanisme des réactions chimiques.

L'enjeu est considérable car la cinétique chimique affirme son importance de deux points de vue:

-sur le plan de la connaissance pure, l'élucidation du mécanisme des réactions chimiques constitue un des objectifs essentiels de la physico-chimie contemporaine.

-sur le plan pratique de la cinétique, l'étude de la vitesse et du mécanisme des réactions chimiques fournit des données fondamentales dans le domaine industriel, pour la préparation des produits chimiques qui dépend non seulement des rendements au sens de la chimie organique, mais aussi des rendements en fonction du temps. En effet, pour concevoir et calculer une installation industrielle, on a intérêt à connaître le mécanisme de la réaction à exploiter, sinon on peut avoir de grosses surprises en passant du stade du laboratoire à l'échelle industrielle.

C'est effectivement dans le souci de pouvoir exploiter industriellement l'halogénéation de l'acétone que notre travail s'est assigné.

Pour cela, nous allons suivre la réaction d'iodation de l'acétone en milieu acido-basique dont le produit désiré appartient à la famille des pesticides. Un pesticide est un produit chimique utilisé comme insecticide, fongicide et herbicide selon sa fonction pour:

- 1)- lutter contre les vecteurs des maladies humaines et animales à l'exclusion des médicaments.
- 2)- protéger les matériaux et produits stockés ou mis en œuvre
- 3)- lutter contre les ennemis des plantes et des récoltes.

Compte tenu de l'augmentation sans cesse du coût de la main d'œuvre, rendant ainsi prohibitif le désherbage manuel ou mécanique de la plupart des cultures, notre attention s'est surtout attirée par ce dernier cas : herbicide. La lutte contre les mauvaises herbes au moyen des produits herbicides est une technique relativement récente. L'utilisation raisonnée des substances herbicides contribue à l'obtention d'une production agricole plus abondante et de meilleure qualité.

Le développement de l'industrie de pesticides a été spectaculaire pour atteindre le chiffre de 1,2 milliard de dollars, soit 1,9 milliard à la consommation, aux Etats-Unis en 1969 et dont le marché a mis 65 % d'herbicides, soit 55000 tonnes de production. (2), (7), (8), (14), (17), (21), (22) et (24) .

II ETUDE THEORIQUE

II.1 GENERALITES

II.1.1 Thermodynamique

C'est l'étude des échanges énergétiques au sein d'un système réactionnel, permettant de prévoir si une réaction peut se faire ou non. En fait, la variation d'énergie libre nous renseigne sur la position d'équilibre entre les niveaux énergétiques correspondant à l'état initial et l'état final:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT \ln K_0 \quad (1)_0$$

-Si $\Delta G < 0$, $K_0 > 1$: la réaction est exothermique et peut se faire thermodynamiquement.

-Si $\Delta G = 0$, $K_0 = 1$: il y a équilibre réactionnel.

-Si $\Delta G > 0$, $K_0 < 1$: la réaction est endothermique et n'est pas possible dans le sens direct voulu.

Si la thermodynamique peut prévoir les phénomènes sans que l'on ait besoin de connaître les modalités des transformations qui se produisent au cours de la réaction, la cinétique chimique arrive au bon moment pour la compléter. (12) et (25)

II.1.2 Différentes parties de l'étude cinétique.

Il existe deux grandes catégories de réactions, de propriétés et de complexités différentes: systèmes homogènes et hétérogènes.

Chacune de ces catégories peut encore se subdiviser en groupes multiples suivant l'état physique sous lequel les réactifs se présentent

-Un système est dit homogène quand il ne comporte qu'une seule phase pendant toute la durée de son évolution. Nous aurons des systèmes réactionnels homogènes liquides ou gazeux.

-Un système est dit par contre hétérogène quand les participants appartiennent à des phases différentes et dans lequel il existe une différence de composition entre les diverses parties du système réactionnel.

Nous nous intéressons au système réactionnel homogène en phase liquide. Cette étude cinétique comprend généralement:

-mode d'activation

-nature des formes actives intermédiaires

-cinétique formelle

-mécanisme réactionnel. (4)et(24).

II.1.2.1 Mode d'activation

Pour réaliser une réaction chimique à une vitesse convenable, on dispose de divers moyens d'activation:

-Activation thermique:une simple élévation de température augmente généralement la vitesse d'une réaction

-Activation par un catalyseur:un catalyseur est une substance qui,ajoutée en petite quantité au système réactionnel,augmente la vitesse de réaction et se retrouve en principe inchangée à l'issue de la réaction.

-Activation par un inducteur:un inducteur est une substance qui, ajoutée en petite quantité au système réactif, augmente la vitesse, mais contrairement à un catalyseur, elle est consommée par le processus même qui est la cause de son effet accélérateur.

-Activation photochimique:certaines réactions chimiques sont accélérées ou provoquées même parfois par l'action de radiations lumineuses de longueurs d'ondes convenables.

-Activation électrique:l'énergie électrique peut également permettre l'activation de réactions par son passage dans les liquides ionisés. (24)

II.1.2.2 Nature des formes actives intermédiaires.

La commutation des liaisons peut s'opérer suivant des modes très différents d'une réaction à une autre.

-Réactions moléculaires:certaines transformations chimiques de molécules se produisent sans qu'il apparaisse transitoirement de valences libres ou de charges électriques.

-Réactions atomiques ou radicalaires:ce type de transformations fait intervenir intermédiairement des atomes ou radicaux libres.

-Réactions ioniques ou polaires:c'est un type de réactions qui implique l'intervention d'ions ou de molécules polaires.Les principales formes actives intermédiaires ioniques sont les carbocations et les carbanions. (24)

II.1.2.3 Cinétique formelle

La cinétique formelle situe le noyau de problématique de la cinétique. En effet,pour aborder l'étude du mécanisme d'une réaction,il faut partir nécessairement de la connaissance de son ordre ou de la loi

de vitesse. Or, à un ordre donné, le calcul permet de faire correspondre un certain nombre de caractéristiques quantitatives propres à ce type de réaction. Inversement, si une réaction possède ces caractéristiques, nous en déduirons qu'elle correspond à l'ordre auquel elles sont attachées. Ces caractéristiques constituent la cinétique formelle qui se définit comme l'ensemble des développements nécessairement mathématiques des relations entre ordre (partiel ou global) et vitesse.

II.1.2.4 Mécanisme réactionnel

La considération de la suite des étapes par lesquelles le système réactionnel s'achemine de l'état initial vers l'état final et des composés intermédiaires qui peuvent éventuellement se former est à l'appui de l'interprétation de la vitesse réactionnelle. Le mécanisme d'une réaction décrit, dans le détail, le chemin que suit la réaction. Sa connaissance peut aider à choisir les conditions adéquates pour amener une réaction thermodynamiquement possible à évoluer vers les produits souhaités. Le mécanisme adopté pour une réaction donnée est celui qui, en accord avec les résultats expérimentaux, subsiste, alors que toute autre solution a été éliminée et qui n'est pas en contradiction avec aucun fait expérimental. (4) et (21)

II.2 CINÉTIQUE EN PHASE LIQUIDE HOMOGÈNE .

Les réactions en phase liquide sont nombreuses; il nous faudra avant tout définir la vitesse réactionnelle, l'iodation de l'acétone en milieu acido-basique en est un exemple.

II.2.1 Loi de vitesse réactionnelle

La vitesse d'une réaction à température donnée, mesure la disparition de la quantité réagissante ou la formation du produit par unité de temps et de volume. Elle ne dépend que de la concentration des différentes substances qui l'influencent.

Soit une réaction hypothétique suivante:



L'expression de la vitesse d'une telle réaction est donnée par:

$$r = -\frac{dN_A}{aVdt} = -\frac{dN_B}{bVdt} = +\frac{dN_P}{pVdt} \quad (2)_0$$

-Lorsque V reste constant au cours de la transformation, nous avons:

$N_A/V = C_A$; $N_B/V = C_B$, $N_P/V = C_P$ et la relation (2)₀ devient

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_P}{dt} \quad (3)_0$$

-Si par contre V varie au cours de la réaction, nous avons :

$$r = \frac{d(N_A/V)}{dt} = -\frac{dN_A}{Vdt} + \frac{N_A}{V^2} \frac{dV}{dt}$$

Soit :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} + \frac{C_A}{V} \frac{d \ln V}{dt} \quad (4)_0$$

expression dans laquelle :

$-\frac{dC_A}{dt}$ représente l'effet de la transformation chimique de A et $\frac{C_A}{V} \frac{d \ln V}{dt}$ provient de l'effet volumétrique dont elle s'accompagne.

Cette même vitesse peut être exprimée par :

$$r = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \quad (5)_0$$

Ainsi, mesurer la vitesse d'une réaction donnée signifie déterminer n_1 , n_2 et k ; $n = n_1 + n_2$ étant l'ordre global de la réaction. Dans la majorité des cas, leur détermination fait l'objet des études empruntant des méthodes expérimentales. (19) et (23)

II.2.2 Méthodes de détermination des ordres de réactions .

Comme l'ordre d'une réaction est une conception d'origine purement expérimentale, le problème se pose en fait en sens inverse. Connaissant à chaque instant la vitesse avec laquelle se déroule une transformation et la valeur des concentrations de ses réactifs, on en déduit l'ordre de la réaction. Deux méthodes générales permettent d'y arriver :

-Méthode de détermination de l'ordre par intégration :

Elle consiste à envisager les diverses expressions des variations de concentrations d'un réactif ou d'un produit sous leur forme intégrée en fonction du temps et à regarder laquelle correspond le mieux aux variations observées. (24)

-Méthode différentielle de détermination de l'ordre :

Elle consiste à garder l'expression elle-même de la vitesse sous sa forme différentielle. (25)

II.2.2.1 Méthodes de détermination de l'ordre par intégration

a/ Variations des concentrations en fonction du temps

Cette méthode consiste à examiner les différentes lois de vitesse sous sa forme intégrée et à chercher pour une série de données expérimentales obtenues à température fixe, celle qui fournit pour la constante de vitesse k , une valeur convenable qui ne dérive pas lorsque

la valeur du temps t augmente. On cherche donc à porter en fonction de t une fonction convenable de x de façon à obtenir une droite; ce qui donnera en même temps la valeur de k . (4)

b/ Méthode des temps de demi-réaction

Par définition, le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la moitié de la transformation se soit effectuée tout en supposant que la réaction est totale. Quand l'expression de la vitesse peut se mettre sous la forme: $r = k(a-x)^n$, on peut se servir des caractéristiques simples déduites des lois intégrées de vitesse et propres à chaque ordre. (4)

II.2.2.2 Méthode différentielle de Van't Hoff . (4)

Elle consiste à porter la concentration d'un réactif en fonction du temps si l'expression de la vitesse peut s'écrire:

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (6)_0$$

Aux deux instants t_1 et t_2 , nous avons:

$$\begin{cases} r_1 = k(a-x_1)^n \\ r_2 = k(a-x_2)^n \end{cases}$$

Soit, en passant au logarithme,

$$\begin{cases} \ln r_1 = \ln k + n \ln(a-x_1) \\ \ln r_2 = \ln k + n \ln(a-x_2) \end{cases}$$

Après avoir soustrait membre à membre ces deux équations, l'ordre de la réaction n est donné par:

$$n = \frac{\ln r_2 - \ln r_1}{\ln(a-x_2) - \ln(a-x_1)} \quad (7)_0$$

II.2.2.3 Méthodes basées sur la dégénérescence de l'ordre

a/ Méthode d'isolement d'Ostwald

Si la vitesse de la réaction s'exprime par: $r = k [A]^{n_1} [B]^{n_2}$ (8)₀, l'ordre partiel par rapport à un réactif quelconque peut être obtenu en utilisant un large excès de l'autre réactif. Dans ce cas, la concentration du réactif en excès peut être considérée comme constante pendant toute la durée de la réaction et l'équation de vitesse se ramène à: $r = k' [A]^{n_1}$, B étant en excès. (9)₀

La même opération peut se faire pour déterminer n_2 en versant A en excès.

b/ Méthode des concentrations initiales partielles constantes

Dans l'hypothèse où la vitesse réactionnelle est toujours donnée par

la relation (8)₀, plaçons-nous dans les conditions de deux concentrations initiales différentes a_0 et a'_0 de A et la même concentration initiale b_0 de B, nous avons :

$$\begin{cases} r = k(a_0 - x)^{n_1} (b_0 - x)^{n_2} \\ r' = k(a'_0 - x)^{n_1} (b_0 - x)^{n_2} \end{cases}$$

les vitesses aux deux instants donnés où les concentrations de A sont les mêmes, seront :

$$\begin{cases} r_j = k(a_0 - x_j)^{n_1} (b_0 - x_j)^{n_2} \\ r'_j = k(a'_0 - x_j)^{n_1} (b_0 - x_j)^{n_2} \end{cases}$$

Après avoir divisé membre à membre ces deux équations et passé au logarithme, l'ordre partiel par rapport à A est donné par :

$$n_1 = \frac{\ln r_j - \ln r'_j}{\ln(a_0 - x_j) - \ln(a'_0 - x_j)} \quad (10)_0$$

Pour déterminer n_2 , on part de deux concentrations initiales différentes b_0 et b'_0 de B avec une même concentration initiale a_0 de A.

Une fois l'ordre de la réaction déterminé, toutes ces considérations aboutissent à une simple déduction de la valeur de constante de vitesse k . (11)

II.2.3 Différentes variables pouvant influencer sur k . (12)

En fait, la constante de vitesse k subit des effets particuliers liés à la plus grande densité du milieu réactionnel et donc aux interactions plus fortes entre les particules. On distingue deux principaux effets: effet de sel et celui du solvant.

II.2.3.1 Effets de sel

a/ Effet du sel primaire : il s'agit de l'influence de la force ionique du milieu.

Soit la réactions de deux ions A et B dont nous ne précisons pas le signe à dessein :



La théorie du complexe activé nous donne :

$$r = \frac{k_B T}{h} [X^*] \quad (11)_0$$

$$K^* = \frac{a_{X^*}}{a_A \cdot a_B} \quad (12)_0$$

En faisant intervenir la relation de Debye-Hückel liant la force ionique et le coefficient d'activité, on démontre que la constante de vitesse obéit à la relation suivante :

$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B (I)^{1/2} \quad (13)_0$$

Le logarithme de la constante de vitesse k variera donc linéairement avec $(I)^{1/2}$ et la pente de la droite obtenue en portant $\log k$ en fonction de $(I)^{1/2}$ dépendra du signe relatif de A et B .

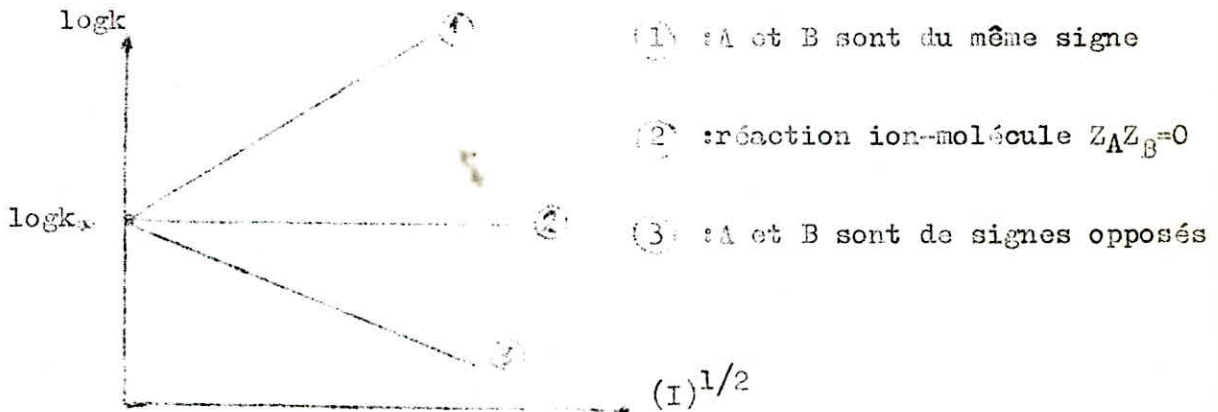


Fig : 1

b/ Effet du sel secondaire (effet de l'ion commun)

Dans ce cas, la concentration de l'un des réactifs provenant d'un électrolyte faible peut se trouver extrêmement réduite par le déplacement de l'équilibre d'ionisation en sens inverse créé par l'addition d'un sel étranger possédant un ion commun .

II.2.3.2 Effets du solvant

Le solvant peut aussi avoir une influence sur la constante k , principalement à cause de ses propriétés diélectriques.

a/ Influence de la constante diélectrique : ϵ_r

On démontre que k obéit à la relation suivante :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \cdot \frac{1}{\epsilon_r} \quad (14)_0$$

$$\text{avec } k_0 = \frac{k_B}{h} \exp(-\Delta G/RT) \quad (15)_0$$

Le logarithme de k variera donc linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique

b/ Solvatation et effet de cage

Une solvatation des réactifs peut freiner leur évolution dans le

processus réactionnel. Le solvant peut encore intervenir au moment de la décomposition du complexe ou même d'une autre particule, en emprisonnant la particule. Il se forme ainsi une "cage" dont la présence retarde la séparation des fragments, permettant ainsi à certaines réactions de se produire. Cet effet est connu sous le nom d'effet de cage.

II.2.4 Cinétique catalytique.

Comme on l'a défini précédemment (mode d'activation), un catalyseur favorise la succession des actes élémentaires de la réaction avec une énergie d'activation plus faible, sans modifier les conditions thermodynamiques de son rendement.

Un catalyseur proprement dit agit comme accélérateur de la réaction et se retrouve intact en fin de réaction; on parle alors de l'activité catalytique.

Inversement, un catalyseur peut agir en bloquant les intermédiaires; c'est le cas d'un catalyseur négatif.

Il arrive parfois que ce soient les produits de la réaction eux-mêmes qui jouent les rôles précédents; on dit que la réaction est autocatalytique.

Du point de vue formel, les problèmes posés par ce genre de réaction se résolvent par les techniques de la cinétique des réactions complexes. La catalyse acido-basique est un des aspects de la catalyse homogène.

Il s'agit du cas particulier de la catalyse par les ions H^+ et OH^- en milieu aqueux. En général, la constante globale de vitesse de telles réactions peut s'écrire :

$$k = k_0 + k_1[H^+] + k_2[OH^-] \quad (16)_0$$

Examinons le cas où k_0 est négligeable devant les autres termes quel que soit le pH, l'équation (16)₀ devient :

$$k = k_1[H^+] + k_2[OH^-] \quad (17)_0$$

En introduisant le produit ionique de l'eau $K_e = [H^+][OH^-]$, il vient

$$k = k_1[H^+] + k_2K_e/[H^+] \quad (18)_0$$

Nous pouvons voir ainsi l'influence du pH sur la constante globale de vitesse k .

a/ pH faible : on peut négliger $k_2K_e/[H^+]$ devant $k_1[H^+]$

$$k \approx k_1[H^+], \text{ soit } \log k = \log k_1 - \text{pH} \quad (19)_0$$

$\log k$ est donc une fonction linéaire décroissante du pH.

b/ pH élevé: on peut négliger $k_1 [H^+]$ devant $k_2 K_e / [H^+]$ et il vient
 $k \approx k_2 K_e / [H^+]$ soit $\log k = \log k_2 K_e + \text{pH}$ (20)_o
 $\log k$ est une fonction linéaire croissante du pH .

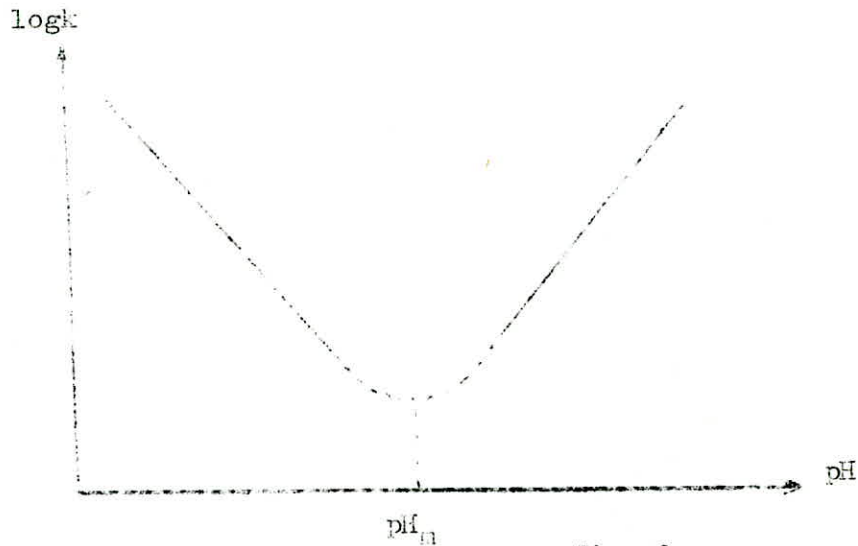


Fig. 2

En portant donc $\log k$ en fonction du pH, celle-ci présente un minimum tel que :

$$\frac{dk}{d[H^+]} = 0, \text{ soit } \text{pH}_m = -\frac{1}{2} \log(k_2 K_e / k_1) \quad (21)_o$$

Une telle théorie est généralisable aux bases et acides de Bronsted. Dans ce cas, l'expression (16)_o devient :

$$k = k_0 + k_1 [H^+] + k_2 [OH^-] + k_3 [A^-] + k_4 [B^+] \quad (22)_o$$

dans laquelle $[B^+]$ et $[A^-]$ représentent respectivement l'acide et sa base conjuguée . (4), (6), (17) et (18)

II.2.5 Grandeurs thermodynamiques d'activation

II.2.5.1 Détermination de l'énergie d'activation

La constante de vitesse est donnée par la formule empirique d'Arrhénius suivante:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (23)_o$$

E_a y représente l'énergie d'activation qu'il faut fournir aux réactifs pour que la réaction se produise: c'est l'énergie d'activation.

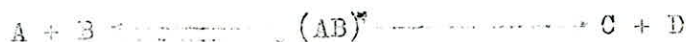
A est une constante de vitesse correspondant théoriquement à température infinie.

Soit sous sa forme logarithmique: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ (24)_o

$\ln k$ est une fonction linéaire de $1/T$ dont la pente est mesurée par $-E_a/R$; ainsi la détermination de l'énergie d'activation E_a se réduit à la mesure de la pente de la droite représentant $\ln k = f(1/T)$.

II.2.5.2 Energie libre, enthalpie et entropie d'activation

Soit une réaction hypothétique suivante:



La théorie du complexe activé postulerait qu'il se maintient un équilibre entre les réactifs à l'état normal et la formation $(AB)^{\ddagger}$ dotée de l'énergie pour se décomposer.

TYRING, promoteur de cette théorie, a établi la relation suivante reliant la constante de vitesse k et la constante d'équilibre relative aux concentrations entre les substances initiales et le complexe activé.

$$k = k_B \frac{T}{h} K^{\ddagger} \quad (25)_0$$

Or la loi d'action de masses nous donne l'expression de K^{\ddagger} telle que

$$K^{\ddagger} = \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \quad (26)_0$$

L'expression (25)₀ devient alors:

$$k = k_B \frac{T}{h} \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \quad (27)_0$$

$$\text{Soit } \Delta G^{\ddagger} = RT \ln \frac{k_B T}{h k} = RT (\ln M + \ln T/k) \quad (28)_0$$

$$\text{avec } M = k_B/h$$

Ainsi, connaissant la valeur de la constante de vitesse k à une température donnée, on en déduit celle de l'énergie libre d'activation. D'autre part, cette dernière est reliée à l'enthalpie et à l'entropie d'activation par la relation suivante:

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \quad (29)_0$$

En reportant cette expression dans la relation (27)₀, nous avons:

$$k = RT \cdot \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT) \cdot \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \quad (30)_0$$

Ainsi, ΔH^{\ddagger} et ΔS^{\ddagger} peuvent être déterminées en étudiant la variation de la vitesse avec la température.

ΔG^{\ddagger} est une quantité toujours positive ou nulle car il faut toujours fournir de l'énergie à un système pour qu'une réaction se produise. La dernière relation nous indique que la réaction est d'autant plus rapide que la valeur de ΔH^{\ddagger} est faible. Cette valeur augmente lorsque les facteurs stériques voisins du point réactionnel s'opposent à l'approche des réactifs.

Quant à celle de ΔS , elle peut être négative ou positive; dans le cas où elle est négative, l'état de transition implique une diminution des degrés de liberté du système et inversement, (5), (10), (15) et (21).

II.3 MECANISMES REACTIONNELS

Comme la plupart des réactions chimiques, la réaction que nous avons suivie met en œuvre plusieurs processus élémentaires concomitants et nous disons que le mécanisme est complexe.

Pour obtenir des lois de vitesse déduites d'un tel mécanisme réactionnel, on a souvent recours à la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein. En effet, dans toutes les réactions complexes, la mise en équation de la cinétique de réaction se compliquait rapidement et devenait vite inextricable. Bodenstein a mis sur pieds des hypothèses simplificatrices permettant d'accéder plus facilement à une représentation du phénomène. Elles reposent sur l'instabilité des produits intermédiaires qui, étant très réactifs, se désasforment très rapidement, si bien qu'à tout moment, leur concentration reste très faible ainsi que leurs variations. Faute de pouvoir les identifier expérimentalement, la considération de ces hypothèses semble se justifier. On peut alors admettre que, dès le début de la réaction, leur concentration atteint un régime stationnaire caractérisé par :

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

où $[X]$ désigne la concentration de l'un d'entre eux. C'est ainsi qu'on arrive à éliminer algébriquement les concentrations des intermédiaires dans les équations de vitesse.

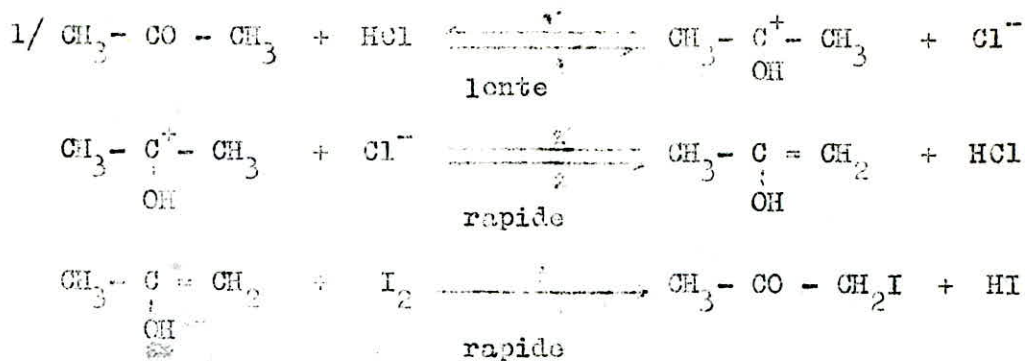
L'halogénéation de l'acétone se fait en général exclusivement par remplacement d'atomes d'hydrogène en α du groupement carbonyle.



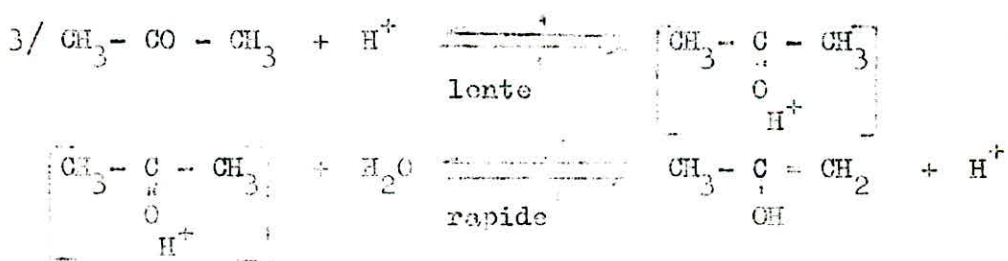
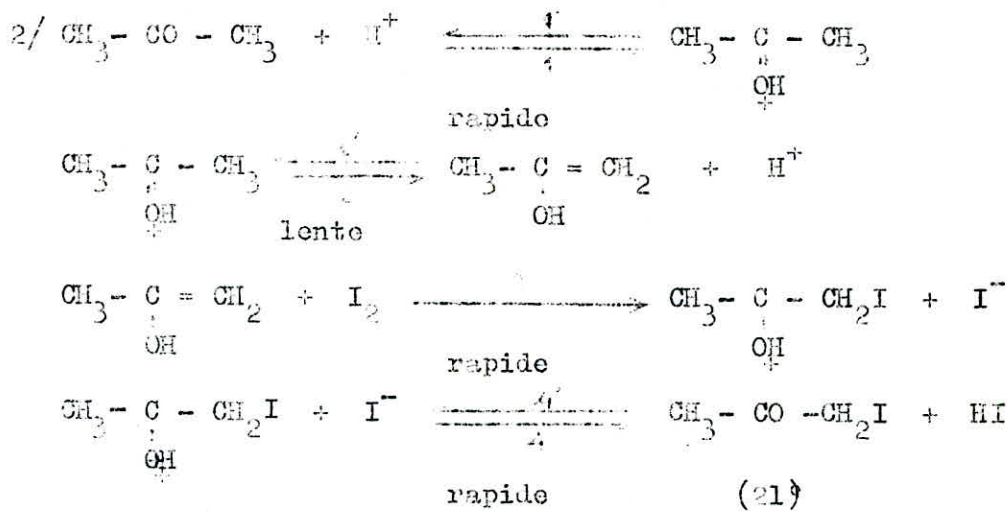
Un fait important, c'est que la vitesse de la réaction est la même quel que soit l'halogène. La vitesse de formation de l'acétone halogénée est en fait indépendante de la concentration en halogène, ce qui veut dire que l'halogène n'intervient pas dans l'étape limitante. En effet, le principe de l'étape la plus lente postulerait que c'est cette étape lente qui impose sa propre vitesse à l'ensemble; c'est

l'étape cinétiquement déterminante, (4) et (21)

a/ en milieu acide

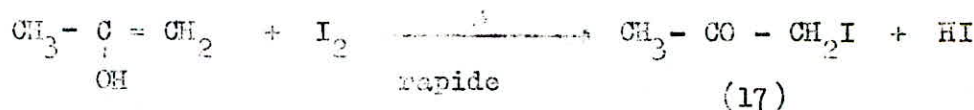


(4) L'halogène, capteur d'électrons, agit plus vite sur l'énol que sur le cation, c'est pourquoi l'énol se formera préalablement suivant la réaction 2.



Complexe C

Enol E



En vertu des hypothèses sus-citées, basées sur l'état stationnaire, on peut appliquer successivement à C et à E cette méthode.

La vitesse de formation de l'iodacétone est donnée par:

$$r = k_3 [E] [I_2] \quad (31)_0$$

Cherchons à exprimer donc la concentration de l'énol E en fonction de celles des réactifs stables:

$$\frac{d[E]}{dt} = 0 = k_2 [C] [H_2O] - k_2' [E] [H^+] - k_3 [E] [I_2]$$

$$[E] = \frac{k_2 [C] [H_2O]}{k_2' [H^+] + k_3 [I_2]} = \frac{k_{2e} [C]}{k_2' [H^+] + k_3 [I_2]}, \text{ avec } k_{2e} = k_2 [H_2O]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 = k_1 [A] [H^+] - k_1' [C] + k_2' [E] [H^+] - k_{2e} [C]$$

$$\text{d'où } [C] = \frac{k_1 [A] + k_2' [E]}{k_1' + k_{2e}} \cdot [H^+]$$

Or $k_1' \ll k_{2e}$ car, une fois formé, le complexe C se transformera rapidement en énol E en milieu aqueux suivant la réaction 2, comme si la réaction inverse 1' n'existait pas: ce qui a pour conséquence

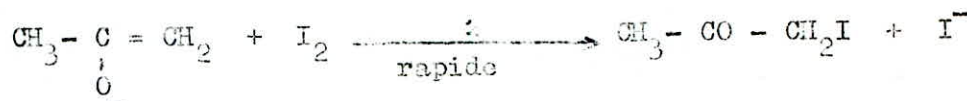
$$[C] = \frac{k_1 [A] + k_2' [E]}{k_{2e}} \cdot [H^+]$$

En reportant cette concentration du complexe C dans l'expression de celle de l'énol E, nous aboutissons à l'égalité suivante:

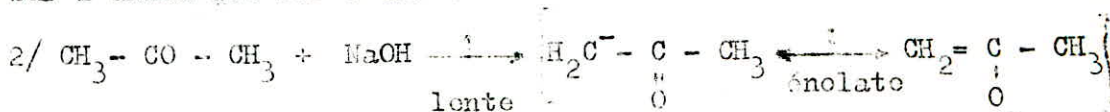
$$r = k_3 [E] [I_2] = k_1 [A] [H^+] \quad (32)_0$$

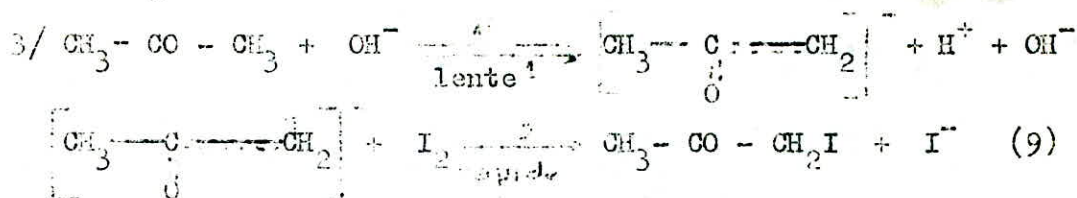
Nous voyons qu'effectivement la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration de l'iode. La réaction 1 impose sa propre vitesse à l'ensemble du processus réactionnel.

b/ En milieu basique



(4) Pour la même raison que précédemment, l'iode agit plus vite sur l'anion que sur l'énol.





En passant toujours par la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein pour les produits intermédiaires, l'expression de vitesse est donnée par :

$$r = k_1 [\text{A}] [\text{OH}^-] \quad (33)_c$$

A l'aide des données expérimentales, nous essayerons de voir celui ou ceux qui donnent du bon accord avec des suppositions faites en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

III ETUDE EXPERIMENTALE

III.1 Méthodes expérimentales de mesure des vitesses de réaction

Elles peuvent être soit des méthodes chimiques, soit des méthodes physiques. (4)

III.1.1 Méthodes chimiques en milieu liquide.

Ce sont des opérations analytiques qui consistent à placer le milieu réactionnel dans un thermostat et des échantillons sont prélevés à divers moments et analysés. Ces prélèvements n'altèrent pas les concentrations du liquide restant. (4)

III.1.2 Méthodes physiques.

Les mesures physiques sont souvent effectuées par simple lecture d'un appareil. En principe, toute propriété physique qui varie au cours de la réaction peut servir à en suivre le cours. Cependant, il y a lieu de remarquer que certaines d'entre elles peuvent donner des résultats ambigus, car leurs données sont le plus souvent des résultantes d'effets complexes et imprévus.

Au cours de notre travail, nous avons employé une méthode chimique notamment l'iodométrie consistant à doser l'iode libéré au cours de la réaction. (4)

III.1.3 Iodométrie (10)

L'analyse volumétrique par iodométrie est basée sur les faits suivants:

- l'iode libre réagit avec le thiosulfate de sodium: il y a formation d'iodure de sodium et de tétrathionate de sodium selon la réaction:



- une trace d'iode libre suffit à colorer l'amidon en bleu. L'indicateur utilisé est donc l'amidon; la coloration bleue de l'amidon due à l'iode libre disparaît dès que tout l'iode a réagi avec le thiosulfate de sodium.

- un grand nombre d'oxydants mettent en liberté l'iode d'une solution d'iodure de potassium et le dosage par le thiosulfate de sodium de l'iode libéré par la réaction permet de doser indirectement l'oxydant, (10)

Connaissant ainsi la concentration de l'iode dans l'idée de

simplicité de la réaction globale, nous pouvons suivre celle de l'acétone:



III.2 Réalisation des expériences

III.2.1 Appareillage utilisé

L'ensemble du montage expérimental est représenté par la figure n° 3. Il est essentiellement constitué d'un béc (1) contenant de l'eau de chauffage (11) et dans lequel se sont plongés le thermomètre (2), la résistance chauffante (8), l'agitateur (9) et l'erlenmeyer (10) contenant le mélange réactionnel. La température voulue se règle en jouant sur le potentiomètre (7).

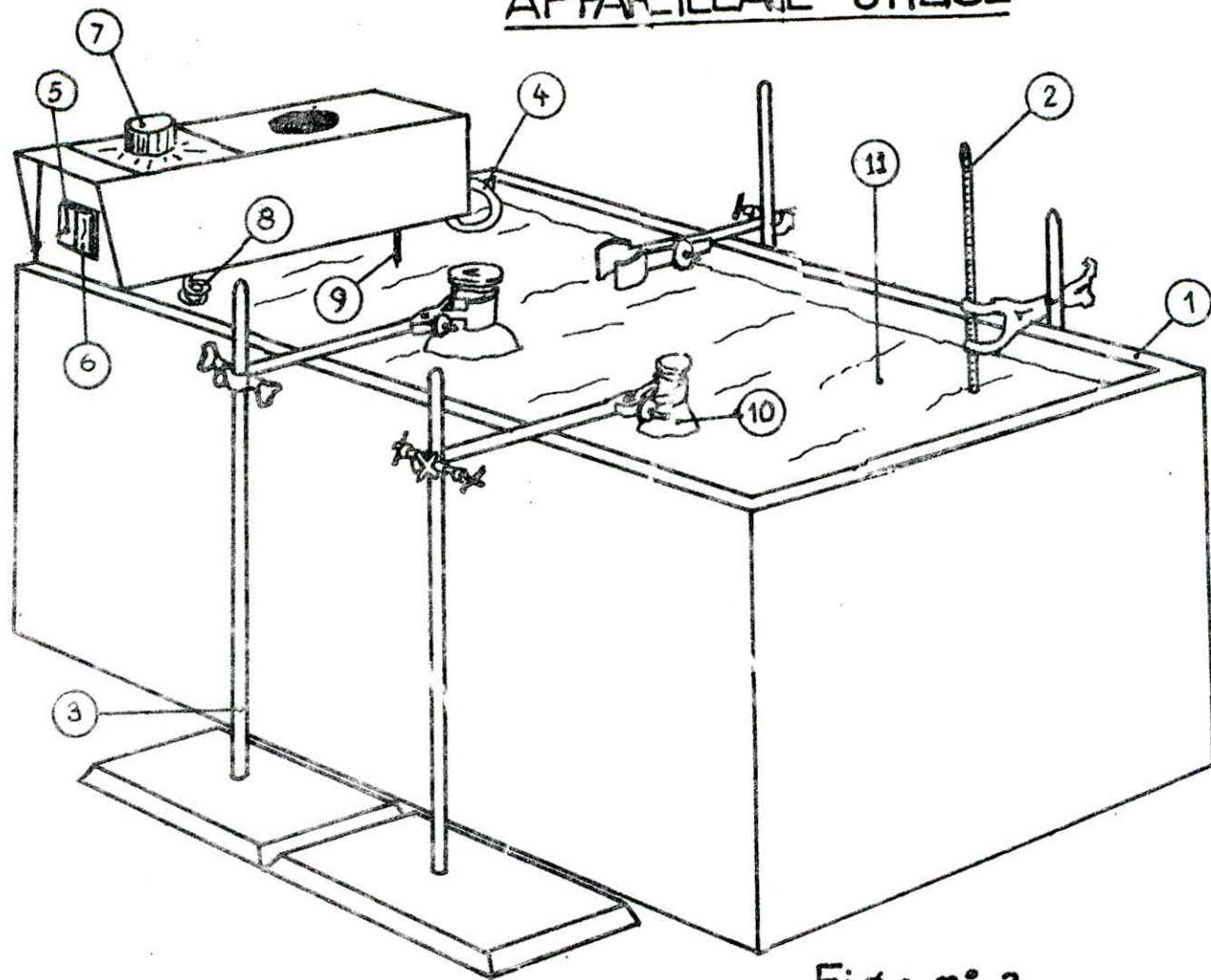
III.2.2 Produits chimiques utilisés.

Ils sont donnés par le tableau n°1 avec leurs constantes physico-chimiques.

Tableau n°1 : Produits chimiques utilisés. (14)

Produits chimiques	Formule chimique	Masse molaire, g.	Densité (d)	Point d'ébullition (E), °C	Point de fusion (F), °C
Acétone	CH_3COCH_3	58,00	0,792	56	-95
Acide chlorhydrique conc	HCl_{con} (37%)	36,50	1,19	-84	-111
Amidon (poudre)	--	--	--	--	--
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$ (poudre)	84,00	--	--	--
Iode (0,1 N)	I_2	253,86	4,95	184	114
Iodure de potassium	KI cristallisé	166,00	--	--	--
Soude	$NaOH$ (pastille)	40,00	--	--	--
Thiosulfate de sodium, cr	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ cristallisé	248,00	--	--	--

APPAREILLAGE UTILISE



- ① Bac
- ② Thermomètre
- ③ Statif
- ④ Prise de courant
- ⑤ Interrupteur
- ⑥ Témoin
- ⑦ Réglage de température
- ⑧ Résistance chauffante
- ⑨ Agitateur
- ⑩ Erlenmeyer contenant le mélange réactionnel
- ⑪ Bain

Fig: n° 3

III.2.3 Préparation des solutions pour la mise en expérience.

- Concentration de l'acétone.

Mettre dans un flacon avec son bouchon bien bouché un volume connu d'eau distillée. Peser le tout; y verser ensuite un volume bien déterminé de l'acétone dont on veut connaître le poids afin de déterminer sa concentration dans le mélange réactionnel. Reposer soigneusement le tout.

- Solution d'acide chlorhydrique.

Après avoir calculé la normalité de l'acide chlorhydrique concentré (37%), de densité 1,19, procéder par dilution pour avoir la concentration voulue de l'acide en appliquant la relation suivante:

$$N_{01}V_1 = N_{02}V_2 \quad (34)_0$$

- Solution d'iode décimale.

Celle-ci nous est fournie dans une ampoule et il suffit de la dissoudre par litre dans une solution d'iodure de potassium à 4%, soit 12,7g d'iode pur par litre.

- Solution d'iodure de potassium à 4%.

Sachant que la masse volumique d'eau distillée est égale à l'unité, il suffit de dissoudre 4g de KI dans 96ml d'eau distillée pour avoir cette solution.

- Solutions de soude, de bicarbonate de sodium et de thiosulfate de sodium.

Selon la concentration voulue, leur préparation consiste à peser une quantité donnée qu'on dissout dans un litre de solution; on peut faire par la suite la dilution par application de la relation (34)₀ ci-dessus.

- Solution d'amidon.

Dissoudre en chauffant 1g d'amidon dans 100ml d'eau distillée environ jusqu'à l'ébullition, laisser refroidir ensuite. La solution d'amidon s'utilise fraîchement préparée et à froid.

III.2.4 Mode opératoire.

a/ En milieu acide.

Dans un erlenmeyer de 250ml, on verse 25ml de la solution décimale d'iode dans une solution de KI à 4%. On ajoute 25ml de la solution normale d'acide chlorhydrique, on complète par l'eau distillée pour que 25ml de volume soit vide et on le dépose dans le bain thermostatique.

Après avoir pesé 1,5ml d'acétone avec 20ml d'eau distillée dans un petit autre à bouchon bien rodé, on place également celui-ci dans le bain et on l'y garde pendant 15 minutes pour qu'il soit à la température du bain. On verse ensuite la solution d'acétone dans l'erlenmeyer de 250ml on rince 2 à 3 fois le flacon par l'eau distillée et on complète jusqu'à la marque, on déclenche tout de suite le chronomètre.

Des prises d'essais de 25ml sont prélevés aussitôt (2 à 3 fois) et dosés une solution centinormale de thiosulfate de sodium après avoir versé chaque fois ceux-ci dans 25ml de solution décimormale de bicarbonate de sodium. Utiliser l'amidon comme indicateur. Après 60 minutes, ces opérations peuvent être espacées de 30 mn. La solution de bicarbonate de sodium sert à ralentir, voire arrêter la réaction en consommant l'ion hydrogène qui est l'agent accélérateur.

b/ En milieu basique.

Le même mode opératoire reste valable en remplaçant l'acide chlorhydrique par la solution 0,05N de soude et le bicarbonate de sodium par des glaçons pour arrêter la réaction par refroidissement très poussé.

III.3 Résultats expérimentaux.

Nous avons cherché à suivre l'évolution de la réaction d'iodation de l'acétone, pour diverses valeurs de températures, en milieu acido-basique afin de déterminer sa vitesse (ordre de la réaction n et constante de vitesse k), de voir l'influence de la température, de vérifier expérimentalement la loi d'Arrhénius, d'évaluer les grandeurs thermodynamiques d'activation et de décrire ensuite le mécanisme intime réactionnel correspondant.

Concentrations molaires des réactifs.

- Volume du mélange réactionnel : 250ml
- Volume de prise d'essai : 25ml
- Concentration initiale de l'acétone : sachant que sa masse molaire est de 58 et que 1,5ml d'acétone pèse 1,2140g, nous en déduisons sa concentration; soit $a = 8,37 \cdot 10^{-2}$ mole/litre
- Concentration initiale de l'acide: $a' = 0,1$ mole/litre
- Concentration initiale de l'iode : $c_{I_2} = 0,02$ mole/litre
- Concentration initiale de la base $b \approx 0,005$ mole/litre

Si V_0 et V_t représentent respectivement le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à l'instant initial et au cours du temps, nécessaire au dosage de chaque prise d'essai, la quantité d'acétone transformée au cours de la réaction est donnée par x , les réactifs étant en proportions stoechiométriques et une solution normale d'iode est 0,5 molaire, telle que :

$$x = \frac{(V_0 - V_t) \cdot N_{\text{od}}}{25 \cdot 2} \quad (35)_0$$

avec N_{od} = normalité de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,01 \text{ N}$

III.3.A. EN MILIEU ACIDE

III.3.A.1 Loi de vitesse réactionnelle.

Au cours de la formation de l'iodacétone, l'acétone libérera une concentration équivalente à x d'ions H^+ , si bien que la concentration en H^+ est $a' + x$ et celle de l'acétone $a - x$, si on néglige la réaction inverse.

La relation (32)₀ devient alors :

$$r = \frac{dx}{dt} = k (a - x) (a' + x) \quad (36)_0$$

La réaction est en effet autocatalysée .

Nous avons recours à la méthode de détermination de l'ordre par intégration. Comme nous l'avons déjà énoncée précédemment, cette méthode consiste à examiner les différentes lois de vitesse sous forme intégrée et à chercher pour une série de données expérimentales obtenues à température fixe, celle qui fournit pour la constante de vitesse k , une valeur convenable qui ne dérive pas lorsque la valeur du temps t augmente. Ainsi, après intégration de la relation (36)₀, nous obtenons la relation suivante :

$$\ln \frac{a(a' + x)}{a'(a - x)} = (a + a')kt \quad (37)_0$$

En traitant nos résultats expérimentaux avec cette relation, nous avons pu constater que ceux-ci semblent correspondre le mieux aux variations observées. Nous disons alors que la réaction étudiée est d'ordre global $n = 2$ dont un par rapport à l'acétone et un par rapport à l'acide.

Ainsi, pour une température donnée, nous cherchons à porter l'expression ci-dessus en fonction du temps t . Nous avons une droite dont la pente nous fournit en même temps la valeur de la constante k .

○

Tableau A_T: 26°C

Variation de x.

$$\begin{cases} c = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ a = 0,1 \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^3 x$, mole/l	$10^3 (a-x)$ mole/l	$x_i \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)}$	$10^2 \ln x_i$	$10^2 P(x_i)$
0	21,6	0,00	8,370	1,0000	0,00	0,00
40	19,5	0,42	8,328	1,0093	0,92	0,89
110	15,5	1,22	8,248	1,0272	2,68	2,61
180	12,0	1,92	8,178	1,0431	4,22	4,14
250	8,0	2,72	8,098	1,0617	5,99	5,92
320	4,7	3,38	8,032	1,0773	7,45	7,42
390	1,9	3,94	7,976	1,0907	8,68	8,71
460	0,9	4,14	7,956	1,0956	9,13	9,18
530	0,8	4,16	7,954	1,0961	9,17	9,22
600	0,8	4,16	7,954	1,0961	9,17	9,22

○

Tableau A₁ : 30°C

Variation de x.

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ a' = 0,1 \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^3 \frac{x \cdot \text{mole}}{l}$	$10^2 (a-x)$ mole/l	$x_i \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)}$	$10^2 \ln x_i$	$10^2 P(x_i)$
0	21,0	0,00	8,370	1,0000	0,00	0,00
30	18,1	0,58	8,312	1,0128	1,27	1,23
75	13,4	1,52	8,218	1,0340	3,34	3,26
120	9,2	2,36	8,134	1,0533	5,19	5,12
165	4,9	3,22	8,048	1,0735	7,09	7,06
210	1,4	3,92	7,978	1,0903	8,64	8,67
255	0,7	4,06	7,964	1,0936	8,95	8,98
300	0,6	4,08	7,962	1,0941	9,00	9,03
345	0,6	4,08	7,962	1,0941	9,00	9,03
390	0,5	4,10	7,960	1,0946	9,04	9,08

Tableau A_{II} : 35°C

Variation de x:

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ a' = 0,1 \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^3 x$ mole/l	$10^3 (a-x)$ mole/l	$\frac{10^3 a(a'+x)}{a'(a-x)}$	$10^3 \ln x_i$	$10^3 P(x_i)$
0	20,5	0,00	8,370	10000	0,00	0,00
8	20,0	0,10	8,360	10022	0,22	0,21
25	17,8	0,54	8,316	10119	1,18	1,14
36	15,5	1,00	8,270	10222	2,22	2,13
90	7,6	2,58	8,112	10584	5,68	5,61
120	3,8	3,34	8,036	10763	7,36	7,32
145	0,9	3,92	7,978	10903	8,64	8,67
160	0,7	3,96	7,974	10912	8,73	8,75
200	0,6	3,98	7,972	10917	8,77	8,80
240	0,5	4,02	7,968	10927	8,86	8,90

Tableau A₁₇: 39°C

Variation de x.

$$\begin{cases} a = 837 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ a' = 0,1 \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^3 x, \text{mole/l}$	$10^2 (a-x)$ mole/l	$X_i = \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)}$	$10^2 \ln X_i$	$10^2 P(X_i)$
0	20,2	0,00	8,370	1,0000	0,00	0,00
15	16,6	0,72	8,298	1,0159	1,58	1,53
30	13,4	1,36	8,234	1,0303	2,99	2,91
60	5,0	3,04	8,066	1,0692	6,69	6,64
90	0,8	3,88	7,982	1,0893	8,55	8,57
120	0,6	3,92	7,978	1,0903	8,64	8,67
150	0,5	3,94	7,976	1,0907	8,68	8,71
180	0,5	3,94	7,976	1,0907	8,68	8,71
210	0,4	3,96	7,974	1,0912	8,73	8,75
240	0,4	3,96	7,974	1,0912	8,73	8,75

○

Tableau A_y: 44,5°C

Variation de x.

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ a' = 0,1 \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^3 x, \text{ mole/l}$	$10^3 (a-x)$ mole/l	$X_i = \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)}$	$10^3 \ln X_i$	$10^3 P(X_i)$
0	19,8	0,00	8,370	10000	0,00	0,00
14	15,4	0,88	8,282	10195	1,93	1,87
24	10,2	1,92	8,178	10431	4,22	4,14
40	3,1	3,34	8,036	10763	7,36	7,36
60	0,6	3,84	7,986	10883	8,46	8,48
90	0,5	3,86	7,984	10888	8,51	8,52
120	0,5	3,86	7,984	10888	8,51	8,52
150	0,4	3,88	7,982	10893	8,55	8,57
180	0,4	3,88	7,982	10893	8,55	8,57
210	0,4	3,88	7,982	10893	8,55	8,57

○

Loi de vitesse réactionnelle
 avant établissement de
 l'équilibre: Influence de
 la température

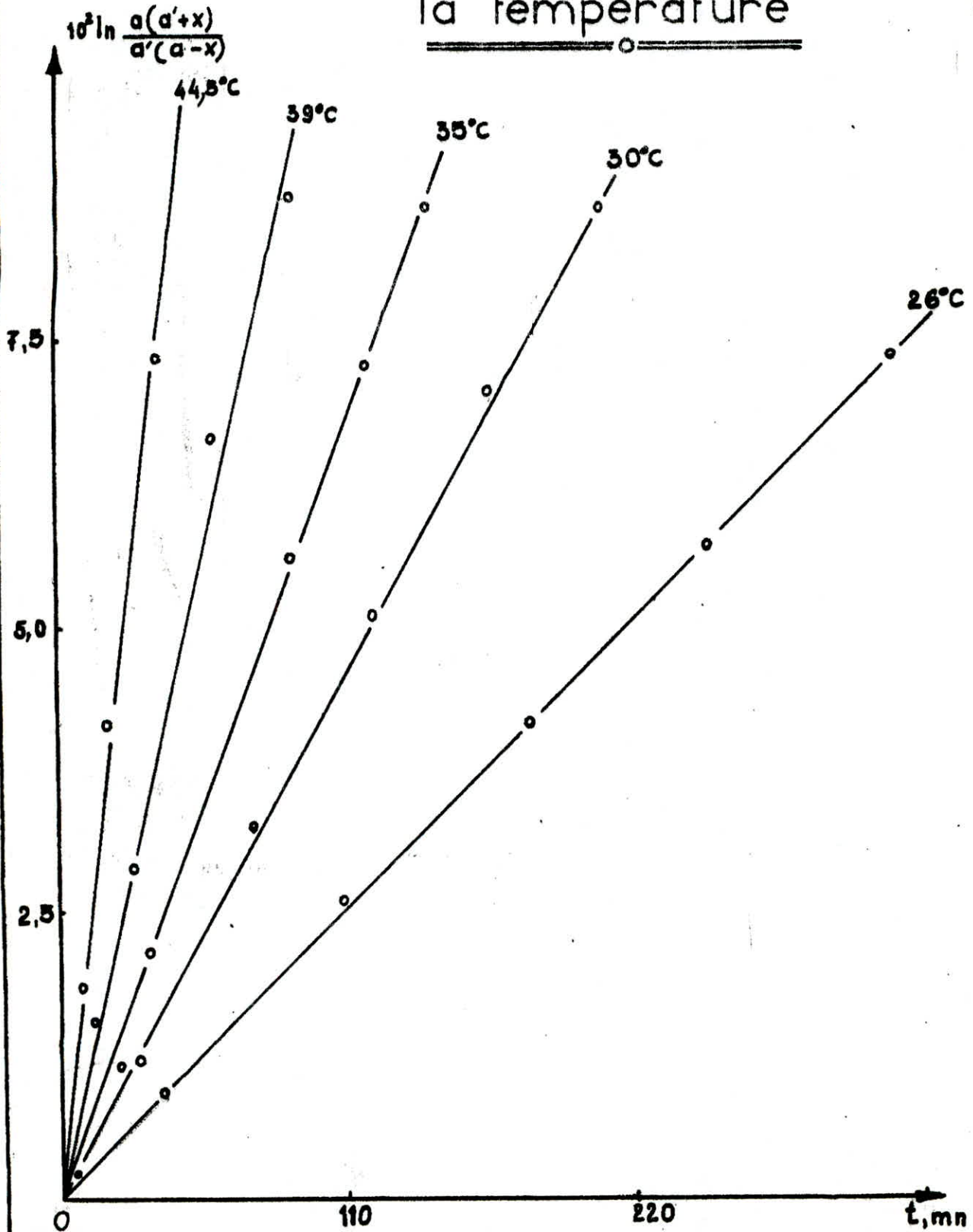


Fig: n° 4

Pour tout calcul, nous avons posé $\chi_i = \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)}$ et procédé, pour la

meilleure représentation du processus, aux approximations des moindres carrés dont le principe est donné en annexe.

Les résultats sont affichés par les tableaux A_I, A_{II}, A_{III}, A_{IV}, A_V et les graphes correspondants se sont rassemblés dans la figure n°4.

III.3 A.2 Vérification expérimentale de la loi d'Arrhénius:

Détermination de l'énergie d'activation

Il s'agit de porter en fonction de l'inverse de la température la relation (24)₀ que voici:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (24)_0$$

Si nous aurons une droite, nous disons que les données expérimentales vérifient la loi d'Arrhénius et l'énergie d'activation se déduit par la mesure de la pente de celle-ci. On peut également déterminer le facteur préexponentiel d'Arrhénius A. Les résultats de calcul sont affichés par le tableau A_{VI} et la droite est donnée par la figure n°5; ce qui nous donne:

$$E_a = 19,53 \text{ kcal/mole}$$

$$A = 2,92 \cdot 10^{11} \text{ l/mole.mn}$$

Le facteur préexponentiel d'Arrhénius A est une constante de vitesse correspondant théoriquement à température infinie qui n'a jamais été atteinte en pratique.

III.3.A.3 Influence de la température.

Pour mettre en évidence cet effet, nous avons en plus représenté la variation de la concentration instantanée de l'acétone en fonction du temps, Fig:n°6, la loi de vitesse vérifiée avec état d'équilibre réactionnel, Fig:n°7, la variation de la constante de vitesse k en fonction de la température, Fig:n°8.

Nous voyons que la transformation de l'acétone jusqu'à l'état d'équilibre réactionnel est fonction de la température dans le temps; c'est à dire que l'équilibre sera beaucoup plus vite atteint pour les températures élevées et inversement.

De même, la vitesse croît considérablement avec la température.

La constante de vitesse croît exponentiellement avec la température.

Tableau A_{VI}:

Détermination de l'énergie d'activation

T, K	299	303	308	312	317,5
$10^3/T, K^{-1}$	3,34	3,30	3,25	3,20	3,15
$10^3 k, \text{lmol}^{-1} \text{mn}^{-1}$	1,39	2,38	3,32	5,52	9,81
lnk	-6,57	-6,04	-5,71	-5,20	-4,62

Influence de la Température
sur k.

Détermination de l'énergie
d'activation.

$$\ln k = f(1/T).$$

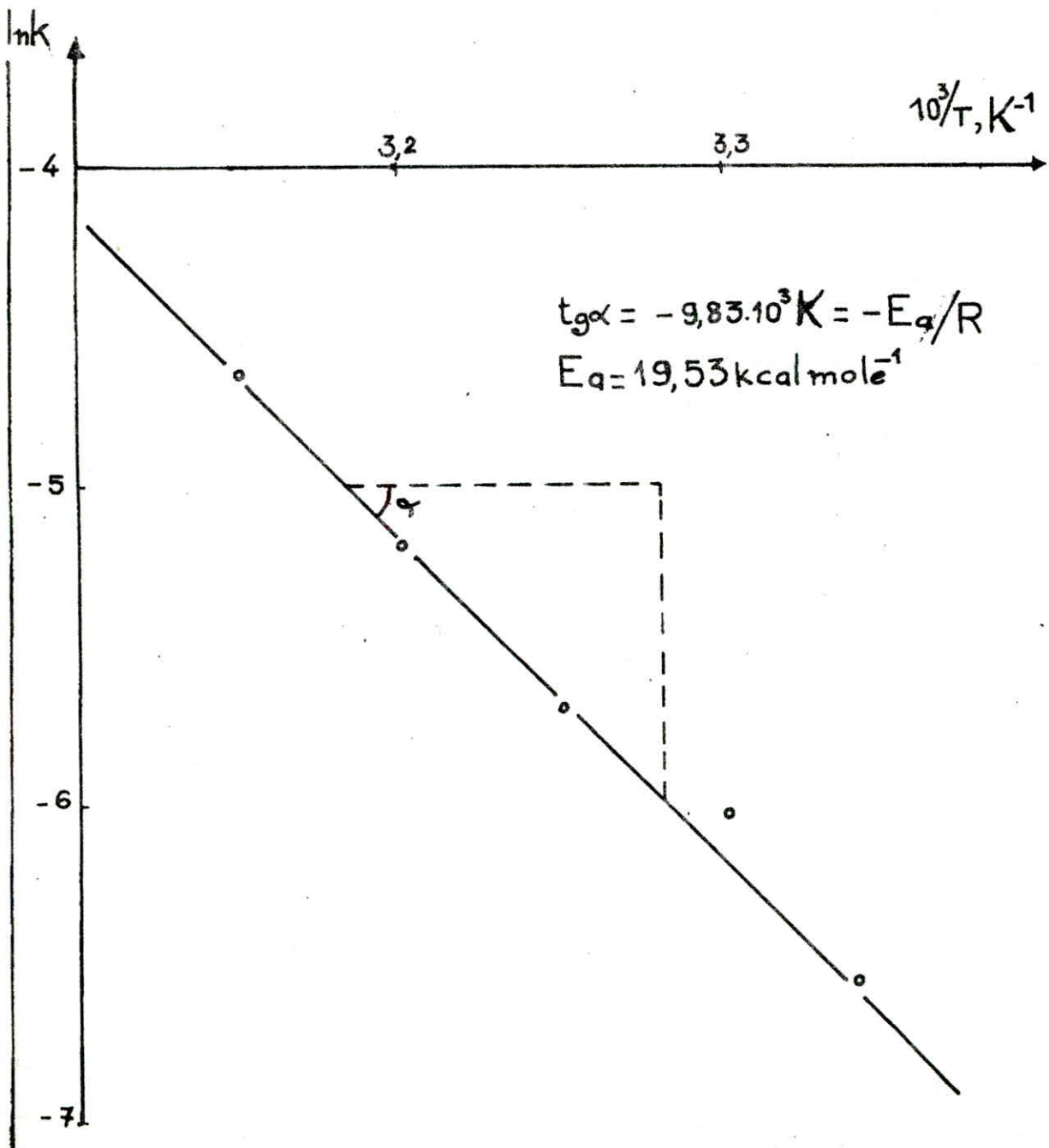


Fig: n° 5

Variation de la concentration de l'acétone

$$(a-x) = f(t)$$

Influence de la température

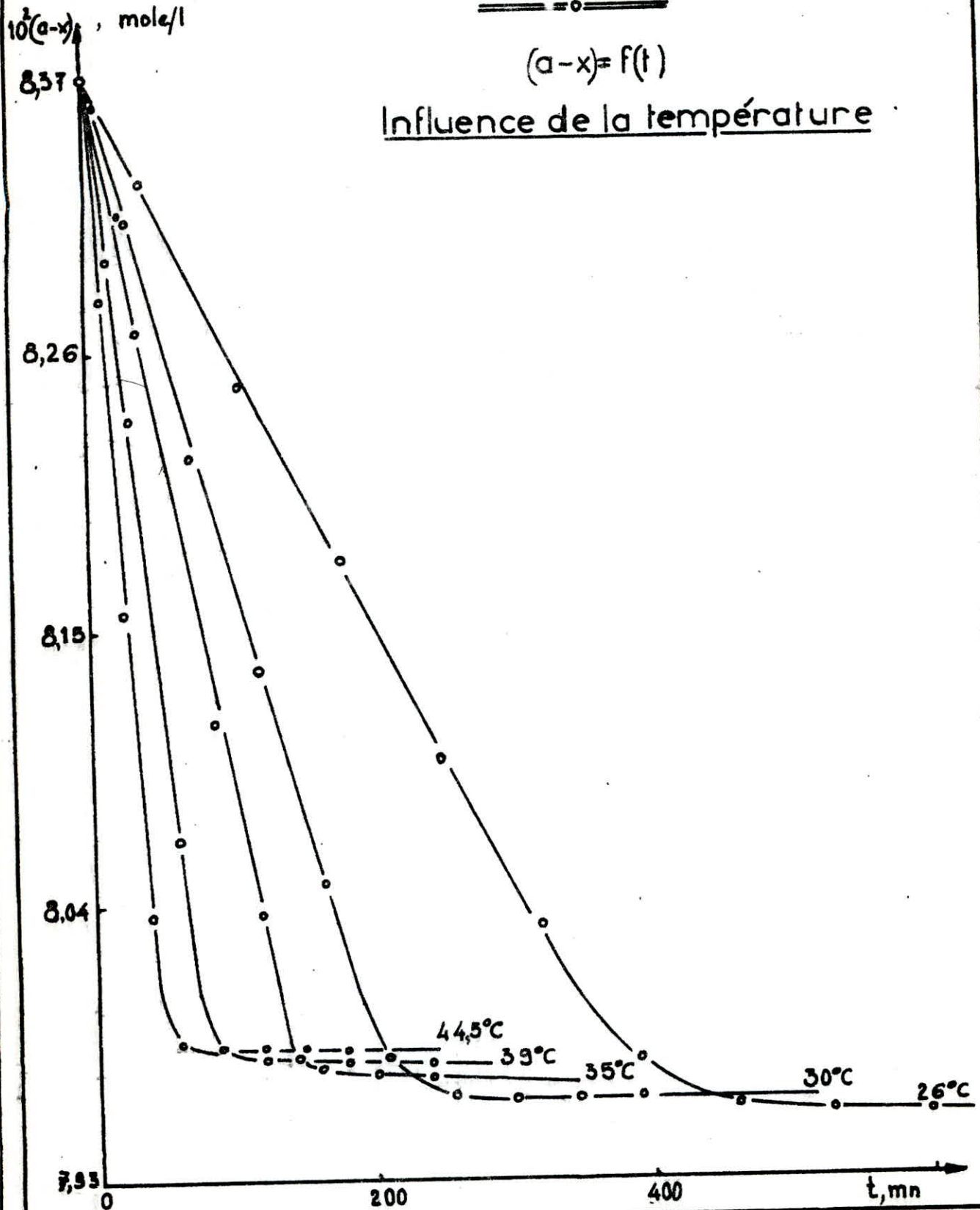


Fig: n° 6

Loi de vitesse réactionnelle: Equilibre réactionnel

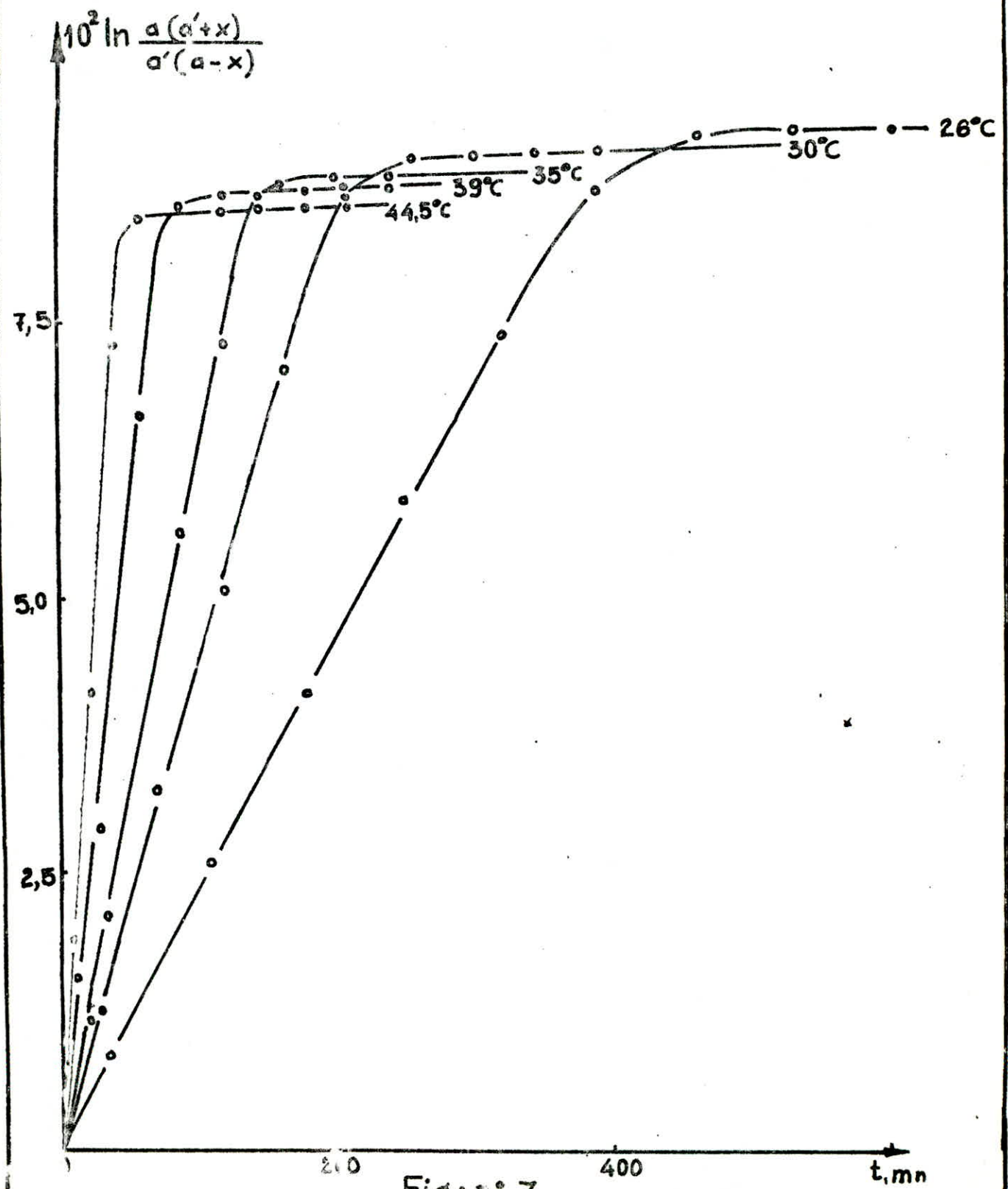


Fig: n° 7

○

Influence de la
Température sur k.

$k = f(T)$

$10^3 k$, l.mole⁻¹ mn⁻¹

7,5

5,0

2,5

0
298

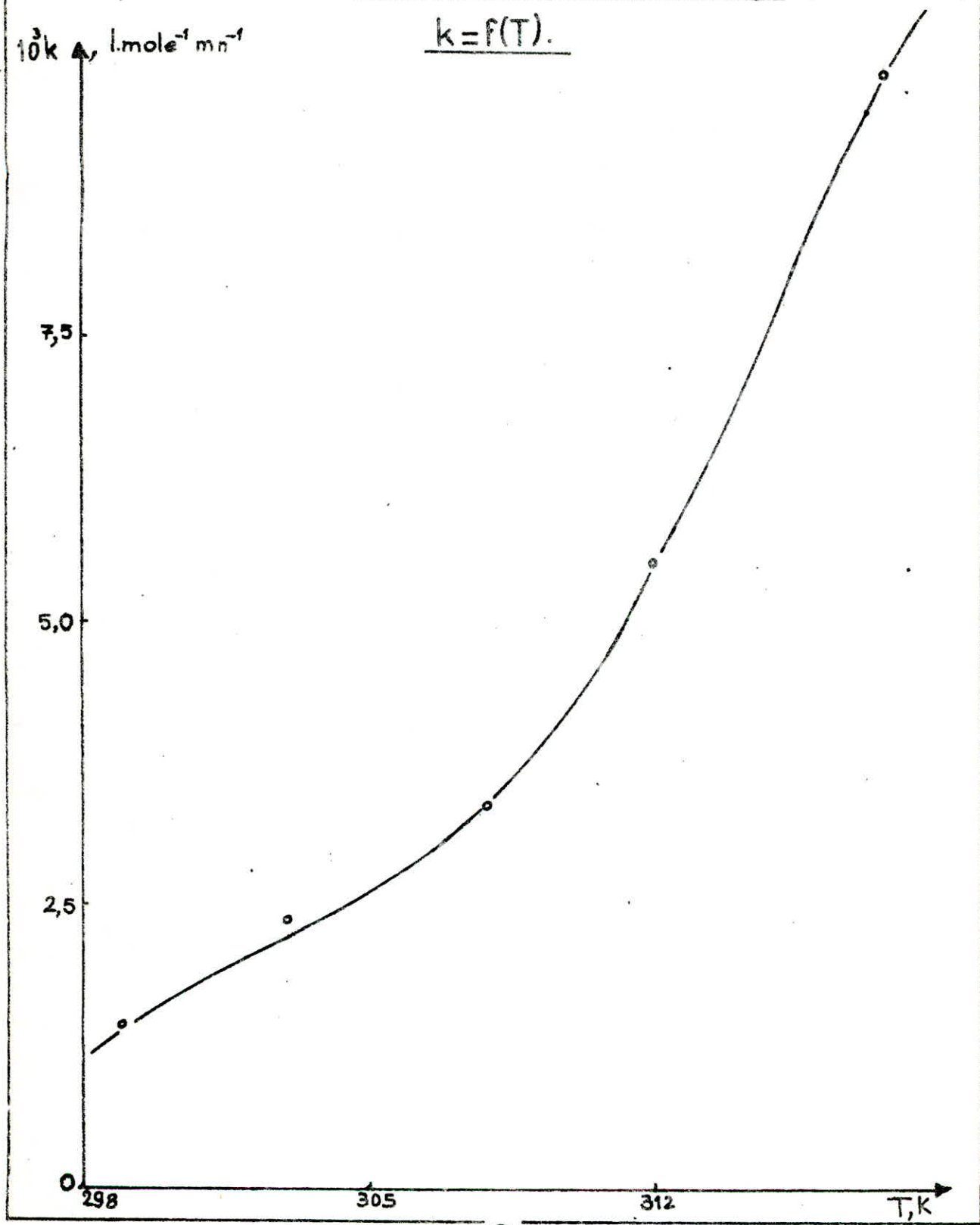
305

312

T, K

○

Fig: n° 8



La température joue donc un rôle prépondérant dans le rendement en fonction du temps de la préparation des produits chimiques.

III.3.A.4 Détermination des grandeurs thermodynamiques d'activation

$$\Delta G^*, \Delta H^*, \Delta S^* \quad (21)$$

Connaissant la constante de vitesse k à une température donnée, nous avons pu calculer l'enthalpie libre d'activation ΔG^* , à partir de la relation (28)_o donnée par :

$$\Delta G^* = RT(\ln M + \ln(T/k)) \quad (28)_o$$

expression dans laquelle, $M = k_B/h = 2,083 \cdot 10^{10}$ molécule⁻¹K⁻¹s⁻¹ et la constante de vitesse k est rapportée à l'état standard, soit $2,767 \cdot 10^{-23} \cdot k$, cm³.molécule⁻¹.s⁻¹.

En ce qui concerne ΔH^* et ΔS^* , nous reprenons l'expression (30)_o :

$$k_i = M T_i \exp(-\Delta H^*/RT_i) \exp(\Delta S^*/R) \quad (30)_o$$

En considérant que ΔH^* et ΔS^* ne dépendent pas de la température, nous avons :

$$\begin{cases} k_1 = M T_1 \exp(-\Delta H^*/RT_1) \exp(\Delta S^*/R) \\ k_2 = M T_2 \exp(-\Delta H^*/RT_2) \exp(\Delta S^*/R) \end{cases}$$

soit en faisant le rapport :

$$k_1/k_2 = T_1/T_2 \exp(-\Delta H^*/R(1/T_1 - 1/T_2)) \quad (38)_o$$

D'où on tire l'expression de l'enthalpie d'activation :

$$\Delta H^* = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{k_2 \cdot T_1}{T_2 \cdot k_1}\right) \quad (39)_o$$

Ainsi, pour chaque couple de températures et chaque couple de constantes de vitesse relatives à ces températures, nous arrivions à calculer ΔH^* et à donner sa valeur moyenne pour chaque température. Ayant calculé les valeurs de ΔG^* et de ΔH^* , nous pouvons en déduire celles de ΔS^* à partir (30)_o donnée ci-dessus :

$$\ln(k_i/MT_i) = -\Delta H^*/RT_i + \Delta S^*/R \quad (40)_o$$

$$\text{soit : } \Delta S^* = R \ln\left(\frac{k_i}{MT_i}\right) + \frac{\Delta H^*}{T_i} \quad (41)_o$$

○

Tableau A_{VI}

Détermination d'enthalpie
d'activation

$(T_i, \hat{T}_i), K$	$\Delta H_i^\ddagger, kcal.mole^{-1}$	\hat{T}_i, K	$\Delta H_{moy}^\ddagger, kcal.mole^{-1}$
299 ; 303	23,60	299	19,76
299 ; 308	17,10		
299 ; 312	19,05	303	18,08
299 ; 317,5	19,31		
303 ; 308	13,74	308	19,01
303 ; 312	16,95		
303 ; 317,5	18,05	312	19,90
308 ; 312	23,65		
308 ; 317,5	21,54	317,5	19,71
312 ; 317,5	19,95		

○

○

Tableau A_{IX}

Détermination d'enthalpie libre d'activation et d'entropie d'activation

T_i, K	299	303	308	312	317,5
$10^3 k_i, l.mol\bar{e}^{-1}.mn^{-1}$	1,39	2,38	3,32	5,52	9,81
$10^{26} k_i, cm^3.mol\bar{e}^{-1}.s^{-1}$	3,85	6,58	9,19	15,27	27,14
$\Delta G^{\ddagger}, kcal.mol\bar{e}^{-1}$	52,27	52,65	53,32	53,71	54,31
$\Delta H^{\ddagger}, kcal.mol\bar{e}^{-1}$	19,76	18,08	19,01	19,90	19,71
$\Delta S^{\ddagger}, kcal.mol\bar{e}^{-1}.K^{-1}$	-0,108	-0,114	-0,111	-0,108	-0,109

○

Les résultats de calcul sont affichés par les tableaux A_{VII} et A_{III}.
Nous donnons ici les valeurs moyennes pour l'ensemble des expériences en milieu acide.

$$\Delta H^\ddagger = 19,29 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 53,25 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -0,11 \text{ kcal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

III.3.B EN MILIEU BASIQUE

III.3.B.1 Loi de vitesse réactionnelle: détermination de l'ordre et de la constante de vitesse k.

III.3.B.1.1 Ordre de la réaction

Nous avons utilisé cette fois-ci la méthode différentielle basée sur la dégénérescence de l'ordre en maintenant constante une des concentrations initiales des réactifs entrant dans l'expression de vitesse. Le principe a été élucidé dans l'étude théorique et a donné la relation (10)₀ que voici:

$$n_i = \frac{\log r_j - \log r'_j}{\log(a_0 - x_j) - \log(a'_0 - x_j)} \quad (10)_0$$

L'ordre partiel par rapport au réactif i est ainsi obtenu en traçant, pour la même quantité de l'acétone transformée, une tangente relative à une courbe $x = f(t)$ correspondant respectivement à a_0 et à a'_0 .

Un des principaux avantages d'une telle méthode est de pouvoir déterminer l'ordre pour un constituant donné à un degré d'avancement donné de la réaction.

Nous avons également déterminé l'ordre partiel initial par rapport à chaque réactif, à l'instant $t=0$ où la réaction débute. Dans ce cas, l'expression précédente donne:

$$n_{i0} = \frac{\log(r_0/r'_0)}{\log(a_0/a'_0)} \quad (42)_0$$

Il s'agit de porter $x = f(t)$ et de tracer ensuite la tangente à l'extrémité d'une courbe où $t = 0$. Mais comme il est difficile d'avoir une tangente à l'origine, nous avons préféré de mesurer

Tableau B₁ : Détermination de l'ordre
partiel n_1 (acétone)

Température 35°C

$b_0 = \text{constante}$

$\begin{cases} a_0 = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$			$\begin{cases} a_0 = 11 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$		
t, mn	V, ml	$10^4 x, \text{mole/l}$	t, mn	V, ml	$10^4 x, \text{mole/l}$
0	11,3	0,0	0	12,4	0,0
15	10,7	1,2	10	12,0	0,8
50	10,3	2,0	30	11,5	1,8
80	10,0	2,6	60	11,1	2,6
110	9,7	3,2	105	10,7	3,5
140	9,5	3,5	135	10,8	4,2
170	9,3	4,0	165	10,1	4,5
200	9,1	4,4	195	9,9	5,0
230	9,0	4,6	225	9,8	5,2
260	8,8	5,0	255	9,7	5,4

Détermination de l'ordre partiel
Méthode des concentrations initiales
partielles constantes

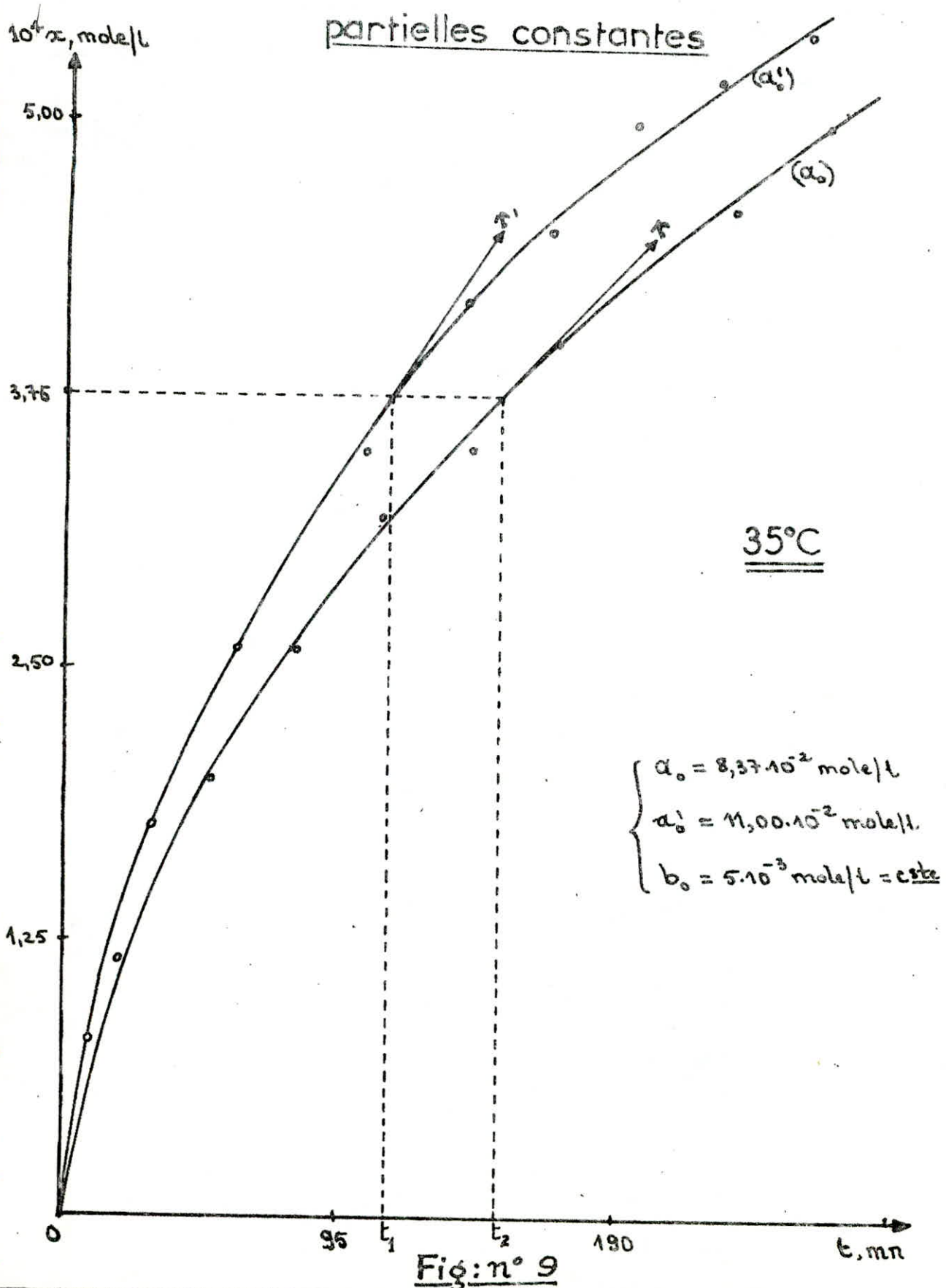


Tableau B_{III}Evaluation de n_{10}

Température: 35°C

$$\begin{cases} a_0 = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ a'_0 = 11 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \end{cases}$$

$10^5 r_0 \left[\frac{dx}{dt} \right]_0 \cdot 10^5$	2,15	1,62	1,34	1,16
$10^5 r'_0 \left[\frac{dx}{dt} \right]'_0 \cdot 10^5$	2,93	2,18	1,84	1,57
$\ln r'_0 / r_0$	0,309	0,297	0,317	0,303
$\ln a'_0 / a_0$	0,273	0,273	0,273	0,273
n_{10}	1,13	1,08	1,16	1,11

Tableau B_{II} : Détermination de l'ordre
partiel n_2 (base)

Température 35°C

$a_0 = \text{constante}$

$\begin{cases} a_0 = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$			$\begin{cases} a_0 = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$		
t, mn	V, ml	$10^4 x, \text{mole/l}$	t, mn	V, ml	$10^4 x, \text{mole/l}$
0	11,3	0,0	0	16,6	0,0
15	10,7	1,2	15	16,3	0,6
50	10,3	2,0	45	16,0	1,2
80	10,0	2,6	70	15,8	1,6
110	9,7	3,2	100	15,6	2,0
140	9,5	3,5	130	15,4	2,4
170	9,3	4,0	160	15,3	2,6
200	9,1	4,4	190	15,1	3,0
230	9,0	4,6	220	15,0	3,2
260	8,8	5,0	250	14,8	3,6

Détermination de l'ordre partiel

Méthode des concentrations initiales

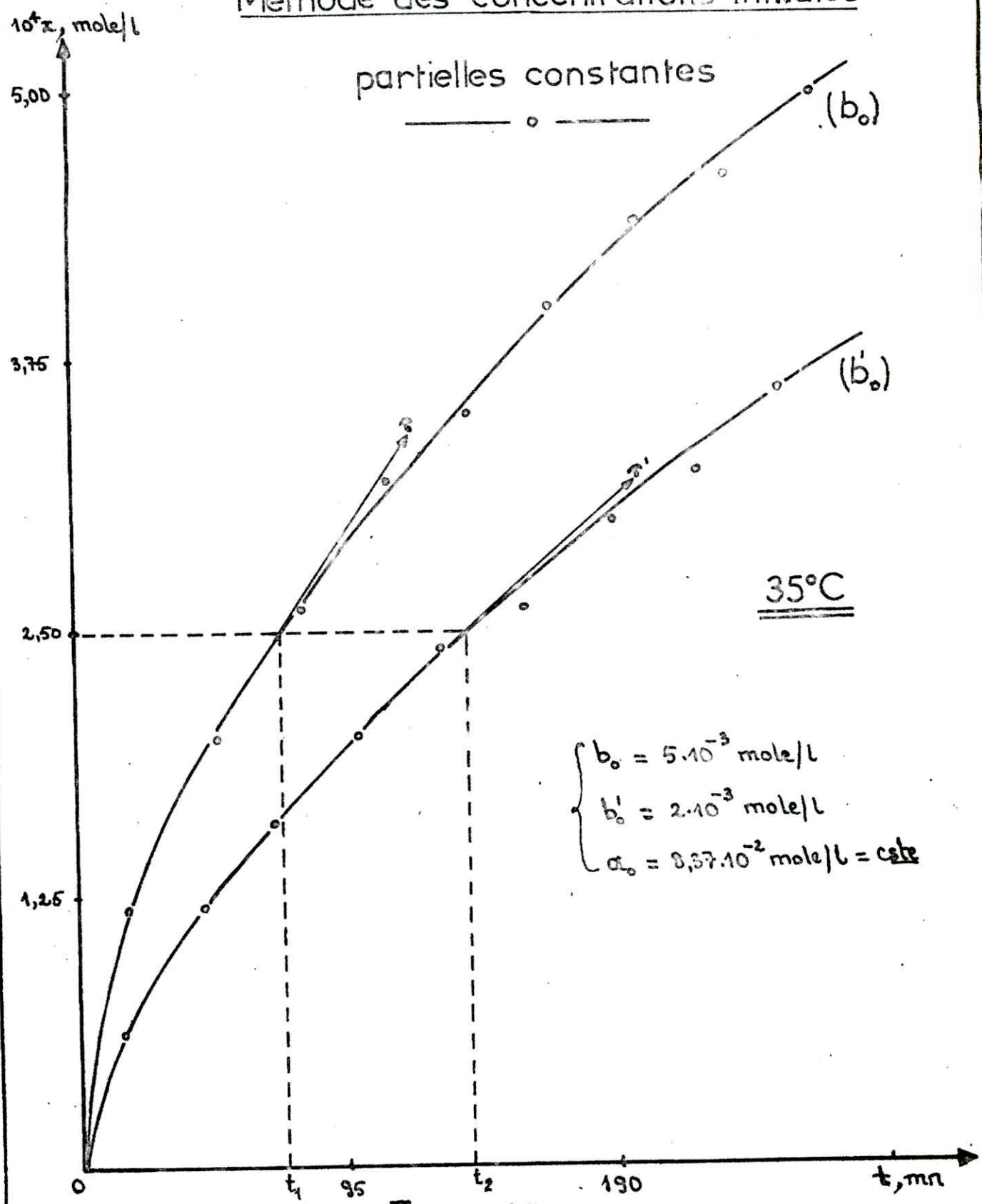


Fig: n° 10

Tableau B_{III}

Evaluation de n_{20}

Température: 35°C $\begin{cases} b_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \\ b_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$

$10^5 r_0 = \left[\frac{dx}{dt} \right]_0 \cdot 10^5$	2,76	2,38	2,14	1,61
$10^5 r'_0 = \left[\frac{dx}{dt} \right]'_0 \cdot 10^5$	1,07	0,75	0,71	0,55
$\ln r_0 / r'_0$	0,95	1,15	1,10	1,07
$\ln b_0 / b'_0$	0,916	0,916	0,916	0,916
n_{20}	1,04	1,25	1,20	1,16

celle-ci à diverses valeurs de t très proches de l'origine correspondant aux valeurs simultanées de a_0 et a'_0 pour avoir respectivement r_0 et r'_0 . Pour cela, deux séries d'expériences ont été effectuées à 35°C , au cours desquelles b_0 respectivement a_0 sont maintenues constantes afin de déterminer n_{10} et n_{20} , ordre partiel initial par rapport à l'acétone respectivement à la soude.

Les résultats expérimentaux sont affichés par les tableaux B_I et B_{II} et les courbes correspondantes sont données par les figures n°9 et n°10

Pour $x = 3,75 \cdot 10^{-4}$ mole/litre, $n_1 = 1,22 \approx 1$

Pour $x = 2,50 \cdot 10^{-4}$ mole/litre, $n_2 = 0,92 \approx 1$

Ceux de calcul de n_{10} et n_{20} sont consignés dans les tableaux B_{III} et B_{IV} et ils valent respectivement à 1.

L'ordre partiel en fonction du degré d'avancement nous renseigne sur la réaction réelle dans toute sa complexité par opposition à celui en fonction des concentrations initiales ou ordre vrai qui fait appel, en effet, à des données expérimentales correspondant à un milieu pur, à une sorte de réaction idéale.

Nous avons donné ainsi l'ordre global de la réaction égal à $n \approx 2$, un par rapport à l'acétone et un par rapport à la base.

Puisque la soude est consommée au cours de la réaction, l'expression (33)₀ devient:

$$r = dx/dt = k(a-x)(b-x) \quad (43)_0$$

III.3.B.1.2 Constante de vitesse k.

La détermination de celle-ci consiste à intégrer l'expression (43)₀, à la porter ensuite en fonction du temps. Nous avons une droite dont la pente nous fournira la valeur de k .

L'intégration de l'expression précédente nous donne:

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k(a-b)t \quad (44)_0$$

Pour tout calcul, nous avons posé $X_1 = \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ et avons aussi procédé aux approximations des moindres carrés.

Les résultats sont consignés dans les tableaux $B_V, B_{VI}, B_{VII}, B_{VIII}$ et B_{IX} et les droites correspondantes sont rassemblées dans la figure n°11.

Tableau B_v: Température: 26°C

Variation de x .

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \\ b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^4 x$, mole/l	$10^5 (a-x)$ mole/l	$X_i = \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$10^5 \ln X_i$	$10^5 P(X_i)$
0	11,8	0,0	8,370	1,0000	0,00	0,00
	11,2	1,2	8,358	1,0231	2,28	2,24
50	11,0	1,6	8,354	1,0311	3,06	3,02
80	10,8	2,0	8,350	1,0392	3,84	3,80
	10,6	2,4	8,346	1,0474	4,63	4,60
		2,8	8,342	1,0558	5,43	5,41
170	10,3	3,0	8,340	1,0600	5,83	5,82
200	10,1	3,4	8,336	1,0686	6,63	6,65
230	10,0	3,6	8,334	1,0729	7,04	7,07
260	9,9	3,8	8,332	1,0733	7,45	7,50

Tableau B_{VI} : Température = 30°C

Variation de x.

$$\begin{cases} a = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \\ b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, min	V, ml	10 ⁴ x mole/l	10 ⁴ (a-x) mole/l	x ₀ (1000) (10 ⁴ -x)	10 ⁴ lnX	10 ⁴ P(00)
0	11,5	0,0	8,370	10000	0,00	0,00
20	10,9	1,2	8,358	10231	2,28	2,24
60	10,5	2,0	8,350	10352	3,84	3,80
90	10,2	2,5	8,345	10495	4,83	4,80
120	10,0	2,9	8,341	10579	5,63	5,62
150	9,8	3,3	8,337	10664	6,43	6,44
180	9,7	3,6	8,334	10729	7,04	7,07
210	9,5	4,0	8,330	10817	7,86	7,92
240	9,4	4,2	8,328	10862	8,27	8,36
270	9,3	4,4	8,326	10907	8,68	8,80

Tableau B_{VII}

Température 35°C
Variation de x.

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^4 x, \text{mole/l}$	$10^2 (a-x), \text{mole/l}$	$X_i = \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$10^2 \ln X_i$	$10^2 P(x_i)$
0	11,3	0,0	8,370	1,0000	0,0	0,0
15	10,7	1,2	8,358	1,0231	2,28	2,24
50	10,3	2,0	8,350	1,0392	3,84	3,80
80	10,0	2,6	8,344	1,0516	5,03	5,00
110	9,7	3,2	8,338	1,0643	6,23	6,24
140	9,5	3,5	8,335	1,0707	6,84	6,86
170	9,3	4,0	8,330	1,0817	7,86	7,92
200	9,1	4,4	8,326	1,0907	8,68	8,80
230	9,0	4,6	8,324	1,0953	9,10	9,24
260	8,8	5,0	8,320	1,1045	9,94	10,14

Tableau B_{IX}

Température: 40°C

Variation de x.

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^4 x,$ mole/l	$10^2(a-x),$ mole/l	$x_i \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$10^2 \ln X_i$	$10^2 P(x_i)$
0	11,0	0,0	8,370	1,0000	0,00	0,00
15	10,3	1,4	8,356	1,0271	2,67	2,60
60	9,8	2,4	8,346	1,0474	4,63	4,55
90	9,4	3,2	8,338	1,0643	6,23	6,17
120	9,2	3,7	8,332	1,0750	7,23	7,20
150	8,9	4,2	8,328	1,0862	8,27	8,27
180	8,7	4,6	8,324	1,0953	9,10	9,15
210	8,5	4,9	8,320	1,1020	9,71	9,79
240	8,4	5,2	8,318	1,1096	10,40	10,52
270	8,2	5,6	8,315	1,1187	11,22	11,39

Tableau B_{IX}

Température 45°C

Variation de x.

$$\begin{cases} a = 8,37 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l} \\ b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \end{cases}$$

t, mn	V, ml	$10^4 x$, mole/l	$10^2(a-x)$ mole/l	$X_i \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$10^2 \ln X_i$	$10^2 P(X_i)$
0	10,8	0,0	8,370	1,0000	0,00	0,00
10	10,1	1,4	8,356	1,0271	2,67	2,60
30	9,7	2,2	8,348	1,0433	4,24	4,16
60	9,3	3,0	8,340	1,0600	5,83	5,76
90	9,0	3,6	8,334	1,0729	7,04	7,00
120	8,7	4,2	8,328	1,0862	8,27	8,27
150	8,5	4,6	8,324	1,0953	9,10	9,15
180	8,3	5,0	8,320	1,1045	9,94	10,03
210	8,1	5,4	8,314	1,1136	10,76	10,90
240	7,9	5,8	8,312	1,1234	11,63	11,85

Vérification de la loi
de vitesse réactionnelle.

$$10^2 \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k(a-b)t$$

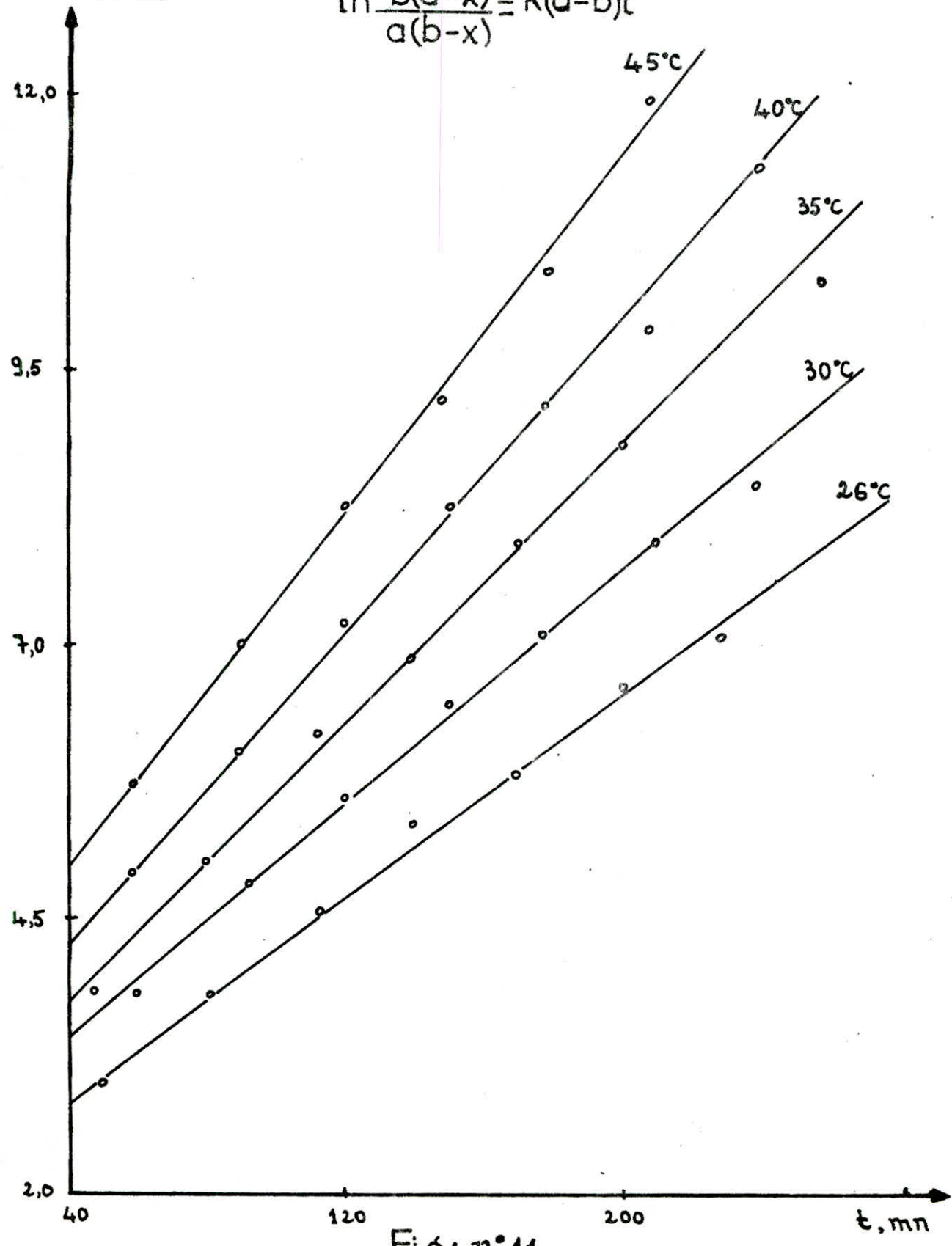


Fig: n° 11

Pour chaque expérience donnée, effectuée à une température donnée, la réaction se déroule relativement vite dans le premier temps par rapport à celle qui est considérée sur l'ensemble d'expérience elle-même. Il s'avère donc difficile d'avoir des précisions à ce niveau; c'est pourquoi nous avons traité la partie de la courbe qui nous paraît donner le plus de réalité conférée à l'évolution du système réactionnel. Les différentes valeurs de la constante de vitesse k obtenues, pour chaque température, sont consignées dans le tableau B_X relatif à la détermination de l'énergie d'activation.

III.3.B.2 Vérification expérimentale de la loi d'Arrhénius: détermination de l'énergie d'activation.

Redécrivons la relation (24)₀ :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (24)_0$$

En portant $\ln k$ en fonction de $1/T$, nous avons une droite. La valeur de l'énergie d'activation sera obtenue par la mesure de la pente de celle-ci. Nous disons alors que les résultats expérimentaux satisfont la loi d'Arrhénius.

Les résultats de calcul sont consignés dans le tableau B_X et la droite est donnée par la figure n°12, ce qui nous donne:

$$E_a = 5,812 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$A = 50,91 \text{ litre mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

III.3.B.3 Influence de la température

La variation de la concentration instantanée de l'acétone en fonction du temps pour chaque expérience a été représentée à la figure n°13 et celle de k en fonction de la température a été donnée par la figure n°14. La transformation de l'acétone se fait beaucoup plus rapidement à température élevée; la constante de vitesse k croît également très vite avec la température. Ces faits reflètent l'intérêt qu'apporte l'élevation de la température dans une réaction chimique.

III.3.B.4 Détermination des grandeurs thermodynamiques d'activation : ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger .

Les méthodes de calcul restent les mêmes qu'en III.3.A.4. Rappelons toutefois que les expressions à manipuler sont les suivantes:

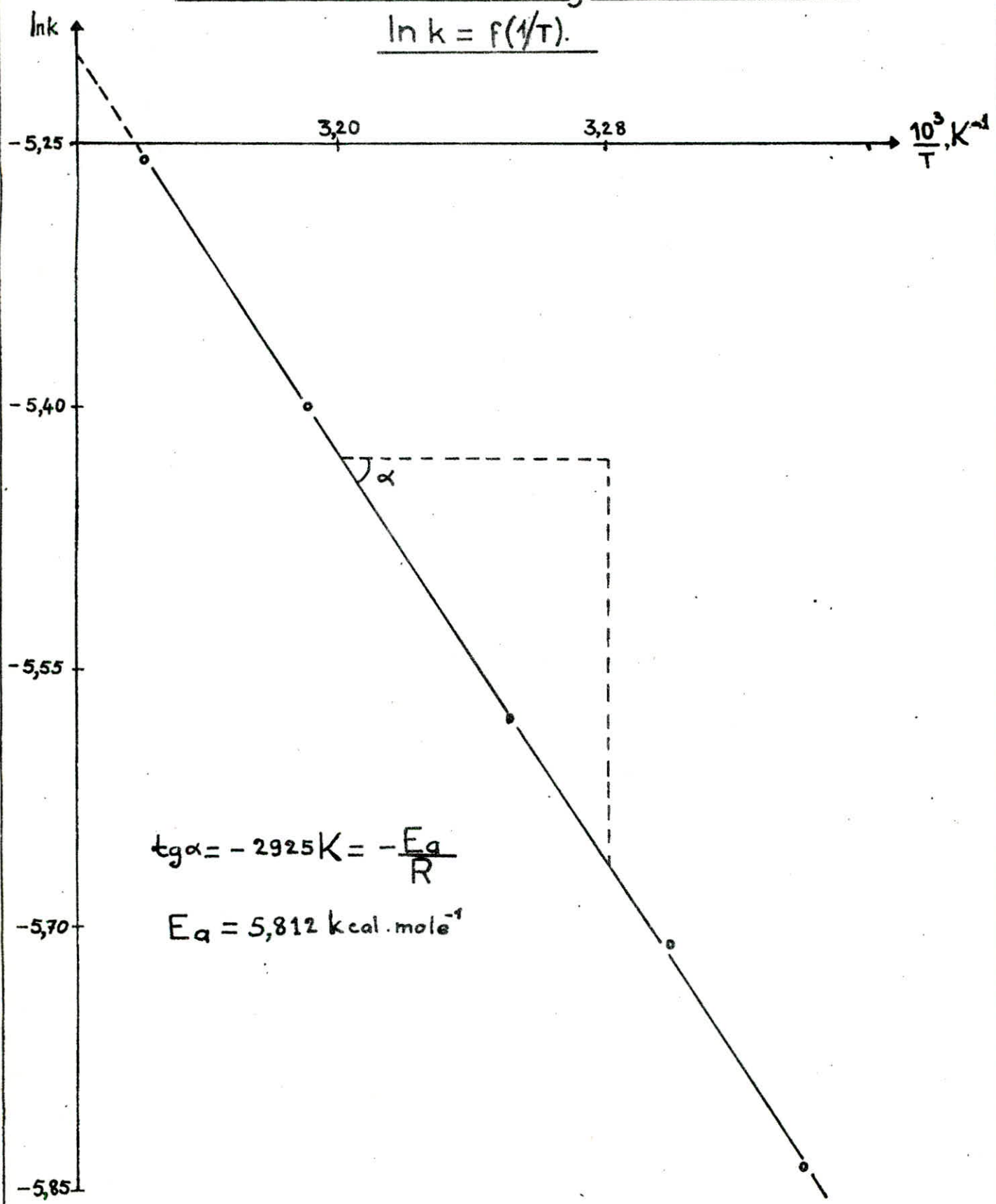
○

Tableau B_X
DETERMINATION DE
L'ENERGIE D'ACTIVATION

T, K	299	303	308	313	318
$10^3/T, K^{-1}$	3,34	3,30	3,25	3,19	3,14
$10^3 k, \text{l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	2,91	3,32	3,77	4,52	5,21
lnk	-5,84	-5,71	-5,58	-5,40	-5,26

Influence de la Température sur k.
Détermination de l'énergie d'activation.

$\ln k = f(1/T).$



$\text{tg } \alpha = -2925 \text{ K} = -\frac{E_a}{R}$

$E_a = 5,812 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$

Fig: n° 12

Variation de la concentration de l'acétone

$$(a-x) = f(t)$$

Influence de la température

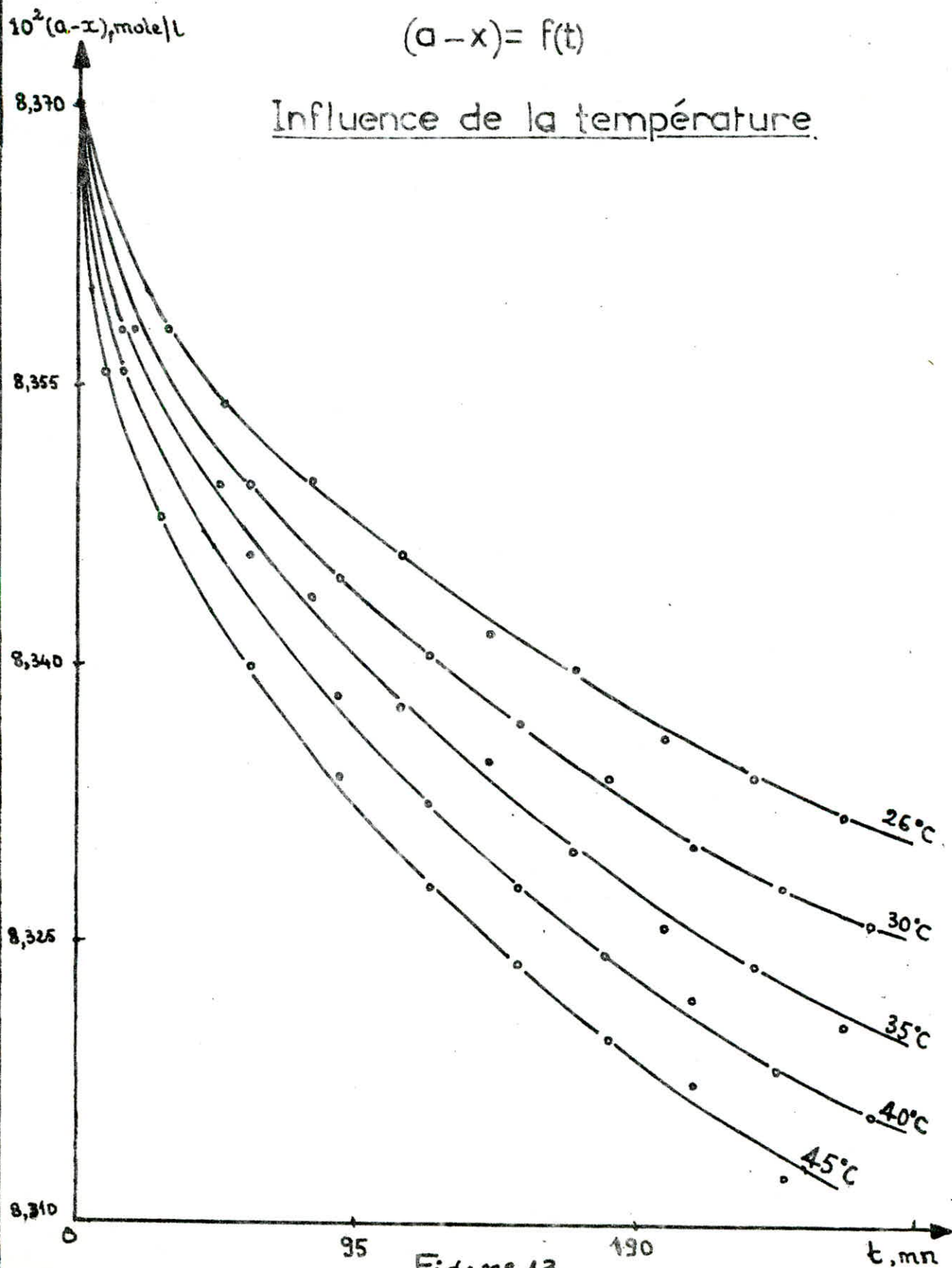


Fig: n° 13

Influence de la
Température sur k.

$$k = f(T).$$

$10^3 k, \text{ l mol}^{-1} \text{ mn}^{-1}$

5,40

4,75

4,10

3,45

2,80

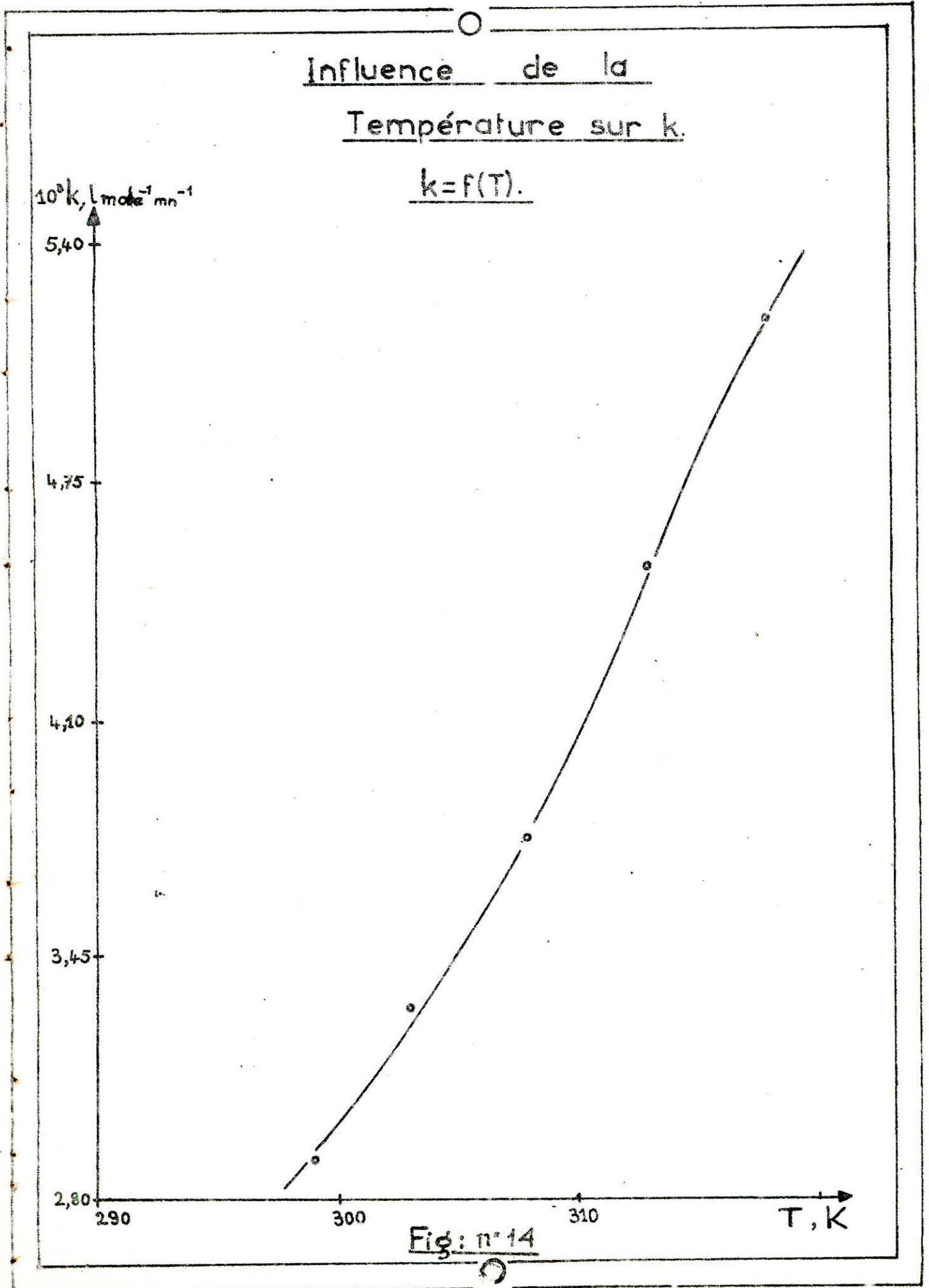
290

300

310

T, K

Fig: n° 14



$$\Delta G^\ddagger = R T (\ln M + \ln(T/k)) \quad (28)_o$$

$$\Delta H^\ddagger = \frac{R}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k_2 \cdot T_1}{T_2 \cdot k_1} \right) \quad (39)_o$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln(k/RT) + \Delta H^\ddagger/T \quad (41)_o$$

Les résultats de calcul sont réunis dans les tableaux B_{XI} et B_{XII}. Nous donnons ici les valeurs moyennes pour l'ensemble des expériences en considérant toujours que ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger ne dépendent pas de la température.

$$\Delta H^\ddagger = 5,20 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 53,27 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -0,156 \text{ kcal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

III.4 Estimation d'erreurs commises sur la détermination de k.

Comme toute mesure expérimentale n'échappe pas aux erreurs qui sont, le plus souvent, dues à la non uniformité des paramètres impliqués dans le processus réactionnel, nous avons calculé l'erreur susceptible d'être commise sur la détermination de la constante de vitesse k pour chaque expérience. Nous ne pouvons pas en effet prétendre maîtriser, à tout instant, l'importance des interactions ou des liaisons entre les atomes, l'énergie du système à chaque stade de son évolution et la vitesse à laquelle toutes les transformations élémentaires s'effectuent.

III.4.1 En milieu acide

L'expression analytique de la constante de vitesse k s'obtient à partir de la loi de vitesse donnée par la relation (37)_o que voici :

$$\ln \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)} = (a+a')kt \quad (37)_o$$

$$k = \frac{1}{(a+a')t} \cdot \ln \frac{a(a'+x)}{a'(a-x)} \quad (45)_o$$

soit en passant au logarithme népérien,

$$\ln k = -\ln(a+a') - \ln(\ln a') + \ln(\ln a) - \ln t - \ln(\ln(a-x)) + \ln(\ln(a'+x)) \quad (46)_o$$

$$\text{Nous allons assimiler } (\ln k) = dk/k \hat{=} \Delta k/k \quad (47)_o$$

Comme les concentrations sont proportionnelles aux volumes dans l'idée d'avancement de la réaction, nous allons remplacer les concentrations par les volumes. Ainsi, en passant à la dérivée logarithmique

Tableau B_{XI}

Détermination d'enthalpie d'activation

$(T_i, T_j), K$	ΔH^\ddagger Kcal mol ⁻¹	T_i, K	$\Delta H^\ddagger_{\text{moy}}, \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
299 ; 303	5,33	299	5,10
299 ; 308	4,66		
299 ; 313	5,24	303	4,96
299 ; 318	5,18		
303 ; 308	4,13	308	5,20
303 ; 313	5,22		
303 ; 318	5,15	313	5,47
308 ; 313	6,34		
308 ; 318	5,68	318	5,27
313 ; 318	5,07		

Tableau B
XII

Détermination de l'énergie libre et
l'entropie d'activation

T_i, K	299	303	308	313	318
$10^3 k_i, \text{l.mole}^{-1} \text{mn}^{-1}$	2,91	3,32	3,77	4,52	5,21
$10^{26} k_i, \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$	8,05	9,18	10,43	12,51	14,42
$\Delta G^\ddagger, \text{Kcal mole}^{-1}$	51,83	52,45	53,25	54,01	54,79
$\Delta H^\ddagger, \text{Kcal mole}^{-1}$	5,10	4,96	5,20	5,47	5,27
$\Delta S^\ddagger, \text{Kcal mole}^{-1} \text{K}^{-1}$	-0,156	-0,157	-0,156	-0,155	-0,156

Calcul d'erreurs

Milieu acide: Tableau A_X

t^{re} d'exp: °C	26	30	35	39	44,5
$10^3 k, \text{mole}^{-1} \text{mn}^{-1} \cdot \text{L}$	1,39	2,38	3,32	5,52	9,81
$\frac{\Delta k}{k} \cdot \%$	5,42	6,11	6,63	6,68	7,28
$10^3 \Delta k, \text{mole}^{-1} \text{mn}^{-1} \cdot \text{L}$	$\pm 0,075$	$\pm 0,145$	$\pm 0,220$	$\pm 0,368$	$\pm 0,714$

Milieu basique: Tableau B_{XIII}

t^{re} d'exp: °C	26	30	35	40	45
$10^3 k, \text{mole}^{-1} \text{mn}^{-1} \cdot \text{L}$	2,91	3,32	3,77	4,52	5,21
$\frac{\Delta k}{k} \cdot \%$	6,50	6,56	6,66	6,91	7,02
$10^3 \Delta k, \text{mole}^{-1} \text{mn}^{-1} \cdot \text{L}$	$\pm 0,1839$	$\pm 0,218$	$\pm 0,251$	$\pm 0,312$	$\pm 0,365$

de l'expression (46)₀, nous avons:

$$\frac{dk}{k} = \frac{dt}{t} + \Delta V \left(\frac{1}{V_a \ln V_a} - \frac{1}{V_a' \ln V_a'} \right) - \frac{2\Delta V}{V_a + V_a'} + \frac{2\Delta V}{(V_a' + V_x) \ln(V_a' + V_x)}$$

$$+ \frac{2\Delta V}{(V_a - V_x) \ln(V_a - V_x)}$$

Posons $B = \left(\frac{\Delta V}{V_a \ln V_a} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V_a' \ln V_a'} \right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta V}{V_a + V_a'} \right)^2$ et nous aurons ;

$$\frac{\Delta k}{k} = \left[\left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta V}{(V_a - V_x) \ln(V_a - V_x)} \right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta V}{(V_a' + V_x) \ln(V_a' + V_x)} \right)^2 + B \right]^{1/2}$$

expression dans laquelle;

- $\Delta V = 0,5$ ml (erreur de lecture sur la graduation de la burette)
- $V_a = 21,5$ ml (volume introduit de la solution aqueuse de l'acétone)
- $V_a' = 25$ ml (volume introduit de la solution d'acide)
- Δt = erreur additive sur l'évaluation du temps au cours du dosage; elle est estimée égale à 1mn pour chaque dosage. (variable).
- V_x = volume du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nécessaire au dosage de chaque prise d'essai (variable au cours du temps).

En remplaçant $\Delta V, V_a$ et V_a' par leurs valeurs respectives,

$B = 5,585 \cdot 10^{-4}$ et l'expression précédente devient:

$$\frac{\Delta k}{k} = \left[5,585 \cdot 10^{-4} + \left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta V}{(V_a - V_x) \ln(V_a - V_x)} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta V}{(V_a' + V_x) \ln(V_a' + V_x)} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Pour chaque valeur de t et de V_x , nous pouvons calculer $\Delta k/k$ dont la moyenne est donnée pour chaque expérience dans le tableau A₁.

III.4.2 en milieu basique.

L'expression de la constante de vitesse k s'obtient à partir de la relation (44)₀ que voici:

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k(a-b)t \quad (44)_0$$

$$\ln k = -\ln(a-b) - \ln(\ln a) + \ln(\ln b) - \ln t + \ln(\ln(a-x)) - \ln(\ln(b-x))$$

Après avoir passé à la dérivée logarithmique, nous avons:

$$\frac{\Delta k}{k} = \left[B + \left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta V}{(V_b - V_x) \ln(V_b - V_x)} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta V}{(V_a - V_x) \ln(V_a - V_x)} \right)^2 \right]^{1/2}$$

avec V_b = volume introduit de la solution basique = 25ml

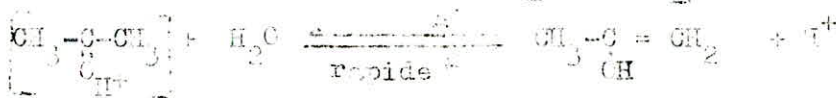
La valeur moyenne de k_1/k_2 pour chaque expérience est donnée par le tableau B. XIII, exprimée en pourcentage.

III.5 Interprétations des résultats et mécanismes réactionnels.

III.5.1 En milieu acide: réaction autocatalytique

Par rapport aux réactions catalytiques, le caractère distinctif d'une réaction autocatalytique vient du fait que la concentration de l'accélérateur varie au cours du temps.

Dans le cas présent, la vitesse croît au début de la réaction et se ralentit brusquement tendant vers une valeur limite de la quantité transformée de l'acétone. En fait, les données expérimentales obéissent à une loi de vitesse qui concorde bien avec le mécanisme 3/ proposé précédemment.



La vitesse trouvée est de la forme $r = k_1 [\text{A}] [\text{H}^+] \quad (32)_c$

Le fait que l'expression de la vitesse ne dépend pas de la concentration de l'iode indique que cette espèce intervient dans une étape cinétiquement non déterminante du mécanisme (étape 3), pour laquelle on sait que la constante de vitesse a une valeur élevée. La loi de vitesse trouvée montre par ailleurs que la vitesse globale d'iodation de l'acétone ne dépend que de la vitesse de l'étape 1 qui représente donc l'étape déterminante du mécanisme proposé. C'est le principe de l'étape la plus lente. En vertu de ce même principe, la vitesse globale de notre système réactionnel qui comporte plusieurs étapes successives, peut être assimilée à celle de formation du complexe C évoluant le plus lentement. Ce dernier se transforme rapidement et réversiblement en forme énol E sur laquelle l'iode, capteur d'électrons, agit plus vite que sur le cation C. Ainsi, l'application de la méthode de l'état stationnaire à C et à E semble donc se justifier.

Une fois formé, l'énol réagit rapidement avec l'iode pour donner le

produit final désiré. En fait, l'acétone, en milieu acide peut se présenter sous des formes tautomères dont l'une, forme énol, se trouve plus réactive et en proportion très infime. La tautomérie est la relation qui existe entre deux isomères pouvant se transformer réversiblement l'un en l'autre. La ressemblance de ces isomères est strictement limitée à leur formule brute; ils diffèrent autant par leurs propriétés physiques que chimiques car ils n'appartiennent pas à la même fonction



Quant à l'équilibre réactionnel, ceci peut être attribué au renforcement de la réaction inverse au niveau de la première étape. En effet, en vertu du principe de micro-réversibilité qui postule que dans une réaction réversible, si l'étape directe emprunte un certain chemin réactionnel, l'étape inverse aura lieu selon le même chemin, la concentration assez élevée du catalyseur acide utilisé peut aussi favoriser la réformation de l'acétone à partir du complexe C, tendant ainsi à opposer l'évolution voulue du système. C'est ainsi que nous avons relevé, pour chaque expérience, donc chaque température, la concentration de l'acétone transformée en état d'équilibre réactionnel. Pour l'ensemble des expériences, ces valeurs sont affichées par le tableau A_{IX}. Remarquons que l'équilibre sera plus vite atteint lorsqu'on augmente la température et inversement. Compte tenu de ce même tableau, le pourcentage de l'acétone transformée est estimé égal à 4,82% de la concentration initiale.

Le catalyseur acide trouve son rôle dans la transformation lente de l'acétone en un intermédiaire qui réagit rapidement avec l'iode, diminuant ainsi l'énergie d'activation de la réaction globale.

III.5.2. En milieu basique.

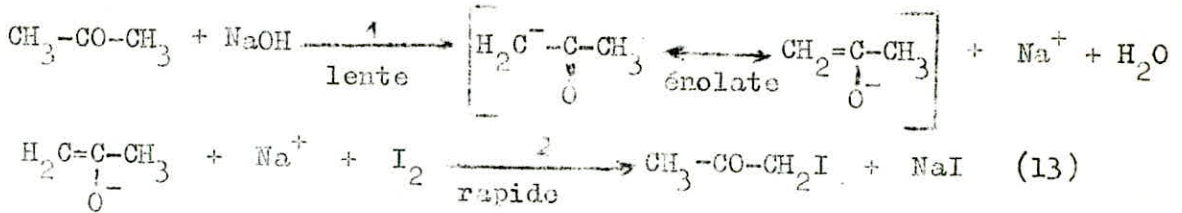
L'iodation de l'acétone est initiée par la base dans ce cas car cette dernière est consommée de façon stoechiométrique dans la réaction globale. L'expression de la loi de vitesse répondant à celle des résultats expérimentaux est aussi indépendante de la concentration de l'iode, ce qui montre que l'halogène n'intervient pas dans l'étape cinétiquement déterminante. Le mécanisme proposé suivant peut fournir l'exigence-

~~Tableau A~~
~~100~~ ~~SIX~~

Etat d'équilibre réactionnel

T, K	299	303	308	312	317,5
t, mn	450	240	165	105	60
$10^3 x_e$, mole/l	4,16	4,10	4,05	3,98	3,89

ce des données expérimentales:



La vitesse est donnée par la relation (33)₀ que voici:

$$r = k_1 [\text{OH}^-] [\text{A}] \quad (33)_0$$

qui ne tient compte que de l'étape 1. La vitesse globale du phénomène est donc imposée par celle de cette étape qui constitue l'étape cinétiquement déterminante.

Etant donné le rôle du catalyseur et l'indépendance de la vitesse de réaction à la concentration d'iode, l'acétone doit nécessairement être transformée par la soude en un intermédiaire qui se transforme, lui aussi, rapidement et réversiblement en ion énolate sur lequel, l'iode, capteur d'électrons, agit plus vite que sur l'énol pour donner l'iodacétone; c'est pourquoi, contrairement en milieu acide, l'énol n'a pas le temps de se former. L'utilisation de la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein, se trouve, une fois de plus justifiée.

III.6 Etude comparative de l'activité catalytique de ces deux milieux.

Durant cette étude expérimentale, nous avons volontairement omis d'énoncer ou d'utiliser la notion du temps de demi-réaction car il n'a pas de signification dans notre cas. En effet, on n'arrive pratiquement pas à effectuer la transformation de la moitié de l'acétone. Bien qu'elle soit catalysée, la réaction demeure relativement lente.

Nous avons pu constater que l'énergie d'activation de la réaction en milieu basique est plus faible que celle en milieu acide. Comme l'énergie d'activation représente l'énergie minimale que doit posséder le système initial en dehors de son énergie résiduelle à 0 K, pour que la transformation chimique puisse s'effectuer (21), l'ion hydroxyde est un catalyseur plus efficace que le proton. La même constatation a lieu en ce qui concerne sur la différence d'enthalpie d'activation. En effet, à partir de l'expression de la constante de vitesse k donnée par la relation (30)₀.

$$k = MT \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (30)_0$$

nous pouvons constater que la réaction est d'autant plus rapide que la valeur de l'enthalpie d'activation est faible et inversement. Lors que les facteurs stériques voisins du point réactionnel s'opposent à l'approche des réactifs, la valeur de ΔH^\ddagger augmente.

Quant à celle de l'entropie d'activation, dans les deux cas, sa valeur reste négative, ce qui veut dire que l'état de transition implique une diminution des degrés de liberté du système.

En fait, dans les deux milieux, les constantes de vitesse sont du même ordre, mais la différence se situe à la concentration utilisée :

$$[H^+] = 0,1 \text{ mole/litre}$$

$$[OH^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/litre}$$

Si nous notons k_{sp} la constante de vitesse spécifique telle que :

$$\text{En milieu acide} \quad k_{sp} = \frac{k}{[H^+]}$$

$$\text{En milieu basique} \quad k_{sp} = \frac{k}{[OH^-]}$$

il est facile de voir ou de remarquer que cette constante de vitesse spécifique vaut presque 10 fois à celle du milieu acide.

$$\text{Par exemple à } 26^\circ\text{C} : k_{spH^+} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

$$k_{spOH^-} = 0,582 \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

$$k_{spOH^-} = 41,87 k_{spH^+}$$

$$\text{A } 45^\circ\text{C}, k_{spOH^-} = 10,82 k_{spH^+}$$

-IV- CONCLUSION -

Pour cette étude cinétique que nous avons traitée, les différentes parties suivantes s'imposent :

- conditions opératoires
- recherche des lois de vitesse réactionnelle
- détermination de l'énergie d'activation
- détermination des valeurs d'enthalpie libre d'activation, d'enthalpie et d'entropie d'activation
- recherche du mécanisme réactionnel répondant aux données expérimentales
- étude comparative de la vitesse de réaction dans les 2 milieux
- sa portée

L'évolution de la réaction d'iodation de l'acétone en milieu acide et basique a été suivie pour des concentrations $[I_2] = 0,1$ mole/l et $[OH^-] = 0,005$ mole/l dans le domaine de températures allant de 26°C à 45°C sous la pression atmosphérique régnant dans le laboratoire. L'influence de la température se superpose inévitablement à l'action du catalyseur comme moyen d'activation.

Dans les deux milieux l'ordre global de la réaction a été trouvé égal à 2 dont un par rapport à l'acétone et un par rapport au catalyseur utilisé (HCl et NaOH). Les lois cinétiques ont été d'abord établies en étudiant expérimentalement l'influence des différents facteurs sur la vitesse de réaction et ont été ensuite retrouvées par le calcul à partir des mécanismes réactionnels en recourant à la méthode de l'état stationnaire de Bodenstein. Ces lois de vitesse sont donc à la fois des lois empiriques et mécanistiques.

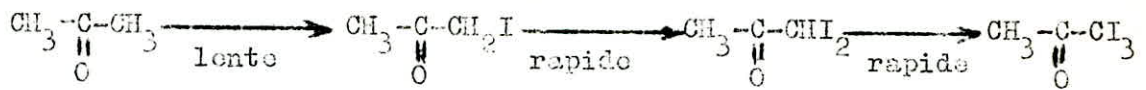
La loi empirique d'Arrhénius est une loi importante de la cinétique chimique car elle est à la base des théories émises pour le calcul des vitesses de réactions. Sa vérification donne des indications fondamentales sur le mécanisme. C'est un moyen d'investigation susceptible de déceler la complexité d'une réaction.

Les valeurs d'enthalpie libre d'activation, d'enthalpie et d'entropie d'activation nous renseignent sur le comportement de la réaction dans son processus global de réalisation.

Le fait que l'expression de la vitesse ne dépend pas de la concentration de l'iode indique que la réaction étudiée est une réaction complexe comprenant ainsi plusieurs étapes successives et que l'halogène (iode) n'intervient pas dans l'étape cinétiquement déterminante. En effet, c'est la première étape lors de laquelle se fait l'acidification, respectivement la basification de l'acétone qui impose sa propre vitesse à l'ensemble du processus réactionnel. C'est cette étape qui est la plus lente des étapes sus-visées. Par ailleurs, l'établissement du mécanisme compatible avec les résultats expérimentaux montre que la formation de l'iodacétone se fait par l'intermédiaire de l'alcool α -méthylvinyle en milieu acide et de l'ion énolate en milieu basique. On constate que ces deux mécanismes se trouvent en bon accord avec ceux que donneraient les données obtenues pour des concentrations plus faibles des composants catalytiques.

La réaction s'autocatalyse en milieu acide et est initiée par OH^- en milieu basique. La comparaison des valeurs de constante de vitesse spécifiques montre que la réaction a lieu plus vite en milieu basique qu'en milieu acide; ce qui nous a amené à constater que l'ion hydroxyde est plus efficace que celui de l'hydrogène. Cette constatation a été confirmée par la comparaison des valeurs de l'énergie d'activation dans les deux milieux. On constate d'autre part que l'évolution de la réaction en milieu acide a été limitée par l'établissement de l'équilibre correspondant à 4,82% de la concentration initiale de l'acétone qui a été transformée dans les conditions données de l'expérience.

Pour cette discussion de l'activité catalytique des ions hydroxyde et hydrogène, compte tenu du produit désiré, l'acétone monoiodée, on a intérêt à opérer avec un catalyseur acide plutôt qu'avec un catalyseur basique, bien que ce dernier active beaucoup plus vite la réaction. En effet, en milieu basique, une fois l'iodacétone formée, les hydrogènes portés par le carbone monoiodé sont rendus plus acides par le caractère électro-négatif de l'iode et sont ainsi remplacés beaucoup plus vite que le premier hydrogène substitué, aboutissant ainsi à la réaction d'iodoforme. La conséquence est que l'iodacétone formée dans ce milieu est instable.



La méthode utilisée peut être reconduite pour constituer un des travaux pratiques des étudiants de Cinétique Chimique (CO15) à titre d'une réaction autocatalytique pour les semestres ultérieurs, afin de compléter le cours donné en classe de ce même module.

Notre travail constitue une des opérations préliminaires qu'il faut effectuer au laboratoire pour pouvoir exploiter à profit la réaction d'halogénéation de l'acétone à l'échelle industrielle afin d'obtenir des herbicides comme nous les avons signalés tout au début de l'ouvrage.

- PROPOSITIONS EVENTUELLES -

Les longues discussions tout au long de ce travail nous ont amenés à saisir les recommandations éventuelles suivantes:

- faire l'expérience pour des concentrations plus élevées de $[\text{OH}^-]$ en milieu basique pour pouvoir bien surveiller l'influence de la catalyse basique sur la loi de vitesse et le mécanisme réactionnels en utilisant d'autres composants basiques catalytiques pour éviter tout risque d'obtention des réactions parasites.
- faire l'expérience pour des compositions inférieures à celles de l'acétone de H^+ pour pouvoir bien caractériser la réaction autocatalytique.
- faire l'expérience en utilisant si possible d'autres méthodes d'analyse pour la détermination des lois de vitesse, pour palier toute incertitude d'interprétations.

ooo REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ooo

- (1) 1950 : Chimie Générale: Cinétique, Thermodynamique, Equilibres
par Paul Pascal; Edition Masson et Cie.
- (2) 1951 : Industrial and Engineering Chemistry. "Herbicides",
vol. 43 par P.W. Zimmerman et A.E. Hitchcock
- (3) 1962 : Dictionnaire de Chimie
par L.M. Granderye ; Edition Dunod
- (4) 1964 : Chimie Générale: Cinétique chimique
par G. Pannetier et P. Scuchay ; Edition Masson
- (5) 1967 : Thermochemie et Cinétique
par A. Lattes, J. Drillat, E. Bordier; Edition Armand Colin
- (6) 1970 : Catalyse et Catalyseurs en Chimie organique
par Pierre Brun ; Edition Masson et Cie
- (7) 1971 : Chemistry of Pesticides
par N.N. Melnikov; Editions Frances A and Jane Davies Gunn
- (8) 1971 : Encyclopédie Internationale des Sciences et Techniques
tome VI, par: - Louis Armand
- Francis Perrin
- Jean Rostand
- Pierre Auger et Aigrain
Edition: Presse de la Cité
- (9) 1972 : Mécanismes réactionnels en chimie organique
par J. Mathieu et R. Panico; Edition Hermann
- (10) 1973 : Chimie analytique
par A. Dessart, J. Jodogne, J. Paul; Edition A. De Boeck.
- (11) 1975 : Chimie organique moderne
par J.A Moore ; Edition HRW Ltée
- (12) 1976 : Chimie physique: Cinétique chimique
tome 2, par G.M. Barrow Edition Masson
- (13) 1977 : Chimie organique moderne
par John D. Roberts et Marjorie C. Caserio; Inter-Editions
- (14) 1978 : Dictionnaire de la Chimie et de ses applications
par Clément et Raymonde Duval; 3^e Ed: Technique et Documentation
- (15) 1978 : Cours de la Chimie analytique: Analyse organique élémentaire et fonctionnelle.
par Raymond Bourdon ; Edition SEDES et C.D.U

- (16)1980 : Cours de Chimie organique
par P.Arnaud ; Edition Gauthier-Villars
- (17)1980 : Cours et Problèmes de Cinétique chimique
par: - J.C.Déchaux
- L.Delfosse
- A.Perche
- J.P.Sawerysyn
Edition Masson
- (18)1981 : Chimie des surfaces:Introduction à la catalyse
par Senche-Eddine Chitour;Office des Publications Univer.
- (19)1981 : Chemical Engineering Kinetics
par Smith J.M;Third Edition Mac Graw-Hill
- (20)1981 : Chimie organique
par V.Potapov et S.Tatarintchik; Edition de Moscou.
- (21)1982 : Chimie organique: tome 2: Réactions
par : - Allinger
- Cava Johnson
- Stevens
Editions Mac Graw-Hill
- (22)1982 : Chimie organique: tome 3: Applications
par : - Allinger
- Cava Johnson
- Stevens
Edition : Mac Graw-Hill
- (23)1983 : Chimie Générale : 6^e Edition
par Jérôme Rosenberg, Edition Mac Graw-Hill

DOCUMENTATION

- (24) : Cinétique chimique : Généralités
par Michel Niclaude et Guy-Marie Côme
Département de Chimie Physique des Réactions
Associé au C.N.R.S
- (25) : Chimie Physique Générale: Thermodynamique et Cinétique
chimique.
par J.Barassin et A.Barassin
Centre de Documentation Universitaire de la Sorbonne .

PRINCIPE DES APPROXIMATIONS AU SENS DES MOINDRES CARRÉS .

Il s'agit de trouver la fonction $P(X_i)$ telle que :

$$P(X_i) = aX_i + b$$

qui peut mieux représenter la droite expérimentale, a et b étant des constantes à déterminer.

$\xi(X_i) = y_i - P(X_i)$ où y_i représente la valeur expérimentale de la fonction que l'on cherche à corriger.

$$\sum_1^n \xi(X_i) = \sum_1^n (y_i - P(X_i)) = \sum_1^n (y_i - b - aX_i)$$

$$\sum_1^n \xi^2(X_i) = \sum_1^n (y_i - b - aX_i)^2$$

On cherche donc à minimiser l'erreur.

Déterminer $P(X_i)$ revient à calculer les constantes a et b.

$$\begin{cases} \frac{\partial \left(\sum_1^n \xi^2(X_i) \right)}{\partial a} = 0 = -2 \sum_1^n (y_i X_i - bX_i - aX_i^2) \\ \frac{\partial \left(\sum_1^n \xi^2(X_i) \right)}{\partial b} = 0 = -2 \sum_1^n (y_i - b - aX_i) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sum_1^n X_i y_i = b \sum_1^n X_i + a \sum_1^n X_i^2 \\ \sum_1^n y_i = nb + a \sum_1^n X_i \end{cases}$$

Pour $n = 10$, nous avons chaque fois un système de deux inconnues a et b à résoudre, sachant X_i et y_i .

$$\begin{cases} \sum_1^{10} y_i = 10b + a \sum_1^{10} X_i \\ \sum_1^{10} X_i y_i = b \sum_1^{10} X_i + a \sum_1^{10} X_i^2 \end{cases}$$

C'est ainsi que nous avons calculé a et b et il suffit de les porter dans l'expression de $P(X_i)$ pour avoir la fonction d'interpolation au sens des moindres carrés. Pour chaque expérience, ces calculs ont été faits et dont les résultats sont consignés dans les tableaux suivants.

ANNEXE 2
A : MILIEU ACIDE .

Température d'expérience	26°C	30°C	35°C	39°C	44,5°C
$\sum_{i=1}^{10} X_i$	10,5971	10,6403	10,5469	10,6588	10,6727
$\sum_{i=1}^{10} X_i^2$	11,2425	11,3337	11,1171	11,3728	11,4009
$\sum_{i=1}^{10} X_i y_i$	0,6204	0,6661	0,5582	0,6856	0,6997
$\sum_{i=1}^{10} y_i$	0,5741	0,6152	0,5166	0,6327	0,6464
$P(X_i)$	$0,96(X_i-1)$	$0,96(X_i-1)$	$0,96(X_i-1)$	$0,96(X_i-1)$	$0,96(X_i-1)$

B : MILIEU BASIQUE .

Température d'expérience	26°C	30°C	35°C	40°C	45°C
$\sum_{i=1}^{10} X_i$	10,4754	10,5676	10,6190	10,7256	10,7263
$\sum_{i=1}^{10} X_i^2$	10,9788	11,1751	11,2865	11,5169	11,5197
$\sum_{i=1}^{10} X_i y_i$	0,4890	0,5871	0,6424	0,7574	0,7587
$\sum_{i=1}^{10} y_i$	0,4619	0,5486	0,5959	0,6946	0,6948
$P(X_i)$	$0,97(X_i-1)$	$0,97(X_i-1)$	$0,97(X_i-1)$	$0,96(X_i-1)$	$0,96(X_i-1)$

